

RAPORT ȘTIINȚIFIC ȘI TEHNIC

ETAPA DE EXECUȚIE nr. 1 (2022)



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 I

În cadrul Etapei 1 (2022) a proiectului intitulat **Materiale poroase derivate din deșeuri de biomasă cu aplicații de mediu și de stocare a hidrogenului (BIOPOROMAT)** au fost prevăzute un număr de 5 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 2022 precum și la realizarea și depășirea indicatorilor de proiect.** O descriere sintetică a principalelor activități desfășurate în această etapă este prezentată în continuare.

Act. A1.1. se referă la evaluarea și analiza disponibilității și a tipurilor de deșeuri de biomasă, la caracterizarea chimică, morfologică și structurală a unor deșeuri lignocelulozice pentru o evaluare realistă a potențialului de valorificare precum și la evaluarea tehnicilor de pretratare a materiei prime supuse proceselor de conversie termică în vederea elaborării unui flux de procesare a biomasei. Cumulând informațiile rezultate din aceste evaluări, activitatea a avut ca rezultat definirea deșeurilor de biomasă, a pretratamentelor necesare precum și a tehnicilor de conversie termochimică ce vor fi considerate în testele experimentale ulterioare.

Act 1.2 prezintă două metode de preparare de micro-, nano-structuri de carbon (CNMS) prin procese pirolitice și hidrotermice. Au fost adaptate dispozitivele și instalațiile experimentale și au fost elaborate protocoale de lucru pentru obținerea de CNMS prin *conversie pirolitică*, într-un reactor de piroliză la scară de laborator, echipat cu sistem de încălzire și reglare a temperaturii; și prin *conversie hidrotermică*. În același context s-au realizat teste preliminare pentru dezvoltarea unei configurații experimentale care permite prelucrarea termică folosind un sistem laser CO₂ montat într-un sistem de deplasare în coordonate x, y (**Act 1.3**).

În urma activităților de cercetare (**Act 1.4**) au fost obținute informații relevante referitoare la investigarea morfo-structurală a CNMS obținute în cadrul activităților anterioare utilizând mai multe metode avansate de caracterizare printre care: spectroscopie FT-IR, microscopie electronică de baleiaj SEM, spectroscopie Raman, analiză termogravimetrică TGA, analiză dimensională. Alături de evaluarea preliminară a unor caracteristici de porozitate (**A1.5**) precum și de estimarea unor posibilități de funcționalizare a CNMS, toate datele obținute în etapa I permit proiectarea de materiale poroase 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 I

Pentru anul 2022, indicatorii de realizare ai proiectului sunt prezentați în tabelul 1:

Tabelul 1: Indicatori de realizare ai proiectului pentru ETAPA 1/2022

Nr. crt.	Indicatori de rezultat	Total realizați	Total prevăzuți
1	Articole trimise spre publicare în reviste cotate ISI cu factor de impact	2	1
2	Articole publicate în reviste indexate în baze de date internaționale	1	0
3	Comunicări științifice la conferințe internaționale	3	0
4	Workshop inițiere proiect	1	0
5	Realizare pagina web a proiectului	1	1

A. Articole trimise spre publicare în reviste cotate ISI

1. Ungureanu G., Bejenari I., Hristea G., Volf I., 2022, **Carbonaceous materials from forest wastes conversion and their corresponding hazardous pollutants remediation performance**, lucrare trimisă spre publicare în revista **Forests**, Q1, IF 3,282.

Manuscript ID: forests-2061298; Tip manuscris: articol în evaluare.

2. Stan L., Volf I., Stan C.S., Albu C., Coroaba A., Ursu L.E., Popa M. **Intense blue photo emissive Carbon Dots prepared through pyrolytic processing of lignocellulosic waste**, lucrare trimisă spre publicare în revista **Nanomaterials**, Q1, IF 5,719.

Manuscript ID: nanomaterials-2094675; Tip manuscris: articol în evaluare.

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

1. Armanu G.E., Volf I., 2022, **Natural carriers for bacterial immobilization used in bioremediation**, Bulletin of Polytechnic Institute of Iasi, Chemistry and Chemical Engineering section, 68 (72), 3, 109-122. http://www.bipcic.icpm.tuiasi.ro/2022_68_3.html

C. Comunicări științifice la conferințe internaționale:

1. Armanu G. E., Tofanica B.M., Volf I., 2022, **Measurement of key compositional parameters in three type of biomass wastes in order to define the appropriate feedstock for thermochemical conversion**, The 6th International Conference on Chemical Engineering ICCE2022, Advanced Materials and Processes for a Sustainable Development, <http://www.cercetare.icpm.tuiasi.ro/conferinte/ICCE2022/pdf/ICCE2022-program.pdf>

2. Armanu G. E., Tofanica B.M., Secula M. S., Mamaliga I., Volf I., 2022, **Predictive carbonaceous materials yields resulted from carbonisation in relation with the main components of the feedstock**, SICHEM 2022, Hydrogen the future energy and chemical engineering vector,

https://sicc.ro/wp-content/uploads/2022/11/SICHEM_Program_2022_v12.pdf

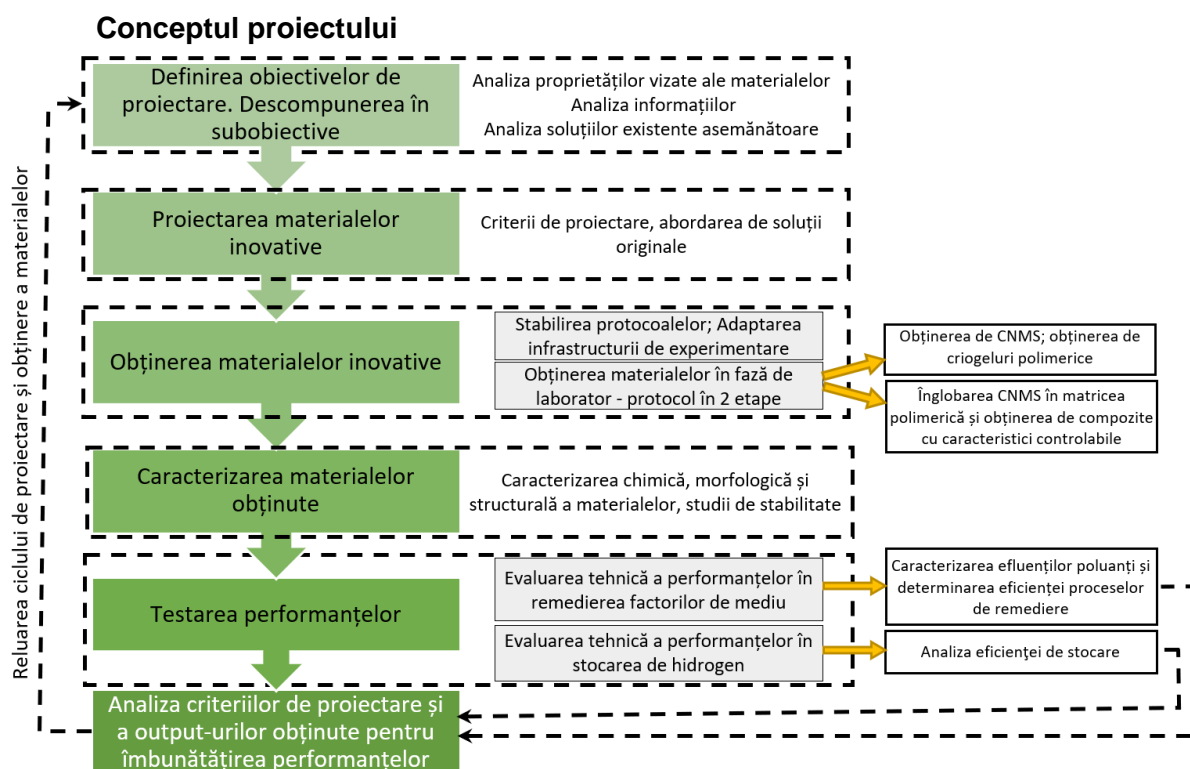
3. Asoltanei A.M., Iacob Tudose E., Secula M.S.S., Mamaliga I., 2022, **Effective diffusivity in porous spherical and cylindrical particles**, SICHEM 2022, Hydrogen the future energy and chemical engineering vector,

https://sicc.ro/wp-content/uploads/2022/11/SICHEM_Program_2022_v12.pdf

D. Workshop inițiere proiect organizat în data de 11.07.2022.

E. 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 I



Activitățile de cercetare științifică în etapa 1 a proiectului

Act 1.1 - Studii experimentale privind analiza primară a deșeurilor folosite ca materie primă și identificarea celor adecvate pentru prepararea de materiale bogate în carbon (micro și nanostructuri de carbon);

Act 1.2 - Prepararea micro-, nano-structurilor de carbon (CNMS) prin procese pirolitice și hidrotermice;

Act 1.3 - Studiul experimental privind obținerea de CNMS din biomasă cu un sistem de procesare termică, cu laser;

Act 1.4 - Investigarea morfo-structurală a CNMS obținute din biomasă în cadrul activităților A.1.2, A.1.3;

Act 1.5 - Efectuarea de studii la scară de laborator privind caracteristicile de porozitate, și funcționalizarea micro-, nano-structurilor de carbon preparate în vederea adaptării acestora la aplicațiile vizate.

Descrierea științifică - rezultate și grad de realizare a obiectivelor

Într-un top al celor mai stringente chestiuni care preocupă comunitatea științifică internațională să afle și identificarea de posibilități și soluții de utilizare a resurselor regenerabile cu două obiective vitale: reducerea dependenței de combustibilii fosili și conservarea calității factorilor de mediu. Dintre resursele regenerabile disponibile, biomasa vegetală are o pondere de peste 65 %, iar în acest context 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.

Valorificarea deșeurilor de biomasă în noi materiale care să răspundă cerințelor unor aplicații de vârf în diverse domenii actuale sau de imediată perspectivă reprezintă un domeniu de cercetare extrem de dinamic. 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 o prioritate absolută care este de așteptat să producă evoluții semnificative în perspectiva următoarelor decenii.

În acest context se încadrează toate activitățile proiectului. În etapa 1/2022 au fost abordate următoarele activități de cercetare:

Act 1.1 - Studii experimentale privind analiza primară a deșeurilor folosite ca materie primă și identificarea celor adecvate pentru prepararea de materiale bogate în carbon (micro și nanostructuri de carbon).

În cadrul acestei activități au fost incluse:

(i) Evaluarea disponibilității și a tipurilor de deșeuri de biomasă.

Deșeurile de biomasă sunt o sursă valoroasă și încă insuficient exploatată de materii prime pentru obținerea unei multitudini de noi materiale și compuși chimici valoroși, cu aplicații foarte diverse. Deși în ultima decadă s-au efectuat cercetări cu rezultate notabile privind valorificarea eficientă a acestei resurse, este remarcabil potențialul impresionant care se datorește atât disponibilității largi a diferitelor tipuri de biomasă cât, mai ales, structuri complexe și multitudinii de compuși chimici conținuți, care deschid oportunități extensive de valorificare.

Din totalitatea tipurilor de biomasă (conform clasificării propuse la nivel european FP7 Status of biomass resources assessment, Biomass Energy Europe-D3.6), în cadrul acestui proiect au fost utilizate în cercetare deșeuri lignocelulozice rezultate în industria forestieră și cele generate din culturi agricole. Biomasă forestieră vizată include materialul rămas neutilizat pe siturile de exploatare (trunchiuri și ramuri), lemn neutilizat din activități de prelucrare și deșeuri de prelucrare. Din această categorie a fost utilizată coaja de molid (*Picea abies*). Produsele secundare și deșeurile agricole din lanțuri de producție bine stabilite constituie surse importante de biomasă și reprezintă materii prime promițătoare, având costuri reduse, nefiind necesară alocarea unor suprafețe suplimentare de teren agricol. Dintre acestea au fost utilizate următoarele: lemn de viță de vie și paie de grâu. Toate cele trei tipuri de biomasă selectate reprezintă deșeuri generate anual, în cantități semnificative (Eurostat 2022) și sunt caracteristice spațiului central și est-european. În Europa, cantitatea de deșeuri rezultate din activități de procesare a lemnului este de aproximativ 2,6 milioane tone pe an (Nush et al., 2017), de asemenea, fiind raportate 22 Mha cultivate cu grâu și 3,2 Mha cultivate cu viță de vie (Armanu et al., 2022).

(ii) Caracterizarea deșeurilor de biomasă pentru o evaluare realistă a potențialului de valorificare.

Caracterizarea tipurilor de biomasă în scopul evaluării potențialului de valorificare este o etapă laborioasă, care include la rândul ei etape de evaluare fizico-chimică, morfologică și structurală a materialului vegetal. În cadrul acestei activități, caracterizarea fizico-chimică a urmărit determinarea următoarelor caracteristici: umiditatea (%), cenușa(%), dozarea conținutului de extractibile (%), separarea și determinarea constituenților principali: hemiceluloze, celuloză, lignină, dar și de holoceluloză, analiză elementală (%), determinarea concentrației de microelemente și ioni de metale grele (ppm). Pentru realizarea acestei

evaluări au fost urmate proceduri în conformitate cu standardele TAPPI: TAPPI 264 determinarea umidității, TAPPI 211 determinarea cenușii, 204 determinarea extractibilelor, 222 determinarea ligninei, 203 determinarea celulozei. Rezultatele obținute precum și succesiunea de determinare a componentilor principali sunt prezentate grafic în figura 1.

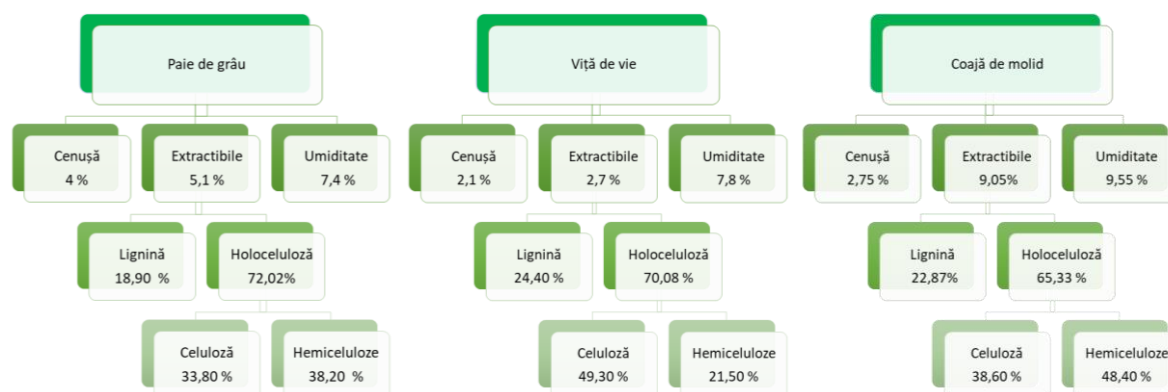
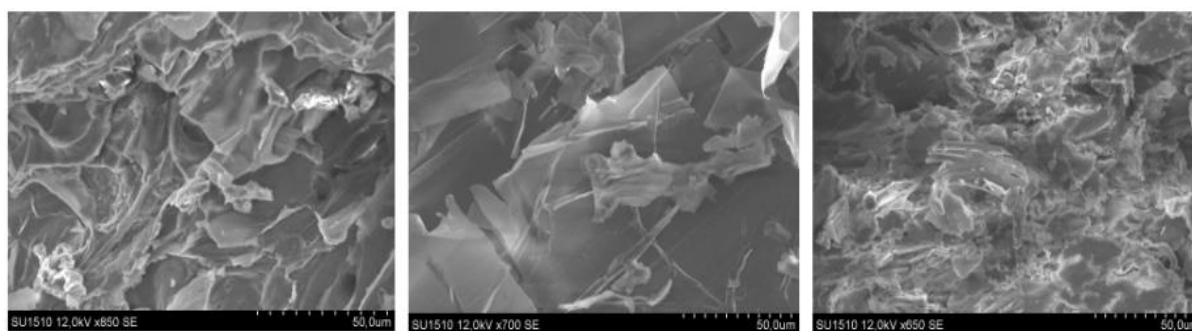


Fig. 1 Caracteristici fizico-chimice și succesiunea de determinare a principalilor componenți ai probelor de biomasă

Caracterizarea morfologică a probelor de biomasă a fost realizată cu ajutorul tehnicii SEM, iar cea structurală a fost evidențiată prin spectroscopie IR. Microscopia electronică de baleiaj (SEM) permite atât furnizarea unor informații legate de topografia (caracteristici de suprafață) cât și de morfologia (formă, mărime, organizare structurală) a probelor de analizat prin obținerea unor imagini cu rezoluții foarte bune.

Imaginile preluate cu ajutorul microscopiei electronice SEM relevă o structură fibroasă, neomogenă, caracteristică materialelor vegetale (figura 2).



A (coajă de molid)

B (paie de grâu)

C (lemn de viță de vie)

Fig. 2 Imagini obținute prin investigații SEM a probelor de biomasă studiate

Spectroscopia de absorbție în domeniul infraroșu permite obținerea de informații legate de structura chimică a materialelor investigate, multitudinea de informații furnizate de un spectru IR provenind din diferențele dintre pozițiile benzilor sau peak-urilor de absorbție.

Analiza FT-IR a permis stabilirea grupelor funcționale prezente în eșantioanele de biomasă studiate și au evidențiat următoarele lungimi de undă și a grupărilor caracteristice: 3405 (cm^{-1}) -OH întindere, 2925 (cm^{-1}) C-H întindere, 1727 (cm^{-1}) C=O în grupe acetil și carboxilice, 1613 (cm^{-1}) C=O întindere în grupe carbonil, 1516 (cm^{-1}) Vibrație scheletală

specifică nucleului aromatic (lignină), 1442 (cm⁻¹) O-H îndoire în plan, C-H, 1370 (cm⁻¹) C-H îndoire (celuloză, hemiceluloză), 1317 (cm⁻¹) O-H îndoire în plan (celuloză, hemiceluloză), 1275 (cm⁻¹) C-O întindere (lignină), 1157 (cm⁻¹) C₁-O-C₄ întindere antisimetrică (celuloză, hemiceluloză), 1064 (cm⁻¹) C₆-O₆H întindere (celuloză), C-O întindere (lignină), 897 (cm⁻¹) C=C, C-H, 528 (cm⁻¹) C-OH îndoire în afara planului, C-C.

Rezultatele obținute în cadrul acestei activități au fost supuse atenției comunității științifice din domeniu, fiind comunicate în cadrul unei conferințe internaționale:

- *The 6th International Conference on Chemical Engineering ICCE2022, Advanced Materials and Processes for a Sustainable Development: „Measurement of key compositional parameters in three type of biomass wastes in order to define the appropriate feedstock for thermochemical conversion”* Gheorghita Emanuel Armanu, Bogdan Tofanica, Irina Volf
<http://www.cercetare.icpm.tuiasi.ro/conferinte/ICCE2022/pdf/ICCE2022-program.pdf>

Etapă de caracterizare fizico-chimică a biomasei este foarte importantă întrucât oferă indicii fundamentale asupra procesului de conversie termică ce ar trebui ales pentru obținerea unor randamente de transformare cât mai ridicate pentru produse solide, cu conținut ridicat de carbon.

Datele rezultate în etapa de caracterizare au constituit date de intrare într-un model/protocol de calcul al randamentelor teoretice de obținere a materialelor bogate în carbon rezultate în urma conversiei termice (carbonizare prin piroliză la 800°C) (figura 3). Randamentele teoretice pentru faza solidă au fost calculate pe baza concentrației de hemiceluloze, celuloză și lignină ce se regăsesc în tipurile de biomasă considerate. A fost elaborat un protocol de calcul dezvoltat considerând cercetările raportate de Cagnon et al. 2019, care a avut la bază randamentele practice obținute în procese de carbonizare a componentelor puri.

Randamentul teoretic Y (in %) în fază solidă a fost calculat cu ajutorul ecuației (1):

$$Y(\text{wt}\%) = 100 - \left\{ \left[1 - (H \times y_{c,H} + C \times y_{c,C} + L \times y_{c,L}) \right] \times 100 \right\} \quad (1)$$

în care H, C și L reprezintă procentul de hemiceluloze, celuloză respective de lignină, iar y_{c,i} reprezintă randamentul de carbonizare a compușilor principali.

De asemenea, a fost calculată contribuția fiecărui component principal la formarea masei de biocărbune.

Rezultatele obținute în această activitate au fost supuse atenției comunității științifice în domeniu fiind comunicate în cadrul unei conferințe internaționale:

- *SICHEM 2022, Hydrogen the future energy and chemical engineering vector, “Predictive carbonaceous materials yields resulted from carbonization in relation with the main components of the feedstock”,* Gheorghita Emanuel Armanu, Bogdan Tofanica, Marius Sebastian Secula, Ioan Mamaliga, Irina Volf*.
https://sicer.ro/wp-content/uploads/2022/11/SICHEM_Program_2022_v12.pdf
- *SICHEM 2022, Hydrogen the future energy and chemical engineering vector, Effective diffusivity in porous spherical and cylindrical particles,* Adriana-Mariana Asoltanei, Eugenia Teodora Iacob Tudose, Marius Sebastian Secula, Ioan Mamaliga.
https://sicer.ro/wp-content/uploads/2022/11/SICHEM_Program_2022_v12.pdf

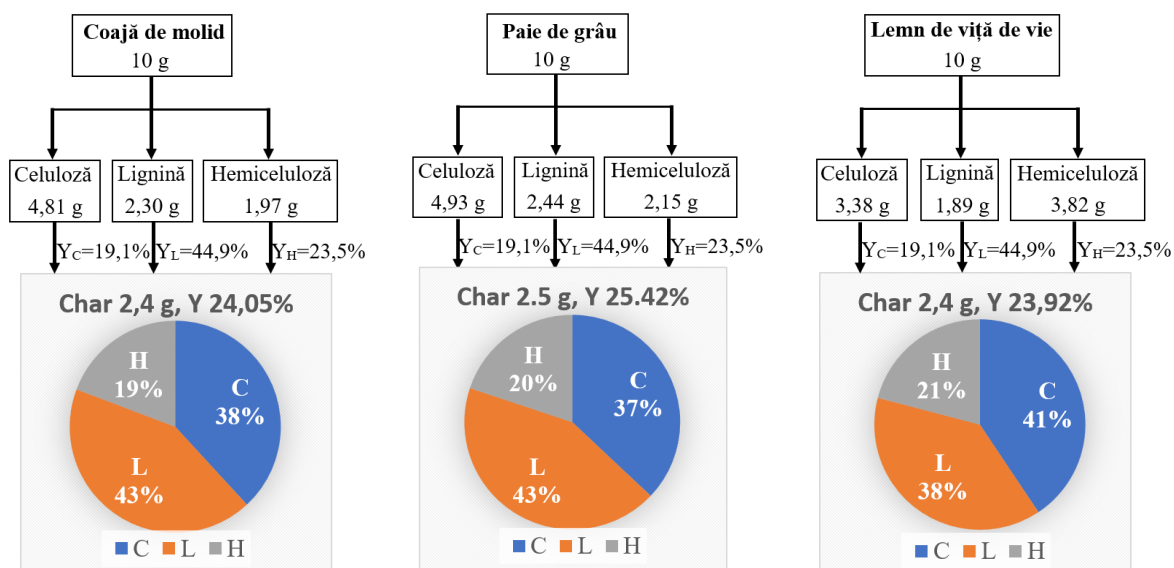


Fig. 3 Randamentele teoretice obținute pentru materialele bogate în carbon calculate pe baza conținutului în componenți principali (hemiceluloze, celuloză și lignină)

De asemenea, rezultatele obținute în această secțiune sunt (la momentul redactării acestui raport) sistematizate într-o lucrare ce urmează a fi trimisă spre evaluare.

(iii) Evaluarea tehnicilor de pretratare a materiei prime supuse proceselor de conversie termică. Elaborarea unui flux de procesare a biomasei înaintea degradării termochimice.

Pretratarea biomasei este o etapă ce implică modificări structurale, fiind necesară îmbunătățirea caracteristicilor materialelor vegetale supuse conversiei.

Cele mai importante bariere cu care se confruntă tehnologiile actuale de pretratare sunt legate de costurile ridicate și de modul de obținere a unui produs pretrat cu degradare minimă a componentelor esențiale. Metodele de pretratare trebuie adaptate în mod specific la originea biomasei și la aplicarea acesteia în procesele de bioconversie și biorafinare.

Pretratarea fizică a biomasei constă în reducerea dimensiunii particulelor prin mărunțire mecanică pentru a crește suprafața și mărimea porilor. Pentru materialele lignocelulozice, pretratamentul fizic diminuează cristalinitatea celulozei și gradul de polimerizare (Anukam et al., 2016). De asemenea, pot fi folosite densificarea, peletizarea și tofeierea care sunt considerate metode de pretratare fizică a biomasei utilizată în procese de conversie termochimică. Dezavantajele majore ale pretratării fizice sunt reprezentate de imposibilitatea de a elimina conținutul de lignină ceea ce face ca celuloza să rămână greu accesibilă; și, de asemenea, de consumurile ridicate de energie.

Pretratarea chimică a biomasei implică utilizarea de compuși organici sau anorganici pentru a determina degradarea matricei structurale a biomasei prin depolimerizarea și reducerea cristalinității celulozei, degradarea celulozei și ligninei (Loow et al., 2015).

Pretratarea biologică a biomasei este legată în principal de acțiunea ciupercilor generatoare de enzime capabile să degradeze, depolimerizeze și să scindeze conținutul de celuloză, hemiceluloze și lignină din biomasă. Această metodă de pretratare are avantaje precum generarea limitată de substanțe toxice, randamentul ridicat al produselor vizate în funcție de specificitatea substratului, precum și cerințele energetice reduse. Cu toate acestea, dezavantajele majore ale pretratării biologice includ un proces prea lent, care necesită un RST etapa I/2022 PN-III-P4-PCE-2021-1455, Contract PCE nr. 118/2022

control atent al condițiilor de creștere a microorganismelor ce determină procesul, precum și un volum relativ mare pentru conducerea procesului (Chandra et al., 2007).

Eterogenitatea rămâne o caracteristică inerentă a biomasei. Fezabilitatea și viabilitatea recuperării produselor din biomasă depind de proprietățile acesteia. Alegerea căii de conversie depinde și de caracteristicile biomasei, prin urmare caracterizarea biomasei este esențială pentru a înțelege proprietățile fizico-chimice esențiale ale biomasei, care vor determina adecvanța materialului pentru conversie; aceste proprietăți reprezentând cheile utilizării eficiente a biomasei în procesele de conversie (Tursi, 2019).

Operațiile de pretratare a biomasei sunt decise în funcție de caracteristicile evidențiate de proximate analysis și, de asemenea, de metoda de conversie la care acestea urmează să fie supuse.

În funcție de temperatura și cantitatea de oxigen implicată în descompunerea termică a biomasei, sunt posibile următoarele procese: hidrotermoliza (carbonizare hidrotermică), torefiere, piroliza (lentă, rapidă), gazeificarea și arderea (Lewandowski et al., 2020).

- Carbonizare hidrotermică (HTC) (180–250 °C). Proces de carbonizare sub presiune autogenerată de apă prezentă în sistem:

$\text{CH}_{1,4} \text{O}_{0,6} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ fracție solidă (hidrocărbune, care îndeplinește standardul european (EN 14961-6) + reziduuri gazoase și lichide.

- Torefiere: Biomasă (200–300 °C) \rightarrow 30% (gaze + volatile) + 70% biomasă torefiată

$\text{CH}_{1,4} \text{O}_{0,6} \rightarrow \text{C}_{0,7} \text{H}_{1,0} \text{O}_{0,4}$ (solid) + $\text{C}_{0,3} \text{H}_{0,4} \text{O}_{0,2}$ (gaze)

- Piroliză lentă (carbonizare): Biomasă + O_2 (o cantitate foarte mică eventual prezentă în sistem) (280–550 °C) \rightarrow biocărbune

$\text{CH}_{1,4} \text{O}_{0,6} \rightarrow \text{C} + \text{gudron} + 0,6 \text{H}_2\text{O} + 0,1 \text{H}_2$ și alte produse gazoase

- Piroliză rapidă: Biomasă (550–800 °C) \rightarrow biocărbune + ulei + gaze combustibile

$\text{CH}_{1,4} \text{O}_{0,6} \rightarrow$ aproximativ 200 de compuși volatili diferiți (ulei, gudron) + C + CO + H_2O + H_2 + și alte gaze inflamabile

- Gazeificare: Biomasă + O_2 (cantitate limitată) (800–1000 °C) \rightarrow gaz inflamabil

$\text{CH}_{1,4} \text{O}_{0,6} + 0,2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 0,7 \text{H}_2$ (teoretic)

$\text{CH}_{1,4} \text{O}_{0,6} + 0,4 \text{O}_2 \rightarrow 0,7 \text{CO} + 0,3 \text{CO}_2 + 0,6 \text{H}_2 + 0,1 \text{H}_2\text{O}$ (practic)

- Gazeificare cu abur supercritic: Biomasă + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$,

$\text{CH}_{1,4} \text{O}_{0,6} + 1,4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2,1 \text{H}_2$

- Gazeificare cu abur la temperatură înaltă: Biomasă + H_2O (>1000 °C) $\rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

$\text{C}_m\text{H}_n + 2m \text{H}_2\text{O} \rightarrow m \text{CO}_2 + (2m + n/2) \text{H}_2$

- Combustie: Biomasă + O_2 (cantitate stoichiometrică) \rightarrow energie termică + gaze de ardere

$\text{CH}_{1,4} \text{O}_{0,6} + 1,05 \text{O}_2 + (3,95 \text{N}_2) \rightarrow \text{CO}_2 + 0,7 \text{H}_2\text{O} + (3,95 \text{N}_2)$.

Considerând rezultatele obținute în etapa de caracterizare precum și scopul aplicării proceselor de conversie termică (generarea unor materiale cu conținut ridicat de carbon micro și nanostructurate), s-a decis ca în etapa de conversie vor fi abordate 2 tehnici de carbonizare RST etapa I/2022 PN-III-P4-PCE-2021-1455, Contract PCE nr. 118/2022

și anume piroliza la 550°C și hidrotermoliza la 250°C. Prin urmare, toate tipurile de biomasă studiate au fost supuse aceluiași operații minime de pretratare și anume, pentru piroliză: uscare, mărunțire, uscare suplimentară sub vid, separare granulometrică, conversie; pentru hidrotermoliză: mărunțire, separare granulometrică, conversie.

Act 1.2 - Prepararea micro-, nano-structurilor de carbon (CNMS) prin procese pirolitice și hidrotermice.

(i) Elaborarea unei documentații privind materialele bogate în carbon, care pot fi obținute prin conversia termochimică a biomasei.

Literatura științifică din domeniu prezintă suficiente informații privind diferite tipuri de biomasă care au fost studiate, în fază de laborator, ca materii prime în procese de degradare termochimică. Acestea au permis realizarea unei sinteze privind materialele bogate în carbon ce pot fi obținute prin conversia termochimică a biomasei. Rezultatele procesului de documentare au fost sistematizate pentru cele 2 procese de conversie termochimică considerate, piroliză și hidrotermoliză, și implicit pentru cele 2 tipuri de fază solidă biocărbune (biochar) și hidrocarbune (hydrochar) obținute în aceste procese de carbonizare.

Tabelul 2 Tipuri de biomasă, condiții de operare și randamente în fază solidă pentru hidrotermoliză

Tipul de biomasă	Condiții de operare			Randament în fază solidă	Referință
	Tip de reactor	Temperatura	Timp		
Biomasa lignocelulozică și deșuri rezultate din silvicultură					
Coajă de eucalipt	Autoclavă din inox	220-300 °C	2-10 h	40-46,4%	Gao et al., 2016
Cips-uri din lemn	Reactor din inox căptușit cu teflon	200 °C	6 - 48 h	51,8-60,6 %	Simsir et al., 2017
Lemn de pin	Reactor din inox	240 °C	2 - 6 h	41,9-48,5 %	Wu et al., 2017
Pin	Sistem de reacție în 2 trepte	200-230°C	1-5 h	62,4-79,1 %	Yan et al., 2014
Coajă de molid	Autoclavă din inox	220-280°C	1-3 h	60,2-67,8%	Bejenari et al., 2022
Lignină	Autoclavă cu vas din sticla Pyrex	200-350°C	1 h	42-88 %	Atta-Obenga et al., 2017
Holoceluloză	Autoclavă din inox	220°C	4-20 h	22-66,7 %	Liu et al., 2018
Celuloză	Reactor din inox căptușit cu teflon	200°C	6 - 48 h	44,6-64,6 %	Simsir et al., 2017
Celuloză Microcristalină	Autoclavă din inox	170-245°C	4-12 h	42,7-99,5 %	Alvarez-Murillo et al., 2016
Culturi energetice și deșuri din agricultură sau de pe terenuri necultivate					
Coceni de porumb	Reactor cu agitare	175-250°C	240 min	35,8-62,9%	Machado et al., 2018
Tulpini de tutun	Reactor căptușit cu teflon	180-260°C	1-12 h	41 – 80 %	Cai et al., 2016
Floarea soarelui	Autoclavă din inox	190-230°C	20-45 h	28,3-39,7 %	Roman et al., 2012

Coji de nuci	Autoclavă din inox	190-230°C	20-45 h	23,2-29,3 %	Roman et al., 2012
Deșeuri de coajă de pepene verde	Autoclavă din inox	190 - 260°C	1 -12 h	53,8-94,8%	Chen et al., 2017
Rizom de manioc	Autoclavă din inox	160-200°C	1 - 3 h	54-59 %	Nakason et al., 2018

Astfel, pentru procesul de hidrotermoliză, informații relevante referitoare la tipurile de biomasă utilizate, condițiile de operare și randamentele obținute sunt furnizate în referințele incluse în tabelul 2 în timp ce tabelul 3 sintetizează informații de literatură privind conversia prin piroliză a unor deșeuri de biomasă.

Tabelul 3 Tipuri de biomasă, condiții de operare și randamente în fază solidă pentru piroliză lentă

Tipuri de biomasă	Condiții de operare	Aplicații în îndepărtarea unor poluanți	Referințe
Biomasa lignocelulozică și deșeuri rezultate din silvicultură			
Rumeguș	Piroliză rapidă (700°C)	Ulei de petrol	Podorozhko et al., 2008
Cipsuri din lemn	Piroliză	2,4-dinitrotoluen	Martins et al., 2013
Culturi energetice și deșeuri din agricultură sau de pe terenuri necultivate			
Bambus	Piroliză rapidă (750°C)	Arochlor 1221, 1232, 1242	Wasi et al., (2013)
Coji de semințe de floarea soarelui	Piroliză lentă (450 °C)	Uleiuri industriale	Cubitto și Gentili, (2015)
Alginat	Piroliză lentă (550 °C)	Cd (II) and Zn (II)	Ting et al., (2013)
Papaya	Piroliză lentă (550 °C)	Fenantren	Lakshmi et al., (2012)
Fibre de Loofah sp.	Piroliză	Hidrocarburi aromatice	Maliji et al. (2013)
Tulpini de bumbac	Piroliză	Uleiuri industriale	Lin et al. (2018)

Tabelul 3 prezintă o parte a informațiilor de literatură sistematizate pentru această activitate, fiind publicat un studiu într-o revistă indexată în baze de date internaționale: Armanu G.E., Volf I., 2022, **Natural carriers for bacterial immobilization used in bioremediation**, Bulletin of Polytechnic Institute of Iasi, Chemistry and Chemical Engineering section, 68 (72), 3, 109-122. http://www.bipcic.icpm.tuiasi.ro/2022_68_3.html

(ii) Adaptarea dispozitivelor și a instalațiilor experimentale. Prepararea CNMS prin conversia pirolitică a biomasei într-un reactor de piroliză la scară de laborator echipat cu sistem de încălzire și reglare a temperaturii.

În cadrul activităților preliminare de cercetare experimentală au fost evidențiate condițiile de pretratare a eșantioanelor de biomasă utilizate ca precursori la obținerea de micro și nanostructuri de carbon. În figura 4 sunt prezentate etapele de preparare diferențiată a micro și nanoparticulelor de carbon din probele de biomasă.

Pe parcursul desfășurării cercetărilor experimentale preliminare au fost evidențiate o serie de particularități după cum urmează:

(a) pentru conversia pirolitică, eşantioanele de biomasă necesită o etapă suplimentară de uscare avansată care poate fi realizată într-o etuvă prevăzută cu pompă de vid, la temperatura de 105°C. Timpul de uscare cu vacuum depinde de tipul de biomasă utilizată la obținerea de carbonizate. Cu toate acestea, o uscare cu vacuum timp de 24 ore asigură un conținut minim rezidual de apă, ce nu va avea impact semnificativ asupra conversiei pirolitice.

(b) operația de mărunțire are un impact major asupra tipurilor de structuri de carbon obținute din deșeuri de biomasă. Astfel, pentru obținerea microstructurilor poroase, mărunțirea trebuie să genereze particule cu dimensiunea medie de 1 mm, iar pentru obținerea de nanostructuri de carbon, mărunțirea se realizează până la obținerea de particule într-un interval dimensional situat între 50-150μ. Etapa de mărunțire diferențiată și parametrii termici diferiți la care se desfășoară procesul pirolitic conduc la obținerea unor materiale cu proprietăți foarte diferite.

(c) În cazul obținerii de nanostructuri de carbon, s-a constatat că etapa de răcire prin inundare cu apă la 4-5°C este foarte importantă, influențând atât morfologia cât și proprietățile nanostructurilor care prezintă emisie foto-luminescentă specifică pentru materialele de tip Carbon Dots.

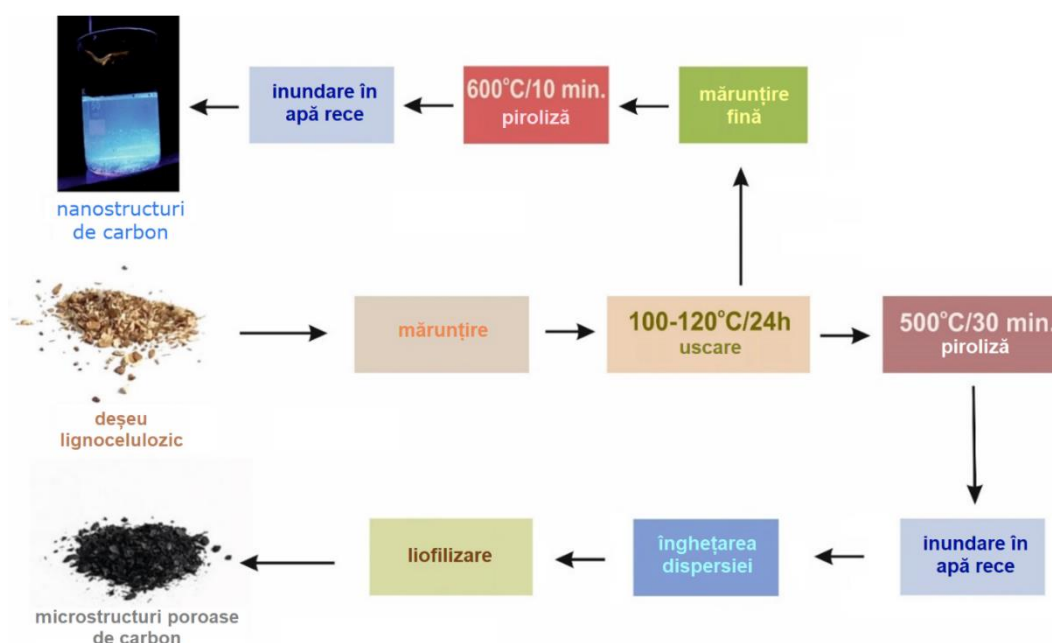
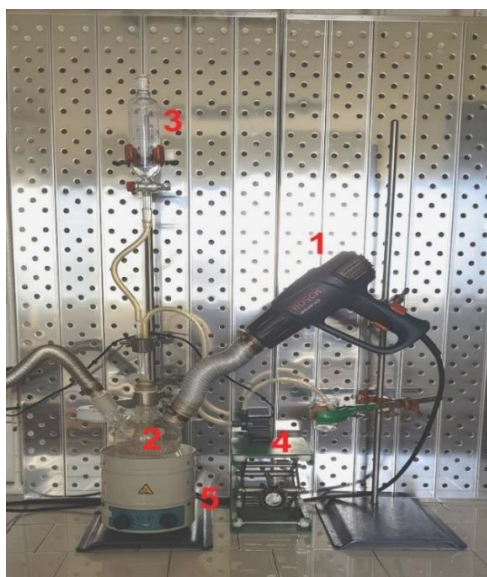


Fig. 4 Succesiunea de operații unitare propusă pentru conversia prin piroliză a probelor de biomasă pentru obținerea de materiale bogate în carbon micro și nanostructurate

Considerând toate aceste aspecte, conversia pirolitică a fost realizată într-o instalație de laborator prezentată în figura 5.

Configurarea sistemului experimental a fost realizată și adaptată la cerințele specifice obținerii micro/nanostructurilor propuse, permițând atât funcționarea fiabilă în condițiile de operare impuse cât și repetabilitatea parametrilor de proces, aceștia având un impact ridicat asupra caracteristicilor fizico-chimice ale materialelor rezultate.

În funcție de pre-condiționarea dimensională a probelor de biomasă, de parametrii de conversie termică precum și de procesele post conversie (răcire și dispersie în apă, separare, uscare) se pot obține micro sau nanostructuri de carbon. În continuare sunt detaliate etapele de preparare pentru fiecare dintre structurile de carbon generate din eşantioanele de biomasă.



1. Sursa de aer cald (400-650 °C), prevăzută cu sistem de reglare a temperaturii și control al debitului de aer.
2. Minireactor de cuarț cu manta exterioară din sticlă.
3. Recipient apă răcită (4-5°C) pentru inundarea masei de reacție după finalizarea etapei de piroliză.
4. Pompă de evacuare a dispersiei primare a produșilor de piroliză după inundarea cu apă.
5. Sistem de agitare magnetică cu manta de încălzire termostată.

Fig. 5 Sistem experimental utilizat la conversia pirolitică a eșantioanelor de biomasă

1. Microstructuri de carbon poroase

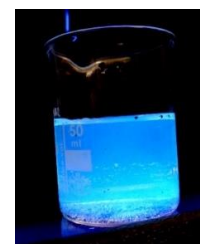
O cantitate de cca. 0,5 g din eșantioanele de biomasă studiate, în prealabil uscate corespunzător și mărunțite la dimensiuni de cca. 1mm, este introdusă în mini-reactorul de cuarț (2). Se pornește sursa de generare a temperaturii necesare procesului de piroliză lentă (cu flux de aer de 500°C și debit de 300 l/min). În funcție de temperatura ambientală, se utilizează suplimentar și mantaua de încălzire



termostată (5), reglată la temperatura de 50-100°C pentru evitarea unui gradient termic ridicat între manta și mediul exterior care poate conduce la disipări termice nedorite. Etapa de expunere termică durează 30 min., menținându-se parametrii termici și de debit ai aerului cald trimis în mantaua reactorului. La finalul etapei de piroliză se oprește sursa de încălzire și se inundă rapid masa de carbonizat cu cca. 15 mL apă la 4-5°C, stocată în recipientul (3). Apa răcită introdusă în mediul de reacție are dublu rol: de dispersare a materialului carbonizat obținut și, respectiv, de expandare rapidă a structurilor rezultate, în acest mod crescând porozitatea microstructurilor de carbon obținute. Dispersia apoasă astfel generată este apoi înghețată la temperatura de 240-250K și ulterior liofilizată. Se obțin în final microstructuri de carbon, care prezintă porozitate ridicată și un conținut ridicat de grupări funcționale remanente, necesare pentru etapele ulterioare de sinteză.

2. Nanostructuri de carbon cu proprietăți fotoluminescente

O cantitate de cca. 0,3 g din eșantioanele de biomasă studiate, în prealabil uscate și mărunțite până la particule cu dimensiuni de 50-150μ, este introdusă în mini-reactorul de cuarț (2). Temperatura de conversie este menținută la 600°C. Se poate utiliza suplimentar și mantaua termostată (5). Etapa de expunere termică durează 10 min. după care se oprește sursa de încălzire și se inundă rapid masa de carbonizat cu cca. 7-10 mL apă răcită la 4-5°C, stocată în recipientul (3).



Dispersia apoasă de nanostructuri de carbon este centrifugată timp de 15 min. la 5000 RPM. Supernatantul colectat conține nanostructuri de carbon selectate dimensional, care prezintă o emisie foto-luminescentă intensă în zona albastră a spectrului vizibil.

(iii) Conversia hidrotermică (HTC) a deșeurilor de biomasă în minireactor (la scară de laborator).

Experimentele pentru procesul de hidrotermoliză a probelor de biomasă selectate au fost realizate într-o autoclavă din oțel inoxidabil în interiorul căreia se află un vas de cuarț cu un volum de 100m L. În figura 6 este reprezentată schematic instalația de laborator utilizată pentru procesul HTC.

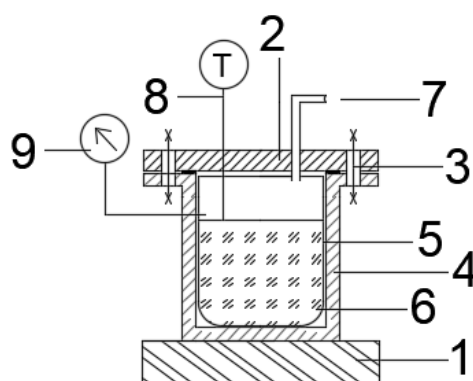


Fig. 6 Reprezentarea schematică a instalației de hidrotermoliză, în care: 1 – sursă de căldură, 2 – capac, 3 – șuruburi, 4 – autoclavă din oțel inoxidabil, 5 – vas de sticlă, 6 – amestec format din eșantion și apă distilată, 7 – supapă de evacuare, 8 – senzor de temperatură, 9 – manometru.

Pentru obținerea de cărbune, s-au folosit 5 g de probă și 25/50 mL apă distilată (în funcție de raportul solid/lichid vizat). În procesul de hidrotermoliză se au în vedere următorii parametri (raportul biomasă/apă, temperatura, timpul de retenție). După finalizarea procesului de conversie, autoclava se răcește gradual până la temperatura camerei, timp suficient pentru depresurizarea autoclavei, după care se separă amestecul rezultat (2 fracții: faza solidă și faza lichidă). Faza solidă urmează un proces de spălare și uscare la 105°C, până la masă constantă.

Act 1.3 - Studiul experimental privind obținerea de CNMS din biomasă cu un sistem de procesare termică, cu laser.

Dezvoltarea unei configurații experimentale care permite prelucrarea termică folosind un sistem echipat cu un laser CO₂ și un sistem de deplasare în coordonate x, y.

În această etapă au fost inițiate studii experimentale legate de o nouă abordare privind conversia termică a deșeurilor lignocelulozice în vederea obținerii de CMNS. 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 Figura 7 este prezentat sistemul utilizat.

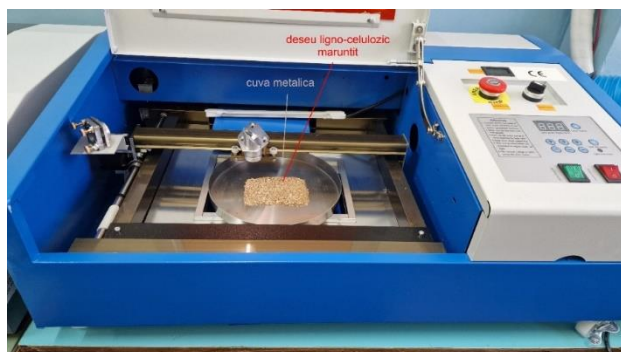


Fig. 7. Sistem experimental pentru conversie termică cu laser CO₂ și deplasare în coordonate x,y

Această abordare a fost inclusă 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 cuvă 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 descrisă anterior. În acest stadiu au fost evaluați parametrii de lucru ai sistemului. Procedura prezintă însă și dificultăți de exploatare legate de uniformitatea stratului de material supus conversiei termice. Drept urmare sunt vizate studii suplimentare pentru rezolvarea inconvenientelor acestui procedeu, care constau în optimizarea parametrilor de proces și elaborarea unei proceduri de lucru particularizată pentru tipul de biomasă utilizată.

Materialele bogate în carbon rezultate în această etapă după piroliza și carbonizarea hidrotermică (biocărbune și hidrocarbune) a cojii de molid au fost testate în vederea evaluării potențialului acestora de a îndepărta poluanți (ioni de metale grele în sistem mono-component sau într-o matrice complexă reală precum apa de mină). Studiul este necesar la acest moment al proiectului deoarece proprietățile fazelor solide rezultate după conversia termică pot fi modificate, variind parametrii de proces. În acest context, pentru a genera un material cu proprietăți adsorptive adecvate, sunt necesare datele rezultate din studii preliminare de bioremediere.

Datele obținute au fost sistematizate și trimise la publicare în revista **Forests**, **Q1**, **IF 3.282**.

Manuscript ID: forests-2061298

Tip manuscris: Article (under review)

Titlu: **Carbonaceous materials from forest wastes conversion and their corresponding hazardous pollutants remediation performance**

Autori: Gabriela Ungreanu, Iuliana Bejenari, Gabriela Hristea, Irina Volf

Act 1.4 - Investigarea morfo-structurală a CNMS obținute din biomasă în cadrul activităților anterioare (FTIR, Raman, TGA, spectroscopie de fluorescență)

Investigarea FT-IR a permis evidențierea grupelor funcționale prezente în micro/nanostructurile de carbon și, în funcție de acestea, a transformărilor survenite în urma conversiei. Stabilirea grupărilor funcționale remanente după degradarea termică este importantă din perspectiva etapelor viitoare de investigație, mai precis din perspectiva posibilităților de stabilire a unor legături chimice cu matricea polimerică în etapa de preparare a criogelurilor compozite polimerice.

În figura 8 se prezintă spectrul IR înregistrat pentru microstructurile de carbon obținute în conversia cojii de molid în procesul de piroliză.

Peak-ul cel mai intens înregistrat este situat la 1611 cm^{-1} datorat vibrațiilor de întindere ale grupelor carbonil, specifice nanostructurilor de tip Carbon Dots, acestea fiind cel mai probabil responsabile de tranzițiile radiative specifice acestor tipuri de nanostructuri. Peak-urile specifice vibrațiilor C=O apar deplasate către numere de unde inferioare din cauza reconfigurărilor survenite în conversia termică. Vibrațiile de întindere specifice legăturii C-H apar de asemenea deplasate și scindate în 2 peak-uri situate la 2926 și 2859 cm^{-1} ca urmare a apariției unor structuri de tip grafitic. Rezultatele înregistrate sugerează menținerea unei diversități de grupe funcționale în structura micro/nanostructurilor de carbon obținute.

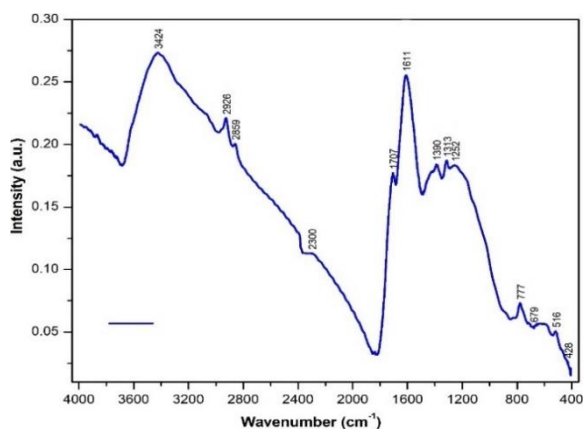


Fig. 8 Spectrul IR înregistrat pentru micro/nanostructurile de carbon

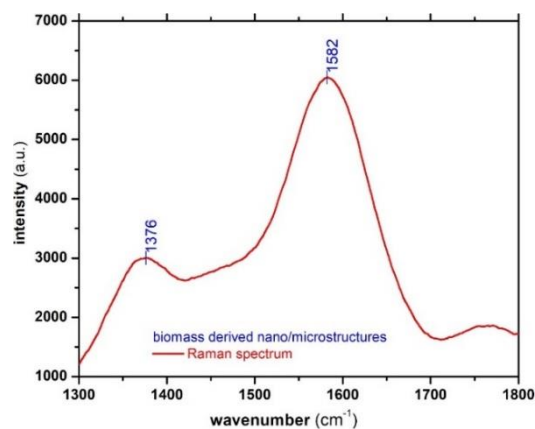


Fig. 9 Spectrul Raman înregistrat pentru micro/nanostructurile de carbon obținute

Investigarea prin spectroscopie Raman a permis evidențierea structurilor de tip grafitic din componența micro/nanostructurilor de carbon obținute (fig. 9). Peak-urile înregistrate la 1376 respectiv 1582 cm^{-1} sunt tipice structurilor grafitice rezultate în procese de carbonizare a materialelor vegetale. Peak-ul localizat la 1582 cm^{-1} (G band) corespunde vibrației de întindere în plan în mod E_{2g} a structurilor grafitice, fiind datorată atomilor de carbon sp^2 . Peak-ul localizat la 1376 cm^{-1} (D band) este specific vibrațiilor de clătinare ale atomilor de carbon localizați la periferia planului atomilor de carbon din structurile grafitice dezordonate, fiind un indicator al defectelor structurale specifice unor configurații grafitice. Raportul intensităților acestor două peak-uri ID/IG este proporțional cu gradul de dezordine sau cu defectele din structura grafitică, indicând, de asemenea, și raportul dintre atomii de carbon sp^3/sp^2 . În cazul micro/nanostructurilor obținute raportul ID/IG este de cca. $1/3$ ceea ce sugerează o structură grafitică relativ ordonată. Defectele structurale se datoresc cel mai probabil intercalării diverselor specii atomice (ex. oxigen) în structura grafitică sau existența unor grupe funcționale atașate la atomii de carbon terminali din rețeaua grafitică.

Analiza termică (TGA) a fost efectuată atât pentru eșantionul de biomasă cât și pentru biocărbunele rezultat după piroliză. Diagramele de variație de masă înregistrate sunt prezentate în figura 10. În cazul materialului inițial se constată o primă etapă situată în intervalul $25-130^\circ\text{C}$ în care are loc o pierdere de masă datorată eliminării umidității remanente și a unor compuși volatili. Pierderea semnificativă de masă (peste 50%) are loc în intervalul de temperatură $250-400^\circ\text{C}$ și se datorește degradării componentelor principali (hemiceluloze și celuloză). În intervalul $400-700^\circ\text{C}$ procesele de destructurare continuă, dar variația de masă înregistrată este de cca. 7-9%. În cazul microstructurilor de carbon preparate, evoluția pierderii de masă este previzibilă, fiind mult redusă comparativ cu eșantionul inițial. Diagrama obținută

indică un palier situat în intervalul 200-400°C în care pierderea de masă înregistrată este redusă (cca. 5%). În intervalul 400-700°C, pierderea de masă este moderat pronunțată (cca. 25%) urmare a degradării avansate, care implică, cel mai probabil, pierderea aproape completă a grupelor funcționale atașate sau conținute în structurile grafitice.

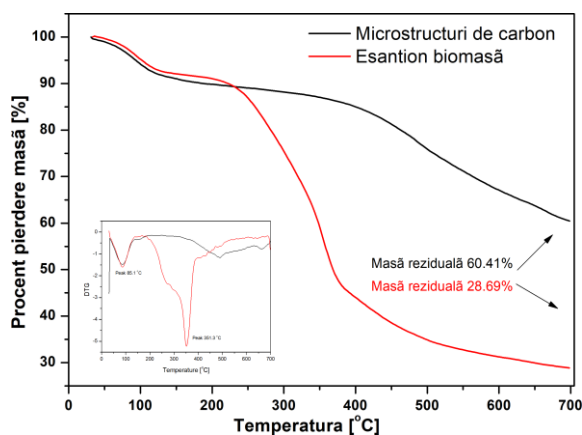


Fig. 10 Variația de masă înregistrată la analiza termică

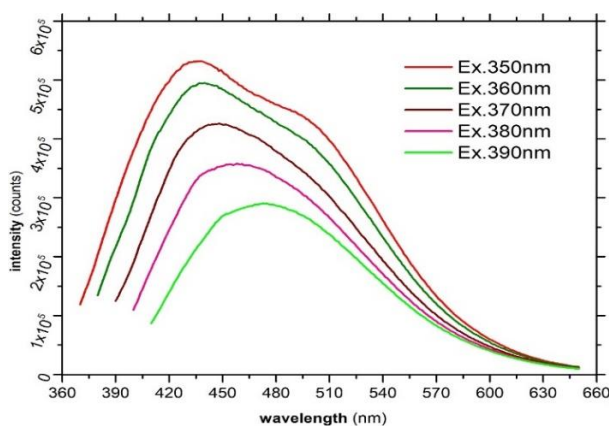


Fig. 11 Spectrele de emisie fluorescentă ale nanostructurilor de tip Carbon Dots

După cum a fost menționat anterior, procesarea pirolitică a eșantioanelor de biomasă a condus la obținerea unor nanostructuri de tip Carbon Dots cu proprietăți remarcabile de emisie fotoluminescentă. Proprietățile de luminescență ale Carbon Dots sunt de larg interes datorită posibilităților de aplicare (imagistică medicală, dispozitive optoelectronice, senzori etc). Din acest motiv, în afara planului propus, s-au investigat spectrele de emisie înregistrate la lungimi de undă de excitație situate în intervalul 350-390 nm (pas 10 nm) (figura 11), peak-urile de emisie înregistrate fiind detaliate în tabelul 4.

Nanostructurile obținute prezintă caracteristica de emisie situată în domeniile albastru – albastru-verde al spectrului vizibil. Cel mai intens peak de emisie este obținut la o lungime de undă de excitație de 350 nm, fiind localizat la 438 nm.

Tabel 4 Peak-uri de emisie fluorescentă la diverse lungimi de unda de excitație

Excitație (nm)	350	360	370	380	390
Peak emisie (nm)	438	440	448	458	473

Datele obținute au fost trimise la publicare în revista **Nanomaterials**, Q1, IF 5,719.
Manuscript ID: nanomaterials-2094675;
 Tip manuscris: articol în evaluare
 Titlu: **Intense blue photo emissive Carbon Dots prepared through pyrolytic processing of lignocellulosic waste**

Autori: Stan L., Volf I., Stan C.S., Albu C., Coroaba A., Ursu L.E., Popa M.

Act 1.5 - Efectuarea de studii la scară de laborator privind caracteristicile de porozitate, și funcționalizarea micro-, nano-structurilor de carbon preparate în vederea adaptării acestora la aplicațiile vizate.

Suprafața specifică și volumul de pori sunt proprietăți importante ale CMNS și împreună cu grupările funcționale de pe suprafața particulelor de cărbune este de așteptat să influențeze major etapa de înglobare în criogeluri polimerice.

Caracteristicile de porozitate ale materialelor obținute au fost determinate prin metoda Brunauer-Emmett-Teller (BET), utilizând un analizor Autosorb 1 MP (Quantachrome, Boynton Beach, FL, USA).

Analiza BET a relevat o suprafață specifică de 62,3 m²/g și un volum al porilor de 0,0945 cm³/g pentru microstructurile obținute prin piroliză, în timp ce pentru hidrocarbune valorile sunt de 13,0 m²/g și, respectiv, 0,0899 cm³/g (Tabel 5).

Prezența foarte modestă a microporilor (0,008 cm³/g pentru CMS și, respectiv, 0 cm³/g pentru hidrocarbune) indică o foarte slabă activare a materialului care este explicabilă având în vedere temperaturile moderate folosite în procesele de conversie (550°C pentru piroliză și 260°C pentru HTC).

Tabelul 5: Suprafața specifică și volumul porilor

Eșantion	S _{BET} , m ² /g	V _s , cm ³ /g	V _{mi} , cm ³ /g	V _{me} , cm ³ /g
CMNS	62,3	0,0945	0,008	0,0865
Hc	13	0,0899	0	0,0899
AcHc	748	0,388	0,270	0,118

în care: V_s – volumul de azot adsorbit; V_{mi} – volumul de micropori; V_{me} – volumul de mezopori

Analiza de distribuție dimensională a fost efectuată pentru ambele tipuri de structuri de carbon preparate din eșantioanele de biomasă prin procedeul pirolitic. În cazul microstructurilor poroase dispersate în apă (figura 12) a fost înregistrată o valoare medie de 12,6μ. Distribuția dimensională indică valori cuprinse în intervalul 8-52μ, procentul predominant situându-se în intervalul 8-18μ. Caracteristicile dimensionale și existența grupelor funcționale localizate intercalat sau în poziții terminale ale structurii grafitice indică o configurație favorabilă introducerii într-o matrice polimerică.

În figura 13 este prezentată distribuția dimensională înregistrată pentru structurile de carbon obținute. Dimensiunile medii înregistrate sunt de 53 nm pentru nanostructurile dispersate în apă, și, respectiv, de 80 nm pentru cele dispersate în acetonă. Și în acest caz dispersia dimensională este relativ redusă, procentele predominante situându-se în intervalul 40-48 nm, în cazul dispersiei apoase, și, respectiv, 65-75 nm pentru dispersia în acetonă.

Cercetările experimentale abordate în această etapă au vizat și evaluarea unei tehnici de obținere a CMNS în vederea funcționalizării suplimentare și/sau obținerii unor caracteristici similare oxidului de grafen. Procedura experimentală testată este asemănătoare metodei Hummers de obținere a oxidului de grafen (Shao et al., 2012). Tehnica experimentală testată implică următoarele etape: 4 g de CMS 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.

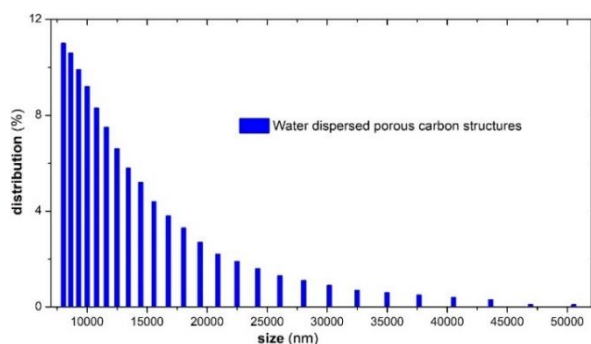


Fig. 12 Distribuția dimensională înregistrată pentru microparticulele de carbon preparate

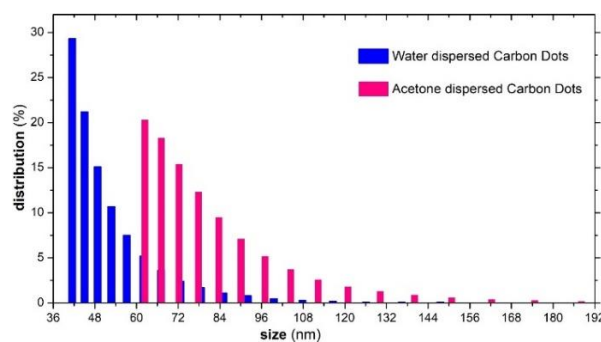


Fig. 13 Distribuția dimensională înregistrată pentru nanoparticulele preparate

În următoarea etapă se adaugă într-un interval de cca. 20 min, sub agitare continuă, o cantitate de 12 g KMnO_4 , urmărindu-se menținerea temperaturii sub 15°C . După cca. 1 ora se oprește sursa de răcire, menținându-se agitarea. Mai departe se ridică temperatura masei de reacție la 90°C concomitent cu adăugarea treptată (într-un interval de cca. 20 min.) sub agitare, a 200 mL apă distilată. 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 apa distilată, pe hârtie de filtru și apoi uscată. În funcție de caracteristicile CMNS necesare pentru înglobarea în matrici polimerice poroase și această tehnică de tratare a CMS poate fi optimizată.

Toate activitățile din cadrul etapei I au fost realizate în integralitate și în termenul prevăzut, conducând la îndeplinirea obiectivelor etapei I(2002) precum și la realizarea și depășirea indicatorilor de rezultat ai proiectului.

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, distribuire 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

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

Anukam A, Mamphweli S, Reddy P, Meyer E, Okoh O., 2016, Pre-processing of sugarcane bagasse for gasification in a downdraft biomass gasifier system: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.*;66:775-801.

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

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

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

Cagnon B., Py X., Guillot A., Stoeckli F., Chambat G., 2009, 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*, 100, 292-298.

Cai J, Li B, Chen C, Wang J, Zhao M, Zhang K, 2016, Hydrothermal carbonization of tobacco stalk for fuel application, *Bioresource Technology*, 220:305-311.

Chandra R, Bura R, Mabee W, Berlin A, Pan X, Saddler J. Substrate pretreatment, 2007, The key to effective enzymatic hydrolysis of lignocellulosics. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, 108:67-93.

Chen X, Lin Q, He R, Zhao X, Li G, 2017, Hydrochar production from watermelon peel by hydrothermal Carbonization, *Bioresource Technology*; 241:236-243.

Gao P, Zhou Y, Meng F, Zhang Y, Liu Z, Zhang W, Xue G, 2016, Preparation and characterization of hydrochar from waste eucalyptus bark by hydrothermal carbonization, *Energy*; 97:238-245.

Lakshmi M., Muthukumar K., Manickam V., 2012, Immobilization of *Mycoplana* sp. MVMB2 Isolated from Petroleum Contaminated Soil onto Papaya Stem (*Carica papaya* L.) and Its Application on Degradation of Phenanthrene, *Clean Soil Air Water*, 40, 870-877.

Lewandowski W.M., Ryms M., Kosakowski W., 2020, Thermal Biomass Conversion: A Review, *Processes*, 8, 516; doi:10.3390/pr8050516.

Liu F, Yu R, Ji X, Guo M, 2018, Hydrothermal carbonization of holocellulose into hydrochar: Structural, chemical characteristics, and combustion behaviour, *Bioresource Technology*; 263:508-516.

Loow YL, Wu TY, Tan KA, Lim YS, Siow LF, Jahim J, et al., 2015, Recent advances in the application of inorganic salt pretreatment for transforming lignocellulosic biomass into reducing sugars. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63, (38):8349-8363.

Machado NT, de Castro DAR, Santos MC, Araújo ME, Lüderf U, Herklotza L, Wernera M, Mumme J, Hoffmann T, 2018, Process analysis of hydrothermal carbonization of corn Stover with subcritical H₂O, *The Journal of Supercritical Fluids*; 136:110-122.

Martins S. C. S., Martins C. M., Fiúza, L., Santaella S., 2013, Immobilization of microbial cells: A promising tool for treatment of toxic pollutants in industrial wastewater, *African Journal of Biotechnology*, 12, 4412-4418.

Nakason K, Panyapinyopol B, Kanokkantung V, Viriya-empikul N, Kraithong W, Pavasant P, 2018, Characteristics of hydrochar and liquid fraction from hydrothermal carbonization of cassava rhizome, *Journal of the Energy Institute*; 91:184-193.

Nuss P., G. Blengini, W. Haas, A. Mayer, V. Nita, D. Pennington, 2017, Development of a Sankey Diagram of Material Flows in the EU Economy Based on Eurostat Data, Publications Office of the European Union, Luxembourg.

Podorozhko E., Lozinsky V., Ivshina I., Kuyukina M., Krivorutchko A., Philp J., Cunningham C., 2008, Hydrophobised Sawdust as a Carrier for Immobilisation of the Hydrocarbon-Oxidizing Bacterium *Rhodococcus ruber*, *Bioresource technology*, 99, 2001-2008.

Popa V.I., **Wolf I.**, 2018, Biomass as Renewable Raw Material to Obtain Bio Products of High-Tech Value, Elsevier, ISBN 978-0-444-63774-1.

Román S, Nabais JMV, Laginhas C, Ledesma B, González JF, 2012, Hydrothermal carbonization as an effective way of densifying the energy content of biomass, *Fuel Processing Technology*; 103:78-83.

Simsir H., Eltugral N., Karagoz S., Hydrothermal carbonization for the preparation of hydrochars from glucose, cellulose, chitin, chitosan and wood chips via low-temperature and their characterization, 2017, *Bioresource Technology*; 246:82-87.

- Shao, G., Lu Y., Wu F., Yang C., 2012, Graphene oxide: the mechanisms of oxidation and exfoliation, *Journal of Materials Science*, vol. 47(10), 4400.
- Ting A.S.Y., Rahman N.H.A., Isa M.I.H.M., Tan W.S., 2013, Investigating metal removal potential by Effective Microorganisms (EM) in alginate-immobilized and free-cell forms, *Bioresour. Technol.*, 147, 636-639.
- Tursi A. A review on biomass: Importance, chemistry, classification, and conversion, 2019, *Biofuel Research Journal*, 22:962-979.
- Ungureanu G., **Bejenari I.**, Hristea G., **Volf I.**, Carbonaceous materials from forest wastes conversion and their corresponding hazardous pollutants remediation performance, *Forests*, in press.
- Wasi S., Tabrez S., Ahmad M., 2013, Use of *Pseudomonas* spp. for the bioremediation of environmental pollutants: a review, *Environ Monit Assess.*, 185, 8147-55.
- Wu Q, Yu S, Hao N, Wells Jr T, Meng X, Li M, Pu Y, Liu S, Ragauskas A, 2017, Characterization of products from hydrothermal carbonization of pine, *Bioresource Technology*; 244:78-83.
- Yan W, Hoekman K, Broch A, Coronella CJ, 2014, Effect of Hydrothermal Carbonization Reaction Parameters on the Properties of Hydrochar and Pellets, *Environmental Progress & Sustainable Energy*; 33, 3, DOI 10.1002/ep.

Director proiect,

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

