

RAPORT ȘTIINȚIFIC ȘI TEHNIC

ETAPA DE EXECUȚIE nr. 2 (2023)



Proiect PCE : Materiale poroase derivate din deșeuri de biomasă cu aplicații de mediu și de stocare a hidrogenului (BIOPOROMAT)

PN-III-P4-PCE-2021-1455, Contract PCE nr. 118/2022

Website: <http://bioporomat.icpm.tuiasi.ro>

Coordonator: Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi din Iași (TUIași)

Director proiect: Prof. univ. dr. habil. ing. Irina Volf

I. Rezumatul executiv al activităților în Etapa II

În cadrul Etapei 2 (2023) a proiectului intitulat **Materiale poroase derivate din deșeuri de biomasă cu aplicații de mediu și de stocare a hidrogenului (BIOPOROMAT)** au fost prevăzute 9 activități de cercetare științifică. **Activitățile din cadrul acestei etape au fost realizate integral și în termenul asumat ceea ce a condus la îndeplinirea obiectivelor pentru anul 2023 precum și la realizarea și depășirea indicatorilor de etapă.** O descriere sintetică a principalelor activități desfășurate în această etapă este prezentată în continuare.

Act. 2.1. a fost centrată pe adaptarea porozității CMNS obținute. Cumulând informațiile rezultate din numeroase experimentări și evaluări, activitatea a avut ca rezultat validarea a trei protocoale de lucru pentru adaptarea porozității/funcționalizării CMNS în directă corelație cu aplicațiile vizate în acest proiect.

Act 2.2. și **Act 2.3.** (continuare a activităților Act 1.2. și Act 1.3.) finalizează câteva aspecte care aduc clarificări conceptuale și metodologice privind studiul proceselor de conversie termică (piroliză, carbonizare hidrotermică) abordate. Rezultatele obținute în urma cercetărilor realizate în cadrul activităților **Act. 2.4.** și **Act. 2.5.** au subliniat influența tratamentelor de activare/funcționalizare asupra structurilor și proprietăților materialelor studiate.

În **Act 2.6.** cercetările au fost axate pe proiectarea și realizarea a două tipuri de geluri polimerice care cu rol de matrici pentru înglobarea CMNS, în scopul obținerii unui material cu înaltă valoare adăugată și gamă largă de aplicații: **(i)** proiectarea și obținerea unui hidrogel pe bază de polimer natural (gelan); **(ii)** proiectarea și obținerea unui criogel pe bază de Poly(2-hydroxyethylmetacrilat) (p-HEMA). În ambele matrici polimerice au fost înglobate cu succes structurile de carbon (funcționalizate sau nu) obținute în activitățile anterioare (**Act 2.7.**).

În **Act 2.8.** au fost obținute informații relevante referitoare la structura/prorietățile compozitelor polimerice rezultate anterior utilizând metode avansate de caracterizare printre care: spectroscopie FT-IR, microscopie electronică de baleiaj SEM, dar și la comportarea specifică a acestora în sisteme: determinarea stabilității, a gradului de umflare, etc.

În urma evaluării critice a volumului mare de date experimentale obținute în această etapă și considerând aplicațiile targetate precum și testele preliminare efectuate, în **Act 2.9** s-au validat configurațiile materialelor compozite ce vor intra în etapa de testare.

Toate datele obținute în etapa II permit obținerea de materiale compozite complexe cu proprietăți adaptate la aplicațiile vizate în acest proiect (remediere factorilor de mediu și stocare de forme alternative de energie).

II. Indicatori de rezultat ai proiectului în Etapa II

Pentru anul 2023, indicatorii de realizare ai proiectului sunt prezentați în Tabel 1.

Tabel 1 Indicatori de realizare ai proiectului pentru ETAPA II/2023

Nr. crt.	Indicatori de rezultat	Total realizat	Total prevăzut
1	Articole trimise spre publicare în reviste cotate ISI, cu factor de impact	4	2
2	Depunere cerere de brevet	1	1
3	Articole publicate în reviste indexate în baze de date internaționale	1	0
4	Stagii de cercetare externe	2	0
5	Comunicări științifice la conferințe internaționale	2	2
6	Workshop pentru monitorizarea indicatorilor și evaluarea activităților propuse în etapa a II a proiectului	1	0
7	Completare/întreținere pagina web a proiectului	1	1

A. Articole trimise spre publicare în reviste cotate ISI

- Hristea G., Iordoc M., Lungulescu E.M., Bejenari I. and Volf I.*, 2023, **A sustainable bio-based char as emerging electrode material for energy storage applications**, lucrare trimisă spre publicare în revista Scientific Reports, (Q1), (FI 4.6). [Submission ID 8684c3ca-aab7-4561-8de5-b7fc11218059](#).
- Mikhailidi A., Ungureanu E., Belosinschi D., Tofanica B.M.* and Volf I.* , 2023, **Cellulose-Based Metallogels - Part 3: Multifunctional Materials**, Gels, 9(11), 878. (Q1) (FI 4.432), <https://doi.org/10.3390/gels9110878>
- Ciuperca O.T., Ionescu E., Secula M.S., Volf I.*, 2023, **Microwave-Assisted Extraction of Condensed Tannins from Branches of *Prunus spinosa* L.: Response Surface Modeling and Optimization**, Processes, 11, 2024, <https://doi.org/10.3390/pr11072024> (Q2), (FI 3.5).
- Tincu C., Hamcerencu, M., Secula M.S., Stan C.S., Albu C., Volf I., Popa M., **Gellan-based Hydrogel Particles Cross-linked with Fe³⁺ Ions and Loaded with Carbonaceous Nano/Microstructures designed for environmental remediation**, lucrare trimisă spre publicare în revista International Journal of Molecular Sciences, (Q1), (FI 5.6), [submission ID ijms-2771027](#).

B. Depunere Cerere de brevet : Stan C.S., Albu C., Volf I. **Procedeu de valorificare a unor deșeuri ligno-celulozice într-un compozit polimeric poros destinat purificării apelor uzate**, [A/00677 din 10.11.2023](#).

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

- Toma A.C., Volf I., 2023, **A short review on urban air pollution and innovative bio-remedial approaches**, Bulletin of Polytechnic Institute of Iasi, Chemistry and Chemical Engineering section, 69 (73), 3, 87-101, doi.[105281/zenodo.10072450](#).

D. Stagii de cercetare externe:

- Drd. Gheorghică Emanuel Armanu, stagiul de cercetare la Helmholtz Centre for Environmental Research – UFZ, Leipzig, Germania, mai-octombrie 2023. Tema de cercetare :

Immobilization of *Pseudomonas* species to hydrochar in order to enhance the biodegradation process of selected organic pollutants.

2. CSII dr. ing. Marius Sebastian Secula, stagiul de cercetare la Universit  d'Orleans, Franța, septembrie 2023. Tema de cercetare: Textural characterization and tests of polymeric composites based on carbon nano/microstructures from biomass.

E. Comunicări științifice la conferințe internaționale:

1. Armanu G.E., Secula M.S., Volf I., 2023, **Eco-efficient hydrochar for immobilization of *Pseudomonas* species**, The 12th International Conference on Environmental Engineering and Management ICEEM 12, Circular Economy and Sustainability, https://www.iceem.tuiasi.ro/wp-content/uploads/ICEEM12_Program-04.09.2023_f.pdf

2. Armanu G.E., Bertoldi S., Chauhan Z., Eberlein C., Nikolausz M., Shmidt M., Heipieper H.J., Volf I., 2023, **Biodegradation of phthalic acid esters using immobilized bacteria on a natural carbonaceous porous material**, Annual International Conference of the Association for General and Applied Microbiology, VAAM 2023, Göttingen, <https://vaam.de/aktivitaeten/jahrestagung/archiv-der-jahrestagungen/>

F. Workshop Monitorizare și Evaluare Progres în cadrul proiectului PCE 1455, organizat în data de 14.07.2023.

G. Pagină web dedicată proiectului: <http://bioporomat.icpm.tuiasi.ro>

III. Descrierea științifică cu punerea în evidență a rezultatelor și gradul de realizare a obiectivelor Etapei II

Conceptul proiectului

Proiectul de cercetare a fost elaborat pe trei etape după un concept unitar și integrat, după cum este prezentat în Figura 1.

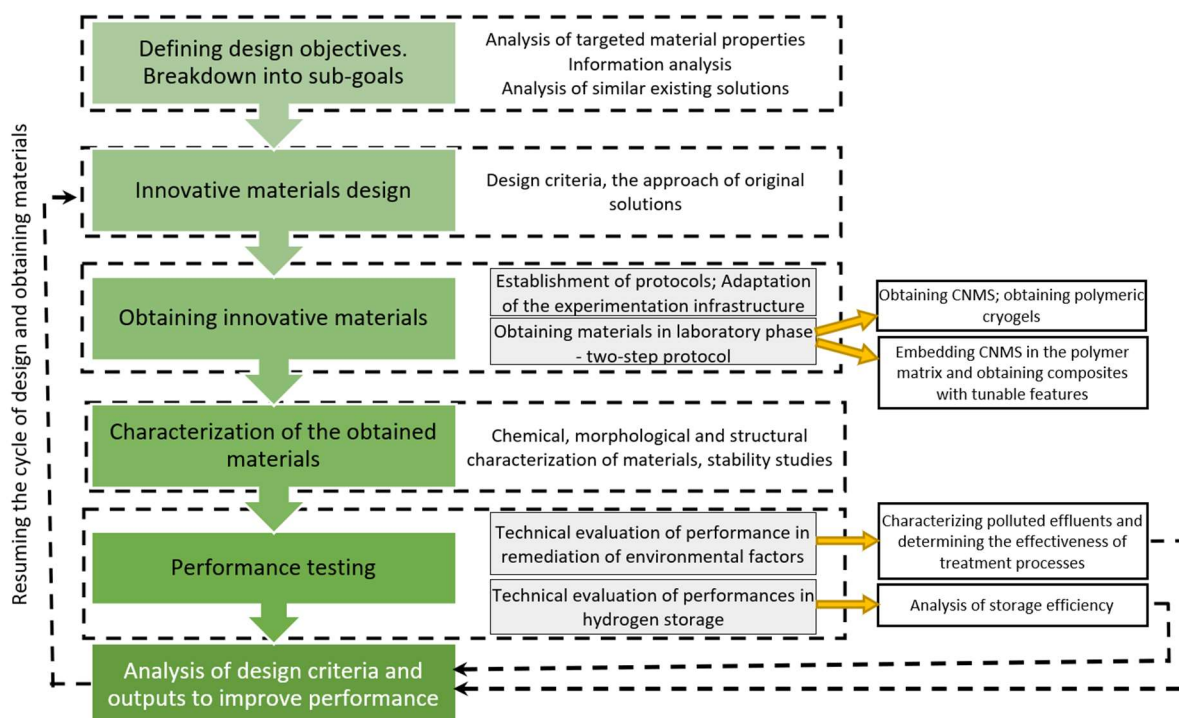


Figura 1 Conceptul proiectului.

Activitățile de cercetare științifică abordate în etapa a II-a a proiectului

Act 2.1 - Efectuarea de studii privind adaptarea porozității și funcționalizarea micro-, nano-structurilor de carbon preparate, și investigarea morfo-structurală a acestora;

Act 2.2 - Prepararea micro-, nano-structurilor de carbon (CNMS) prin procese pirolitice și hidrotermice (continuare activitate A1.2);

Act 2.3 - Studiul experimental privind obținerea CNMS din biomasă cu un sistem de procesare termică, cu laser (continuare);

Act 2.4 - Investigarea morfo-structurală a CNMS obținute din biomasă în cadrul activităților A.1.3, A.1.4 (continuare activitate A 1.3);

Act 2.5 - Investigarea morfo-structurală a CNMS-urilor obținute după prelucrări suplimentare în activitățile A.1.5. și A 2.1;

Act 2.6 - Studiu privind obținerea de criogeluri polimerice cu porozitate controlată;

Act 2.7 - Studiu experimental privind imobilizarea CNMS în matricea criogelului în scopul obținerii unui material cu înaltă valoare adăugată și gamă largă de aplicații potențiale;

Act 2.8 - Investigarea morfo-structurală a compozitelor polimerice p-HEMA - CNMS obținute din conversia deșeurilor de biomasă;

Act 2.9 - Studii experimentale privind adaptarea configurațiilor compozitelor pentru fiecare aplicație vizată.

Descrierea științifică - rezultate și grad de realizare a obiectivelor

În raportul etapei I a proiectului s-a argumentat faptul că printre cele mai stringente chestiuni care preocupă comunitatea științifică internațională se numără și identificarea de posibilități și soluții de utilizare a resurselor regenerabile cu două obiective majore: reducerea dependenței de combustibili fosili și conservarea calității factorilor de mediu. Dintre resursele regenerabile disponibile, având o pondere de peste 67 %, biomasa vegetală ar trebui să reprezinte „motorul” dezvoltării sustenabile. Cu toate acestea, mai puțin de 10% din totalul compușilor chimici și al biocombustibililor care ar putea fi generați prin conversia biomasei sunt produși la nivel mondial din deșeuri de biomasă.

Conversia deșeurilor de biomasă în noi materiale care să răspundă cerințelor unor aplicații de vârf în diverse domenii, de actualitate sau de imediată perspectivă, reprezintă o temă de cercetare extrem de dinamică. Diminuarea impactului activităților umane asupra mediului, reducerea emisiilor de bioxid de carbon provenite din generarea energiei prin trecerea de la utilizarea combustibililor fosili la surse alternative, implementarea pe scară largă, atât a soluțiilor tehnice deja existente cât și decelarea unor noi abordări reprezintă priorități absolute care sunt de așteptat să genereze evoluții semnificative în perspectiva următoarelor decenii. În acest context se încadrează toate activitățile proiectului. În etapa 2/2023 au fost abordate următoarele activități de cercetare:

Act 2.1 - *Efectuarea de studii privind adaptarea porozității și funcționalizarea micro-, nano-structurilor de carbon preparate, și investigarea morfo-structurală a acestora.*

În cadrul acestei activități, cercetările întreprinse au fost centrate pe adaptarea porozității micro-, nanostructurilor de carbon obținute prin cele două procedee de conversie termochimică și pentru cele două tipuri de deșeuri de biomasă validate în etapa I și anume piroliza pentru coaja de molid și carbonizarea hidrotermică pentru lemnul de viță de vie. În urma unor cercetări laborioase și aprofundate au fost reținute ca viabile două direcții majore care conduc la obținerea de materiale cu proprietăți și implicit direcții de utilizare diferite:

RST etapa II/2023 PN-III-P4-PCE-2021-1455, Contract PCE nr. 118/2022

Direcția I: (i) adaptarea porozității și funcționalizarea micro-, nano-structurilor de carbon preparate din coajă de molid utilizând ca proces de conversie principal piroliza în vederea obținerii unui material carbonic cu proprietăți proiectate pentru utilizarea ca materiale de electrod pentru stocarea de energie.

Materialul carbonic de tip micro-, nano-structuri de carbon (CMNS), preparat în etapa I din coajă de molid, a fost funcționalizat cu un material de tip oxid de grafen, iar această funcționalizare s-a realizat printr-un proces hidrotermic condus la 220 °C într-un reactor dedicat, utilizând un raport masic de 10 g MNC și 0,1% suspensie de oxid de grafen, timp de 5 ore. Materialul rezultat este ulterior filtrat și apoi uscat la 100 °C. Suspensia de oxid de grafen a fost de asemenea obținută în laborator după o succesiune de operații care a avut ca punct de plecare protocolul Hummers și Offeman (1964). Astfel, s-a pornit de la tratarea unui amestec de grafit și bicromat de potasiu (raport 10:1) cu un reactant puternic oxidant, format dintr-un amestec de acid sulfuric și acid azotic în raport de 4:1.

Noul material hibrid funcționalizat obținut (HySB) a fost caracterizat fizico-chimic și funcțional utilizând microscopia electronică SEM (Carl Zeiss SMT FESEM-FIB Scanning Microscope Tunneling Field Emission Scanning Electron Microscope-Focused Ion Beam, Auriga, Oberkochen, Germany), spectroscopia Raman (LabRAM HR Evolution Horiba dispersive Raman spectrometer), analiza FTIR (JASCO FTIR-4200 spectrometer în mod transmitanță, în spectrul 450-4000 cm^{-1}).

Evaluarea comparativă a proprietăților structurale și morfologice a fost realizată în cadrul activităților A2.4 și A2.5. și sunt prezentate în acest raport la pagina 12.

În continuare (Figura 2) sunt prezentate imagini sugestive care demonstrează specificitatea materialului hibrid obținut.

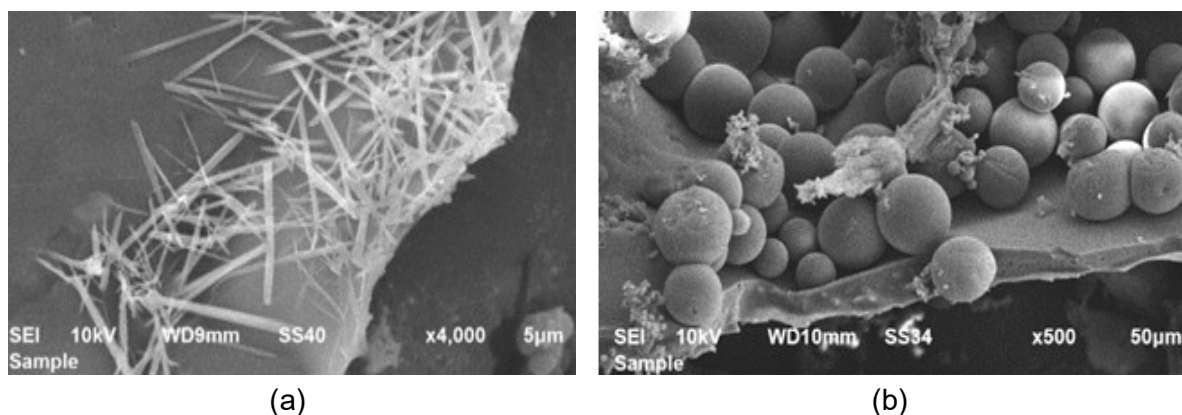


Figura 2 Imagini SEM pentru materialul hibrid (a) 5 μm ; (b) 50 μm .

În urma cercetărilor realizate în această etapă s-a reușit proiectarea și obținerea unui material hibrid cu proprietăți foarte bune pentru a fi utilizat drept material suport pentru stocarea de energie (supercapacitori).

Datele obținute în cadrul acestei activități au fost sistematizate și trimise la publicare în revista Scientific Reports, **Q1, IF 4.6**; [Submission ID 8684c3ca-aab7-4561-8de5-b7fc11218059](https://doi.org/10.1038/s41598-022-18059-7);

Tip manuscris: Article; Titlu: **A sustainable bio-based char as emerging electrode material for energy storage applications**

Autori: Hristea G., Iordoc M., Lungulescu E.M., Bejenari I., Volf I.*

(ii) Cercetările experimentale abordate în această etapă au vizat și evaluarea funcționalizării suplimentare a CMNS printr-o altă succesiune de operații simple cu scopul obținerii unor caracteristici similare oxidului de grafen. Procedura experimentală testată de această dată a fost adaptată după cea descrisă de Shao et al. (2012). Tehnica experimentală testată implică următoarele etape: 4 g de CMNS sunt adăugate treptat într-un interval de cca. 5 min. sub agitare energetică în 100 mL H₂SO₄ concentrat împreună cu 2 g NaNO₃. Procesul se desfășoară într-un recipient răcit, într-o baie termostată, la temperatura de 3-4°C. Pe durata procesului (cca. 1 ora) se urmărește menținerea temperaturii în mediul de reacție. În următoarea etapă se adaugă într-un interval de cca. 20 min, sub agitare continuă, o cantitate de 12 g KMNO₄, urmărindu-se menținerea temperaturii sub 15°C. Mai departe se ridică temperatura masei de reacție la 90°C concomitent cu adăugarea treptată a 200 mL apă distilată (într-un interval de cca. 20 min.) sub agitare. Se oprește sursa de încălzire, menținându-se agitarea și se adaugă 400 mL apă distilată și 50 mL peroxid de hidrogen (30%). Dispersia rezultată (culoare galben-brun) este spălată cu apă distilată, pe hârtie de filtru și apoi uscată. În funcție de caracteristicile CMNS necesare pentru înglobarea în matrici polimerice poroase.

Direcția a II-a a fost dedicată adaptării porozității și funcționalizarea micro-, nano-structurilor de carbon preparate din lemnul de 1 an de viță de vie utilizând ca proces de conversie hidrotermoliză, în scopul obținerii unui material carbonic cu proprietăți proiectate pentru utilizarea ca adsorbant în procese de reținere a poluanților din ape uzate, aer, soluri contaminate sau/și ca suport pentru imobilizarea de microorganisme pentru procese de bioremediere.

Pentru realizarea acestui obiectiv s-au realizat teste experimentale preliminare în ceea ce privește creșterea porozității CMNS prin activări succesive cu abur, soluții apoase concentrate de acid fosforic și piroliză în atmosferă de gaz inert.

Act 2.2 - Prepararea micro-, nano-structurilor de carbon (CMNS) prin procese pirolitice și hidrotermice (continuare activitate A1.2)

Cea mai importantă parte a acestei activități a fost realizată în etapa I a proiectului, în prezenta etapă fiind finalizate câteva aspecte care aduc clarificări conceptuale și metodologice privind studiul proceselor de conversie termică abordate.

(i) Astfel, în cazul obținerii micro-, nano-structurilor de carbon (CMNS) prin **procesele pirolitice**, în prima etapă a proiectului atenția echipei a fost îndreptată spre obținerea și caracterizarea fazei solide (biocărbune sau CMNS) și a caracterizării chimice, morfologice și funcționale a acesteia. În etapa a II a proiectului s-a realizat și evaluarea potențialului chimic al fazei lichide rezultate în urma procesului de piroliză și anume faza apoasă și cea de bioulei.

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

Compoziția fracției apoase obținute prin piroliză este foarte complexă, după cum rezultă din Figura 3.

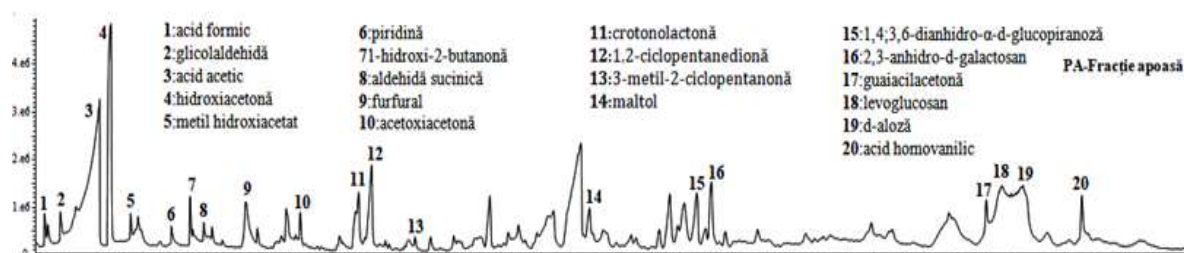


Figura 3 Cromatogramele GC-MSD ale fracției apoase rezultate în urma procesului de piroliza a cojii de molid.

Au fost identificați compuși organici polari de tipul: acizi, alcooli, aldehide și cetone, formați în principal din descompunerea componentei polizaharidice din biomasă. Acidul acetic reprezintă principalul produs existent în fracția apoasă de piroliză. Acest compus se formează prin descompunerea termică a tuturor celor trei componente principale ale biomasei, poate proveni din eliminarea grupărilor acetil legate inițial de unitățile de xiloză. În cantități mai mici față de acid acetic, dar destul de importanți ca și compuși identificați în toate fracțiile apoase sunt: levoglucosanul și hidroxiacetona. Levoglucosanul este un compus organic cu o structură ciclică de șase atomi formată din piroliza hidraților de carbon, cum ar fi amidonul și celuloza. Acesta poate fi generat numai din degradarea celulozei și hemicelulozelor când temperatura de piroliză este mai mare de 300°C (Simoneit, 2002). Levoglucosanul poate fi utilizat în sinteza polimerilor chirali cum ar fi cei pe bază de glucoză nehidrolizabili. Hidroxiacetona este o substanță chimică organică, o α-hidroxiacetona, numită și ketol, și este cea mai simplă structură de hidroxiacetona. Aceasta poate fi produsă prin degradarea diferitelor zaharuri și poate fi utilizată ca aromă. Alți compuși identificați în fracția apoasă au fost: acidul homovanilic, D-aloză, furfural, 1,2 –ciclopentanedionă. D-Aloza este o aldohexoză care se întâlnește rar.

Tabel 2 Compușii identificați prin GC-MSD în fracția apoasă rezultată din descompunerea termică a cojii de molid

Nr.crt.	Denumire compus identificat	Timpul de retenție (min.)	Aria picurilor (%)
1	acid formic	2,470	0,47
2	aldehida glicolică	2,698	1,03
3	acid acetic	3,256	11,12
4	hidroxiacetona	3,421	5,71
5	metil hidroxiacetat	3,707	0,92
6	piridină	4,294	0,76
7	1-hidroxi-2-butanonă	4,562	0,58
8	aldehidă succinică	4,758	0,41
9	furfural	5,363	1,74
10	acetoxiacetonă	6,146	0,54
11	crotonolactonă	6,984	1,12
12	1,2 –ciclopentanedionă	7,170	2,32
13	3-metil-2-ciclopentanonă	7,795	0,26
14	maltol	10,303	1,17
15	1,4;3,6-dianhidro-α-D-glucopiranoză	11,847	1,79
16	2,3-anhidro-D-galactosan	12,055	1,75
17	guaiacilacetona	16,009	1,48
18	levoglucosan	16,228	6,17
19	D-aloză	16,535	3,51
20	acid homovanilic	17,383	1,48
	Aria totală (%)		45,59

Furfuralul este produs din fracția hemicelulozică a biomasei fiind derivatul esențial din xiloză. Acesta este considerat una dintre substanțele promițătoare rezultate din biomasă. Furfuralul are un spectru larg de aplicații industriale în materiale plastice, farmaceutice și produse agrochimice, cum ar fi fungicid, adeziv, intermediar (alcool furfurilic și tetrahidrofuran). Producția mondială de furfural a crescut în ultimii ani datorită inițiativelor ecologice în diferite industrii, fiind în jur de 430.000 tone pe an. Prețul furfuralului este în jur de 1,0-1,7 USD/kg (Clauser și colab., 2016). Componentii principali ai fracției apoase identificați prin GC – MSD, timpul de retenție și aria acestora sunt prezentați în Tabel 2.

Caracterizarea fracțiilor de ulei utilizând GC-MSD. Uleiul de piroliză este un lichid de culoare maro închis și are în compoziție numeroase substanțe chimice organice. Acesta conține compuși cu o distribuție mare în privința numărului de atomi de carbon (echivalent cu timpii de retenție), cu diferențe în intensitățile relative ale picurilor. Compoziția uleiului obținut din piroliza cojii de molid este foarte complexă, așa cum se prezintă în Figura 4.

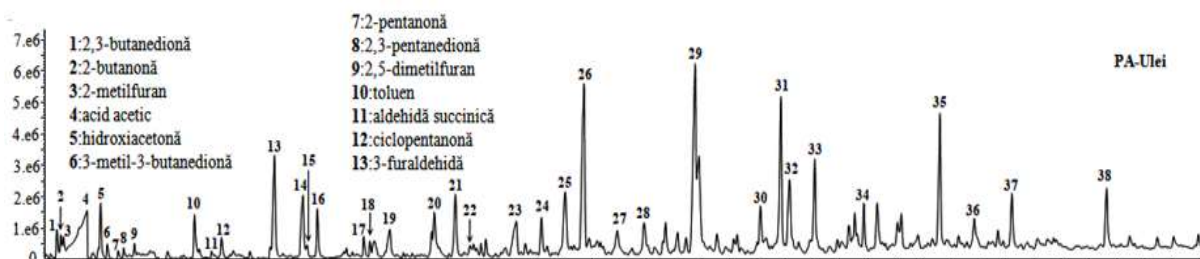


Figura 4 Cromatograma GC-MSD a fracției de ulei rezultate din piroliza cojii de molid.

Tabel 3 Compușii identificați prin GC-MSD în fracția de ulei rezultată din piroliza cojii de molid

Nr. crt.	Denumire compus	Timpul de retenție (min.)	Aria (%)
1	2,3-butanedionă	2,274	0,55
2	2-butanonă	2,330	0,46
3	2-metilfuran	2,372	0,50
4	acid acetic	2,709	4,85
5	hidroxiacetona	2,906	1,04
6	3-metil-3-butanedionă	3,004	0,29
7	2-pentanona	3,161	0,16
8	2,3-pentanedionă	3,241	0,19
9	2,5-dimetilfuran	3,396	0,29
10	toluen	4,265	1,01
11	aldehydă succinică	4,512	0,15
12	ciclopentanona	4,656	0,51
13	3-furaldehydă	5,421	2,64
14	alcool furfurilic	5,832	1,81
15	etilbenzen	5,892	0,35
16	p-xilen	6,041	0,98
17	2-metil-2-ciclopentanona	6,712	0,45
18	acetilfuran	6,800	0,28
19	2-hidroxi-2-ciclopentanona	7,089	1,04
20	5-metilfurfural	7,733	1,23
21	fenol	8,037	1,63
22	trimetil benzen	8,248	0,31
23	3-metil-1,2-ciclopentanedionă	8,916	1,50
24	m-cresol	9,282	0,92
25	p-cresol	9,625	2,32
26	guaiacol	9,897	5,8
27	maltol	10,378	1,11
28	3,5-dimetilfenol	10,765	1,04

Produsele de piroliză constau în alcooli, aldehide și cetone, formate în principal prin descompunerea fracției polizaharidice și a acizilor, furanului, fenolilor, benzenului, guaiacolului rezultate din descompunerea fracției de lignină.

În Figura 4 se pot observa 38 de compuși identificați. Acidul acetic, guaiacolul și homoguaiacolul reprezintă principalii compuși în fracția de ulei. Dintre toți compușii prezenți în fracția de ulei, 12 (acidul acetic, 3-furaldehyda, 5-metilfurfuralul, p-cresolul, homoguaiacolul, 3-metilcatecolul, guaiacolul, 4-metilcatecolul, p-vinilguaiacolul, isoeugenolul E, guaiacilacetona, acidul homovanilic) se găsesc în cantitate mai mare (Figura 4)

Compușii principali ai uleiului de piroliză, identificați prin GC – MSD, sunt enumerați în Tabel 3.

Bio-uleiul rezultat prin piroliză poate fi utilizat în motoarele cu ardere internă, fără a schimba considerabil proiectarea acestuia. Kurji et al (2016) au testat amestecurile de bio-ulei obținut la

29	homoguaiacol	11,502	5,75
30	3- metilcatecol	12,447	4,14
31	p-etilguaiacol	12,744	1,25
32	4-metilcatecol	12,869	2,53
33	p-vinilguaiacol	13,233	2,34
34	guaiacilpropană	13,942	1,08
35	isoeugenol e	15,044	3,43
36	acetoguaiaconă	15,540	0,30
37	guaiacilacetona	16,082	1,57
38	acid homovanilic	17,454	1,68
	Aria totală (%)		56,76

piroliză pentru funcționarea turbinelor.

De asemenea, a fost demonstrată utilizarea bio-uleiului pentru încălzire în cuptoare și cazane. Aplicațiile bio-uleiului nu se limitează la amestecurile de combustibil, compoziția acestuia fiind de interes ridicat în rândul cercetătorilor.

Multe substanțe chimice importante din punct de vedere industrial pot fi extrase din bio-uleiuri, cum ar fi fenoli simpli, acizi organici volatili, levoglucosan, hidroxiacetaldehide.

(ii) Studiul proceselor/optimizarea parametrilor conversiei termice (temperatură, timp de retenție, raportul S/L)

Studiile privind optimizarea procesului de activare hidrotermic au fost sistematizate cu ajutorul metodei suprafeței de răspuns, adoptând o matrice centrală compozită pătratică (CCD - alcătuită din puncte factoriale, axiale și centrale, Tabel 4). Această matrice experimentală a fost utilizată pentru a evalua efectele a trei factori (temperatură, timp și raport solid/lichid (w/v)) asupra randamentului de masă și a ratei de conversie.

Tratamentul HTC este cunoscut ca fiind eficient în intervalul de valori ale temperaturii situate între 180 și 300°C (Bardhan et al, 2021; Volf et al, 2020; Zhang et al., 2020). Valorile extreme pentru celalalte două variabile independente (timp și raport w/v) au fost stabilite pe baza cunoștințelor grupului de cercetare al proiectului în privința optimizării proceselor de conversie a biomasei (Ciuperca et al, 2023). Astfel, conversia hidrotermică a fost efectuată în intervalul de temperatură de la 230 la 290 °C, al timpului, situat între 30 și 90 min și, respectiv al raportului w/v între 0,1 și 0,2.

Scopul principal al acestui studiu a constat în evaluarea efectelor temperaturii, timpului de procesare hidrotermică, și a raportul w/v asupra a două răspunsuri distincte (variabile dependente), în speță, randament în masă și rata de conversie, în vederea maximizării ratei de conversie la o anumită valoare a randamentului de masă. Analiza statistică, modelarea și optimizarea au fost efectuate folosind software-ul Design-Expert (versiunea 7.1.5, Stat-Ease, Inc., Minneapolis, SUA).

Pentru a estima eroarea experimentală și pentru a evalua dacă există neliniaritate în modelele statistice, au fost adăugate trei puncte centrale (Hines & Montgomery, 1990.). S-au trasat diagramele probabilității funcție de efectele standardizate precum și valorile determinate funcție de cele experimentale pentru cele două răspunsuri considerate, randament masă și grad conversie. Analiza valorilor reziduale validează îndeplinirea ipotezei de lucru, valorile primului răspuns considerat, randament masă, având o repartiție normală.

Tabel 4 Matrice experimentală, centrală compozită pătratică.

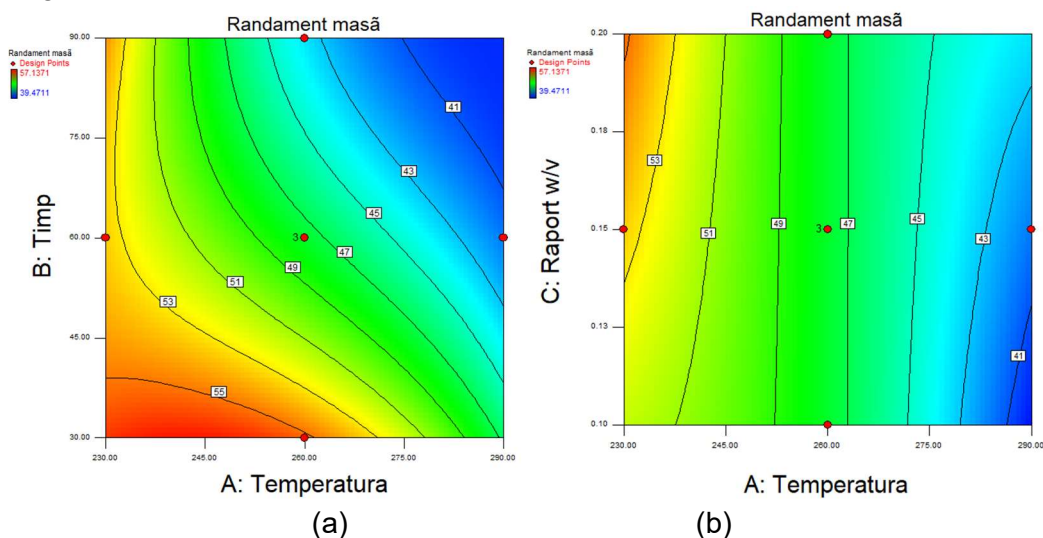
Std	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Răspuns 1	Răspuns 2
	temp. °C	timp min	raport w/v w/v	Randament masă %	Grad conversie %
1	230	30	0,10	55,1	44,9
2	290	30	0,10	43,2	56,8
3	230	90	0,10	53,3	46,7
4	290	90	0,10	39,5	60,5
5	230	30	0,20	57,1	42,9
6	290	30	0,20	51,1	48,9
7	230	90	0,20	55,4	44,6
8	290	90	0,20	41,9	58,1
9	230	60	0,15	55,4	44,6
10	290	60	0,15	41,6	58,4
11	260	30	0,15	54,6	45,4
12	260	90	0,15	42,9	57,1
13	260	60	0,10	46,5	53,5
14	260	60	0,20	46,2	53,8
15	260	60	0,15	48,2	51,8
16	260	60	0,15	47,2	52,8
17	260	60	0,15	48,0	52,0

Statistica modelului pentru răspunsul randament de masă este prezentată în Tabel 5. Coeficientul de determinare (R^2) arată că variația poate fi explicată cu ajutorul modelului statistic obținut. Cele trei valori distince ale coeficientului de determinare sunt relativ apropiate, diferențele dintre Adj. R^2 și Pred. R^2 situându-se sub 0,2 și susținând concluzia unei concordanțe rezonabile. Adeq Precision (raportul semnal/zgomot) este semnificativ mai mare decât 4 (20,829), subliniind utilitatea modelului.

Tabel 5 Statistica modelului răspunsului Randament masă, (Y,%).

Deviație standard	1,46	R^2	0,9592
Mean	48,66	Adj. R^2	0,9348
Coeficient de variație %	3,00	Pred. R^2	0,8313
PRESS	88,14	Adeq Precision	20,829

Figura 5 prezintă liniile de contur corespunzătoare răspunsului randament masă.



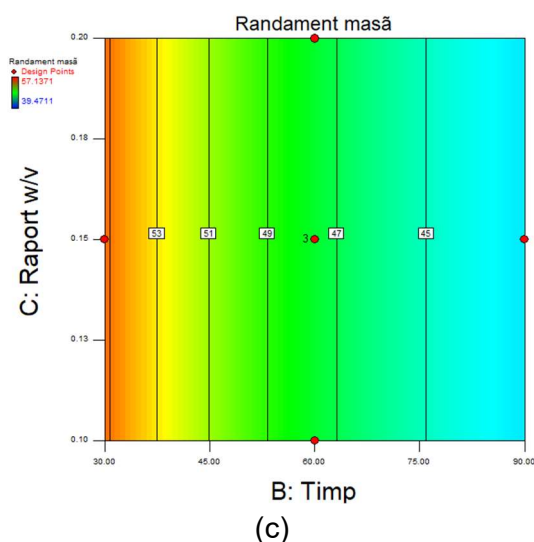


Figura 5 Linii de contur pentru randamentul de masă în funcție de: (a) timp și temperatură (raport w/v constant, 0,15); (b) raport w/v și temperatură (timp 60 min.); (c) raport w/v și timp (temperatură 260°C).

Optimizarea grafică presupune impunerea condițiilor de minimizare, maximizare sau menținere în intervalul experimental pentru factorii implicați în procesul studiat, similar procedându-se și în cazul celor două răspunsuri.

În cazul celor trei variabile independente s-a optat pentru menținerea valorilor în domeniul investigate experimental, obiectivul principal al optimizării fiind acela de a maximiza funcția scop a randamentului masă impunând un grad de conversie de 50% rezultatele obținute fiind prezentate în Tabel 6.

Tabel 6 Condiții optime

Temperatură °C	Timp min	Raport w/v g/mL	Randament %	Grad conversie %	Dezirabilitate
237	68	0,1	50,5	49,5	0,73

Datele experimentale obținute în această secțiune au fost supuse atenției comunității științifice internaționale prin prezentarea în cadrul unei conferințe și prin publicarea unui articol în care este verificată metodologia de optimizare folosită și în această activitate.

Armanu G. E., Secula M.S., Volf I., 2023, **Eco-efficient hydrochar for immobilization of *Pseudomonas species***, The 12th International Conference on Environmental Engineering and Management ICEEM 12, Circular Economy and Sustainability, https://www.iceem.tuiasi.ro/wp-content/uploads/ICEEM12_Program-04.09.2023_f.pdf

Ciuperca O.T., Ionescu E., Secula M.S., Volf I*, 2023, **Microwave-Assisted Extraction of Condensed Tannins from Branches of *Prunus spinosa* L.: Response Surface Modeling and Optimization**, Processes, 11, 2024, <https://doi.org/10.3390/pr11072024> (Q2), (IF 3.5).

Act 2.3 - Studiul experimental privind obținerea CMNS din biomasă cu un sistem de procesare termică, cu laser (continuare activitate A1.3.)

În prima etapa s-a urmărit dezvoltarea unei configurații experimentale care să permită prelucrarea termică folosind un sistem echipat cu un laser CO₂ și un sistem de deplasare în coordonate x, y. Această abordare inovatoare implică utilizarea unui sistem laser CO₂ cu o

putere reglabilă de 20-100 W, montat într-un sistem de deplasare în coordonate x, y, parametrii de funcționare ai sistemului fiind controlabili cu ajutorul unui software dedicat.

În această etapă au fost continuate studiile experimentale legate de acest procedeu de conversie termică a deșeurilor lignocelulozice în vederea obținerii de CMNS. Procedeu a fost inclus în planul de experimentare considerând posibilele avantaje precum un control mai precis al temperaturii și a duratei procesului.

Eșantioanele lignocelulozice (în prealabil mărunțite), sunt dispuse în strat uniform într-o cuva metalică așezată pe masa deplasabilă în coordonate x, y. Temperatura și durata de expunere termică se stabilesc din reglajele de putere a laserului și a avansului acestuia pe axele x, y. La finalul procesului, masa rezultată este inundată cu apă rece, în mod similar cu procedura folosită și descrisă în etapa I a proiectului. În acest stadiu au fost evaluați parametrii de lucru ai sistemului în comparație cu procesul de conversie termochimică prin piroliză. Procedeu testat prezintă însă dificultăți de exploatare legate de uniformitatea stratului de material supus conversiei termice. Mai mult decât atât, experimentările efectuate dovedesc că acest procedeu nu conferă reproductibilitate randamentelor de conversie. Prin urmare etapele necesare scalării acestui procedeu precum optimizarea parametrilor de proces și elaborarea unei proceduri de lucru particularizată pentru tipul de biomasă utilizată nu se justifică a fi abordate.

Act 2.4 - Investigarea morfo-structurală a CNMS obținute din biomasă în cadrul activităților A.1.3, A.1.4 (continuare activitate A 1.3)

Rezultatele obținute în urma cercetărilor realizate în cadrul activităților 2.4 și 2.5 sunt prezentate comparativ pentru a sublinia influența tratamentelor de activare/funcționalizare asupra structurilor și proprietăților materialelor obținute.

Act 2.5 - Investigarea morfo-structurală a CNMS-urilor obținute după prelucrări suplimentare în activitățile A.1.5. și A 2.1

Probele investigate au fost caracterizate, morfologic și funcțional utilizând microscopia electronică SEM (Carl Zeiss SMT FESEM-FIB Scanning Microscope Tunneling Field Emission Scanning Electron Microscope-Focused Ion Beam, Auriga, Oberkochen), spectroscopia Raman (LabRAM HR Evolution Horiba dispersive Raman spectrometer), analiza FTIR (JASCO FTIR-4200 spectrometer în mod transmitanță, în intervalul 450-4000 cm^{-1}).

(i) Investigarea morfo-structurală a CMNS obținute din coaja de molid prin piroliză vs materia primă supusă procesului de conversie și vs materialul hibrid obținut în activitatea 2.1.

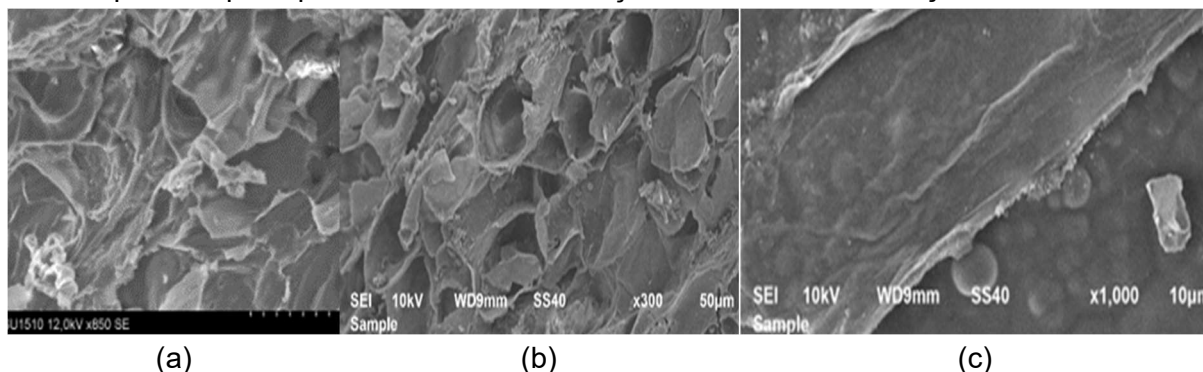


Figura 6 Imagine SEM pentru (a)coaja de molid inițială (Spruce bark SB); (b) CMNS rezultate după conversia cojii de molid (SB1); (c) Material hibrid rezultat după funcționalizare cu suspensie de oxid de grafen (HySB).

Imaginile prezentate în Figura 6 demonstrează formarea și prezența în materialul funcționalizat a unor pelicule de grafen alături de structuri filiforme sau sub formă de microsferă care nu sunt prezente în micro- și nano structurile obținute în urma conversiei termochimice inițiale.

Spectrele Raman înregistrate (Figura 7) demonstrează benzi caracteristice structurilor de carbon (49-52): banda între $1349-1389\text{ cm}^{-1}$ – prezența unor discontinuități de structură în matricea de carbon ii) banda din domeniul $1582-1593\text{ cm}^{-1}$ atribuită pentru vibrația în-plan a atomilor de carbon sp^2 în matricea de grafen); iii) bandă situată în intervalul $2600-2900\text{ cm}^{-1}$, care corepunde procesului de dispersie Raman de ordinul al doilea și oferă informații privind numărul de straturi de grafen.

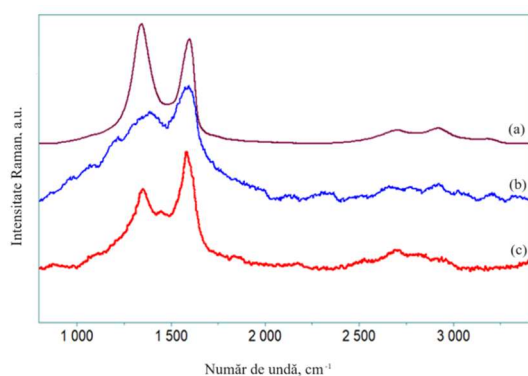


Figura 7 Spectre Raman pentru oxidul de grafen pur (a); material hibrid rezultat după funcționare cu suspensie de oxid de grafen (b); și CMNS rezultate după conversia termochimică a cojii de molid (c).

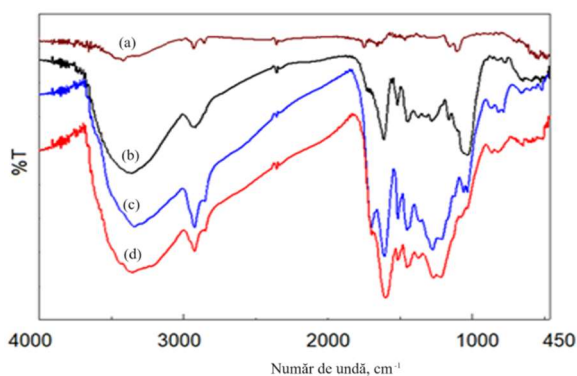


Figura 8 Spectre FT-IR pentru oxidul de grafen pur (a); coajă de molid (b); CMNS rezultate după conversia termochimică a cojii de molid (c); material hibrid rezultat după funcționare cu suspensie de oxid de grafen (d).

Spectrele FTIR analizate comparativ (Figura 7) evidențiază modificările chimice care apar în urma conversiei termochimice descrise anterior prin scăderea picului de la 1695 cm^{-1} și a celor din regiunea $1084-1380\text{ cm}^{-1}$ precum și dispariția picurilor din domeniul $900-1080\text{ cm}^{-1}$. În același timp, și alte peacuri cu arie mai mică și-au modificat poziția și intensitatea. Aceste modificări sugerează o reducere a concentrației de oxigen conținut în grupări funcționale, proces observat și din datele rezultate din spectroscopia Raman. Datele experimentale obținute în această secțiune au fost sistematizate și trimise spre publicare în revista Scientific Reports, (Q1), (FI 4.6)

[Submission ID 8684c3ca-aab7-4561-8de5-b7fc11218059](https://doi.org/10.1038/s41598-023-28059-8).

(i) Investigarea morfo-structurală a CMNS obținute din lemn de viță de vie prin carbonizare hidrotermică vs materia primă supusă procesului de conversie; și vs materialul activat obținut în activitatea 2.1.

Structura și dimensiunea porilor obținuți în urma procesului hidrotermic au fost evaluate prin microscopie electronică. Imaginile SEM obținute confirmă structura poroasă vizată. Dimensiunea porilor ajunge și la 100 de micrometri (analiza pentru măsurarea dimensiunilor diametrelor acestora a fost efectuată cu Image J, pachetul de operații Weka Segmentation).

Materialul inițial de lemn de viță de vie are o structură compactă, structură ce evident este similară cu un material lemnos, dur. După procesul hidrotermic aplicat la diferite temperaturi, timp de rezidență și raport solid-lichid, hidrocarbunele obținute prezintă o serie de trăsături morfologice variabile datorită neomogenității inițiale a materiei prime. Din Figura 8 RST etapa II/2023 PN-III-P4-PCE-2021-1455, Contract PCE nr. 118/2022

putem observa cum procesul hidrotemic schimbă structura materialului și oferă zone cu mezopori și macropori, aceste zone fiind ideale pentru formarea biofilmelor bacteriene.

Analiza dimensiunilor porilor evidențiază ca aceasta este una favorabilă atașării de microorganisme și în consecință structurile CMNS pot fi folosite drept substrat/structură de imobilizare bacteriană. În CMNS mai raman însă secvențe din structura materialului inițial care din perspectiva imobilizării bacteriene sunt de dorit pentru că oferă o structură dură de adeziune. De asemenea, prezența unor compuși organici și a microelementelor rezultate în procesul de carbonizare hidrotemică oferă CMNS însușiri perfecte pentru imobilizare bacteriana. În parametrii ideali 260°C, 30 min și 1:10 w/v (Figura 9) hidrocarbunele prezintă pori cu o dimensiune de până la 50 micrometri.

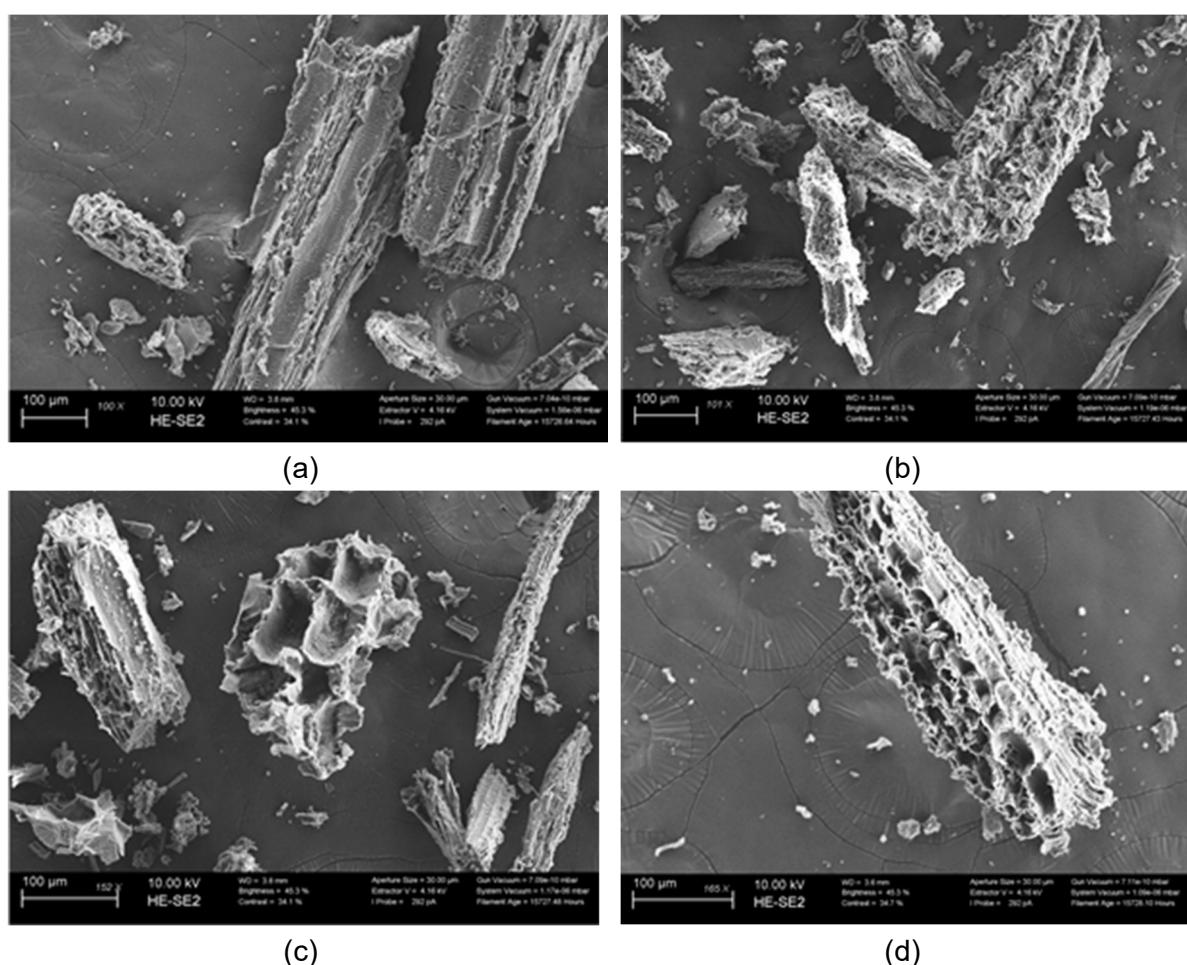


Figura 9 Imagini SEM ale probelor de hidrocarbune folosind detectorul HE-SE2 la 100 µm; A-hidrocarbune (230 °C, 30 minute, 1:10 g/v), B-hidrocarbune (260 °C, 30 minute, raport 1:10 g/v), C- hidrocarbune (260 °C, 90 minute, raport 1:10 g/v), D-hidrocarbune activat (290 °C, 30 minute, raport 1:10 g/v).

Variația dar și numărul acestora este greu de precizat datorită neuniformității structurale și conținutului materialului de lemn de viță de vie inițial, acesta fiind neomogen. După cum putem observa în Figura 9 în unele zone apar structuri de fagure și striații lamelare tipice transformării și scindării unor legături ce aparțin hemicelulozelor dar și celulozelor (temperaturi de scindare de până la 300 °C). Această structură este definitiv accesibilă biofilmelor bacteriene de *Pseudomonas* sp. datorită capacității materialului de schimb de electroni așa cum este menționat în literatura de specialitate, transferul electronilor este

facilitat de proprietățile conductive date de către compușii organici și micrometalele sechestrate în masa hidrocarbunelui.

Datele experimentale obținute în această secțiune au fost supuse atenției comunității științifice internaționale prin prezentarea în cadrul unei conferințe internaționale:

Armanu G.E., Bertoldi S., Chauhan Z., Eberlein C., Nikolausz M., Heipieper M.S.H, Volf I., 2023, **Biodegradation of phthalic acid esters using immobilized bacteria on a natural carbonaceous porous material**, Annual International Conference of the Association for General and Applied Microbiology, VAAM 2023, Göttingen, <https://vaam.de/aktivitaeten/jahrestagung/archiv-der-jahrestagungen/>

Act 2.6 - Studiu privind obținerea de geluri polimerice cu porozitate controlată

Utilizarea gelurilor polimerice ca adsorbant, ca materiale suport sau matrici de înglobare pentru obținerea de compozite reprezintă o direcție de cercetare extrem de actuală și foarte mult abordată de către comunitatea științifică internațională datorită numeroaselor aplicații în care acestea pot fi utilizate dar și datorită diversității în care acestea pot fi obținute.

Gelurile polimerice sunt în general sisteme semisolide, care prezintă structură reticulată tridimensională datorată legăturilor co și noncovalente din mediu lichid care conferă caracteristicile de gel. În ultimii ani au fost dezvoltate și investigate o multitudine de tipuri de geluri polimerice precum hidrogeluri, macrogeluri, micro și nanogeluri, organogeluri, aerogeluri, criogeluri (Pal & Banerjee, 2018). Dintre acestea, interesul major a fost acordat hidrogelurilor (smart hydrogels, superporous hydrogels, interpenetrating polymer networking hydrogels) și mai puțin variantei de criogeluri.

O sistematizare a informațiilor de literatură și a direcțiilor de cercetare de interes în acest domeniu a fost realizată și publicată în revista Gels:

Mikhailidi A., Ungureanu E., Belosinschi D., Tofanica B.M.* and Volf I*, 2023, **Cellulose-Based Metallogels - Part 3: Multifunctional Materials**, Gels, 9, 878. (Q1) (IF 4.432), <https://doi.org/10.3390/gels9110878>

În această etapă cercetările echipei au fost orientate pe proiectarea și realizarea a două tipuri de geluri polimerice care să reprezinte matrici pentru înglobarea micro și nanostructurilor de carbon pentru obținerea unui material cu înaltă valoare adăugată și gamă largă de aplicații: (i) proiectarea și obținerea unui hidrogel pe bază de polimer natural (gelan); (ii) proiectarea și obținerea unui criogel pe bază de Poly(2-hydroxyethylmetacrilat) (p-HEMA) polimer care, de asemenea, formează un hidrogel în apă.

Investigarea etapelor de obținere, selectarea reactanților și a raportului de reacție, a agenților de reticulare pentru obținerea caracteristicilor de porozitate, geometrice și dimensionale vizate s-au realizat în paralel pe cele două direcții menționate anterior.

(i) proiectarea și obținerea unui hidrogel pe baza de polimer natural (gelan);

S-a utilizat Gelan Kelkogel deacetilat având valoarea masei moleculare MW=2,351 x 10⁵ (determinată prin metoda „ automatic continuous mixing” la 25°C, elaborată de Reed și colab., 2003).

Pentru obținerea particulelor de gelan reticulate ionic cu clorură ferică hexahidrată, gelanul a fost dispersat în 10 ml de soluție de NaCl 0,05M pentru obținerea finală a concentrațiilor de soluție de polimer de 0,5%, 1% și 1,5%. Amestecul a fost încălzit la

temperatura de 80-90°C sub agitare 300 rot/min până când întreaga cantitate de gelan a fost dizolvată. Soluția de polimer astfel formată a fost răcită la temperatura de 45°C, iar apoi extrusă în picături, cu ajutorul unei pipete automate într-o baie de reticulare (având un volum de 25 ml) care conține soluții de diferite concentrații de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10 mM, 20mM și 30 Mm). Particulele de gelan obținute se mențin în această soluție la 4°C pentru stabilizare timp de 12 ore, iar apoi se spală cu apă bidistilată de 3 ori pentru îndepărtarea excesului de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și se păstrează la frigider în recipiente bine închise până la caracterizarea lor ulterioară.

Justificarea alegerii acestui polimer natural precum și datele obținute au fost sistematizate și trimise la publicare în revista **International Journal of Molecular Sciences**, (Q1), (IF 5.6):

Tip manuscris: Article (under review)

Titlu: **Gellan-based Hydrogel Particles Cross-linked with Fe^{3+} Ions and Loaded with Carbonaceous Nano/Microstructures designed for environmental remediation**

Autori: Tincu C., Stan C., Albu C., Secula M.S., Popa M., Volf I.

(ii) proiectarea și obținerea unui criogel pe baza de Poly(2-hydroxyethylmetacrilat) (p-HEMA)

În proiectarea acestui criogel s-a pornit de la investigarea mai multor variante de matrici polimerice (acid acrilic și acid 2-acrilamido-2-metilpropan-sulfonic, alcool polivinilic, poli-etilenimină, de polietilenă de joasă densitate sau polistiren, rășini epoxidice, cu potențiale aplicații în sisteme de remediere a factorilor de mediu.

În această etapă s-a obținut un criogel pe bază de 2-hydroxyethylmetacrilat, utilizând ca reticulant etilenglicol-diacrilat, inițiator de fotopolimerizare 2,2-dimetoxi-2-fenil acetofenonă și o cantitate de apă stabilită în funcție de gradul de porozitate dorit pentru matricea polimerică finală (10-15 mL). Procesul de fotopolimerizare decurge la temperatura de 250-255 K, timp de 8-10 ore, în prezența radiației UV (305-350 nm).

Act 2.7 - Studiu experimental privind imobilizarea CNMS în matricea gelului polimeric în scopul obținerii unui material cu înaltă valoare adăugată și gamă largă de aplicații potențiale

(i) Pentru imobilizarea microstructurilor de carbon în matricea de gellan au fost utilizate diferite cantități de CMNS, și anume 10 mg, 20 mg și 30 mg, care au fost încorporate în soluția de gelan după dizolvarea completă a polizaharidei, fiind menținute sub agitare la 65°C, 500 rot/min, timp de 6 ore pentru a obține o suspensie de microparticule de carbon în soluția de gelan. Suspensia obținută a fost extrusă cu ajutorul unei pipete automate într-o baie de reticulare (având un volum de 25ml) ce conține soluții de diferite concentrații de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10 mM, 20mM și 30 Mm). Microparticulele compozite astfel obținute sunt lăsate în baia de reticulare pentru 12 ore la temperatura de 4°C, iar apoi sunt spălate cu apă bidistilată pentru îndepărtarea excesului de acetat de zinc și sunt păstrate la frigider în recipiente închise, la temperatura de 4-6°C până la testarea lor ulterioară.

Programul experimental și codurile probelor obținute sunt redată în tabelul următor:

Tabel 7 Programul experimental utilizat în obținerea particulelor de hidrogel pe bază de gelan.

Nr. Crt.	Cod probe	Conținutul de CMNS înglobat, mg	Concentrația FeCl ₃ x 6H ₂ O, mM	Concentrația de Gelan %
1	SM1	0	10	1
2	SM2	0	20	1
3	SM3	0	30	1
4	SM2-1	0	20	0,5
5	SM2-3	0	20	1,5
6	SC11	10	10	1
7	SC21	20	10	1
8	SC22-2	20	20	1
9	SC22-1	20	20	0,5
10	SC22-3	20	20	1,5
11	SC2-3	20	30	1
12	SC31	30	10	1
13	SC12	10	20	1
14	SC3-2	30	20	1
15	SC1-3	10	30	1
16	SC33	30	30	1

(ii) Pentru imobilizarea microstructurilor de carbon în matricea de p(HEMA) au fost utilizate diferite cantități de CMNS activate prin procesul oxidativ prezentat anterior, care au fost încorporate în matricea polimerică după următoarea succesiune de operații: CMNS activate prin procesare oxidativă și rezultate sub formă de pulberi cu dimensiuni ale particulelor în domeniul micrometric sunt amestecate cu monomerul în stare lichidă – 2-hidroxietyl-metacrilat, reticulantul - etilenglicol-diacrilat, inițiatorul de fotopolimerizare - 2,2-dimetoxi-2-fenil acetofenonă și o cantitate de apă stabilă în funcție de gradul de porozitate dorit pentru compozitul polimeric poros final (uzual 10-15 mL).

Amestecarea și omogenizarea reactanților are loc într-un recipient cu geometrie și dimensiuni alese în funcție de caracteristicile dorite pentru compozitul final. Procesul este asistat ultrasonic pentru asigurarea unei distribuții uniforme a particulelor de material carbonizat obținut din deșeurile ligno-celulozice. Procesul de fotopolimerizare decurge la temperatura de 250-255 K, timp de 8-10 ore, asistat ultrasonic și în prezența radiației UV (305-350 nm). Criogelul intermediar rezultat este uscat prin liofilizare, obținându-se în final compozitul polimeric poros cu conținut de microstructuri de carbon activate, preparate din deșeurile ligno-celulozice.

Procedeeul prezentat a făcut obiectul unei cereri de brevet înregistrate la OSIM:

Titlu brevet: Procedeu de valorificare a unor deșeurile ligno-celulozice într-un compozit polimeric poros destinat purificării apelor uzate (A/00677 din 10 11.2023)

Autori : Corneliu Sergiu Stan, Cristina Albu, Irina Volf.

Act 2.8 - Investigarea morfo-structurală a compozitelor polimerice obținute din conversia deșeurilor de biomasă

În această etapă, pentru investigarea morfo-structurală a compozitelor polimerice obținute prin înglobarea CMNS rezultate din conversia biomasei, s-au realizat următoarele evaluări: spectroscopie FTIR, microscopie electronică, determinări de porozitate prin metoda BET. De asemenea, au fost determinate și proprietăți specifice ale gelurilor precum: stabilitatea în apă și gradul de umflare.

Spectrele FTIR obținute pentru compozitele polimerice au fost evaluate considerând spectrele matricei polimerice precum și ale CMNS. Datele obținute demonstrează înglobarea micro și nanostructurilor carbonice (3700 cm^{-1} atribuită prezenței grupărilor OH din structuri fenolice, alcoolice sau din acizi carboxilici) în gelul polimeric (1632 cm^{-1} și 1420 cm^{-1} atribuite vibrațiilor de legătură COO din lanțul de gelan) și, de asemenea, prezența agentului de reticulare Fe^{3+} (picurile de la $421,9\text{ cm}^{-1}$ and $492,6\text{ cm}^{-1}$ sugerează legăturile coordinative ale Fe^{3+} cu grupările COO^- din gelan).

Gradul de umflare (Q%) a fost evaluat până la atingerea echilibrului (până la 30 de ore) într-o soluție apoasă, la $\text{pH} = 6,5$, pentru toate probele preparate, urmărind influența gradului de reticulare, a cantității de CMNS încapsulat și a concentrației de polimer asupra acestei proprietăți. Pentru toate probele analizate s-a observat că valoarea gradului de umflare (Q%) scade odată cu creșterea gradului de reticulare. Probele fără CMNS încapsulat au o valoare a gradului de umflare ușor superioară. Valoarea gradului de umflare scade odată cu creșterea cantității de CMNS încapsulat, dar în toate cazurile se păstrează la valori convenabile pentru aplicații de adsorbție lichid-solid (570-707%).

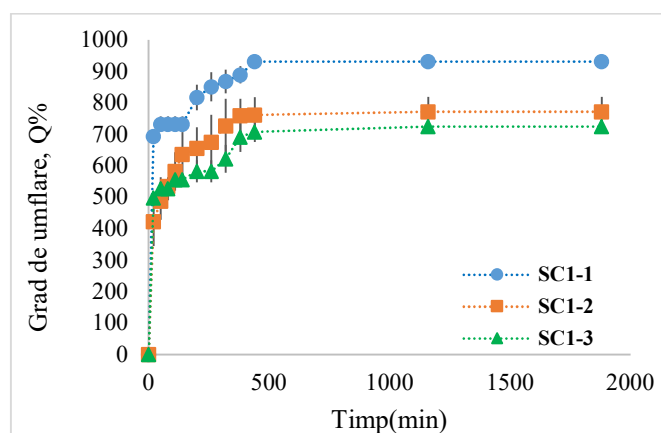


Figura 10 Dinamica de umflare a gelurilor de conțin CMNS

Stabilitatea în apă a particulelor de hidrogel cu și fără CMNS imobilizat s-a evaluat prin determinarea turbidității (transmitanței) apei bidistilate în care particulele sunt suspendate diferite perioade de timp. În cazul particulelor de material compozit valoarea transmitanței după 10 zile este egală sau ușor mai scăzută în raport cu cea a matricei polimerice. Acest aspect confirmă că CMNS conferă un plus de stabilitate rețelei de hidrogel pe bază de gelan.

Act 2.9 - Studii privind adaptarea configurațiilor compozitelor pentru fiecare aplicație vizată.

În primele două etape ale proiectului au fost realizate documentații (pentru cunoașterea stadiului actual al cercetărilor în domeniu) (Armanu, Volf. 2022), (Toma, Volf, 2023) și teste preliminare pentru studierea condițiilor de aplicare.

În urma evaluării critice a volumului mare de date experimentale obținute în această etapă a proiectului și considerând aplicațiile ce au fost targetate și testele preliminare efectuate până acum, s-au conturat următoarele configurații ale materialelor compozite ce vor intra în etapa de testare:

- (i) remedierea factorilor de mediu (ape uzate, aer din incinte urbane, soluri poluate):
- pentru teste de depoluare a sistemelor apoase contaminate monocomponent se vor utiliza CMNS obținute din conversia pirolitică și activate cu acid fosforic și un proces pirolitic în atmosferă de N₂ pentru atingerea unei suprafețe specifice de 1400 m²/g;
 - pentru teste de depoluare a sistemelor apoase contaminate multicomponent se vor utiliza geluri compozite pe bază de gelan și CMNS activat, reticulate cu Fe³⁺ precum și criogeluri pe bază de p-Hema și CMNS activat conform procedurii stabilite;
 - pentru teste de bioremediere a apelor uzate contaminate cu poluanți organici persistenti se vor utiliza matrici de CMNS obținute prin hidrotermaliză ca strat suport pentru imobilizarea bacteriană (*Pseudomonas sp.*);
 - pentru teste de (bio)remediere a aerului din incinte urbane contaminat cu poluanți specifici se vor utiliza atât CMNS obținute din conversia pirolitică și activate cât și matrici de CMNS pe care s-a grefat biofilm bacterian (*Pseudomonas sp.*);
- (ii) sisteme de stocare a energiei
- pentru teste de stocare de energie în supercapacitori se va testa materialul hibrid (HySB);
 - pentru teste de adsorbție a hidrogenului se va testa criogelul compozit pe bază de p-Hema și CMNS.

Toate activitățile din cadrul etapei II au fost realizate în integralitate și în termenul prevăzut, conducând la îndeplinirea obiectivelor etapei II (2023) precum și la realizarea și depășirea indicatorilor de rezultat ai etapei.

Notă: Toate rezultatele cercetărilor științifice prezentate în acest raport reprezintă proprietatea intelectuală a echipei proiectului BIOPOROMAT și sunt protejate de legislația europeană și națională în domeniu. Orice utilizare, reproducere, distribuție și modificare neautorizată, parțială sau integrală a acestor rezultate este interzisă fără acordul scris al autorilor care au participat la activitățile de cercetare științifică.

Referințe bibliografice

Akindolie, M.S.; Choi, H.J. Acid modification of lignocellulosic derived material for dye and heavy metals removal: A review. *Environ. Eng. Res.* 2023, 28(2): pp.210574. doi.org/10.4491/eer.2021.574.

Alvarez-Murillo, A.; Sabio, E.; Ledesma, B.; Roman, S.; Gonzalez-García, C.M., Generation of biofuel from hydrothermal carbonization of cellulose. *Kinetics modelling, Energy* 2016, 94:600-608.

Armanu, G.E.; Volf, I. Natural carriers for bacterial immobilization used in bioremediation, *Bulletin of Polytechnic Institute of Iasi, Chemistry and Chemical Engineering section* 2022, 68 (72), 3, 109-122.

Atta-Obenga, E.; Dawson-Andoh, B.; Seehra, M.; Geddam, U.; Poston, J.; Leisen, J. Physico-chemical characterization of carbons produced from technical lignin by sub-critical hydrothermal carbonization, *Biomass and Bioenergy* 2017, 107:172-181.

Bardhan, M.; Novera, T.M.; Tabassum, M.; Islam, M.A.; Islam, M.A.; Hameed, B.H. Co-hydrothermal carbonization of different feedstocks to hydrochar as potential energy for the future world: A review. *J. Clean. Prod.* 2021, 298, 126734.

Bejenari, I.; Hristea, G.; Carausu, C.; Mija, A.; Volf, I. A Sustainable Approach on Spruce Bark Waste Valorization through Hydrothermal Conversion, *Processes* 2022, 10, 111.

Cagnon, B.; Py, X.; Guillot, A.; Stoeckli, F.; Chambat, G. Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors, *Bioresource Technology* 2009, 100, 292-298.

Ciuperca, O.T.; Ionescu, E.; **Secula, M.S.; Volf, I.*** Microwave-Assisted Extraction of Condensed Tannins from Branches of *Prunus spinosa* L.: Response Surface Modeling and Optimization, *Processes* 2023, 11, 2024.

Clauser, N.M.; Gutiérrez, S.; Area, M.C.; Felissia, F.E.; Vallejos, M.E. Small-sized biorefineries as strategy to add value to sugarcane bagasse, *Chemical Engineering Research And Design* 2016, 107:137-146.

RST etapa II/2023 PN-III-P4-PCE-2021-1455, Contract PCE nr. 118/2022

- Fang, Y.; Liu, L.; Xiang, H.; Wang, Y.; Sun, X. Biomass-based carbon microspheres for removing heavy metals from the environment: a review. *Mater. Today Sustain* 2022, 18, 100136.
- Hines, W.W.; Montgomery, D.C. Probability and Statistics in Engineering and Management Science, 3rd ed.; John Wiley & Sons: New York, NY, USA, 1990.
- Hoang, P.H.; Dat, H.T.; Cuong, T.D.; Dien, L.Q. Pretreatment of coir lignocellulose for preparation of a porous coir-polyurethane composite with high oil adsorption capacity. *RSC Adv.* 2022, 12, 14976-14985.
- Hummers, W.S.J.; Offeman, R.E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 80, 1339 (1958). *J. Colloid Interface Sci.* 2017, 493, pp. 228-240, doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.031.
- Kharrazi, S.M.; Soleimani, M.; Jokar, M.; Richards, T.; Pettersson, A.; Mirghaffari, N. Pretreatment of lignocellulosic waste as a precursor for synthesis of high porous activated carbon and its application for Pb (II) and Cr (VI) adsorption from aqueous solutions. *Int. J. Biol. Macromol.* 2021, 180, pp. 299-310.
- Kurji, H.; Valera-Medina, A.; Runyon, J.; Giles, A.; Pugh, D.; Marsh, R.; Cerone, N.; Zimbardi, F.; Valerio, V. Combustion characteristics of biodiesel saturated with pyrolysis oil for power generation in gas turbines, *Renewable Energy* 2016, 99, 443-451.
- Lakhal, F.Z.; Maghchiche, A.; Nasri, R.; Haouam, A. Composite Material Polystyrene Activated Carbon for Water Purification. *J. Mater. Environ. Sci.* 2018, 9(8), 2411-2417.
- Lakkimsetty, N.R.; Feroz, S.; Karunya, S.; Motilal, L.; Saidireddy, P.; Suman, G. Synthesis, characterization and application of polymer composite materials in wastewater treatment. *Mater. Today Proc.* 2022, 59(3) 1726.
- Lima, R.M.A.P.; dos Reis, G.S.; Thyrel, M.; Alcaraz-Espinoza, J.J.; Larsson, S.H.; de Oliveira, H.P. Facile Synthesis of Sustainable Biomass-Derived Porous Biochars as Promising Electrode Materials for High-Performance Supercapacitor Applications. *Nanomaterials* 2022, 12, 866.
- Liu, F.; Yu, R.; Ji, X.; Guo, M. Hydrothermal carbonization of holocellulose into hydrochar: Structural, chemical characteristics, and combustion behaviour, *Bioresour. Technol.* 2018, 263:508-516.
- Nayak, A.; Bhushan, B.; Gupta, V.; Sharma, P. Chemically activated carbon from lignocellulosic wastes for heavy metal wastewater remediation: Effect of activation conditions, *J. Colloid Interface Sci.* 2017, 493: 228-240.
- Özmeral, N.; Işık, M.; Sogancioglu Kalem, M.; Ahmetli, G. Lignocellulose coffee waste-based epoxy composites: effect of various treatment methods on composite properties. *Cellul.* 2023, 6, pp. 3589-3609.
- Pal, K.; Baerjee, I. Polymeric Gels Characterisation, Properties and Biomedical Applications, Elsevier, 2018.
- Paraschiv, C., Hristea, G., Iordoc, M., Sbarcea, B.-G. & Marinescu, V. Hydrothermal growth of ZnO/GO hybrid as an efficient electrode material for supercapacitor applications. *Scr. Mater.* 195, 113708 (2021).
- Popa, V.I.; Volf, I. Biomass as Renewable Raw Material to Obtain Bio Products of High-Tech Value, Elsevier, 2018, ISBN 978-0-444-63774-1.
- Raman, A.A.A.; Buthiyappan, A.; Chan, A.A.; Khor, Y.Y. Oxidant-assisted adsorption using lignocellulosic biomass-based activated carbon, *Mater. Today Proc.*, 2023, doi.org/10.1016/j.matpr.2022.12.204.
- Reed, W.F. Automatic, Continuous Mixing Techniques for Online Monitoring of Polymer Reactions and for the Determination of Equilibrium Properties, ch. 20, pp. 589-622, *Handbook of Size Exclusion Chromatography and Related Techniques*, 2nd Ed., Chi-san Wu, Ed., Marcel Dekker, 2003
- Scardaci, V.; Compagnini, G. Raman Spectroscopy Investigation of Graphene Oxide Reduction by Laser Scribing. 2021.
- Simoneit, B.R.T. Biomass Burning—A Review of Organic Tracers for Smoke from Incomplete Combustion. *Applied Geochemistry*, 2002, 17, 129-162.
- Shao, G.; Lu Y.; Wu F.; Yang C. Graphene oxide: the mechanisms of oxidation and exfoliation, *Journal of Materials Science* 2012, 47(10), 4400.
- Toma A.C.; Volf I., A short review on urban air pollution and innovative bio-remedial approaches, *Bulletin of Polytechnic Institute of Iasi, Chemistry and Chemical Engineering section* 2023, 69 (73), 3, 87-101, doi.105281/zenodo.10072450.
- Ungureanu, G.; Bejenari, I.; Hristea, G.; Volf, I. Carbonaceous materials from forest wastes conversion and their corresponding hazardous pollutants remediation performance, *Forests*, 2023, 13, 2080.
- Volf, I.; Bejenari, I.; Popa, V.I. Chapter 6. Valuable biobased products through hydrothermal decomposition: Pulp Production and Processing. In *Pulp Production and Processing: High-Tech Applications*; Popa, V.I., Ed.; De Gruyter: Berlin, Germany, 2020; pp. 141–162. ISBN 9783110658842.
- Wasi, S.; Tabrez, S., Ahmad M. Use of *Pseudomonas* spp. for the bioremediation of environmental pollutants: a review, *Environ Monit Assess.* 2013, 185, 8147-55.
- Zhang, C.; Ma, X.; Huang, T.; Zhou, Y.; Tian, Y. Co-hydrothermal carbonization of water hyacinth and polyvinyl chloride: Optimization of process parameters and characterization of hydrochar. *Bioresour. Technol.* 2020, 314, 123676.
- Zhao, H.; Li, X.; Zhang, L.; Hu, Z.; Zhong, L.; Xue, J. Preparation and bacteriostatic research of porous polyvinyl alcohol / biochar / nanosilver polymer gel for drinking water treatment. *Sci. Rep.* 2021, 11, pp.12205.

Director proiect,

Prof. univ. dr. habil. ing. Irina VOLF

