

UNIVERSITATEA „POLITEHNICA” din BUCUREȘTI
FACULTATEA DE CHIMIE APLICATĂ ȘI ȘTIINȚA MATERIALELOR
DEPARTAMENTUL DE BIORESURSE ȘI ȘTIINȚA POLIMERILOR

TEZĂ DE DOCTORAT

**Tehnici neconvenționale pentru intensificarea sintezei de biocombustibili
lichizi**

Unconventional techniques for intensifying the synthesis of liquid biofuels

Autor: ing. Alexandru VLAICU

Conducător de doctorat: Prof.dr.ing. Ioan CĂLINESCU

Președinte	Prof.dr.ing. Vasile Lavric	de la	Universitatea Politehnica din București
Coordonator doctorat	Prof.dr.ing. Ioan Călinescu	de la	Universitatea Politehnica din București
Referent	C.S. I dr. ing. Sanda Velea	de la	INCDCP ICECHIM
Referent	C.S. I dr. Habil. Florin Oancea	de la	INCDCP ICECHIM
Referent	Conf.dr.ing. Petre Chipurici	de la	Universitatea Politehnica din București

BUCUREȘTI

- 2022 -

UNIVERSITATEA „POLITEHNICA” din BUCUREȘTI
FACULTATEA DE CHIMIE APLICATĂ ȘI ȘTIINȚA MATERIALELOR
DEPARTAMENTUL DE BIORESURSE ȘI ȘTIINȚA POLIMERILOR

**Tehnici neconvenționale pentru intensificarea sintezei de biocombustibili
lichizi**

Unconventional techniques for intensifying the synthesis of liquid biofuels

Rezumat teză de doctorat

Autor:

Ing. Alexandru VLAICU

Conducător de doctorat:

Prof. Dr. Ing. Ioan CĂLINESCU

CUPRINS

PARTEA I – INTENSIFICAREA PROCESULUI DE FERMENTAȚIE CU MICROUNDDE.....	4
A. STUDIU DE LITERATURĂ.....	4
1. EFECTUL BIOLOGIC AL MICROUNDDELOR.....	4
2. OBȚINEREA BIOETANOLULUI.....	7
2.1 Contextul industriei de biocombustibili.....	7
2.2 Utilizarea drojdiei <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	9
2.3 Asistarea producției de bioetanol cu microunde	11
B. STUDIU EXPERIMENTAL	15
1. INTRODUCERE. OBIECTIVELE CERCETĂRII	15
2. MATERIALE ȘI METODE	15
2.1 Determinarea dozei de absorbție specifică.....	15
2.2 Determinarea numărului de celule/viabilității celulare	24
I. Metoda spectrofotometrică	24
II. Citometria în flux.....	25
III. Numărarea celulelor folosind microscopia optică.....	28
IV. Caracterizarea celulelor de drojdie prin SEM.....	30
2.3 Metode pentru cuantificarea eficienței procesului de fermentație	31
I. Determinarea concentrației de etanol – Metoda GC-FID	31
II. Determinare a concentrației de glucoză.....	33
2.4 Procedură pentru efectuarea studiilor de fermentație.....	36
3. REZULTATE ȘI DISCUȚII.....	38
3.1 Studii de fermentație fără perioadă de creștere a celulelor de drojdie uscată	38
I. Influența SAR-ului asupra activității biologice a <i>Saccharomyces cerevisiae</i> în procesul de fermentație.....	38
II. Influența concentrației de substrat asupra activității biologice a <i>Saccharomyces cerevisiae</i> în procesul de fermentație.....	41
3.2 Studii de fermentație cu perioadă de creștere a celulelor de drojdie uscată.....	42
3.3 Comparatie viabilitate celulară	45
3.4 Efect termic sau non-termic al microundelor. Influența temperaturii asupra activității biologice a <i>Saccharomyces cerevisiae</i> în procesul de fermentație	47
4. CONCLUZII PARȚIALE.....	51
PARTEA II – SINTEZA ESTERILOR ALCOOLILOR INFERIORI PRIN TRANSESTERIFICAREA ULEIURILOR VEGETALE PRIN METODE NECONVENȚIONALE	52
A. STUDIU DE LITERATURĂ.....	52
1. Ultrasunetele și efectul de cavitație	52
1.1 Istoria ultrasunetelor	52
1.2 Proprietățile ultrasunetelor.....	53

1.3	Fenomenele de cavitație acustică și hidrocavitație	55
1.4	Aplicații ale ultrasunetelor și fenomenului de cavitație	59
I.	Efectul biocid și utilizarea în tratarea apelor.....	59
II.	Cristalizarea și nucleația direcționată.....	62
III.	Extracția asistată de ultrasunete	63
2.	Sinteza esterilor acizilor grași cu alcooli inferiori	64
2.1	Transesterificarea – cinetică și stadiul actual al cercetării	64
2.2	Asistarea procesului de transesterificare.....	68
B.	STUDIUL EXPERIMENTAL	71
1.	INTRODUCERE. OBIECTIVELE CERCETĂRII	71
2.	MATERIALE ȘI METODE	71
2.1	Caracterizarea materiei prime și a produșilor de reacție	71
2.2	Caracterizarea produșilor de reacție prin cromatografie de gaze	72
2.3	Date privind constantele de echilibru (FAME/FAEE).....	74
3.	REZULTATE ȘI DISCUȚII.....	77
3.1	Obținere biodiesel prin hidrocavitație.....	77
I.	Recirculare prin reactorul de hidrocavitație.....	78
II.	O singură trecere prin reactorul de hidrocavitație.....	80
III.	O singură trecere prin reactorul de hidrocavitație, cu serpentină de răcire.....	82
IV.	O singură trecere prin reactorul de hidrocavitație, cu manta de răcire	84
3.2	Obținere biodiesel prin cavitație acustică	86
3.3	Obținere biodiesel asistată de microunde.....	91
3.4	Efectul sinergetic MW-US în reacția de transesterificare	95
3.5	Sinteza esterilor etilici.....	97
I.	Sinteza FAEE în procedeul convențional regim discontinuu.....	97
II.	Sinteza FAEE în procedeul convențional regim continuu	99
III.	Sinteza FAEE asistată de ultrasunete	101
3.6	Sinteza FAEE în condiții de nemiscibilitate	104
I.	Influența tipului de ulei utilizat.....	104
II.	Utilizarea sărurilor anorganice.....	110
III.	Utilizarea soluției apoase de NaBr.....	111
4.	CONCLUZII PARȚIALE.....	114
5.	CONCLUZII GENERALE	115
6.	PERSPECTIVE.....	116
7.	CONTRIBUȚII PERSONALE.....	117
8.	DISEMINAREA REZULTATELOR	118
9.	BIBLIOGRAFIE.....	121

OBIECTIVELE CERCETARII

Pentru prima temă abordată în cadrul elaborării tezei de doctorat, efectul microundelor asupra activității metabolice a celulelor de *Saccharomyces cerevisiae* în procesul de fermentație alcoolică a glucozei, au fost propuse ca obiective principale: realizarea unei instalații experimentale de laborator, care să permită un bun control al temperaturii și al dozei de microunde în timpul studiilor efectuate; identificarea unui domeniu de expunere la microunde pentru care să se obțină o intensificare a procesului de fermentație; urmărirea efectului microundelor asupra viabilității, morfologiei și integrității structurale a celulelor de drojdie. De asemenea s-a propus modelarea reactorului de fermentație pentru a se confirma gradul de omogenitate în mediu și lipsa unor gradienti de temperatură care ar putea avea un impact negativ asupra desfășurării studiilor de fermentație. Pentru efectuarea studiilor de fermentație au fost propuse două configurații, cea inițială obținută prin modificarea unui cuptor cu microunde prin adăugarea unui sistem de control al magnetronului, și cea de-a doua configurație, pe care au fost efectuate majoritatea studiilor experimentale, în care magnetronul a fost înlocuit cu un generator în stare solidă, cele două instalații fiind prezentate schematic în cadrul capitolului de studiu experimental al primei părți din teza de doctorat.

Al doilea subiect abordat în cadrul tezei de doctorat, sinteza esterilor alcoolilor inferiori cu uleiuri vegetale prin metode neconvenționale, a avut ca obiectiv principal realizarea unui studiu comparativ detaliat a metodelor de intensificare a proceselor ce pot fi aplicate pentru reacția de transesterificare în sinteza biodieselului, din punct de vedere atât al conținutului de esteri metilici cât și al consumurilor energetice specifice în procese continue la timpi scurți de reacție. Un obiectiv secundar a fost potențialul de utilizare a ultrasunetelor pentru intensificarea sintezei de esteri etilici, și obținerea unor produși de tip FAEE, de puritate ridicată, ce pot fi utilizați pe post de solvenți alternativi. Echipamentele folosite pentru efectuarea acestor studii au constat în: procesorul cu ultrasunete Vibracell VCX750, un procesor ultrasonic bazat pe o tehnologie avansată, în care puterea de ieșire poate fi variată, atât aceasta cât și energia putând fi monitorizate; MMM Clamp-on, o tehnologie cu vibrații sonice și ultrasonice multifrecvență, multimodale și modulare, oferă posibilitatea obținerii unor puteri active de eficiență ridicată pentru o bandă largă de vibrații sonice și ultrasonice, această putere putând fi furnizată către recipiente metalice cu pereți de diferite grosimi. Această tehnologie MMM permite crearea unei activități acustice distribuite uniform și omogen în sistem, evitând totodată formarea undelor staționare de lungă durată, astfel că volumul probei este agitat complet.

PARTEA I – INTENSIFICAREA PROCESULUI DE FERMENTAȚIE CU MICROUNDDE

INTRODUCERE

Încă din secolul al 18-lea, cercetătorii au fost intrigați de interacția dintre câmpurile electromagnetice și procesele biochimice din interiorul celulelor vii. Atenție deosebită a fost acordată spectrului de frecvențe ce aparțin microundelor, un număr însemnat de studii observând un posibil impact al microundelor asupra structurii cromozomilor și asupra funcționalității celulei dar și a toleranței acestora la factori mutageni. Belyaev a studiat impactul microundelor asupra ADN-ului din cromozomi, în timp ce Hellar și Teixeira au demonstrat că microundele de intensitate joasă pot produce mutații în celulele mamiferelor și insectelor [1-3]. Studiile din anii 1960 și 1970 au arătat că proteinele, ARN-ul și ADN-ul absorb radiațiile cuprinse între 65 – 75 GHz, microundele fiind capabile să interfereze cu capacitatea de autoreparare a celulelor [4].

Efectele aplicării unui câmp magnetic asupra celulelor vii nu pot fi explicate în totalitate de către niciunul dintre mecanismele formulate până în prezent. Cel mai obișnuit mecanism prin care se încearcă să se explice efectele biologice ale undelor electromagnetice, implică efectul transportului de ioni prin canalele din membrana celulară. Trebuie avut în vedere însă faptul că ionii nu se deplasează liberi printr-un lichid, ci se deplasează printr-un corp. Unul dintre cele mai recunoscute efecte ale câmpului magnetic este asupra mișcării Browniene a ionilor și declanșarea transferului de ioni prin canalele membranare. Astfel, expunerea la un câmp magnetic afectează receptorii din celulă și acționează lanțul de transport al ionilor de Ca^{2+} și declanșează creșterea celulară [5].

În majoritatea proceselor de fermentație, reacțiile implicate în oxidarea zaharurilor simple în condiții anaerobe includ două etape: oxidarea glucozei și metabolismul piruvatului. Metabolismul glucozei se desfășoară prin glicoliză, similar procesului de respirație aerobă sau anaerobă. Absența oxigenului, care poate îndeplini rolul de acceptor extern de electroni, și lipsa capacității de a utiliza alternative anorganice precum sulfații și nitrații, conduce la necesitatea regenerării moleculei purtătoare de electroni NAD^+ prin donarea electronilor unor intermediari organici. În fermentația glucozei de către drojdia *Saccharomyces cerevisiae*, glicoliza se desfășoară prin transferul e^- către NAD^+ . Piruvatul se descompune în acetaldehidă și dioxid de carbon, și pentru regenerarea NAD^+ , acetaldehida este redusă la etanol prin acceptarea a 2 e^- [6]. O cantitate semnificativă de etanol este necesară pentru a satisface necesarul la nivel

mondial, însă producția de etanol folosind drojdiile în stare liberă este inefficientă datorită costului ridicat de reutilizare a drojdiei, riscului de contaminare și susceptibilitatea la schimbările ce se pot produce în mediul de fermentație [7].

O mare parte dintre studiile ce au urmărit proliferarea *S. cerevisiae* în câmp magnetic, au ajuns la aceleași rezultate, și anume un efect inhibitor asupra dezvoltării celulelor sau niciun efect asupra celulelor; Ruiz-Gomez et al. au aplicat un câmp cuprins între 0.35 – 2.5 mT și 50 Hz [8]; Nakasono et al., într-un câmp de intensitate sub 300 mT, la 50 Hz, pentru 24 h [9]; Ikehata et al. au examinat 5900 de gene la o intensitate a câmpului de până la 14 T [10]; Binnering și Ungvichian, în câmp de 20 μ T la 60 Hz nu au identificat niciun efect asupra diviziei celulare [11]; Iwasaka et al., au urmărit proliferarea celulelor până la o intensitate a câmpului de 14 T [12]. Lipsa unui efect pozitiv asupra dezvoltării celulare poate fi asociat faptului că studiile de proliferație au fost realizate prin aplicarea câmpului magnetic în etapa staționară, etapă în care celulele au căpătat mecanisme de rezistență la stres.

Asistarea bioproceselor prin aplicarea unor câmpuri magnetice sau electromagnetice, constituie un domeniu de interes datorită potențialului de creștere a performanțelor procedeelor clasice, atât în producția de biocombustibili cât și în industria alimentară și cosmetică. Principalele tendințe de cercetare în procesele ce utilizează activarea celulelor prin aplicarea unui câmp electromagnetic sunt: realizarea etapei de creștere celulară sau a etapei de fermentație în vase expuse în totalitate la câmpuri electromagnetice; procese de fermentație în șarje, în care amestecul este circulat printr-un vas extern, pentru expunere constantă. Așteptările legate de asistarea bioproceselor clasice de producere a bioetanolului prin expunerea la câmpuri electromagnetice sunt favorizarea sau limitarea vitezei de creștere sau a proceselor metabolice a microorganismelor expuse [5].

3.1 Studii de fermentație fără perioadă de creștere a celulelor de drojdie uscată

I. Influența SAR-ului asupra activității biologice a *Saccharomyces cerevisiae* în procesul de fermentație

Ca parte a studiului privind impactul microundelor asupra activității metabolice a celulelor de drojdie și a productivității în bioetanol în timpul fermentației glucozei, într-o primă etapă s-a identificat domeniul optim de expunere la microunde prin varierea dozei de absorbție specifică. Experimentele de fermentație au fost desfășurate simultan în aplicatorul multimod și în baia de apă termostată în următoarele condiții de reacție: concentrație glucoză 120 g/L, temperatură de reacție 35°C, SAR 9.6, 15.7, 25 respectiv 41.5 W kg⁻¹.

Datele experimentale obținute, sugerează că expunerea la microunde are un efect benefic asupra procesului de fermentație a glucozei de către *Saccharomyces cerevisiae*, obținându-se concentrații mai mari de etanol pentru toate cazurile studiate față de valoarea medie obținută în procedeul convențional. Concentrațiile cele mai mari de etanol corespund intervalului $15.7 - 25 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$, în afara acestui interval, se înregistrează o creștere mai puțin semnificativă față de procedeul convențional. Acest lucru se poate vedea cu ușurință în figura 24, în care sunt reprezentate productivitățile în etanol pentru cazurile studiate după 10 h de fermentație.

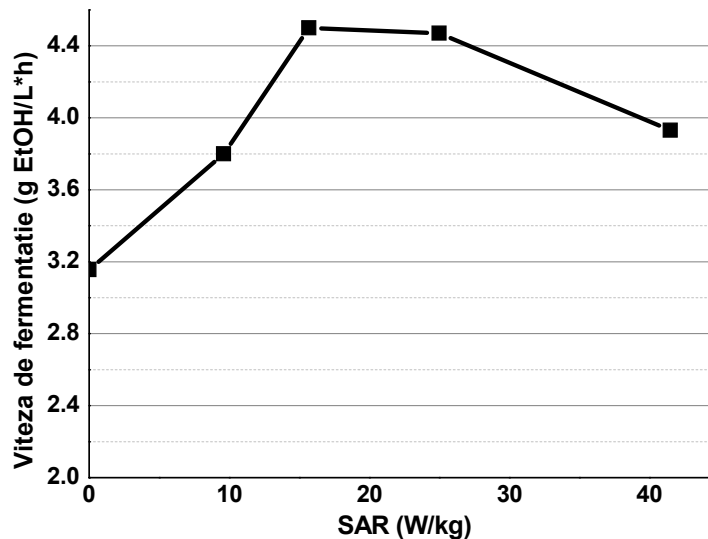


Figura 24. Influența SAR asupra vitezei de fermentație (120 g/L glucoză, 35°C, 1.6 g drojdie/100 mL)

Pe baza acestor rezultate s-a optat pentru efectuarea celorlalte experimente folosind o valoare a SAR-ului de $25 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$, pentru care s-au observat variații mai mici ale puterii reflectate, și implicit o reproductibilitate mai bună.

La încheierea procesului de fermentație, drojdia a fost centrifugată și liofilizată în vederea realizării analizelor SEM, cu scopul urmăririi impactului microundelor asupra caracteristicilor morfostructurale ale celulelor. Prin compararea imaginilor din figurile 25-26 a probelor de *Saccharomyces cerevisiae* în urma a 10 h de fermentație a unui soluții de glucoză de 120 g/L cu o cantitate de 1.6 g drojdie uscată/ 100 mL soluție, fără perioadă de creștere, la valori diferite ale SAR-ului se poate observa că expunerea la microunde nu a condus la perturbarea ciclului de viață, în toate cazurile prezentate se pot distinge celule tinere sau în

diferite stadii de dezvoltare. Dimensiunile celulelor sunt cuprinse în același interval în toate cazurile studiate, cu diametre de până la 4 μm , indiferent de doza de microunde la care au fost expuse.

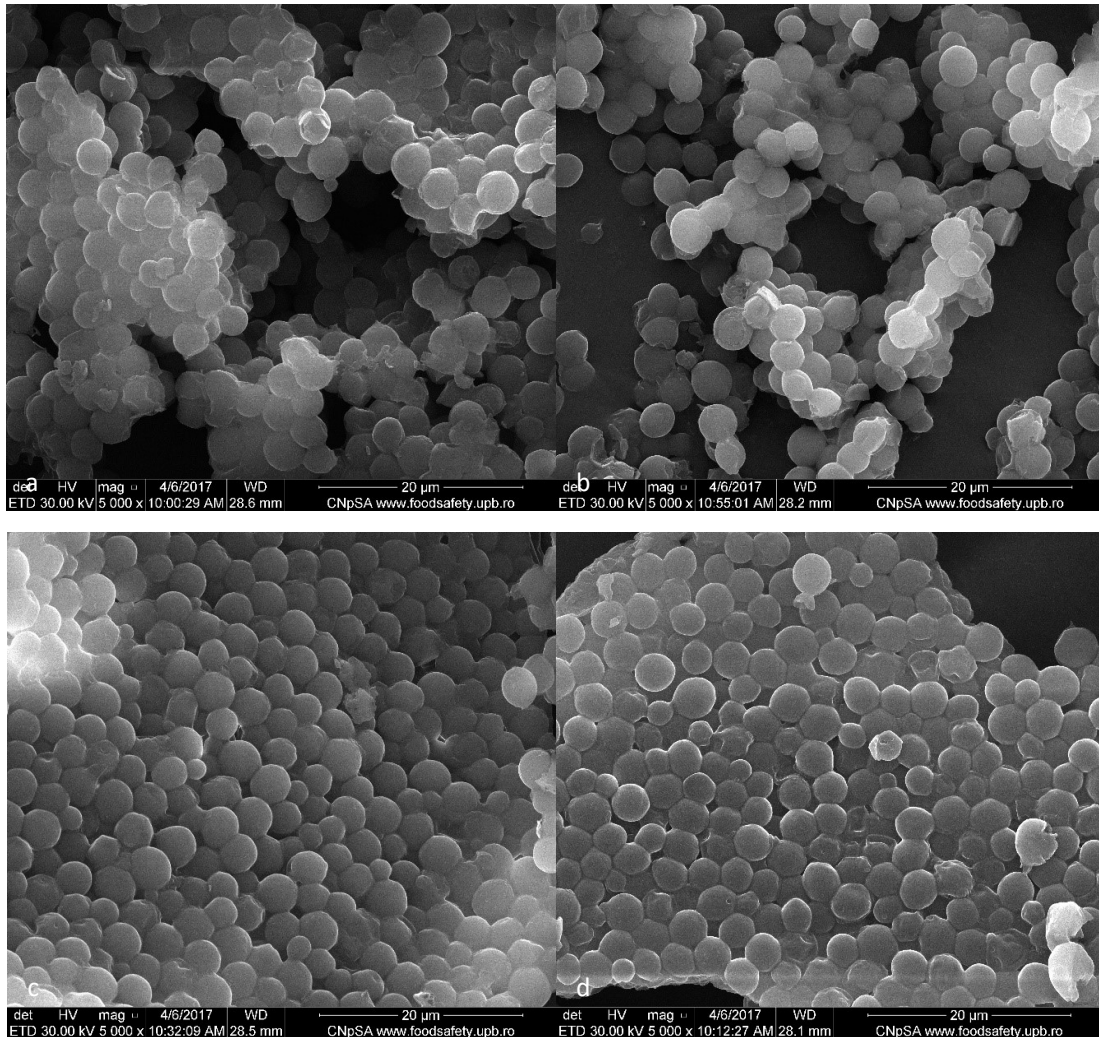


Figura 25. Probe de *Saccharomyces cerevisiae* la magnificație 5000x, în urma a 10 h de fermentație (1.6 g drojdie/ 100 mL soluție de glucoză 120g/L, fără perioadă de creștere):

- a – procedeu clasic, b – microunde (SAR = 9.5 W/kg),
- c – microunde (SAR = 25W/kg), d – microunde (SAR 38.9 = W/kg)

În toate cazurile studiate, cu și fără perioadă de creștere și în prezența sau absența microundelor, se pot identifica celule moarte sau deformate. Corelând informațiile conferite de SEM cu rezultatele obținute la determinarea viabilității celulare prin microscopie, putem considera că în domeniul de SAR studiat efectul microundelor nu este unul distructiv, în timp ce efectul microundelor asupra transferului de masă transmembranar sau asupra permeabilității

membranei celulare este unul vizibil prin prisma intensificării procesului de fermentație și a productivității în etanol.

II. Influența concentrației de substrat asupra activității biologice a *Saccharomyces cerevisiae* în procesul de fermentație

În figura 27 se prezintă influența concentrației de substrat asupra activității biologice a celulelor de drojdie în reacția de fermentație a glucozei la o rată de absorbție specifică de $25 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ comparativ cu reacția realizată în condiții convenționale. Creșterea concentrației de glucoza de la 90 la $120 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a condus la creșterea concentrației de etanol. Dublarea mai departe a concentrației de glucoză la $240 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a condus la o scădere a concentrației de etanol, fapt ce poate fi explicat prin manifestarea fenomenului de inhibiție a celulelor de drojdie prin substrat.

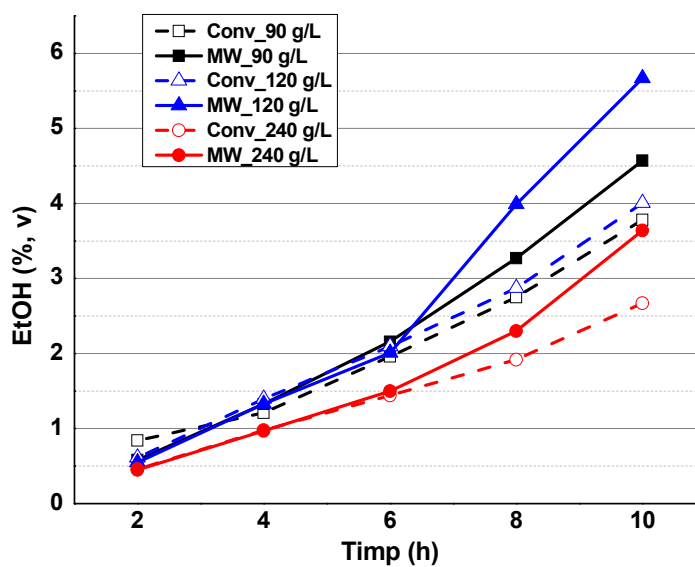


Figura 27. Influența concentrației de glucoză asupra concentrației de etanol ($25 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$, 35°C , $1.6 \text{ g drojdie}/100 \text{ mL}$)

3.2 Studii de fermentație cu perioadă de creștere a celulelor de drojdie uscată

Celule de drojdie în creștere produc alcool etilic cu o viteză de aproximativ 33 de ori mai mare față de celulele aflate în repaus. Pentru creșterea productivității, o parte din substrat trebuie consumată pentru dezvoltarea celulelor noi. Menținând pentru un timp mai lung celulele în faza de creștere, o cantitate mai mare de carbohidrați este convertită cu eficiență mare în alcool. Motivul din spatele vitezei de conversie mai mare a celulelor în creștere față de cele în repaus, poate fi faptul că celulele nu fermentează zaharuri decât dacă au nevoie de energie, astfel celule în repaus vor absorbi și procesa zaharuri doar pentru mentenanță [6]. Pe măsură

ce producția de energie, de etanol și creșterea celulelor sunt corelate, eforturile în perfecționarea procesului de fermentație vor trebui orientate asupra păstrării drojdiei în condiții ce nu conduc la viteze mici de creștere sau moarte. Din aceste considerente s-a propus efectuarea unor experimente în care celulele de drojdie tinere să fie prezente într-o pondere mai mare, celule ce se pot obține ca rezultat al înmulțiri celulare în timp. Pentru aceasta s-a lucrat cu concentrații inițiale de drojdie mai mici, 0.16 g respectiv 0.32 g drojdie uscată/ 100 mL soluție nutrienți, ce au fost crescute sub agitare pe baia de apa termostatăă la 25°C timp de 1 h, respectiv 16 h, în soluție de glucoză cu nutrienți, echivalentul a 10% din volumul total utilizat în procesul de fermentație. Ceilalți parametri de lucru au fost: concentrație glucoză de 60 g L⁻¹, temperatură de fermentație 35°C, SAR 25 W·kg⁻¹.

Din figura 28, se poate observa că celule mature ating dimensiuni de ordinul 3 – 4 μm, dar în funcție de stadiul de dezvoltare al celulelor acestea pot avea dimensiuni mai mici, celulele tinere au diametrul de ordinul 1 μm. Din punctul de vedere al sfericității celulei, nu apar diferențe semnificative între celulele supuse procedurii convenționale și cele expuse la microunde, putem astfel concluziona că stresul exercitat de iradierea cu microunde nu a condus la deformarea semnificativă a celulelor sau la distrugerea membranelor celulare. După cum era de așteptat în cazul probelor de drojdie crescute pentru 16 h la 25°C, se pot observa într-o pondere mai mare celule tinere sau celule cu pui față de în cazul probelor fără perioadă de creștere, prezentate în imaginile de mai jos.

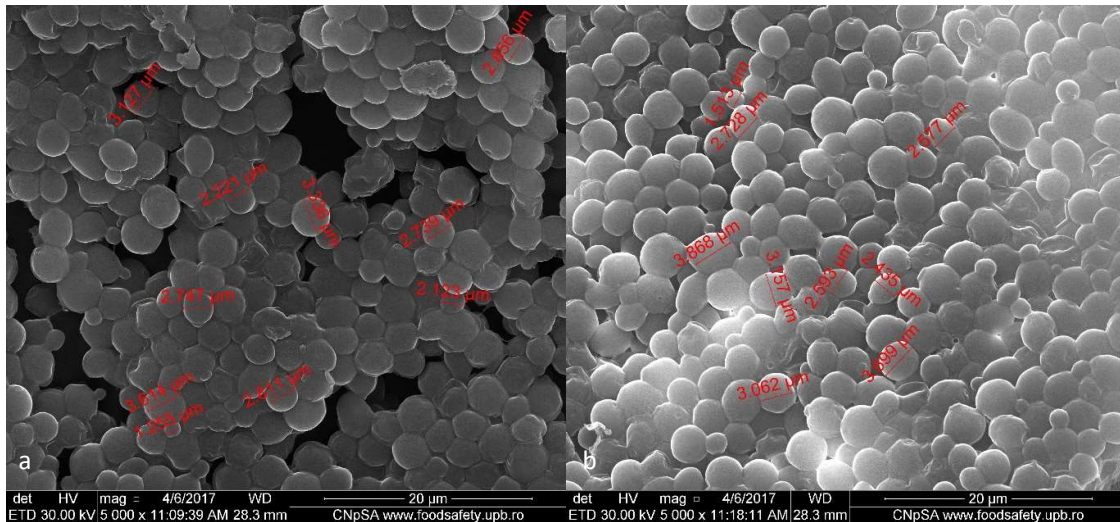


Figura 28. Probe de *Saccharomyces cerevisiae* la magnificație 5000x, în urma a 10 h de fermentație (0.32 g drojdie/100 mL soluție de glucoză 60g/L, cu perioadă de creștere de 16 h) a – procedeu clasic, b – expus la microunde la un SAR de 25 W·kg⁻¹

3.3 Comparație viabilitate celulară

Evoluția densității celulare pe perioada procesului de fermentație, determinată prin microscopie optică, a arătat că expunerea la microunde a celulelor de *Saccharomyces cerevisiae* nu a avut niciun impact negativ asupra dezvoltării celulelor. Deși s-a observat o creștere semnificativă a vitezei de fermentație în cazul probelor expuse la microunde față de probele de control, figura 32 ne indică faptul că nu apar diferențe semnificative în ceea ce privește densitatea celulară ca urmare a expunerii la microunde.

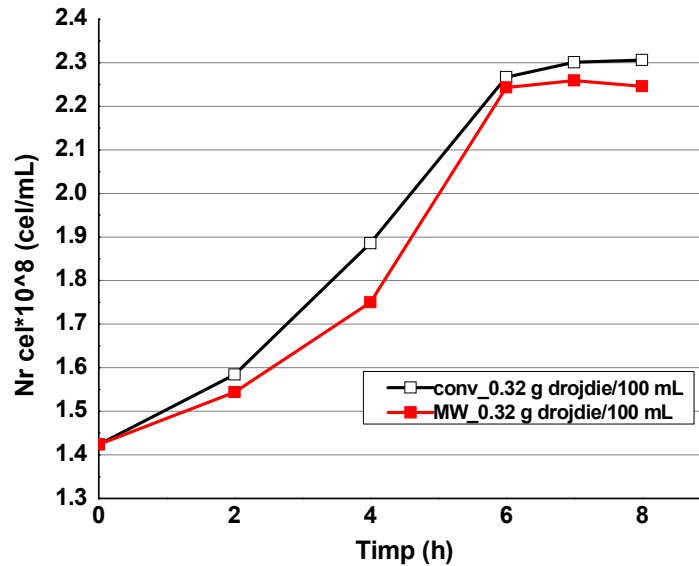


Figura 32. Evoluția numărului de celule de drojdie în timp (SAR 25 W·kg⁻¹; concentrația de glucoză 60 g/L; 0.32 g drojdie/100 mL soluție glucoză cu nutrienți; temperatura de 35°C; perioadă de creștere 16 h)

Pe baza microscopiei optice au fost determinate viabilitățile celulare, prezentate sumar în tabelul 6. Pe parcursul tuturor experimentelor desfășurate s-a confirmat faptul că expunerea la microunde în domeniul studiat nu a afectat într-un mod semnificativ viabilitatea celulară, aceasta fiind foarte apropiată de valorile obținute în procedeul convențional desfășurat în condiții similare de temperatură, concentrație de substrat și concentrație inițială de drojdie uscată.

Tabel 6. Comparatie viabilitate celulară după 6, respectiv 8 h de fermentație

Viabilitate proba, [%]	Convențional	Microunde
La 6 h de fermentație fără creștere	62.75	63.46
La 8 h de fermentație fără creștere	60.16	61.58
La 6 h de fermentație cu 16 h de creștere	68.44	70.95

La 8 h de fermentație cu 16 h de creștere	64.36	68.49
---	-------	-------

3.4 Efect termic sau non-termic al microundelor. Influența temperaturii asupra activității biologice a *Saccharomyces cerevisiae* în procesul de fermentație

În desfășurarea studiilor privind intensificarea procesului de fermentație prin microunde, ne-am lovit de ipoteza că rezultatele superioare obținute în cazul probelor iradiate, ar fi ca urmare a efectelor termale rezultate din aplicarea microundelor, în mod special încălzirea selectivă diferită a mediului de fermentație și a celulelor de drojdie. Pentru a putea elimina această ipoteză, au fost efectuate studii suplimentare, la valori mai ridicate ale temperaturii, de asemenea au fost efectuate calcule teoretice pentru a stabili dacă încălzirea selectivă constituie un factor semnificativ în performanța celulelor de *Saccharomyces cerevisiae* sub influența microundelor.

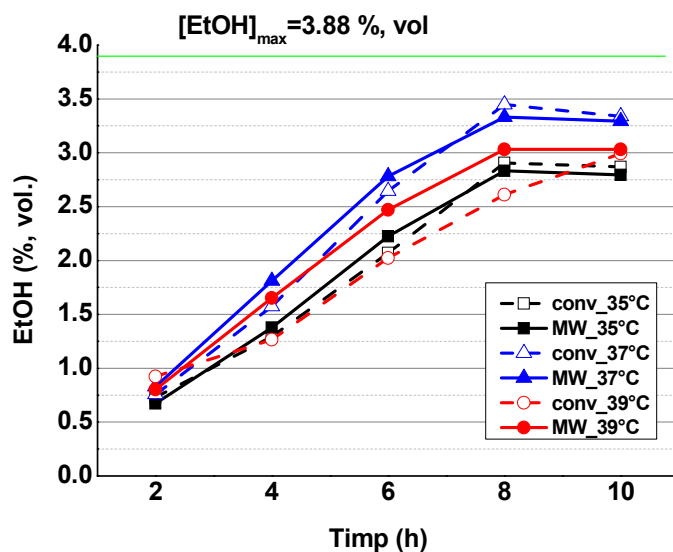


Figura 35. Influența temperaturii asupra concentrației de etanol (SAR 19.3 W·kg⁻¹; concentrație de glucoză 60 g/L; 1.6 g drojdie/100 mL soluție glucoză cu nutrienți, fără perioadă de creștere)

Rezultatele obținute în procese de fermentație convenționale și asistate de microunde efectuate la diferite temperaturi de reacție în intervalul 35-39°C, sunt prezentate în figura 35, datele obținute arată că cele mai bune rezultate sunt obținute la 37°C. Pentru procesele asistate de microunde, concentrația de etanol este mai mare decât cea obținută în procesele convenționale, în special în prima parte a procesului (0 - 6 ore), spre sfârșitul procesului, când

concentrația de etanol se apropie de maxim, valorile obținute în procesele convenționale și asistate de microunde au devenit similare. Cel mai interesant rezultat este cel obținut la 37°C. În acest caz, dacă încălzirea selectivă a celulelor de drojdie și implicit creșterea temperaturii celulelor ar fi forța motrice, atunci rezultatele obținute în procesul asistat de microunde ar fi fost mai mici și mai apropiate de concentrațiile de etanol obținute la 39°C în procesul convențional. În schimb, aceste rezultate arată că procesul asistat de microunde la 37°C produce concentrații mai mari de etanol decât cel al proceselor convenționale atât la aceeași temperatură, cât și la 39°C. Mai mult, cea mai mare diferență între concentrațiile de etanol obținute în procesul asistat de microunde comparativ cu procesele convenționale apare la 39°C, unde stresul termic este cel mai semnificativ, procesul convențional se desfășoară cu viteză cea mai mică.

4. CONCLUZII PARȚIALE

- A fost realizată o instalație care permite fermentația glucozei în prezența MW, cu un control mai bun atât al SAR-ului, cât și al temperaturii în mediu. În toate experimentele efectuate, se observă un efect pozitiv al expunerii la MW asupra activității metabolice a drojdiei, concentrațiile de etanol obținute prin fermentarea asistată de MW fiind mai mari decât cele din procesele convenționale.
- A fost determinat un domeniu SAR optim, între 15 și 25 W·kg⁻¹, asigurând un efect semnificativ asupra fermentării glucozei de către *Saccharomyces cerevisiae*, cu o creștere a ratelor de fermentație de până la 20%.
- Pe baza observațiilor făcute prin microscopie electronică și optică asupra creșterii și viabilității celulelor, am observat că iradierea cu microunde favorizează producția de etanol a celulelor, și mai puțin creșterea celulelor.
- Experimentele privind influența temperaturii, susținute de calculele teoretice, au exclus încălzirea selectivă ca motiv principal pentru efectul benefic al microundelor asupra activității metabolice în producția de bioetanol.

PARTEA II – SINTEZA ESTERILOR ALCOOLILOR INFERIORI PRIN TRANSESTERIFICAREA ULEIURILOR VEGETALE PRIN METODE NECONVENȚIONALE

INTRODUCERE

Ultrasunetele constituie o formă de energie mecanică ce se manifestă sub formă de unde care se propagă la frecvențe superioare limitei de percepție a urechii umane, motiv pentru care amplitudinile mari necesare în general pentru procesarea produselor în industria alimentară sau în testările non-destructive de materiale, pot fi generate fără a produce un stimul dureros asupra oamenilor.

Moleculele de aer dizolvate în soluție difuzează și formează bule ce cresc în zonele de presiune scăzută și sunt comprimate în zonele de presiune înaltă. Aceste cicluri continuă până când presiunea externă devine prea mare și are loc colapsul bulei. Pe măsură ce se comprimă, particulele de material din interiorul bulei având energie înaltă, emit lumină în domeniul 200 – 800 nm pentru o perioadă foarte scurtă, de până la 100 ps ($1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$). Acest fenomen poartă denumirea de sonoluminescență și a fost folosit pentru determinarea condițiilor din bulă, concluzionându-se că în timpul cavitației se ating temperaturi de până la 5000 K și presiuni de până la 1000 atm. În regiunea centrală, denumită punct fierbinte, au loc coliziuni între particule ce generează energie cu o valoare de până la 13 eV. Cazuri de ionizare și de formare a plasmei în interiorul bulei au fost înregistrate, depinzând de solvenții și compuși existenți în sistem.

Cavitația hidrodinamică poate fi generată prin trecerea cu viteză a unui lichid printr-o secțiune îngustă cum ar fi o supapă de reglare a debitului, sau printr-un platan cu orificii sau un dispozitiv Venturi. Când lichidul trece printr-o secțiune mai mică, viteza acestuia și energia cinetică cresc, în timp ce presiunea scade. Când presiunea atinge valoarea presiunii de vapori a lichidului la temperatura de operare, sunt generate bule care vor intra în colaps pe măsură ce presiunea va crește, însă o parte din energie va fi pierdută sub formă de cădere de presiune permanentă. Turbulența mare creată va fi prezentă în aval, și intensitatea acestei turbulențe depinde de căderea de presiune, care la rândul ei depinde de geometria construcției și de parametrii de curgere ai lichidului. Un design corespunzător al instalației poate conduce la generarea unui fenomen de cavitație similar cavitației generată acustic, ceea ce permite desfășurarea proceselor tehnologice în condiții similare [13].

Reacția de transesterificare cu alcoolii inferiori a diferitelor uleiuri a câștigat multă atenție datorită utilizării sale în industria biodieselului. Transesterificarea catalitică poate fi împărțită în două procese principale: cataliză chimică și biocataliză. Cataliza chimică poate fi fie eterogenă, fie omogenă. În ceea ce privește biocataliza, enzimele sunt principalii

catalizatori. Procesul de transesterificare poate fi realizat de asemenea fără catalizator atunci când sunt utilizate condiții supercritice, în care presiunea și temperatura sunt peste punctul critic al alcoolului utilizat. Procedul comercial utilizat actual pentru obținerea de biodiesel, în cataliză bazică omogenă, este constrâns de costurile ridicate de operare, consumul energetic ridicat și timpii lungi de staționare [14].

Rezistența la transferul de masă exercitată în cazul amestecurilor nemiscibile cum este cazul alcoolului și uleiului în timpul reacției de transesterificare poate fi redusă prin utilizarea ultrasunetelor, ce oferă o soluție inovativă, eficientă și atractivă. Prin aplicarea ultrasunetelor în reacția de transesterificare se pot reduce timpul de reacție, consumul energetic și crește viteza de reacție față de procedul convențional [15]. În procesul convențional de obținere a esterilor metilici prin reacția uleiurilor cu metanol, reacția apare la interfața dintre cele două faze nemiscibile, și anume ulei și metanol. Pentru a îmbunătăți viteza de reacție și conversia produsului, suprafața interfacială dintre aceste două faze nemiscibile trebuie să fie maximizată. Deși agitația mecanică convențională poate îmbunătăți aria suprafeței și caracteristicile de transfer de masă ale procesului, dezvoltarea tehnologiilor asistate de ultrasunete a condus la îmbunătățirea reacțiilor chimice [16]. Aceste tehnologii permit utilizarea ultrasunetelor ca un instrument nou, eficient, de amestecare în producția de esteri de la diverse materii prime [17]. Ultrasonicarea a demonstrat deja potențialul de utilizare într-un număr mare de aplicații, utilizarea sa în producția de esteri metilici fiind oportună și justificată de lucrările de cercetare existente [18]. În general, utilizarea ultrasunetelor conduce la apariția de efecte fizice și chimice asupra sistemelor de reacție eterogene prin bule de cavitație. Efectele fizice sunt legate de emulsionarea lichidelor nemiscibile ca urmare a microturbulenței generate de mișcarea bulelor de cavitație, în timp ce efectul chimic este asociat apariției radicalilor liberi în timpul colapsului bulelor. Creșterea suprafeței interfaciale între reactanți nemiscibili conduce la creșterea vitezei de reacție într-o manieră similară ca în cazul utilizării agitatoarelor mecanice, în timp ce radicalii liberi ce se formează pot induce sau accelera reacțiile chimice [19].

Lucrările publicate până în prezent pe tema introducerii procedeelelor neconvenționale în reacția de transesterificare nu au permis soluționarea problemelor legate de trecerea de la scară de laborator sau instalație pilot la scară industrială, motiv pentru care la ora actuală reacția de transesterificare în cataliză bazică convențională rămâne cea mai răspândită metodă de obținere a biodieselului. Numeroasele studii publicate au scos în evidență beneficiile utilizării atât a microundelor cât și a ultrasunetelor, însă marea majoritate a acestor lucrări au în vedere efectul varierii diferiților parametri de proces (raport reactanți, concentrație catalizator) în cazul

implementării uneia dintre cele două tehnici neconvenționale (microunde sau ultrasunete). Domeniul utilizării combinate a microundelor și ultrasunetelor pentru intensificarea reacțiilor chimice și biochimice este unul relativ nou și puțin documentat.

3. REZULTATE ȘI DISCUȚII

3.1 Obținere biodiesel prin hidrocavitație

Pentru studiul hidrocavitației, a fost utilizat un echipament, figura 40, ce constă dintr-un motor cu o putere de 2.2 kW, pe al cărui ax central este montat un rotor prevăzut cu mici indentații, și la o distanță foarte mică de acesta este montat un stator cu o construcție similară, ambele elemente fiind prezentate în figura 41. În timpul funcționării, forțele de forfecare exercitate asupra lichidului în spațiul dintre rotor și stator, conduc la formarea de bule și apariția fenomenului de cavitație.



Figura 40. Generatorul de hidrocavitație

Instalația este prevăzută și cu o pompă centrifugă care poate fi conectată la generatorul de hidrocavitație pentru circularea unui volum mai mare lichid sau dacă se dorește un timp de staționare în reactor mai mic.



Figura 41. Rotorul (stânga), respectiv statorul (dreapta) generatorului de hidrocavitație

Pentru o mai bună înțelegere a acestui tip de echipament, dar și a fenomenului de cavitație hidrodinamică în contextul sintezei de esteri metilici, au fost efectuate o serie de teste preliminare în construcții diferite, necesare pentru a identifica limitările acestui tip de echipament.

IV. O singură trecere prin reactorul de hidrocavitație, cu manta de răcire

O ultimă construcție a fost studiată pentru sinteza esterilor metilici asistată de hidrocavitație, în care pe statorul reactorului de hidrocavitație a fost sudată o manta de răcire, pentru creșterea suprafeței de transfer termic, conform figurii 48. Pentru acest set experimental s-a optat pentru utilizarea hidroxidului de sodiu dizolvat în metanol, pe post de catalizator, la concentrații diferite, și de asemenea au fost realizate în paralele experimente în procedeul convențional în flux continuu la timpi scurți de reacție.



Figura 48. Instalație reactor de hidrocavitație în construcția cu o singură trecere și manta de răcire

În reactorul de hidrocavitație utilizat în aceste studii s-a observat prezența a două efecte ce contribuie la intensificarea procesului de transesterificare, și anume efectul cavitației hidrodinamice și efectul amestecării. La valori mai mici ale temperaturii, se manifestă ca forță motrice cavitația hidrodinamică, dar pe măsură ce temperatura crește, efectul cavitației se diminuează, iar instalația devine echivalentul unui reactor convențional în flux continuu, dar cu o amestecare mai eficientă reactanților.

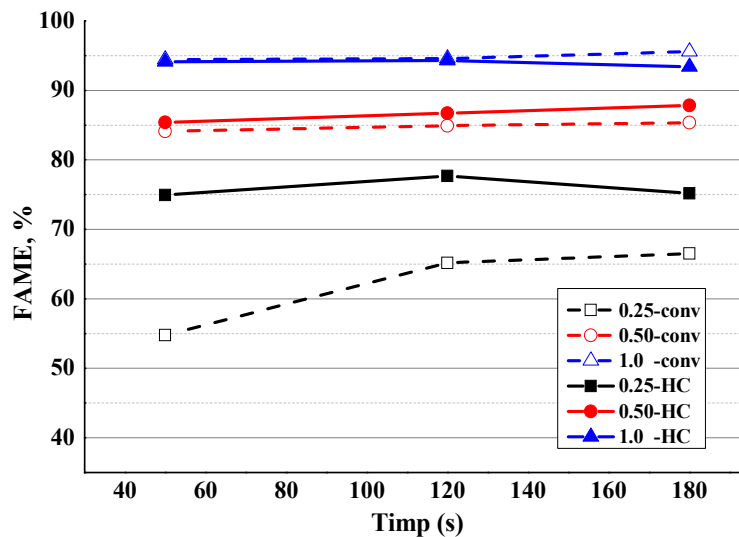


Figura 49. Influența concentrației de catalizator și a timpului de staționare în procesul asistat de hidrocavitație

În cazul timpilor mai scurți de reacție, 50 și 120 de secunde, s-au obținut valori mari ale conversiei în cazul acestei construcții, rezultate prezentate în figura 49, însă pe măsură ce timpul de reacție crește la 180 de secunde, performanța reactorului nu se îmbunătățește, temperatura ajungând la 50°C în cazul acesta, și ducând la o diminuare a efectului cavitației și la posibila favorizare a reacțiilor secundare cu formarea de săpunuri.

3.2 Obținere biodiesel prin cavitație acustică

Pentru studiul intensificării reacției de transesterificare cu ajutorul cavitației acustice au fost utilizate două tipuri de echipamente.

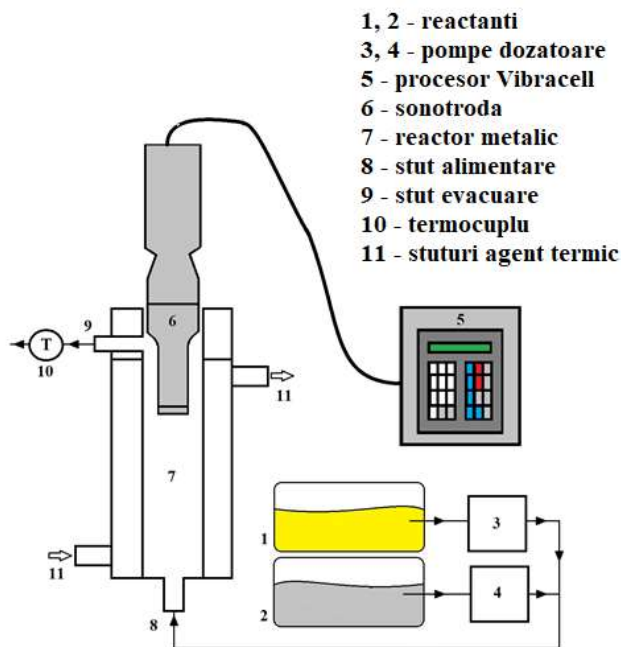
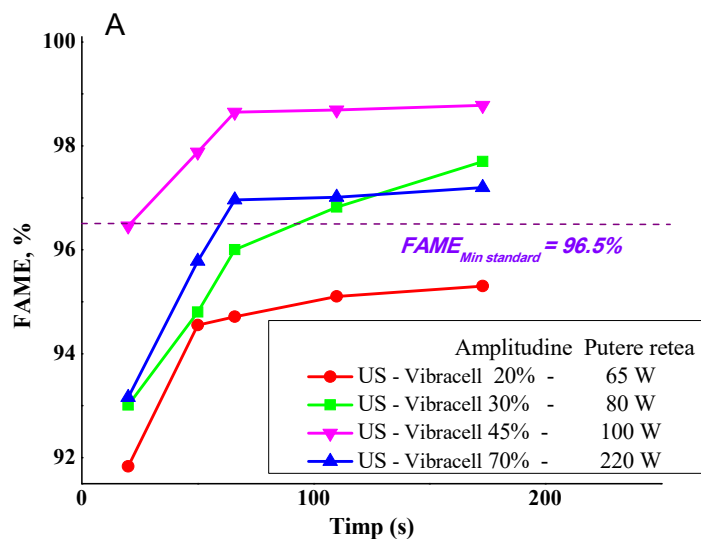


Figura 50. Schița instalației experimentale de obținere a biodieselului în regim continuu în prezența ultrasunetelor, sistem cu sonotrodă

Primul set de experimente a fost realizat într-un reactor metalic cilindric, prevăzut cu manta de răcire, și cu ștuțuri de alimentare – evacuare, în care este introdusă sonda de ultrasunete a unui procesor de tip Vibracell 750, pe la partea superioară a reactorului, conform figurii 50. Reactanții sunt pompați în reactor prin ștuțul de la partea inferioară a reactorului metalic, în timp ce reactanții părăsesc incinta printr-un ștuț lateral, a cărei poziție permite obținerea unui volum de reacție de 60 mL.



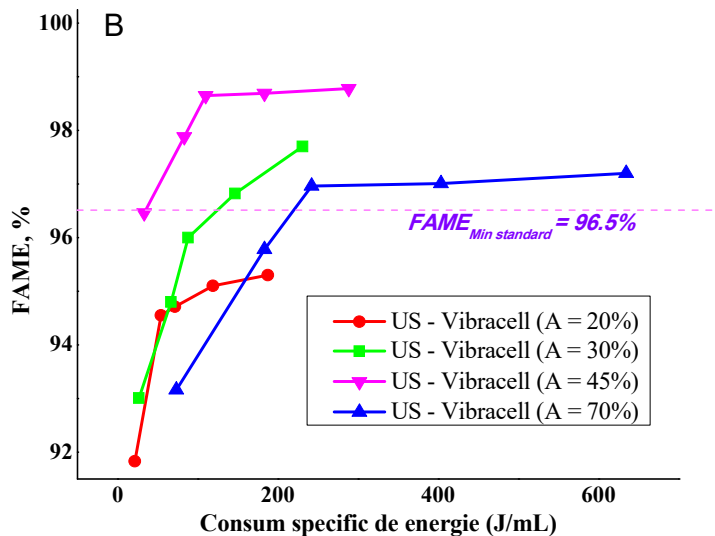


Figura 51. Influența amplitudinii puterii de ultrasunete asupra concentrației de esteri în funcție de timp (A) și consum specific de energie (B), concentrație catalizator NaOH 1%, sistem Vibracell

Sistemul cu sonotrodă, a condus la obținerea celor mai bune rezultate la o amplitudine de 45%, conform figurii 51, corespunzătoare unei puterii de ultrasunete de 70 W, cu un consum de la rețea de aproximativ 100 W. Experimentele efectuate la o valoare a amplitudinii de 70%, chiar și la timpi mai scurți de reacție, nu au condus la obținerea de rezultate mai bune, ceea ce sugerează existența unui domeniu optim al puterii de ultrasunete specific geometriei reactorului metalic utilizat. Formarea bulelor de cavitație în apropierea vârfului sonotrodei, poate afecta negativ transferul energiei de ultrasunete către mediul de reacție și implicit conduce la reducerea eficienței procesului.

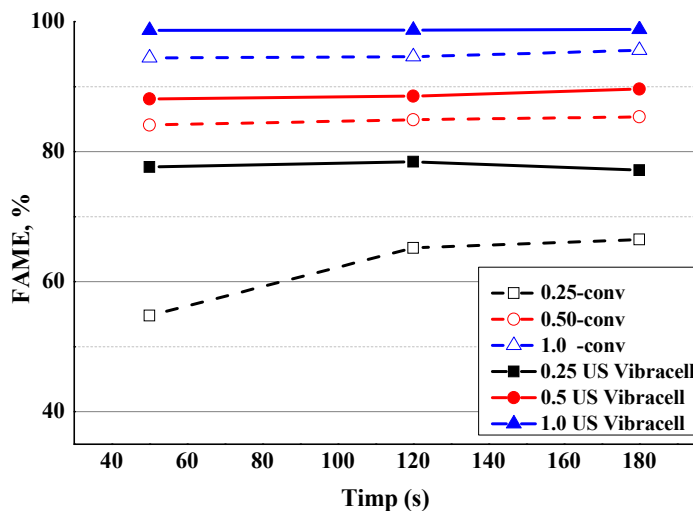


Figura 52. Influența concentrației de catalizator, sistem cu sonotrodă, amplitudine de 45%

Efectul benefic al cavitației acustice în sistemul cu procesor Vibracell, deși este mai pronunțat în cazul utilizării unei concentrații mai mici de catalizator, conform figurii 52, este vizibil chiar și în cazurile în care se folosesc concentrații mai mari de catalizator.

Celălalt tip de echipament utilizat, de tip MMM Clamp-on (AMMM – 400 W, frecvență 20 kHz – 100 kHz, dezvoltat de MPI), constă dintr-un tub de sticlă cu un volum de 40 mL, înconjurat de o țevă metalică, fiind prezentat în figura 53. Reactanții trec prin interiorului tubului de sticlă, iar prin spațiul dintre cele două elemente, circulă agentul termic ce îndeplinește și rolul de lichid de cuplare pentru transferul energiei ultrasonice către amestecul de reacție. În acest tip de echipament, ultrasunetele sunt generate pe toată lungimea țevii metalice, însă amestecarea reactanților s-a dovedit a fi insuficientă, motiv pentru care un pre-mixer prevăzut cu agitator magnetic, este conectat la sistem înainte de intrarea în Clamp-on. Reactanții sunt pompați în mod continuu prin pre-mixer la temperatura camerei, și ating temperatura de reacție de 40°C în interiorul reactorului. Experimentele au fost efectuate la două valori ale amplitudinii, 30 și 60%.

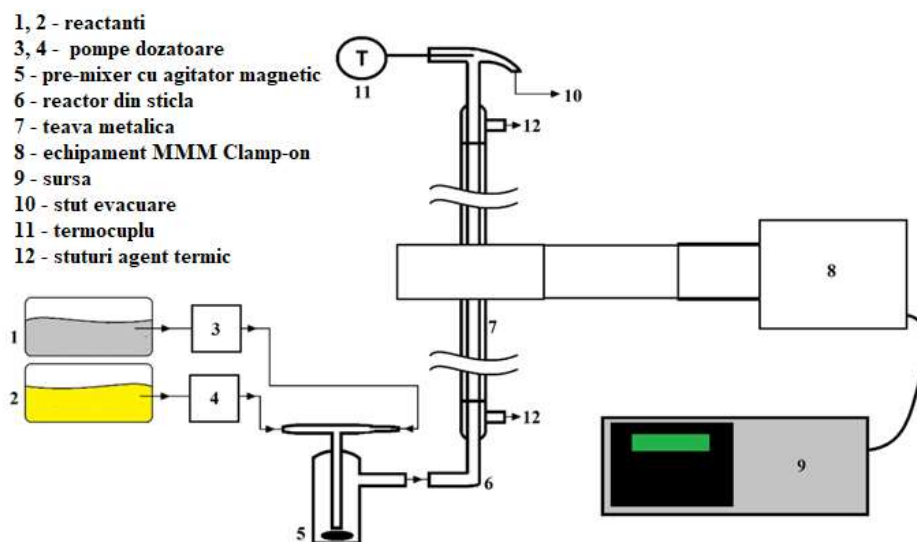


Figura 53. Schița instalației experimentale de obținere a biodieselului în regim continuu în prezența ultrasunetelor, sistem MMM Clamp-on

Pentru echipamentul Clamp-on, este necesară utilizarea unei concentrații mai mari de catalizator pentru a se asigura conținutul minim de ester, însă o valoare a amplitudinii de 30% și un timp de reacție aproximativ 70 de secunde s-a dovedit a fi suficient pentru depășirea

valorii minime necesare, cu un consum specific de energie mai mic decât în cazul utilizării unei amplitudini de 60%, după cum se poate vedea din figura 54.

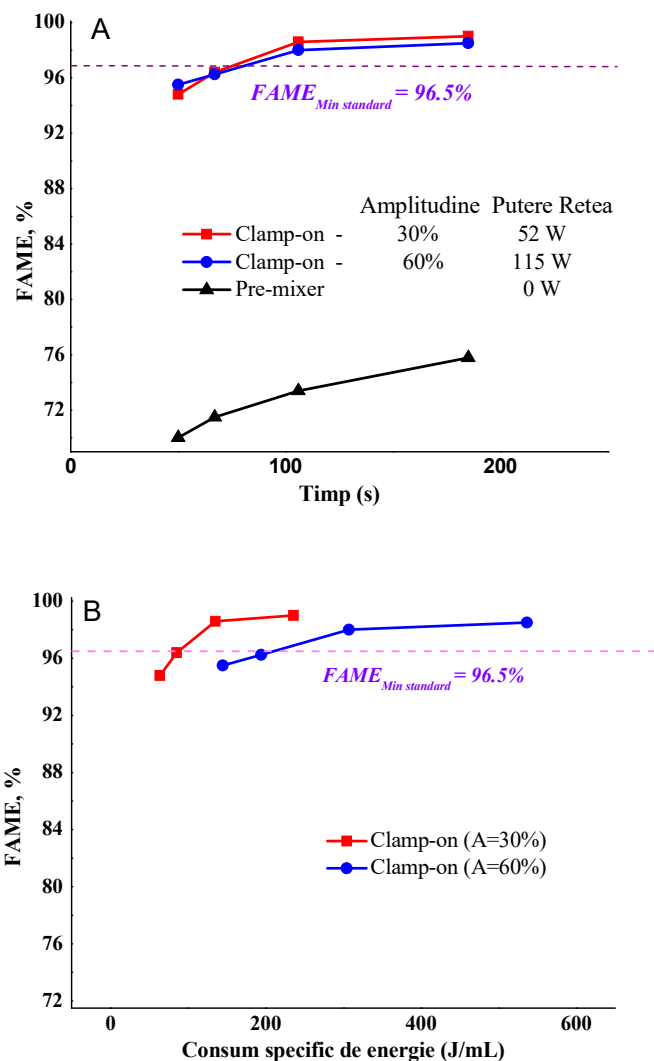


Figura 54. Influența amplitudinii puterii de ultrasunete asupra concentrației de esteri în funcție de timp (A) și consum specific de energie (B), concentrație catalizator 1%, sistem MMM Clamp-on

Modul de propagare al ultrasunetelor în echipamentul Clamp-on, cu generarea de vibrații radiale de-a lungul lungimii reactorului, nu este suficient pentru a asigura amestecarea lichidelor nemiscibile, motiv pentru care a fost adăugat pre-mixerul, însă performanța acestuia nu se datorează exclusiv pre-mixerului, conversia în FAME fiind de aproximativ 76% după 180 de secunde în pre-mixer conform figurii 54. Rezultatele obținute pentru o amplitudine de 30%, prin varierea concentrației de catalizator sunt prezentate în figura 55, în toate cazurile studiate fiind obținute concentrații mai mari decât în procedeul convențional.

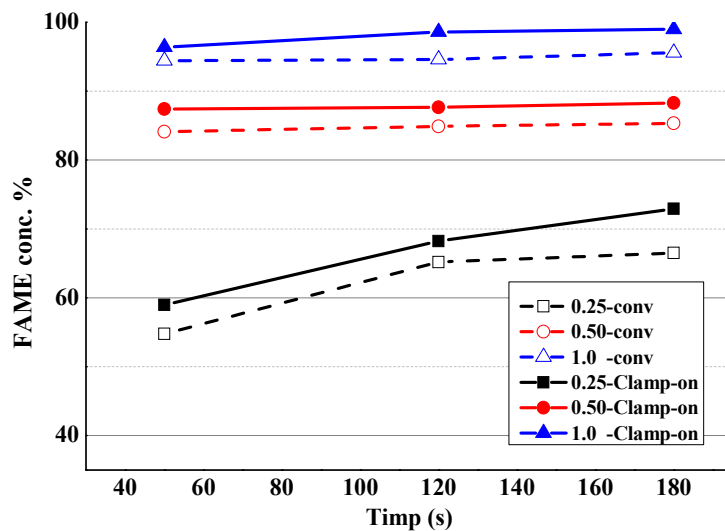


Figura 55. Influența concentrației de catalizator, sistem MMM Clamp-on, amplitudine 30%

3.3 Obținere biodiesel asistată de microunde

Pentru studiul reacției de transesterificare asistată de microunde au fost propuse două construcții pentru reactoare. Primul set de experimente a presupus utilizarea unui reactor din sticlă, cilindric, prevăzut cu dop de silicon și racorduri pentru alimentarea cu ulei, cu metanol, respectiv evacuarea și o teacă pentru senzorul de temperatură pe racordul de evacuare, reprezentat în figura 56. Volumul de reacție (70 mL) este controlat prin înălțimea tubului de sticlă prin care sunt evacuați produșii de reacție. Reactorul fiind un vas închis, evacuarea se realizează ca urmare a presiunii create în interiorul reactorului, pe măsură ce reactorul se umple și nivelul lichidului ajunge la tubul de evacuare, aerul din sistem conduce la evacuarea produșilor de reacție. Procesul s-a desfășurat cu ajutorul unui dispozitiv de tip Miniflow în care microundele sunt asigurate într-o doză corespunzătoare menținerii reactanților la temperatura setată de 60°C, experimentele desfășurându-se la un raport molar metanol:ulei de 6 la 1, folosind pe post de catalizator hidroxidul de potasiu în concentrație de 1% față de ulei.

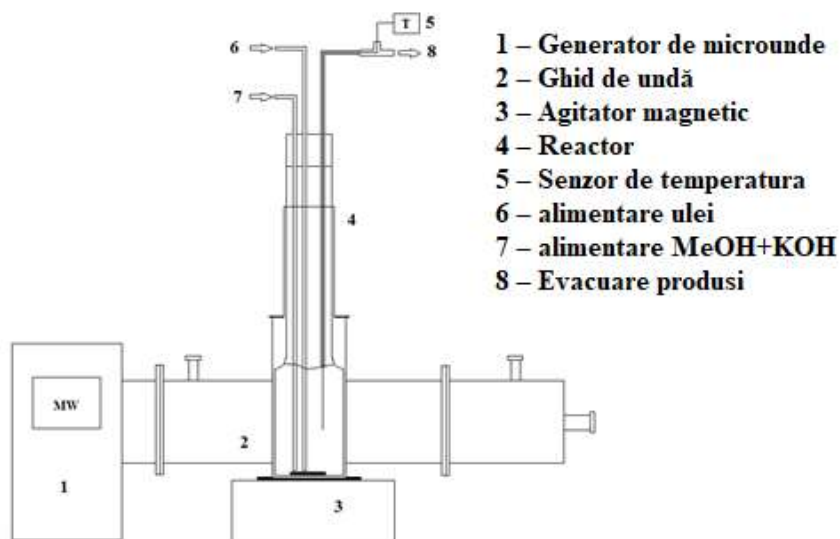


Figura 56. Schița instalației experimentale de obținere a biodieselului în regim continuu în prezența microundelor, reactor de 70 mL

Procesul a fost studiat în regim continuu, motiv pentru care primii 250 de mL colectați la evacuarea produșilor de reacție nu au fost supuși analizelor, pentru a asigura intrarea în regim a procesului, și numai următorii 100 mL au fost separați, uscați și filtrați în vederea analizei, pentru fiecare din cei 3 timpi de staționare ce au fost studiați. Rezultatele experimentale corespunzătoare probelor obținute în procesul asistat de microunde pentru timpi diferiți de staționare sunt prezentate în tabelul 16.

Tabel 16. Influența timpului de reacție asupra caracteristicilor produșilor de reacție în procesul asistat de microunde în reactorul de 70 mL

Timp de reacție	FAME, %	MG, %	DG, %	TG, %	Densitate la 40°C (kg/m ³)	Viscozitate (mm ² /s)
4'02"	93.8	0.45	1.35	4.4	875.9	4.30
2'	92.85	0.46	1.58	5.05	894.4	5.72
1'10"	90.21	0.52	2.39	6.35	876.0	4.26

Al doilea set de experimente a fost realizat folosind un reactor de 60 mL, în care racordurile sunt sudate direct pe reactor, conform figurii 57. Reactanții sunt introduși în reactor pe la partea inferioară, sunt amestecați de către agitatorul magnetic, și produșii de reacție părăsesc reactorul pe la partea superioară, temperatura acestora fiind monitorizată și servind drept control pentru dozarea microundelor pentru menținerea unei temperaturi de 40°C. Puterea directă și reflectată sunt înregistrate continuu, împreună cu puterea consumată de la rețea.

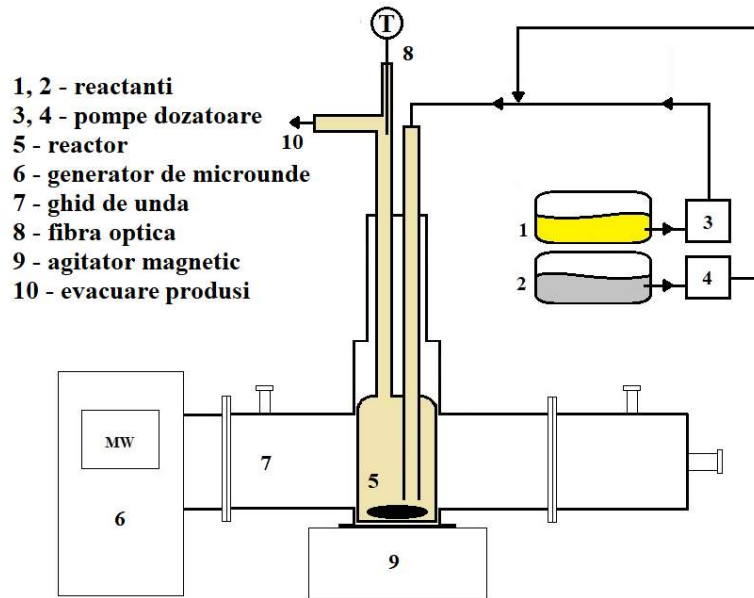


Figura 57. Schița instalației experimentale de obținere a biodieselului în regim continuu în prezența microundelor, reactor de 60 mL

Experimentele au fost efectuate la un raport molar alcool:ulei de 6 la 1, și la concentrații diferite de catalizator, folosind NaOH în proporții de 0.25, 0.50, 1% față de ulei.

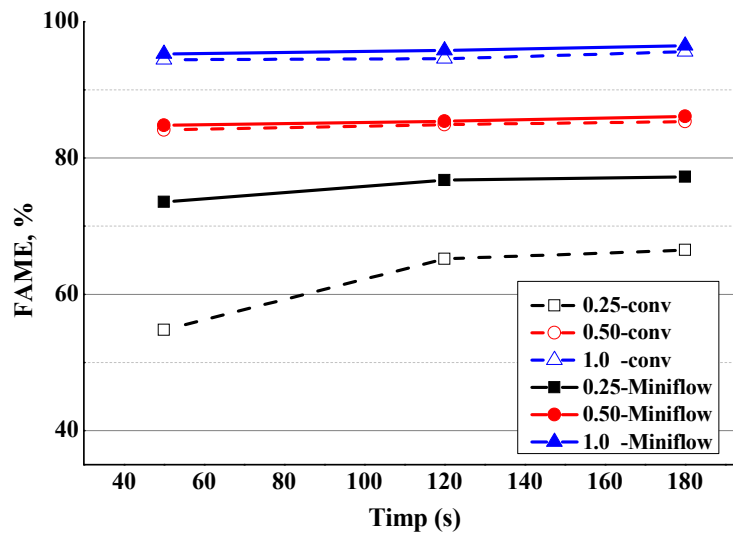


Figura 58. Influența concentrației de catalizator și a timpului de staționare în procesul asistat de microunde, reactor de 60 mL

În acest tip de echipament nu este posibilă modificarea independentă a puterii de microunde, aceasta este determinată de debitul reactanților și este limitată de temperatura produșilor, motiv pentru care puterea absorbită de reactanți este de 28, 36 și 60 W pentru

debitelor corespunzătoare unor timpi de staționare de 50, 120 și 180 de secunde. Din figura 58, se poate observa că efectul benefic al microundelor este foarte pronunțat în cazul în care concentrația de catalizator este mai mică, și anume 0.25% NaOH, însă în acest caz nu se poate atinge concentrația minimă de FAME de 96.5%, fiind necesare un timp de reacție de 180 de secunde și o concentrație de catalizator de 1%.

Pentru toate tipurile de procese asistate, cu ultrasunete în configurația cu sonotrodă și Clamp-on, cu microunde și prin hidrocavitație, au fost înregistrate consumurile de energie de la rețea, și pe baza timpului de rezidență și a volumului reactorului au putut fi estimate consumurile specifice de energie, conform tabelului 17. Consumurile de energie pentru pre-mixer, în cazul echipamentului Clamp-on au fost incluse în consumurile specifice, și anume 6.3, 15 și 22.5 J/mL, corespunzătoare timpurile de rezidență 50, 120 și respectiv 180s, iar consumul de la rețea al pre-mixerului a fost 5W.

Tabel 17. Consumuri specifice de energie pentru cele 4 tipuri de procese asistate

Metodă de activare a procesului	Amplitudine, %	Putere de US, W	Putere rețea, W	Timp de rezidență, s		
				50	120	180
				Consum specific, J/mL		
	20	18	65	54.2	130	195
Sonotrodă Vibracell (volum reactor=60 mL)	30	33	80	66.7	160	240
	45	60	100	83.3	200	300
	70	160	220	183.3	440	660
	30	-	52+5	71.3	171.0	256.5
MMM Clamp-on (volum reactor=40 mL)	60	-	115+5	150.0	360.0	540.0
Microwave, (volum reactor=60 mL) Timp de rezidență:						
50 s			220	183.3		
120 s			170		440	
180 s			160			660
Hidrocavitație, (volum reactor =175 mL)			2200	629	1509	2263

Costul biodieselului, la sfârșitul anului 2019, a variat între 0.8 și 0.84 euro/L, ceea ce corespunde unui preț de 900 €/t [20, 21]. Datele prezentate în tabelul 18, obținute prin calculul contribuției energetice a fiecărui tip de echipament față de costul total al biodieselului, arată că pentru dispozitivul de tip Vibracell, această contribuție este cuprinsă între 0.08 și 0.5%, în timp ce pentru MMM Clamp-on este între 0.29 și 0.62%, iar pentru microunde aceste este de aproximativ 1.49%. Aceste date ar putea fi utile pentru o linie mică de producție de biodiesel, dedicate utilizării la nivelul unei ferme. Depinzând de dimensiunea fermei și de consumul anual

de combustibil de tipă diesel, selectarea uneia dintre cele 3 tipuri de echipamente, ar putea asigura o producție de biodiesel de până la 100 t/an, fără un consum energetic semnificativ.

Tabel 18. Producția în biodiesel și consumul de energie pentru fiecare echipament utilizat pentru un timp de staționare suficient de lung pentru a atinge concentrația minimă de ester

Echipament	Vibracell			MMM Clamp-on		Miniflow
Amplitudine, %	45	30	70	30	60	-
Timp de rezidență, s	20	100	60	68	70	180
Putere rețea, W	100	80	220	57	120	220
Producție, t/an	101.65	20.33	33.88	17.03	16.5	11.29
Energie totală pe an, kWh	800	640	1760	458.3	964.8	1760
Consumul de energie, kWh/t	7.87	31.48	51.94	29.91	64.81	155.83
Preț energie, €/t	0.68	2.71	4.47	2.58	5.58	13.42
%	0.08	0.30	0.50	0.29	0.62	1.49

3.4 Efectul sinergetic MW-US în reacția de transesterificare

Pentru studiul efectului sinergetic MW-US asupra reacției de transesterificare în regim continuu a fost utilizată configurația prezentată pentru sinteza biodieselului asistată de microunde în reactorul de 70 mL, folosind echipamentul Miniflow 200SS.

Pentru aceasta configurație, agitatorul magnetic a fost înlocuit cu baia de ultrasunete în care a fost introdus ulei de parafina, datorita capacității de a transmite ultrasunetele fără a permite apariția fenomenului de cavitație acustică. Baia de ultrasunete a fost conectată prin intermediul serpentinei interne de răcire la un criostat, în care agentul termic este un amestec etilenglicol – apă în raport volumetric 1:1 ce permite răcirea la temperaturii de până la - 30°C. Pentru a asigura o oarecare amestecare a reactanților s-a optat pentru barbotarea de aer în reactor, cu ajutorul unui compresor, conform figurii 59.

Experimentele au fost desfășurate pornind de la un raport alcool:ulei de 6 la 1, folosind o concentrație de catalizator de 1% KOH, cu permiterea intrării în regim a sistemului.

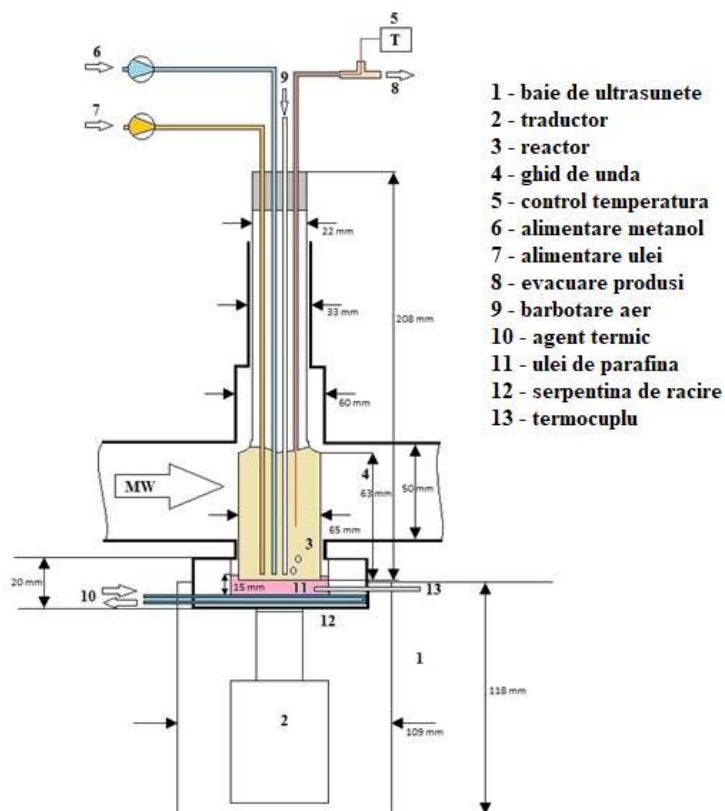


Figura 59. Schița instalației experimentale pentru studiul efectului sinergetic MW-US în obținerea esterilor metilici

Tabel 19. Influența timpului de reacție asupra caracteristicilor produșilor de reacție în procesul asistat de microunde/microunde și ultrasunete în reactorul de 70 mL

Mod de asistare a reacției	Timp	% FAME	Viscozitate (mm ² /s)
MW+US fără răcire controlată	4'28"	94.58	4.63
MW+US fără răcire controlată	2'10"	92.94	5.10
MW+US fără răcire controlată	1'14"	91.4	4.26
MW+US cu răcire controlată	3'52"	95.38	4.17
MW+US cu răcire controlată	2'03"	95.43	4.25
MW+US cu răcire controlată	1'07"	91.07	4.71
MW	4'03"	93.8	4.92
MW	2'	92.85	4.27
MW	1'10"	90.21	4.35

Rezultatele obținute la GC arată că deși reacția de transesterificare este una rapidă, finalizarea și implicit obținerea unor conversii suficient de mari pentru a fi în concordanță cu standardele existente necesită un timp de reacție mai mare. Procesul asistat de microunde și ultrasunete evidențiază efectul sinergetic benefic, în ambele cazuri, cu și fără răcire controlată, rezultatele, prezentate în tabelul 19, sunt mai bune decât cele obținute în procesul cu agitare mecanică și asistat de microunde.

3.6 Sinteza FAEE în condiții de nemiscibilitate

I. Influența tipului de ulei utilizat

Pentru studiul comparativ al reacției de obținere a esterilor etilici asistată de ultrasunete (Vibracell), pornind de la tipuri diferite de uleiuri, experimentele s-au desfășurat într-un reactor confecționat special pentru sonda de ultrasunete, cu fund conic pentru a permite o mai bună dispersie a ultrasunetelor în masa de reacție, cu un volum de 70 mL, instalația fiind prezentată în figura 68. Procesele s-au desfășurat la un raport molar 1:6, concentrație de catalizator NaOH, 0.17% față de ulei, procent masic, pe baie de gheață, temperatura fiind monitorizată în reactor cu ajutorul unui termocuplu cu afișaj digital, la un timp de reacție de 30 de minute.



Figura 68. Evoluția temperaturii în timpul transesterificării în regim discontinuu folosind procesorul Vibracell în reactorul metalic

Pentru determinările privind punctul de tulburare s-au utilizat fiole de sticlă, prevăzute cu agitator magnetic, în care s-au introdus uleiul și alcoolul fără catalizator, respectiv eprubete prevăzute cu agitare mecanică pentru producții de reacție. Pentru ambele determinări temperatura a fost crescută, respectiv scăzută treptat, verificându-se la intervale 5 °C gradul de

tulburare. În momentul în care amestecul părea limpede, se lăsa să se răcească/încălzească și se verifica din grad în grad dacă acesta este tulbure sau nu pentru a crește precizia măsurătorii.

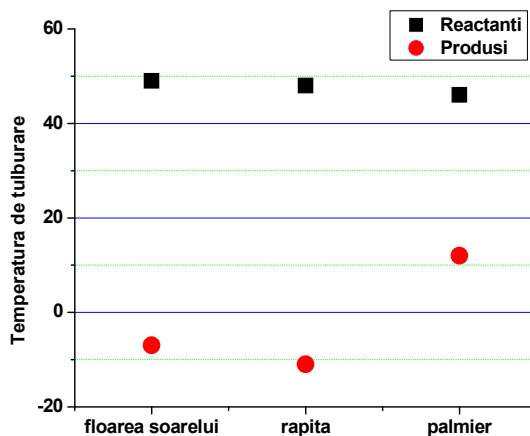


Figura 69. Influența tipului de ulei asupra temperaturii de tulburare

Valorile obținute pentru amestecurile ulei – etanol sunt relativ apropiate, o diferență mai semnificativă apare în cazul produșilor, după cum se poate vedea în figura 69, unde prezența uleiului de palmier nereacționat conduce la tulburarea amestecului la o temperatură mai mare decât cea a probelor obținute pornind de la floarea soarelui și rapiță.

Tabel 23. Sinteza FAEE asistată de US pornind de la tipuri diferite de ulei

	Floarea Soarelui		Rapiță		Palmier	
Putere US (W)	29	90	29	89	31	91
Amplitudine (%)	30	70	30	70	30	70
Energie (J)	52313	162676	52739	160184	55924	163519
Timp (min)	30	30	30	30	30	30
Temperatura maximă (°C)	30	45	30	48	25	46
Conținut FAEE (%)	78.88	78.40	47.39	39.81	70.08	62.85

În procesul asistat de ultrasunete, creșterea puterii de ultrasunete duce la creșterea temperaturii pe parcursul desfășurării reacției, temperatura fiind înregistrată în interiorul reactorului, conform tabelului 23. Se poate observa că efectul benefic al ultrasunetelor este mai pronunțat în cazul uleiului de floarea soarelui și al uleiului de palmier, și mai puțin în cazul uleiului de rapiță. În ceea ce privește uleiul de palmier, punctul de topire destul de ridicat îngreunează etapa de prelucrare, fiind necesară efectuarea acesteia la cald pentru a evita

solidificarea uleiului nereacționat și înglobarea esterului. În cazul esterilor etilici din floarea soarelui s-a urmărit și potențialul distilării la vid pentru creșterea purității.



Figura 70. Instalația de distilare la vid utilizată pentru purificarea esterilor etilici

Pe baza rezultatelor obținute la GC, confirmate prin analiza TGA, s-a atins o puritate de peste 97% în FAEE, fără ca metoda de purificare să conducă la formarea de produși secundari de degradare. Instalația utilizată a constat dintr-un balon cu fund rotund, în care s-a introdus o capilară pentru barbotare de aer, un cap de distilare prevăzut cu termometru, un refrigerent descendent, un balon de colectare, o pompă de vid și un cuib de încălzire, conform figurii 70. Pentru distilarea esterilor etilici, în prima etapă se colectează o fracție ușoară, ce constă majoritar din alcool, la o temperatură în vârf de aproximativ 80°C, la presiune atmosferică. Când fracția ușoară nu mai pare să distile se îndepărtează cuibul de încălzire, se schimbă balonul de colectare, și se începe colectarea fracției bogate în ester, pornind simultan încălzirea și pompa de vid, esterii colectându-se până la o temperatură la vârf de 220°C și la o presiune de până la 20 mmHg.

Din analiza TGA, se poate observa un comportament similar în cazul celor 3 uleiuri, cu doar o mică diferență în ceea ce privește temperatura maximă. Se observă că uleiul de floarea soarelui prezintă o rezistență termică ușor mai ridicată, ordinea în funcție de temperatură fiind ulei de palmier, ulei de rapiță, respectiv ulei de floarea soarelui. În toate cazurile se observă absența formării unui reziduu ca urmare a încălzirii uleiului, confirmând că pierderea de masă într-o sigură etapă este corespunzătoare unui proces de evaporare.

Curbele TGA a esterilor etilici proveniți din uleiul de floarea soarelui prin transesterificare cu alcool etilic au fost comparate cu analiza TGA a uleiului de floarea soarelui. Probele nedistilate au în componență produși secundari, care au fost îndepărtați după distilare sub vid. În cazul FAEE se observă o singură treaptă de pierdere de masă confirmând purificarea

acestui prin distilare. Pentru produsul nedistilat se observă 2 trepte de pierdere de masă corespunzătoare esterului, în prima treaptă, și materiei prime în treapta a doua. Din evaluarea curbei pentru produsul nedistilat se observă că uleiul reprezintă aproximativ 16%, procente masice, aceasta corespunde unei concentrații de esteri de 84% față de 78% din determinarea GC. Această concluzie se bazează pe faptul că înaintea analizei TGA produsul de transesterificare a fost supus spălării și separării fazelor pentru îndepărtarea glicerinei.

În cazul FAEE provenit din ulei de rapiță, se pot observa două trepte de pierdere de masă. Prima treaptă corespunde esterului în timp ce a doua corespunde fracției de ulei netransformat sau transformat parțial. Din datele obținute s-a determinat o concentrație de esteri de 55% față de 47% din analiza GC fără separare. În cazul uleiului de palmier, au fost observate trei trepte de pierdere de masă, prima de 5.4% corespunde alcoolului nereacționat dar care a fost înglobat în faza organică de uleiul de palmier nereacționat, cea de-a doua treaptă corespunde evaporării FAEE, 73.9% față de 70% din analiza GC, iar ultima treaptă corespunde uleiului nereacționat sau parțial reacționat. Atât din analizele TGA, cât și din analizele GC, s-a observat că uleiul de floarea soarelui permite atingerea unei concentrații mai mari de FAEE, iar puritatea acestuia poate fi crescută prin distilarea la vid a produsului de reacție.

II. Utilizarea sărurilor anorganice

În cazul adaosului de săruri anorganice inițial s-a urmărit impactul prezenței sărurilor asupra punctului de tulburare al reactanților. Pe baza datelor de literatură asupra solubilității în alcool etilic a sărurilor anorganice propuse, s-au preparat soluții alcoolice aproape de saturare pornind de la iodură de potasiu, bromură de potasiu și bromură de sodiu. Datele privind temperaturile de tulburare sunt prezentate în tabelul 24. Pentru reacțiile de sinteză s-au ales pentru a fi comparate bromurile de sodiu și potasiu, care au și solubilități mai mari în alcool etilic. Reacțiile s-au desfășurat cu ajutorul sondei Vibracell.

Tabel 24. Efectul utilizării sărurilor anorganice asupra temperaturii de tulburare a amestecului de reacție

Sare	KI	KBr	NaBr
m_{sare} (g)	0.05	0.1025	0.1
m_{alcool} (g)	4	4	4
Concentrație (% masic)	1.23	2.54	2.44
Raport Ulei : Soluție alcoolică	1:6	1:6	1:6
Temperatură de tulburare (°C)	47	49	61

Tabel 25. Comparație între utilizarea bromurii de sodiu, respectiv de potasiu din punct de vedere al conținutului de FAEE și a temperaturii de tulburare a produșilor de reacție

Sare	KBr	NaBr
Conținut sare, % masic (față de amestec)	0.5	0.5
Timp de reacție, min	30	30
Amplitudine, %	20	20
Energie, J	27650	27532
Putere, W	15.4	15.3
Conținut FAEE, %	46.1	50.8
Temperatură de tulburare (°C)	-5	-6

După cum se poate observa din tabelul 25, utilizarea bromurii de sodiu a dus la obținerea unui conținut de FAEE mai mare decât în cazul utilizării bromurii de potasiu, motiv pentru care am optat pentru utilizarea bromurii de sodiu în studiul efectului utilizării unei soluții apoase de sare anorganică.

III. Utilizarea soluției apoase de NaBr

Prin adăosul unei soluții apoase de bromură de sodiu s-a dorit să se profite de solubilitatea mare a bromurii de sodiu în apă și s-a urmărit efectul prezenței apei asupra reacției atât în procedeul convențional cât și în cel asistat de ultrasunete. Prezența apei în reacție conduce la consumarea catalizatorului, cu obținerea de săpunuri, dar dacă s-ar putea realiza o creștere a productivității în prezența apei, s-ar obține o reducere a costurilor asociate etapei de deshidratare a etanolului pentru a se obține alcool absolut. Înainte de a se desfășura reacția, s-a pregătit soluția apoasă de concentrație 50% prin dizolvarea bromurii de potasiu în apă distilată, din aceasta s-a utilizat în reacție echivalentul de apă corespunzător utilizării ca reactant a etanolului de puritate 96%.



Figura 76. Sinteza asistată de ultrasunete a esterilor etilici în prezența unei soluții apoase de bromură de sodiu

După cum se poate observa din figura 76, prezența apei a condus la creșterea gradului de neomogenitate a amestecului de reacție, spre deosebire de cazurile anterioare în care la câteva minute de la începerea reacției avea loc o limpezire a amestecului, în acest caz prezența apei a permis o separare a fazelor și o menținere a eterogenității amestecului. Imediat după oprirea agitării magnetice a avut loc și separarea fazelor.

Tabel 26. Efectul utilizării soluției apoase de NaBr asupra temperaturii de tulburare a amestecului de reacție

	Convențional	US continuu	US pulsuri
Timp de reacție, min	30	30	60
Temperatură de reacție (°C)	35 (±1)	35 (±1)	34 (max)
Amplitudine, %	-	20	70
Energie, J	-	25231	157534
Putere, W	-	14	43.8
Conținut FAEE, %	10.1	15.2	17.6
Temperatură de tulburare reactanți (°C)	93		
Temperatură de tulburare produși (°C)	99	92.6	86

Prezența apei în reacție a condus la o scădere drastică a conversiei ca urmare a consumării catalizatorului în reacțiile secundare cum era de așteptat, imediat ce s-a oprit amestecarea având loc separarea fazelor. Utilizarea ultrasunetelor în acest caz a pus în evidență efectul benefic al colapsului asimetric al bulelor specific sistemelor eterogene, ducând la o creștere a conținutului de FAEE față de cel obținut în regim convențional, după cum se poate vedea în tabelul 26. Pentru a diminua efectul saponificării a fost propusă creșterea cantității de catalizator.

Tabel 27. Comparație concentrație FAEE în prezența soluției apoase de NaBr

	Conv.	US	Conv.	US	Conv.	US
Concentrație catalizator NaOH (% față de ulei)	0.17	0.17	0.5	0.5	0.5	0.5
Temperatură de reacție (°C)	35 (±1)	35 (±1)	35 (±1)	35 (±1)	50(±1)	50(±1)
Amplitudine, (%)	-	20	-	20	-	20
Energie, (J)	-	25231	-	28650	-	25088
Putere,(W)	-	14	-	15.9	-	13.9
Conținut FAEE, (%)	10.1	15.2	29.5	33.3	22.25	28.15
Temperatură de tulburare reactanți (°C)	93					
Temperatură de tulburare produși (°C)	98-99	92-93	92-93	90-91	92-93	93-94

Prin creșterea concentrației de catalizator de la 0.17% la 0.5% are loc o creștere a concentrației de FAEE, ca urmare a creșterii vitezei de reacție, însă creșterea temperaturii de la 35 la 50°C s-a dovedit a fi în detrimentul reacției de obținere a esterilor etilici. Temperatura de tulburare a produșilor nu a fost cu mult diferită față de temperatura de reacție a amestecului de reactanți în absența catalizatorului, și anume 93°C. Deși concentrațiile obținute în procesele asistate de US sunt mai mari decât cele obținute în procedeul convențional la aceeași temperatură, prin creșterea concentrației de catalizator efectul benefic al ultrasunetelor se diminuează, astfel de la o creștere a concentrației de FAEE de 50% față de convențional în cazul procesului asistat de US utilizând o concentrație de catalizator de 0.17%, în cazul unei concentrații de 0.5% creșterea concentrației de FAEE ca urmare a utilizării US este de 13% la 35°C, respectiv de 25% la 50°C. Datele obținute sunt prezentate în tabelul 27. Prin creșterea cantității de catalizator la 1% a avut loc gelifierea probelor aproape imediat după încheierea reacției, ca urmare a reacțiilor secundare favorizate de utilizarea unei cantități mai mari de catalizator.

4. CONCLUZII PARȚIALE

- Procese de transesterificare cu ultrasunete și microunde în flux continuu au fost dezvoltate și comparate în ceea ce privește concentrația esterilor metilici și consumul specific de energie.
- Utilizarea acestor modalități de intensificare a proceselor s-a dovedit a fi utilă pentru obținerea unor valori mai mari ale conversiei pentru timpi de reacție scurți.
- Două dintre procesele care au implicat utilizarea unei cu ultrasunete și a unui echipament de tip MMM Clamp-on, au fost cele mai promițătoare pentru producția la scară mică de biodiesel, îmbunătățirile fiind datorate transferului de masă mai bun între cei doi reactanți nemiscibili prin formarea și colapsarea bulelor de cavitație asimetrice.
- Principalul dezavantaj al trecerii la scară mare a proceselor pe bază de ultrasunete, este legat de potențiala limitare de volum a reactorului ca urmare a adâncimii reduse de penetrare a ultrasunetelor, problemă ce poate fi eliminată prin optarea pentru un dispozitiv ce are la bază cavitația hidrodinamică.
- Producția la scară mare a esterilor ar fi cel mai ușor realizată prin creșterea numărului de reactoare de transesterificare, și nu prin creșterea dimensiunilor unui reactor unic.

CONCLUZII GENERALE

Scopul acestei lucrări de doctorat a fost de a valorifica tehnicile neconvenționale de intensificare a proceselor pentru sinteza de biocombustibili, cu un accent deosebit acordat bioetanolului, prin utilizarea efectelor biologice ale microundelor pentru a favoriza activitatea metabolică a drojdiei *Saccharomyces cerevisiae*, și biodieselului, prin punerea la punct a unor instalații de obținere a biodieselului în flux continuu.

În baza strategiilor de cercetare adoptate și a rezultatelor experimentale obținute, pot fi formulate următoarele concluzii:

- S-a identificat un domeniu optim de expunere a drojdiei la microunde, între 15 și 25 $W \cdot kg^{-1}$, pentru care s-a obținut o creștere a vitezei de fermentație de 20%, efectul benefic fiind datorat efectelor non-termice ale microundelor.
- A fost exclusă posibilitatea apariției de gradienti de temperatură în vasul de fermentație prin modelare, iar calculele teoretice au exclus manifestarea fenomenului de încălzire selectivă ca forță motrice principală pentru intensificarea procesului.
- În intervalul de iradiere studiat, nu au fost identificate efecte negative pronunțate ale microundelor asupra viabilității și structurii celulelor de drojdie.
- Au fost realizate instalații experimentale în flux continuu asistate prin ultrasunete, microunde și hidrocavitație, pentru obținerea de esteri metilici, ce au permis compararea tehnicilor de intensificare a proceselor prin prisma eficienței energetice și a randamentului.
- În configurațiile studiate, au fost identificate procesele asistate de ultrasunete ca fiind mai eficiente decât cele asistate de microunde și hidrocavitație.
- Au fost sintetizați esteri etilici de puritate înaltă în vederea testării lor pe post de solvenți alternativi.

PERSPECTIVE

Luând în considerare rezultatele acestei lucrări, printre potențialele direcții de extindere și valorificare se pot identifica obținerea unui sistem integrat în care bioetanolul obținut prin fermentație alcoolică asistată de microunde poate fi recuperat prin distilare și utilizat pentru sinteza esterilor etilici, ce pot servi drept solvenți verzi pentru extracția biocompușilor liposolubili din biomasă, iar biomasa epuizată să fie utilizată ca substrat pentru fermentație, urmărindu-se obținerea de fluxuri de produși cu valoare înaltă. O altă direcție de valorificare a rezultatelor cercetării este implementarea de instalații pilot la agenți economici de tip ferme,

pentru obținerea de biocombustibili pentru uz propriu utilizând materii prime disponibile la locația agentului economic, asigurând autonomia energetică a partenerului.

CONTRIBUȚII PERSONALE

Elementele de originalitate care se disting în urma acestei cercetări sunt:

- Realizarea unei instalații experimentale ce permite monitorizarea temperaturii și a puterii de microunde în timpul procesului de fermentație, realizat cu ajutorul unui generator de microunde de tip „solid state” cu antenă coaxială
- Punerea în evidență a importanței dozei specifice de absorbție a microundelor, prin identificarea unui domeniu optim pentru procesul de fermentație
- Realizarea instalațiilor de sinteză a esterilor metilici în flux continuu cu o monitorizare precisă a consumului specific de energie, ce a permis stabilirea celui mai eficient procedeu de intensificare a transesterificării
- Realizarea unei instalații în flux continuu ce a permis punerea în evidență a efectului sinergetic microunde-ultrasunete în sinteza esterilor metilici
- Punerea la punct a unei metode de sinteză și purificare a esterilor etilici pentru a putea fi utilizați drept solvenți verzi pentru compuși liposolubili.

DISEMINAREA REZULTATELOR

Articole publicate

1. **Vlaicu A.**, Calinescu I., Posea C., Chipurici P., 2021, A study on methyl and ethyl esters production - from seed preparation to product purification, *U.P.B. Sci. Bull.*, Series B, Vol. 83, Iss. 2, 2021; FI=0.53
2. Diacon A., Călinescu I., Vinatoru M., Chipurici P., **Vlaicu A.**, Boscornea A.C., Mason T.J., Fatty Acid Ethyl Esters (FAEE): A New, Green and Renewable Solvent for the Extraction of Carotenoids from Tomato Waste Products, *Molecules*, Vol. 26, Iss. 14, 2021, 4388; FI 2020 = 4.411
3. Chipurici P., **Vlaicu A.**, Călinescu I., Vînătoru M., Busuioc C., Dinescu A., Ghebaur A., Rusen E., Voicu G., Ignat M., Diacon A., Magnetic silica particles functionalized with guanidine derivatives for microwave-assisted transesterification of waste oil, *Scientific Reports*, Vol. 11, 2021, FI 2020 = 4.379

4. Chipurici P., **Vlaicu A.**, Calinescu I., Vinatoru M., Vasilescu M., Ignat N.D., Mason T.J., 2019, Ultrasonic, hydrodynamic and microwave biodiesel synthesis – A comparative study for continuous process, *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 57, 38-47. FI=6.5
5. Constantinescu-Aruxandei D., **Vlaicu A.**, Marinaş I.C., Vintila A., Dimitriu L., Oancea F., 2019, Effect of betaine and selenium on the growth and photosynthetic pigment production in *Dunaliella salina* as biostimulants, *FEMS Microbiology Letters*, 366. FI=1.98
6. Calinescu I., **Vlaicu A.**, Chipurici P., Ighigeanu D., Lavric V., 2018, Alcoholic fermentation in the presence of microwaves, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, Vol. 126, 16 – 22; FI=2.83
7. Chipurici P., **Vlaicu A.**, Raducanu C.R., Bran S.D., Gavrilă A.I., 2018, Biodiesel production from waste oil and its blends with glycerol ketals, *Revista de Chimie*, Vol. 69 (7), 1881-1885; FI=1.38
8. Bran S.D., Chipurici P., Bran M., **Vlaicu A.**, 2018, Renewable energy from agricultural waste, *Revista de Chimie*, Vol. 69(6), 1363-1366; FI=1.38

Participări la conferințe

1. **5th Green and Sustainable Chemistry Conference 2020**, Dresda, Germania - Chipurici P., **Vlaicu A.**, Calinescu I., Vinatoru M., Ignat N., Voicu G., Diacon A., Heterogeneous catalyst activation and process intensification of biodiesel synthesis using ultrasound
2. **5th Green and Sustainable Chemistry Conference 2020**, Dresda, Germania - **Vlaicu A.**, Diacon A., Rusen E., Busuioc C., Chipurici P., Ignat N., Calinescu I., Vinatoru M., Biodiesel synthesis through heterogeneous catalysis using organic bases supported on magnetic silica nanoparticles
3. **4th International Caparica Conference on Ultrasonic-based Applications: from analysis to synthesis 2020**, Costa de Caparica, Portugalia - Calinescu I., Vinatoru M., Chipurici P., **Vlaicu A.**, Ignat N., Mason T., Ultrasonic, hydrodynamic and microwave biodiesel synthesis – A comparative study for continuous process
4. **Chemistry Conference for Young Scientists - ChemCYS 2020**, Blankenberge, Belgia - **Vlaicu A.**, Chipurici P., Calinescu I., Diacon A., Vintila A., Vinatoru M., Study on the effects of microwave and/or ultrasound during the pretreatment with DMP of wet *Nannochloris sp.* biomass
5. **International Chemical Engineering & Catalysis Conference 2019**, Londra, Marea Britanie - Chipurici P., Diacon A., **Vlaicu A.**, Calinescu I., Vinatoru M., Intensification of

Biodiesel Synthesis through Ultrasound Assisted Heterogeneous Catalyzed Transesterification

6. **21st Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (RICCCE) 2019**, Constanta-Mamaia, Romania - Chipurici P., Diacon A., Calinescu I., Vinatoru M., Trifan A., **Vlaicu A.**, Optimization of Ultrasound - Assisted Extraction (UAE) of Lycopene from Tomato Skins
7. **21st Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (RICCCE) 2019**, Constanta-Mamaia, Romania - **Vlaicu A.**, Chipurici P., Trifan A., Calinescu I., Vinatoru M., Vintila A., Diacon A., Optimization of ultrasound - assisted extraction (UAE) of biocomponents from microalgal biomass
8. **21st Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (RICCCE) 2019**, Constanta-Mamaia, Romania - Diacon A., **Vlaicu A.**, Boscornea C., Calinescu I., Vinatoru M., Chipurici P., Conventional and Ultrasound Assisted Extraction (UAE) of Lycopene from Siriana F1 hybrid and Pontica 102 Tomatoes
9. **4th Asia-Oceania Sonochemical Society Conference 2019**, Nanjing, China - Calinescu I., Vinatoru M., **Vlaicu A.**, Chipurici P., Trifan A., Ultrasonic and hydrodynamic biodiesel synthesis-energetic considerations for continuous reactor
10. **4th Green and Sustainable Chemistry Conference 2019**, Dresda, Germania - **Vlaicu A.**, Chipurici P., Vintila A., Calinescu I., Vinatoru M., Trifan A., Diacon A., Effects of processing parameters on ultrasound-assisted carotenoids and chlorophyll extraction from *Nannochloris sp.* and *Arthrospira platensis* dry biomass determined by factorial experiment design
11. **2nd Young Researchers International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (YRICCCE II) 2018**, Budapest, Hungary - **Vlaicu A.**, Calinescu I., Chipurici P., Vinatoru M., A comparative study of hydrocavitation and ultrasound assisted biodiesel production
12. **The international symposium "Priorities of Chemistry for a Sustainable Development - PRIOCHEM" 2018**, Bucharest, Romania – **Vlaicu A.**, Chipurici P., Calinescu I., Effects of microwave exposure on cell viability of *Saccharomyces cerevisiae* during glucose fermentation
13. **16th Meeting of the European Society of Sonochemistry 2018**, Besancon, France - Calinescu I., Vinatoru M., Chipurici P., **Vlaicu A.**, Biodiesel Synthesis Assisted by Ultrasound, Microwave and Hydrodynamic Cavitation – A Comparative Study

14. **20th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (RICCCE) 2017**, Poiana Brasov, Romania - **Vlaicu A.**, Chipurici P., Lavric V., Ighigeanu D., Calinescu I., Unconventional methods for enhancing the fermentation process
15. **20th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (RICCCE) 2017**, Poiana Brasov, Romania - **Vlaicu A.**, Chipurici P., Calinescu I., Vasilescu M., Hydrodynamic cavitation – equipment and uses
16. **20th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (RICCCE) 2017**, Poiana Brasov, Romania - Lavric V., Calinescu I., **Vlaicu A.**, Chipurici P., Modeling microwave heating in a multimod applicator – Comsol approach
17. **16th International Conference on Microwave and High Frequency Heating AMPERE 2017**, Delft, The Netherlands - Calinescu I., **Vlaicu A.**, Chipurici P., Lavric V., Ighigeanu D., Alcoholic fermentation in the presence of microwaves

BIBLIOGRAFIE

- [1] I.Y. Belyaev, V.S. Shcheglov, Y.D. Alipov, V.A. Polunin, Resonance effect of millimeter waves in the power range from 10-19 to 3×10^{-3} W/cm² on Escherichia coli cells at different concentrations, *Bio Electro Magnetics*, 17 (1996) 312-321.
- [2] I.Y. Belyaev, Nonthermal Biological Effects of Microwaves: Current Knowledge, Further Perspective, and Urgent Needs, *Electromagnetic Biology and Medicine*, 24 (2005) 375-403.
- [3] J.H. Hellar, P. Teixeira, A new physical method of creating chromosomal aberrations, *Nature*, 5 (1959) 905–906.
- [4] S. Banik, S. Bandyopadhyay, S. Ganguly, Bioeffects of microwave - a brief review, *Bioresource Technology*, 87 (2003) 155-159.
- [5] J. Hristov, V. Perez, Critical Analysis of Data Concerning *Saccharomyces Cerevisiae* Free-Cell Proliferations and Fermentations Assisted by Magnetic and Electromagnetic Fields, *International Review of Chemical Engineering*, 3 (2011) 1-18.
- [6] K. Jacques, T.P. Lyons, D.R. Kelsall, *The Alcohol Textbook*, 3rd ed., Nottingham University Press, 1999.
- [7] J.C. Duarte, J.A.R. Rodrigues, P.J.S. Moran, Effect of immobilized cells in calcium alginate beads in alcoholic fermentation, *AMB Express*, 3 (2013).
- [8] M.J. Ruiz-Gomez, M.I. Prieto-Barcia, E. Ristori-Bogajo, M. Martinez-Morillo, Static and 50 Hz magnetic fields of 0.35 and 2.45mT have no effect on the growth of *Saccharomyces cerevisiae*, *Bioelectrochemistry*, (2004) 151–155.
- [9] S. Nakasono, C. Laramee, H. Saiki, K.J. McLeod, Effect of power-frequency magnetic fields on genome-scale gene expression in *Saccharomyces cerevisiae*, *Radiation Research*, 160 (2003) 25–37.
- [10] M. Ikehata, M. Iwasaka, J. Miyakoshi, S. Ueno, T. Koana, Effects of intense magnetic fields on sedimentation pattern and gene expression profile in budding yeast, *Journal of Applied Physics*, (2003) 6724–6726.

- [11] D.M. Binninger, V. Ungvichian, Effects of 60 Hz AC magnetic fields on gene expression following exposure over multiple cell generations using *Saccharomyces cerevisiae*, *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, (1997) 83-89.
- [12] M. Iwasaka, M. Ikehata, J. Miyakoshi, S. Ueno, Strong static magnetic field effects on yeast proliferation and distribution, *Bioelectrochemistry*, (2004) 59-68.
- [13] P.R. Gogate, A.B. Pandit, A review and assessment of hydrodynamic cavitation as a technology for the future, *Ultrasonics Sonochemistry*, 12 (2005) 21-27.
- [14] A. Tiwari, V.M. Rajesh, S. Yadav, Biodiesel production in micro-reactors: A review, *Energy for Sustainable Development*, 43 (2018) 143-161.
- [15] L.F. Chuah, J.J. Klemes, S. Yusup, A. Bokhari, M.M. Akbar, A review of cleaner intensification technologies in biodiesel production, *Journal of Cleaner Production*, 146 (2017) 181-193.
- [16] A.A. Refaat, Different techniques for the production of biodiesel from waste vegetable oil, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 7 (2010) 183–213.
- [17] V.L. Gole, P.R. Gogate, A review on intensification of synthesis of biodiesel from sustainable feed stock using sonochemical reactors, *Chem. Eng. Process Process Intensif.*, 53 (2012) 1–9.
- [18] W.W. Sheng Ho, H. Kiat Ng, S. Gan, Advances in ultrasound-assisted transesterification for biodiesel production, *Applied Thermal Engineering*, 100 (2016) 553-563.
- [19] V.B. Veljković, J.M. Avramović, O.S. Stamenković, Biodiesel production by ultrasound-assisted transesterification: state of the art and the perspectives, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 16 (2012) 1193–1209.
- [20] Biofuels Digest. www.biofuelsdigest.com/bdigest/2018/12/15/biodiesel-prices-rise-sharply, accesat la 20 February 2019.
- [21] Alternative Fuel Data Center. <https://afdc.energy.gov/fuels/prices.html>, accesat la 20 februarie 2019.