



**UNIVERSITATEA TEHNICĂ  
„GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI  
FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICĂ  
ȘI PROTECȚIA MEDIULUI**



**ing. Adela Marilena HALEȚA (căs. BUBURUZAN)**

**STUDII PRIVIND PROCESELE DE DEPOLUARE A UNOR FLUXURI  
GAZOASE CU CONȚINUT DE COMPUȘI ORGANICI VOLATILI**

*Rezumatul tezei de doctorat*

**STUDIES CONCERNING THE DEPOLLUTION PROCESSES OF SOME  
GASEOUS STREAMS CONTAINING VOLATILE ORGANIC  
COMPOUNDS**

*Summary of PhD Thesis*

**Conducător științific:  
Prof. univ. dr. ing. Matei MACOVEANU**

**IAȘI – 2011**



MINISTERUL EDUCAȚIEI, CERCETĂRII ȘI  
TINERETULUI

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ  
„GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI**

Strada Prof.dr.doc. Dimitrie Mangeron, nr.67, 700050, Iași

ROMÂNIA

tel: 40 232 212 322 fax: 40 232 211 667

e-mail: rectorat@staff.tuiasi.ro



**Stimată Doamnă/Stimate Domnule**

.....

Vă facem cunoscut că în ziua de \_\_\_\_\_, la ora \_\_\_\_\_, în **Sala de Consiliu** a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

**„STUDII PRIVIND PROCESELE DE DEPOLUARE A UNOR FLUXURI GAZOASE  
CU CONȚINUT DE COMPUȘI ORGANICI VOLATILI”**

elaborată de **dna. ing. Adela Marilena HALEȚA** (căs. **BUBURUZAN**) în vederea conferirii titlului științific de doctor în domeniul **Inginerie Chimică**.

Comisia de analiză și susținere a tezei de doctorat este alcătuită din:

- |                                                  |                              |
|--------------------------------------------------|------------------------------|
| • <b>Prof. univ. dr. ing. Ioan Mămăligă</b>      | <b>președinte</b>            |
| Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași |                              |
| • <b>Prof. univ. dr. ing. Matei Macoveanu</b>    | <b>conducător științific</b> |
| Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași |                              |
| • <b>Prof. univ. dr. chim. Nicolae Bîlbă</b>     | <b>membru</b>                |
| Universitatea Alexandru Ioan Cuza din Iași       |                              |
| • <b>Prof. univ. dr. ing. Gheorghe Mihăilă</b>   | <b>membru</b>                |
| Universitatea Alexandru Ioan Cuza din Iași       |                              |
| • <b>Conf. univ. dr. ing. Cezar Catrinescu</b>   | <b>membru</b>                |
| Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași |                              |

Vă trimitem atașat rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica, în scris, aprecierile și observațiile dumneavoastră.

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.



**Rector,**

Prof. univ. dr. ing. Ion GIURMA

**Secretar universitate,**

Ing. Cristina NAGÎȚ

## MULȚUMIRI

*Aș dori să exprim sincere mulțumiri și întreaga mea recunoștință conducătorului științific al acestei teze, domnului prof. univ. dr. ing. Matei MACOVEANU pentru oportunitatea pe care mi-a oferit-o, pentru sprijinul, îndrumările și încurajările profesionale de care am avut parte pe parcursul întregii perioade de cercetare și elaborare a tezei de doctorat.*

*Mulțumiri speciale colegului meu, domnului conf. univ. dr. ing. Cezar CATRÎNDESCU pentru sprijinul acordat în clarificarea problemelor teoretice, dar mai ales a celor experimentale, pentru sugestiile, sfaturile și observațiile asupra întregii lucrări.*

*Mulțumesc tuturor membrilor comisiei de doctorat, domnului prof. univ. dr. chim. Nicolae BÎLBĂ, domnului prof. univ. dr. ing. Gheorghe MIHĂILĂ, domnului conf. univ. dr. ing. Cezar CATRÎNDESCU precum și președintelui comisiei, domnul prof. univ. dr. ing. Ioan MĂMĂLIȚĂ, pentru că au acceptat să facă parte din comisie, pentru răbdarea cu care au analizat lucrarea de față precum și pentru sugestiile și sfaturile lor neprețuite.*

*De asemenea, țin să mulțumesc domnului dr. chim. Mihai CHIRICA, precum și firmei PUROLITE România, pentru sprijinul pe care mi l-a oferit prin furnizarea materialelor adsorbante.*

*Mulțumiri deosebite colegilor Adrian UNGUREANU și Brîndușa DRĂGOI de la Laboratorul de Cataliză, catedra de Inginerie Organică și Biochimică din cadrul Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Iași și colegilor de la Institut Charles Gerhardt de Montpellier, din cadrul universității École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, Franța, pentru sprijinul acordat în realizarea activității de caracterizare a materialelor.*

*Mulțumesc tuturor profesorilor mei pentru contribuția lor la educarea și formarea mea profesională.*

*Tuturor celor apropiați, prietenilor și colegilor, care m-au susținut moral, au fost alături de mine și m-au încurajat, mai ales în momentele critice, le adresez recunoștința și mulțumirile mele.*

*Nu în ultimul rând, doresc să mulțumesc și sunt profund recunoscătoare familiei mele, soțului, părinților, surorilor și fratelui, pentru sprijinul necondiționat, încurajările, dragostea și înțelegerea pe care mi le-au oferit în toți acești ani stresanți și fructuoși; în mod deosebit, soțului meu Octavian pentru suportul complet, echilibrul și împlinirea familială pe care am realizat-o împreună, în paralel cu această realizare profesională, în special prin cei doi fii ai noștri Ștefan și George.*

*Mulțumesc lui Dumnezeu care mi-a oferit sănătate, putere și înțelepciune în elaborarea și finalizarea tezei de doctorat.*

*Autoarea,  
Iași, Mai 2011*

## CUPRINS

|                                                                                                       |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Introducere.....</b>                                                                               | <b>1</b>  |
| <b>Obiectivele tezei.....</b>                                                                         | <b>3</b>  |
| <b>PARTEA I. STUDIU DOCUMENTAR</b>                                                                    |           |
| <b>CAPITOLUL I: COMPUȘII ORGANICI VOLATILI (COV) ȘI CARACTERUL LOR POLUANT.....</b>                   | <b>9</b>  |
| <b>I.1. Definirea compușilor organici volatili.....</b>                                               | <b>9</b>  |
| <b>I.2. Surse de emisie a compușilor organici volatili.....</b>                                       | <b>10</b> |
| I.2.1. Surse biogene de compuși organici volatili.....                                                | 11        |
| I.2.2. Surse antropogene de compuși organici volatili.....                                            | 12        |
| I.2.2.1. Surse mobile de compuși organici volatili.....                                               | 12        |
| I.2.2.2. Surse staționare de compuși organici volatili.....                                           | 13        |
| I.2.3. Tipuri de emisii de compuși organici volatili.....                                             | 16        |
| <b>I.3. Inventarierea emisiilor de compuși organici volatili.....</b>                                 | <b>17</b> |
| I.3.1. Inventarierea emisiilor de compuși organici volatili în România.....                           | 19        |
| <b>I. 4. Efecte ale compușilor organici volatili.....</b>                                             | <b>22</b> |
| I.4.1. Efectele COV asupra mediului.....                                                              | 22        |
| I.4.2. Efectele COV asupra sănătății umane.....                                                       | 25        |
| <b>I.5. Legislație europeană și națională privind controlul și limitarea emisiilor de COV.....</b>    | <b>28</b> |
| <b>CAPITOLUL II: CONTROLUL ȘI REDUCEREA EMISIILOR DE COMPUȘI ORGANICI VOLATILI.....</b>               | <b>31</b> |
| <b>II.1. Modificări de echipament și de proces.....</b>                                               | <b>31</b> |
| <b>II. 2. Metode suplimentare de eliminare a COV din fluxurile gazoase (tehnici end-of-pipe).....</b> | <b>32</b> |
| II.2.1. Tehnici distructive.....                                                                      | 32        |
| II.2.1.1. Oxidarea termică.....                                                                       | 33        |
| II.2.1.2. Oxidarea catalitică.....                                                                    | 34        |
| II.2.1.3. Tehnici moderne de oxidare.....                                                             | 36        |
| II.2.1.4. Biodegradarea.....                                                                          | 37        |
| II.2.2. Tehnici recuperative.....                                                                     | 38        |
| II.2.2.1. Condensarea.....                                                                            | 38        |
| II.2.2.2. Separarea pe membrane.....                                                                  | 39        |
| II.2.2.3. Absorbția.....                                                                              | 39        |
| II.2.2.4. Adsorbția.....                                                                              | 40        |
| <b>II.3. Criterii de alegere a metodei de tratare a fluxurilor gazoase contaminate cu COV.....</b>    | <b>48</b> |
| <b>CAPITOLUL III: ADSORBȚIA – METODĂ DE REȚINERE A COV DIN FLUXURILE GAZOASE.....</b>                 | <b>51</b> |
| <b>III.1. Noțiuni introductive.....</b>                                                               | <b>51</b> |
| <b>III.2. Fenomenul de adsorbție.....</b>                                                             | <b>52</b> |
| III.2.1. Forțe intermoleculare în procesul de adsorbție.....                                          | 53        |
| III.2.2. Transferul de masă la adsorbție.....                                                         | 56        |
| III.2.3. Difuzia. Mecanisme de transport.....                                                         | 57        |
| <b>III.3. Adsorbanții și proprietățile acestora.....</b>                                              | <b>60</b> |
| III.3.1. Caracteristicile adsorbanților.....                                                          | 61        |
| III.3.2. Tipuri de adsorbanți.....                                                                    | 63        |
| III.3.2.1. Cărbunele activ.....                                                                       | 60        |
| III.3.2.2. Alumina activată și silicagelul.....                                                       | 65        |
| III.3.2.3. Zeoliții.....                                                                              | 66        |
| III.3.2.4. Rășini sintetice.....                                                                      | 66        |
| <b>III.4. Echilibrul adsorbției.....</b>                                                              | <b>68</b> |
| III.4.1. Izoterme de adsorbție.....                                                                   | 68        |

|                                                                                                   |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| III.4.2. Izoterme și teorii ale adsorbției.....                                                   | 71         |
| III.4.2.1. Izoterma Langmuir.....                                                                 | 71         |
| III.4.2.2. Izoterma Freundlich.....                                                               | 73         |
| III.4.2.3. Izoterma Dubinin-Radushkevich (DR).....                                                | 74         |
| III.5. Adsorbția în regim dinamic cu strat fix de adsorbant.....                                  | 76         |
| III.6. Regenerarea adsorbanților.....                                                             | 77         |
| <b>PARTEA II: CONTRIBUȚII PERSONALE</b>                                                           |            |
| <b>CAPITOLUL IV: MATERIALE UTILIZATE.....</b>                                                     | <b>81</b>  |
| <b>IV.1. Compuși organici volatili.....</b>                                                       | <b>81</b>  |
| <b>IV.2. Materiale adsorbante.....</b>                                                            | <b>83</b>  |
| IV.2.1. Cărbunele activ granular - AC 20.....                                                     | 83         |
| IV.2.2. Materialele polimerice hiper-reticulate MN 202 și MN 250.....                             | 84         |
| <b>IV.3. Caracterizarea materialelor adsorbante.....</b>                                          | <b>87</b>  |
| IV.3.1. Microscopie cu scanare de electroni – SEM.....                                            | 87         |
| IV.3.2. Microscopie cu transmisie de electroni – TEM.....                                         | 88         |
| IV.3.3. Analiza termogravimetrică – TG.....                                                       | 90         |
| IV.3.4. Analiza suprafeței & volumul porilor.....                                                 | 92         |
| <b>IV.4. Concluzii.....</b>                                                                       | <b>99</b>  |
| <b>CAPITOLUL V: STUDII DE SCREENING.....</b>                                                      | <b>101</b> |
| <b>V.1. Scop și obiective.....</b>                                                                | <b>101</b> |
| <b>V.2. Protocol experimental.....</b>                                                            | <b>102</b> |
| <b>V.3. Determinarea capacității maxime de adsorbție pentru vaporii de n-hexan și toluen.....</b> | <b>103</b> |
| <b>V.4. Cinetica adsorbției vaporilor de n-hexan și toluen.....</b>                               | <b>104</b> |
| V.4.1. Modele ale cineticii adsorbției.....                                                       | 106        |
| V.4.1.1. Modelul cinetic de ordin pseudo-unu, (modelul Lagergren).....                            | 107        |
| V.4.1.2. Modelul cinetic de ordin pseudo-doi.....                                                 | 108        |
| V.4.1.3. Modelul cinetic Elovich.....                                                             | 110        |
| V.4.1.4. Modelul difuziei intra-particulă.....                                                    | 111        |
| V.4.1.5. Verificarea modelelor cinetice utilizate.....                                            | 115        |
| <b>V.5. Desorbția vaporilor de COV.....</b>                                                       | <b>119</b> |
| <b>V.6. Efectul umidității relative asupra proprietăților adsorbanților.....</b>                  | <b>122</b> |
| V.6.1. Izoterme de adsorbție a vaporilor de apă.....                                              | 122        |
| V.6.2. Influența umidității relative asupra capacității de adsorbție a adsorbanților.....         | 124        |
| <b>V.7. Concluzii.....</b>                                                                        | <b>128</b> |
| <b>CAPITOLUL VI: ADSORBȚIA COV ÎN CONDIȚII STATICE.....</b>                                       | <b>131</b> |
| <b>VI.1. Scop și obiective.....</b>                                                               | <b>131</b> |
| <b>VI.2. Protocol experimental.....</b>                                                           | <b>132</b> |
| <b>VI.3. Calibrare COV.....</b>                                                                   | <b>134</b> |
| <b>VI.4. Influența parametrilor de lucru.....</b>                                                 | <b>137</b> |
| VI.4.1. Influența concentrației de COV.....                                                       | 137        |
| VI.4.1.1. Adsorbția vaporilor de n-hexan.....                                                     | 138        |
| VI.4.1.2. Adsorbția vaporilor de toluen.....                                                      | 140        |
| VI.4.2. Influența umidității asupra eficienței procesului de adsorbție.....                       | 142        |
| <b>VI.5. Influența naturii adsorbantului asupra adsorbției COV.....</b>                           | <b>146</b> |
| <b>VI.6. Influența naturii compusului organic volatil.....</b>                                    | <b>148</b> |
| <b>VI.7. Echilibru adsorbției.....</b>                                                            | <b>150</b> |
| VI.7.1. Modelul Freundlich.....                                                                   | 151        |
| VI.7.2. Modelul Langmuir.....                                                                     | 153        |
| VI.7.3. Modelarea izotermelor.....                                                                | 157        |

|                                                                                               |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>VI.8. Concluzii.....</b>                                                                   | 159 |
| <b>CAPITOLUL VII: ADSORBȚIA COV ÎN REGIM DINAMIC.....</b>                                     | 163 |
| <b>VII.1. Scop și obiective.....</b>                                                          | 163 |
| <b>VII.2. Protocol experimental.....</b>                                                      | 164 |
| <b>VII.3. Calibrare COV.....</b>                                                              | 167 |
| <b>VII.4. Influența parametrilor de lucru.....</b>                                            | 168 |
| VII.4.1. Influența concentrației inițiale a vaporilor de COV în fluxul gazos.....             | 169 |
| VII.4.1.1. Influența concentrației COV asupra capacității de adsorbție.....                   | 169 |
| VII.4.1.2. Influența concentrației COV asupra curbei de străpungere.....                      | 171 |
| VII.4.2. Influența înălțimii stratului de adsorbant din coloană.....                          | 175 |
| VII.4.3. Influența temperaturii.....                                                          | 177 |
| VII.4.3.1. Influența temperaturii asupra capacității de adsorbție.....                        | 177 |
| VII.4.3.1. Influența temperaturii asupra curbei de străpungere.....                           | 181 |
| <b>VII.5. Influența naturii adsorbantului asupra adsorbției COV.....</b>                      | 183 |
| <b>VII.6. Echilibrul adsorbției dinamice a vaporilor de COV.....</b>                          | 184 |
| VII.6.1. Modelul Freundlich.....                                                              | 186 |
| VII.6.2. Modelul Langmuir.....                                                                | 189 |
| VII.6.3. Modelul Dubinin-Radushkevich (DR).....                                               | 195 |
| VII.6.4. Modelarea izotermelor obținute în regim dinamic.....                                 | 198 |
| <b>VII.7. Termodinamica proceselor de adsorbție.....</b>                                      | 201 |
| VII.7.1. Căldura sau entalpia de adsorbție.....                                               | 201 |
| VII.7.2. Energia liberă Gibbs și variația entropiei de adsorbție.....                         | 204 |
| <b>VII.8. Modelarea curbelor de străpungere la adsorbția dinamică a vaporilor de COV.....</b> | 207 |
| VII.8.1. Modelul Thomas.....                                                                  | 207 |
| VII.8.2. Modelul Yoon și Nelson.....                                                          | 211 |
| VII.8.3. Modelarea curbelor de străpungere.....                                               | 214 |
| <b>VII. 9. Concluzii.....</b>                                                                 | 217 |
| <b>CAPITOLUL VIII: REGENERAREA ADSORBANȚILOR ȘI CICLURI DE ADSORBȚIE - DESORBȚIE.....</b>     | 221 |
| <b>VIII.1. Scop și obiective.....</b>                                                         | 221 |
| <b>VIII.2. Protocol experimental.....</b>                                                     | 222 |
| <b>VIII.3. Regenerarea adsorbanților.....</b>                                                 | 224 |
| VIII.3.1. Desorbția vaporilor de COV.....                                                     | 224 |
| VIII.3.2. Calculul parametrilor caracteristici regenerării.....                               | 227 |
| <b>VIII.4. Cicluri de adsorbție-desorbție.....</b>                                            | 229 |
| VIII.4.1. Efectul ciclurilor de adsorbție-desorbție asupra curbelor de străpungere.....       | 230 |
| VIII.4.2. Efectul ciclurilor de adsorbție-desorbție asupra capacității de adsorbție.....      | 233 |
| <b>VIII.5. Concluzii.....</b>                                                                 | 235 |
| <b>CONCLUZII GENERALE.....</b>                                                                | 237 |
| <b>BIBLIOGRAFIE.....</b>                                                                      | 247 |
| <b>ANEXE.....</b>                                                                             | 265 |
| <b>Listă figuri.....</b>                                                                      | 265 |
| <b>Listă tabele.....</b>                                                                      | 271 |
| <b>ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ DIN CADRUL TEZEI DE DOCTORAT.....</b>                              | 273 |

\*\*\*\*\*

În rezumatul tezei de doctorat se prezintă o parte din rezultatele cercetărilor experimentale proprii, concluziile generale și bibliografie selectivă. La redactarea rezumatului s-au păstrat aceleași notații pentru capitole, paragrafe, figuri, tabele și ecuații utilizate în textul tezei de doctorat.

## INTRODUCERE

Mediul înconjurător este un element esențial al existenței umane și reprezintă rezultatul interferențelor unor elemente naturale – sol, aer, apă, biosferă – cu elemente create prin activitatea umană. Toate acestea interacționează și influențează condițiile existențiale și posibilitățile de dezvoltare viitoare a societății umane.

Orice activitate umană și implicit existența individului este de neconceput în afara mediului. De aceea, calitatea în ansamblu a acestuia, precum și a fiecărei componente a sa în parte, își pun amprenta asupra nivelului existenței și evoluției umane. Ansamblul de relații și raporturi de schimburi ce se stabilesc între om și natură, precum și interdependența lor influențează echilibrul ecologic, determină condițiile de viață și implicit condițiile de muncă pentru om, precum și perspectivele dezvoltării societății în ansamblu.

Datele din literatura de specialitate și din rapoartele Agenției Europene de Protecție a Mediului relevă faptul că **poluarea atmosferei** este una dintre principalele probleme de mediu, atât ca frecvență și amploare a fenomenului cât și ca interferență cu alte aspecte de mediu, ceea ce duce la efecte sinergice ce pun în pericol calitatea mediului la nivel global și pe termen lung și, în același timp, sănătatea umană.

**Compuși organici volatili (COV)** reprezintă o grupă de poluanți a căror prezență în atmosferă poate constitui un factor de risc atât pentru sănătatea publică cât și pentru calitatea mediului înconjurător. Acești compuși se găsesc în anumite concentrații în centrele urbane și rurale. Compuși organici volatili sunt compuși chimici care au o presiune de vaporii  $> 0,01$  kPa la temperatura de  $20^{\circ}\text{C}$  sau care au volatilitate corespondentă în condiții specifice de utilizare. Din cauza volatilității lor **compușii organici volatili** ajunși în atmosferă sunt mult mai mobili și mai predispuși a fi dispersați în mediul înconjurător. Persistența acestor compuși în atmosferă poate fi de lungă sau de scurtă durată, funcție de condițiile climaterice întâlnite. Ei reacționează cu oxizii de azot în prezența luminii solare și generează ozon și alți oxidanți fotochimici; de asemenea, în cursul diferitelor reacții la care participă, se pot forma compuși organici cu mase moleculare mari care condensează și produc aerosolii organici secundari (SOA).

În acest context, teza de doctorat cu titlul **Studii privind procesele de depoluare a unor fluxuri gazoase cu conținut de compuși organici volatili** aduce contribuții originale în ceea ce privește controlul, reducerea și eliminarea emisiilor de COV din fluxurile gazoase, având la bază un concept unitar de realizare a cercetărilor. **Obiectivul fundamental** al cercetărilor realizate în cadrul acestei lucrări îl reprezintă studiul adsorbției vaporilor de compuși organici volatili din fluxuri gazoase de către materialele polimerice hiper-reticulate de tip *Hypersol-Macronet<sup>TM</sup>*, MN 202 și MN 250, și cărbunele activ granular Purolite AC 20. Realizarea acestui obiectiv primar al cercetărilor presupune îndeplinirea unei serii de **obiective asociate**:

- caracterizarea materialelor adsorbante (polimerii hiper-reticulați MN 202 și MN 250 și cărbunele activ granular AC 20);
- studii de screening privind potențialul de adsorbție a materialelor MN 202, MN 250 și AC 20 față de vaporii de compuși organici volatili și comportamentul lor în prezența vaporilor de apă;
- adsorbția vaporilor de compuși organici volatili pe materialele polimerice hiper-reticulate MN 202 și MN 250 și pe cărbunele activ granular AC 20, în condiții statice;
- adsorbția vaporilor de compuși organici volatili pe materialele polimerice hiper-reticulate MN 202 și MN 250 și pe cărbunele activ granular AC 20, în condiții dinamice, regim continuu.
- regenerarea adsorbanților MN 202, MN 250 și AC 20 saturați cu vaporii de COV și cicluri succesive de adsorbție – desorbție.

Teza de doctorat este organizată în opt capitole, însumează 275 de pagini și include 121 figuri, 39 tabele precum și 285 titluri bibliografice studiate pe domeniul de cercetare abordat. Este structurată în două mari părți astfel:

- o primă parte, care cuprinde trei capitole, denumită **Studiu documentar** și se extinde pe 70 pagini în care sunt incluse 9 tabele și 15 figuri. În această parte se realizează un studiu amplu al literaturii de specialitate în vederea stabilirii stadiului actual al cunoașterii problemelor legate de controlul, reducerea și eliminarea vaporilor de compuși organici volatili din fluxurile gazoase, precum și un studiu asupra aspectelor teoretice ale fenomenului și procesului de adsorbție.
- o a doua parte, care cuprinde cinci capitole, denumită **Contribuții personale**, este extinsă pe 156 pagini și include 30 tabele și 106 figuri. În această parte se prezintă obiectivele urmărite și aportul adus de autoarea tezei, prin cercetări experimentale proprii, în domeniul reducerii vaporilor de COV din fluxurile gazoase prin adsorbția acestora pe polimeri hiper-reticulați nefuncționalizați de tip *Hypersol-Macronet<sup>TM</sup>*, MN 202 și MN 250, și pe cărbunele activ granular de tip Purolite AC 20.

În finalul lucrării sunt prezentate concluziile generale, bibliografia, anexe care cuprind lista figurilor și a tabelelor precum și activitatea științifică din cadrul tezei de doctorat.

În Capitolul I se prezintă câteva aspecte legate de compușii organici volatili și caracterul lor poluant, sursele de emisie, punându-se accent pe cele rezultate în urma activităților antropogene, în special cele datorate utilizării solvenților, tipurile de emisii de COV, precum și principalele efecte ale COV, atât asupra mediului cât și asupra sănătății umane. De asemenea, este prezentată o inventariere a emisiilor de COV în România la nivelul anului 2005 precum și principalele reglementări și actele legislative, la nivel european și transpunerea acestora pe plan național, cu privire la controlul și necesitatea reducerii emisiilor de compuși organici volatili.

În capitolul II se prezintă modalitățile existente pentru controlul și reducerea emisiilor de compuși organici volatili din fluxurile gazoase, fiind prezentate, pe scurt, tehnicile distructive: oxidarea termică, oxidarea catalitică, tehnici moderne de oxidare și biodegradarea, și tehnicile recuperative: condensarea, separarea pe membrane, absorbția și adsorbția, precum și unele criterii care stau la baza alegerii unei metode pentru purificarea fluxurilor gazoase contaminate cu COV. Tot în acest capitol, este prezentată o scurtă sinteză din literatură de specialitate privind utilizarea diverselor medii și sisteme de adsorbție pentru reținerea vaporilor de COV din fluxurile gazoase.

În capitolul III sunt prezentate aspectele teoretice cu privire la procesul de adsorbție cuprinzând fenomenul de adsorbție (forțe intermoleculare ale procesului, transferul de masă în operația de adsorbție și mecanismele de transport), proprietățile și caracteristicile adsorbanților, tipuri de adsorbanți utilizați în adsorbția vaporilor de COV, descrierea echilibrului de adsorbție și a teoriilor pentru adsorbție, descrierea procesului de adsorbție în regim dinamic cu strat fix de adsorbant precum și metode de regenerare a adsorbanților saturați.

În capitolul IV sunt prezentate materialele utilizate în cadrul acestei lucrări, atât tipurile de compuși organici volatili studiați cât și materialele adsorbante folosite, precum și caracterizarea materialelor adsorbante.

Speciile de COV studiate sunt *n*-hexan și toluen, iar alegerea acestora ca modele de COV s-a datorat faptului că sunt larg utilizați în diverse industrii și activități industriale, în special ca și solvenți, și astfel, sunt larg răspândiți în atmosferă. În plus, atât *n*-hexanul cât și toluenul, fac parte din categoria poluanților cu hazard ai aerului, întâlniți în literatura de specialitate sub denumirea de **HAPs**.

Materialele utilizate pentru adsorbția acestor COV sunt doi polimeri divinilbenzen-stiren hiper-reticulați nefuncționalizați de tip *Hypersol-Macronet*, MN 202 și MN 250 și cărbune activ granular de origine bituminoasă tip Purolite AC 20. Caracterizarea acestor materiale a fost realizată prin

microscopie cu scanare de electroni (SEM), microscopie cu transmisie de electroni (TEM), analiză termogravimetrică și analiză termogravimetrică derivată (TG și DTG) precum și analiza suprafeței, a mărimii și distribuției porilor prin izotermele de adsorbție a azotului la 77K. Rezultatele obținute au demonstrat faptul că polimerii hiper-reticulați MN 202 și MN 250 sunt materiale monofazice cu o distribuție polimodală a porilor, prezintă o stabilitate termică până la o temperatură de 300°C și au suprafețe specifice ridicate, peste 800 m<sup>2</sup>/g.

O serie de activități de caracterizare a materialelor au fost realizate în colaborare cu colegii de la Institutul Charles Gerhardt de Montpellier, din cadrul École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, Franța, precum și de la Laboratorul de Cataliză, Catedra de Inginerie Organică și Biochimică din cadrul Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Iași.

În capitolul V este prezentat un studiu de screening cu privire la comportarea materialelor polimerice hiper-reticulate nefuncționalizate MN 202 și MN 250 și a cărbunelui activ granular AC 20 față de vaporii de *n*-hexan și toluen, în atmosferă suprasaturată, la temperatura și presiunea atmosferică. Având în vedere faptul că cele mai multe dintre aplicațiile acestor adsorbanți în reținerea vaporilor de COV implică diferite umidități ale fluxurilor gazoase, de asemenea, s-a studiat comportarea acestor materiale față de vaporii de apă din atmosferă precum și influența umidității asupra capacității maxime de adsorbție. De asemenea, în cadrul acestui capitol, s-a studiat cinetica adsorbției și desorbției vaporilor de *n*-hexan și toluen (la temperatură și presiune atmosferică), modelele matematice corespunzătoare (pseudo-unu Lagergren, pseudo-doi Ho, modelul Elovich și modelul difuziei intra-particulă) precum și mecanismele de transport.

Rezultatele experimentale obținute au arătat faptul că polimerii hiper-reticulați MN 202 și MN 250 prezintă capacități de adsorbție a vaporilor de COV mai mari față de cărbunele activ AC 20, și acestea sunt mai mari pentru vaporii de toluen decât cei de *n*-hexan. Modelul matematic care descrie cel mai bine mecanismul adsorbției este modelul cinetic de ordin pseudo-doi (Ho), atât pentru *n*-hexan cât și pentru toluen, pe fiecare din cei trei adsorbanti studiați, obținându-se valori maxime pentru coeficienții de regresie, R<sup>2</sup>, aproape de unitate, și valori ale capacității maxime la echilibru foarte apropiate de valorile experimentale. Modelul difuziei intra-particulă (Weber-Morris) aplicat datelor experimentale obținute au evidențiat faptul că transportul *n*-hexanului, respectiv toluenului, din faza gazoasă către suprafața adsorbantilor are loc două etape: prima etapă este controlată de mecanismul difuziei externe, în care are loc transferul de masă a vaporilor de COV din filmul de fluid la suprafața adsorbantilor precum și difuzia acestora în macro și mezoporii adsorbantilor, iar a doua etapă este caracteristică difuziei vaporilor de COV în microporii adsorbantilor, aceasta fiind și etapa determinantă a vitezei procesului de adsorbție. Desorbția vaporilor de *n*-hexan de pe suprafața adsorbantilor saturați, realizată la presiune și temperatura atmosferică, este mai rapidă decât cea a vaporilor de toluen, și urmează seria MN 250 > MN 202 > AC 20.

În ceea ce privește adsorbția umidității atmosferice (umiditate relativă 33%, 75%, 84% și 97%) s-a observat că este mai accentuată pe cărbunele activ AC 20 față de MN 202 și MN 250, urmând seria AC 20 > MN 250 > MN 202, iar prezența umidității alături de vaporii de *n*-hexan sau toluen reduce capacitatea de adsorbție a vaporilor de COV studiați, acest lucru fiind mai accentuat în cazul cărbunelui activ AC 20 față de polimerii hiper-reticulați MN 202 și MN 250.

În capitolul VI sunt prezentate rezultatele obținute în urma studiului de adsorbție a vaporilor de *n*-hexan, respectiv toluen, în regim static. Eficiența celor două tipuri de adsorbanti, cărbunele activ AC 20 și polimerii hiper-reticulați nefuncționalizați MN 202 și MN 250 față de vaporii de *n*-hexan și toluen, a fost evaluată prin studierea influenței parametrilor de lucru, în vederea stabilirii parametrilor optimi. În acest scop s-a studiat influența concentrației vaporilor de *n*-hexan și toluen din aerul atmosferic, influența naturii adsorbantului și a naturii adsorbitului, precum și influența umidității atmosferice asupra adsorbției vaporilor de COV aflați în diferite concentrații. Cantitatea reținută pe fiecare adsorbant la

temperatură constantă în funcție de presiunea relativă de adsorbție ( $p/p_0$ ) a permis trasarea izotermelor de adsorbție și apoi modelarea matematică a acestora conform modelelor Langmuir și Freundlich.

Rezultatele experimentale au arătat că, vaporii de *n*-hexan, respectiv toluen, din atmosferă sunt adsorbiți într-o proporție foarte mare, realizându-se eficiențe de depoluare ridicate. Creșterea concentrației vaporilor de COV din aer conduce la scăderea eficienței de reținere, R%, dar la creșterea cantității adsorbite, mg/g. Ordinea în care se realizează eficiența de reținere a *n*-hexanului este MN 250 > AC 20 > MN 202, iar în cazul toluenului este AC 20 > MN 250 > MN 202. În același timp, speciile adsorbite, *n*-hexan și toluen, se comportă diferit la adsorbție; toluenul prezintă o eficiență de reținere mai mare pe MN 250 și AC 20 față de *n*-hexan. De asemenea, s-a arătat că umiditatea relativă a amestecului gazos are un efect negativ asupra procesului de adsorbție, mai puternic pentru cărbunele activ AC 20 care are un caracter hidrofil, decât pentru polimerii hiper-reticulați nefuncționalizați MN 202 și MN 250 care au un caracter hidrofob.

În urma studiului de echilibru în condiții statice, s-a demonstrat că izotermele de adsorbție a vaporilor de *n*-hexan, respectiv toluen, pe adsorbanții studiați, MN 202, MN 250 și AC 20, sunt de tipul I conform clasificării IUPAC și descriu o interacțiune puternică între moleculele de COV și moleculele adsorbanților iar reținerea vaporilor de *n*-hexan, respectiv toluen, pe suprafața adsorbanților MN 202, MN 250 și AC 20 este descrisă cel mai bine de modelul Freundlich care caracterizează o adsorbție eterogenă, în care adsorbanții posedă diferite tipuri de centri de adsorbție cu energii diferite conducând la o adsorbție în multistrat.

În capitolul VII se prezintă rezultatele obținute în urma studiilor de adsorbție, în regim dinamic, pe strat fix de adsorbant, a vaporilor de *n*-hexan și toluen din fluxuri gazoase pe adsorbanții polimerici hiper-reticulați nefuncționalizați de tip Macronet, MN 202 și MN 250 și cărbunele activ granular de origine bituminoasă, AC 20. În acest scop, s-a realizat un sistem de adsorbție în coloană pe strat fix de adsorbant, la scară de laborator, capabil să permită obținerea de date experimentale corecte și coerente privind influența diversilor factori asupra performanțelor procesului de adsorbție. Studiile efectuate au permis să se determine eficiența de adsorbție, R%, pentru fiecare sistem adsorbant – COV, trasarea curbelor de străpungere specifice fiecărui sistem adsorbant – adsorbit și modelarea acestora, precum și a factorilor care influențează adsorbția în regim dinamic: concentrația inițială a vaporilor de COV din fluxul gazos, înălțimea stratului de adsorbant din coloană, temperatura la care are loc adsorbția, precum și natura adsorbantului și a adsorbitului.

Rezultatele obținute în urma acestor studii au arătat că, ordinea în care se realizează eficiențele de reținere a vaporilor de COV, atât pentru *n*-hexan cât și pentru toluen, este obținută în ordinea MN 250 > AC 20 > MN 202 și scade odată cu creșterea concentrației vaporilor de COV. De asemenea, creșterea concentrației inițiale a vaporilor de COV din fluxul gazos conduce la creșterea capacității de adsorbție de echilibru a adsorbanților AC 20, MN 202 și MN 250 care este caracteristic unei adsorbții de natură fizică și descrie o adsorbție în multistrat.

Curbele de străpungere obținute, caracteristice unei adsorbții dinamice, pentru fiecare sistem adsorbant – COV au o alură favorabilă în formă de „S” iar odată cu creșterea concentrației inițiale a vaporilor de COV din fluxul gazos și a temperaturii de operare, curbele de rupere se deplasează ușor spre stânga și au o pantă mai mare iar parametrii caracteristici curbelor de rupere, timpul de rupere, capacitatea de adsorbție de rupere, timpul stoichiometric și timpul total de staționare în coloană descresc. Odată cu creșterea înălțimii stratului de adsorbant din coloană, curbele de rupere devin mai dispersate iar valorile acestor parametri cresc, pentru fiecare sistem adsorbant – COV studiat. Performanța proceselor de adsorbție a vaporilor de *n*-hexan, respectiv toluen, funcție cu variația parametrilor operaționali păstrează ordinea MN 250 > AC 20 > MN 202.

Echilibrul adsorbției dinamice a vaporilor de *n*-hexan, respectiv toluen, pe adsorbanții AC 20, MN 202 și MN 250, este descris, ca și în cazul adsorbției statice, de izoterme de tip I conform clasificării IUPAC, pentru fiecare sistem adsorbant – COV, iar dintre modelele de echilibru utilizate, adsorbția

dinamică a vaporilor de *n*-hexan, respectiv toluen, pe fiecare adsorbant, este descrisă cel mai bine de modelul Freundlich, urmat îndeaproape de modelul Dubinin-Radushkevich.

Studiul adsorbției vaporilor de COV, în regim dinamic, la diferite temperaturi (30°, 40° și 50°C) a permis determinarea căldurii izosterice de adsorbție ( $\Delta H_{ads}$ ) și a mărimilor termodinamice, variația energiei libere Gibbs ( $\Delta G$ ), a entalpiei libere ( $\Delta H$ ) și a entropiei ( $\Delta S$ ). Valorile obținute pentru aceste mărimi demonstrează că adsorbția AC 20, MN 202 și MN 250 au o suprafață eterogenă din punct de vedere energetic, iar adsorbția vaporilor de *n*-hexan, respectiv toluen, pe suprafața lor este un proces fezabil și spontan ( $\Delta G < 0$ ), exoterm ( $\Delta H_{ads} < 0$ ) de natură fizică ( $\Delta G < 30$  kJ/mol).

Prin prelucrarea datelor experimentale ale curbelor de străpungere, specifice fiecărui sistem adsorbant – adsorbit, cu ajutorul modelelor Thomas și Yoon-Nelson au fost calculate constantele de viteză Thomas ( $k_{Th}$ ) și Yoon-Nelson ( $k_{YN}$ ) și capacitățile de adsorbție la saturație caracteristice modelelor ( $q_{0(Th)}$  și  $q_{0(YN)}$ ). Valorile pentru coeficienții de corelație  $R^2$  sunt maxime, pentru fiecare sistem adsorbant – COV studiat, în cazul modelului Yoon-Nelson.

În capitolul VIII rezultatele obținute în urma studiului de regenerare termică, în regim dinamic, a adsorbantilor MN 202, MN 250 și AC 20 saturați cu vaporii de *n*-hexan, respectiv toluen, sub un flux de purjare cu aer, precum și ciclurile succesive de adsorbție – desorbție pentru fiecare sistem adsorbant – COV. Pentru fiecare sistem, s-au stabilit și analizat profilurile curbelor de desorbție caracteristice și s-a calculat eficiența de desorbție (ED, %), cantitatea de agent de regenerare necesar ( $N_p$ , mol/g), a energiei totale necesare ( $E_p$ , kJ/g) și a duratei de regenerare ( $t_{regenerare}$ , min).

Desorbția *n*-hexanului și a toluenului la 100°C din polimerii hiper-reticulați nefuncționalizați MN 202 și MN 250 are loc rapid (50 min pentru *n*-hexan și 70 min pentru toluen) și total (100%), în timp ce, în cazul cărbunelui activ AC 20 la 130°C, după 50 min în cazul *n*-hexanului și 80 min în cazul toluenului, desorbția este tot mai lentă și liniară. Desorbția vaporilor de COV în cazul cărbunelui activ nu este de 100% nici în primul ciclu iar timpii de regenerare sunt de 300 min pentru *n*-hexan și 260 min pentru toluen. În plus, cantitatea de aer de purjare ( $N_p$ , mol/g) necesară pentru purjarea *n*-hexanului și a toluenului din cărbunele activ AC 20 la 130°C este de 3 ori mai mare decât în cazul purjării din MN 202 și de 2 ori mai mare din MN 250 pentru primul ciclu de regenerare realizat la 100°C. În mod asemănător, și energia consumată pentru regenerare AC 20 este mai mare în comparație cu MN 202 și MN 250.

În urma studiilor privind ciclurile succesive de adsorbție – desorbție, s-a observat că, utilizarea adsorbantilor AC 20, MN 202 și MN 250 regenerați termic în adsorbția dinamică a vaporilor de *n*-hexan, respectiv toluen, influențează performanța procesului de adsorbție, prin micșorarea parametrilor caracteristici curbelor de rupere și a capacităților de adsorbție înregistrate, însă este mult mai pronunțată în cazul cărbunelui activ AC 20 comparativ cu adsorbantii polimerici hiper-reticulați MN 202 și MN 250, și mai accentuată pentru vaporii de toluen față de vaporii de *n*-hexan.

În final, lucrarea prezintă concluziile generale ale tezei de doctorat, bibliografia consultată și anexe care cuprinde lista figurilor și a tabelelor.

Rezultatele originale ale tezei de doctorat au fost diseminate de autoare, până în prezent, astfel: **10 articole științifice publicate**, dintre care, **4** articole în reviste cotate ISI Web of Science cu factor de impact, **3** articole în reviste recenzate incluse în baze de date internaționale (BDI), acreditate CNCSIS de tip A și B<sup>+</sup>, **1** articol în volumele unor conferințe internaționale, **2** articole în volumele unor conferințe internaționale recunoscute în țară, **6 comunicări științifice** la diferite manifestări științifice naționale și internaționale. Activitatea de cercetare în cadrul tezei de doctorat a fost susținută și de contribuția autoarei la **7 granturi de cercetare**, din care, **1** grant – director de proiect în perioada 2007 – 2009 și **6** granturi – membru în colectivul de cercetare.

## CAPITOLUL IV: MATERIALE UTILIZATE

### IV.1. Compușii organici volatili

Compușii organici volatili aleși ca model în studiul procesului de adsorbție au fost *n*-hexanul, reprezentat al clasei *n*-alcanilor și **toluenul**, reprezentat al *compușilor aromatici*. Alegerea acestora s-a datorat faptului că sunt larg utilizați în diverse industrii și activități industriale, în special ca și solvenți, și astfel, sunt larg răspândiți în atmosferă. În același timp, *n*-hexanul și toluenul fac parte din categoria poluanților toxici ai aerului, întâlniți în literatura de specialitate sub denumirea de **HAPs**.

În ceea ce privește reactivitatea acestor compuși în atmosferă, hexanul și toluenul fac parte din **clasa a III-a de reactivitate**, având un timp de înjumătățire în atmosferă între 2,4 – 24 ore. În ceea ce privește toxicitatea, remanența în mediu, bioacumularea în țesuturi, *n*-hexanul are o valoare de 1,7 pe o scară de la 0 la 3 (Kansal, 2009).

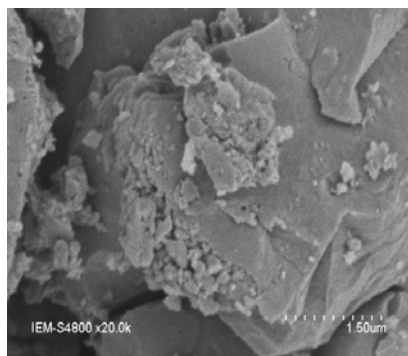
### IV.2. Materiale adsorbante

Materialele adsorbante utilizate în procesele de adsorbție a vaporilor de compuși organici volatili sunt: doi adsorbanți polimerici hiper-reticulați nefuncționalizați de tip Hypersol-Macronet<sup>TM</sup>, MN 202 și MN 250 și un cărbune activ granular de origine bituminoasă tip Purolite AC 20.

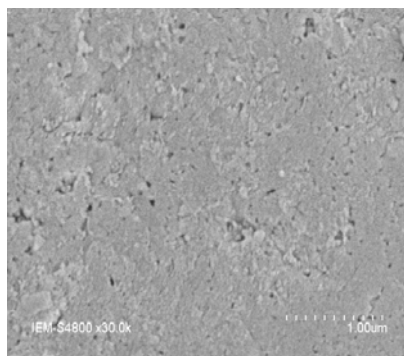
### IV.3. Caracterizarea materialelor adsorbante

#### IV.3.1. Microscopie cu scanare de electroni – SEM

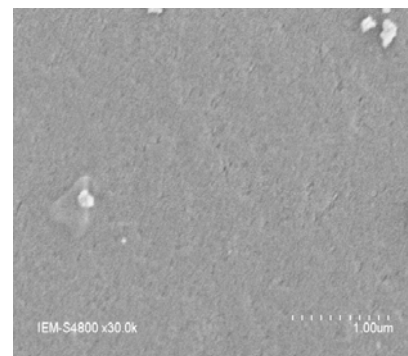
Materialele polimerice hiper-reticulate MN 202 și MN 250 și cărbunele activ granular AC 20 au fost supuse unor analize SEM pentru a studia topologia acestora. În **Fig. IV.6**, **IV.7** și **IV.8** sunt reprezentate imaginile SEM pentru cărbunele activ granular AC 20, polimerul hiper-reticulat MN 202 și polimerul hiper-reticulat MN 250.



**Fig. IV.6.** Imaginile SEM pentru AC 20 la 1,5 μm



**Fig. IV.7.** Imaginile SEM pentru MN 202 la 1,0 μm



**Fig. IV.8.** Imaginile SEM pentru MN 250 la 1,0 μm

#### IV.3.2. Microscopie cu transmisie de electroni – TEM

Microscopia cu transmisie de electroni (TEM) este o tehnică utilizată pe scară largă pentru a caracteriza vizual structura și tipul adsorbanților. De asemenea, poate fi utilizată și pentru o estimare calitativă a purității probei. În **IV.9** sunt reprezentate imaginile TEM pentru materialele polimerice hiper-reticulate MN 202 – **(a)** și MN 250 – **(b)** și pentru cărbunele activ AC 20 – **(c)** efectuate cu o sursă de electroni de 100 kV la o rezoluție de 50 nm.

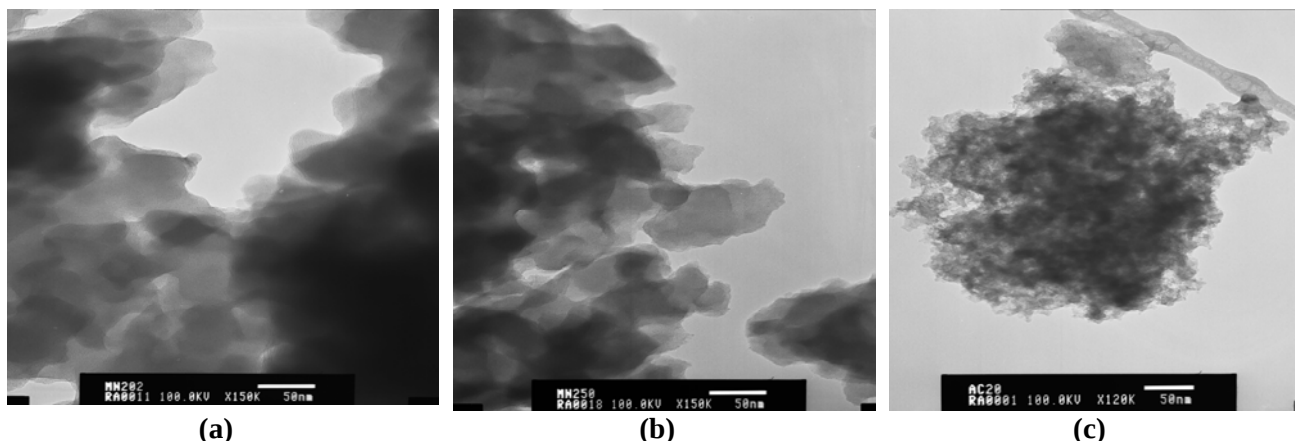


Fig. IV. 9. (a) – (c) Imaginile TEM pentru polimerii hiper-reticulați MN 202 – (a) și MN 250 – (b) și cărbunele activ AC 20 – (c) la 50 nm

### IV.3.3. Analiza termogravimetrică

Analiza termogravimetrică – *TG* și analiza termogravimetrică derivată - *DTG* sunt utilizate pentru a caracteriza stabilitatea termică, respectiv, abilitatea materialelor de a rezista la temperaturi ridicate fără ardere, a cărbunelui activ AC 20 și a polimerilor hiper-reticulați MN 202 și MN 250. Analiza termogravimetrică reprezintă măsura schimbării greutatei probei în funcție de temperatură. Această tehnică caracterizează materialele prin scăderea sau creșterea în greutate datorată unor mecanisme cum ar fi descompunere, volatilizare sau oxidare.

Stabilitatea termică a polimerilor hiper-reticulați MN 202 și MN 250 este foarte importantă în vederea utilizării acestor materiale ca adsorbanți pentru vaporii de compuși organici volatili din fluxurile gazoase, care pot avea diferite temperaturi. În același timp, este un factor important în alegerea metodei de regenerare a adsorbanților saturați.

În Fig. IV.10. și Fig. IV.11. sunt prezentate termogramele clasice (*TG*) și termogramele derivate (*DTG*) ale materialelor polimerice hiper-reticulate nefuncționalizate de tip Macronet, MN 202 respectiv MN 250.

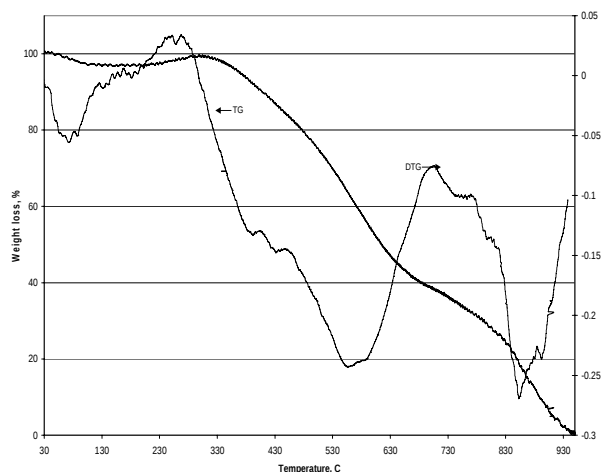


Fig. IV.10. Termograma și termograma derivată a polimerului hiper-reticulat MN 202

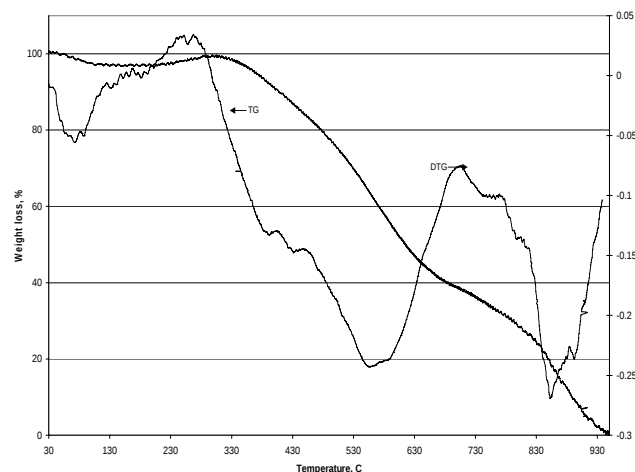


Fig. IV.11. Termograma și termograma derivată a polimerului hiper-reticulat MN 250

După cum se observă din Fig. IV.10. și Fig. IV.11., polimerii hiper-reticulați MN 202 și MN 250 sunt stabili termic până la o temperatură de cel puțin 275°C. Pierderea de masă care are loc în intervalul de temperatură 25°C - 275°C este datorat eliminării apei adsorbite de către materialele polimerice MN

202 și MN 250. Caracterul hidrofob al acestor polimeri hiper-reticulați este confirmat de conținutul redus de apă, mai mic de 3%.

#### IV.3.4. Analiza suprafeței & volumul porilor

Cărbunele activ granular AC 20 și polimerii hiper-reticulați MN 202 și MN 250 au fost caracterizați din punct de vedere a suprafeței specifice și a volumului porilor prin intermediul proprietăților de adsorbție a  $N_2$  la 77 K.

Atât pentru cărbunele activ granular AC 20 cât și pentru MN 202 și MN 250, izotermele de adsorbție obținute experimental sunt predominant de *tip I*, conform clasificării IUPAC, combinat cu izoterma *tip IV*. Acest lucru indică natura preponderent microporoasă a acestor materiale, atât a cărbunelui activ AC 20 cât și a polimerilor hiper-reticulați MN 202 și MN 250. Creșterea cantității de azot reținute (adsorbite) la valori ale  $p/p_0$  mai mari ca 0,2 precum și creșterea bruscă la valori ale  $p/p_0$  mai mari de 0,8, pot fi atribuite porozității secundare (interparticulare), asociată meso- și macrostructurii complexe a acestor materiale, specifice izotermelor de tip IV. În **tabelul IV.5** sunt prezentate valorile suprafețelor specifice pentru cărbunele activ AC 20 și polimerii hiper-reticulați MN 202 și MN 250, rezultate din izotermele de adsorbție a azotului la 77 K.

Microporozitatea a fost estimată cu ajutorul metodei Lippens și de Boer (**metoda t**). Într-un grafic  $t$  se reprezintă volumul de azot reținut în funcție de grosimea statistică a filmului de  $N_2$  lichid adsorbit (la valori ale presiunii relative corespunzătoare unui material de referință neporos). Din interceptul și panta porțiunii liniare a curbei “ $t$ ” se poate determina volumul microporilor,  $V_{mic}$ , și suprafața specifică corespunzătoare microporilor,  $S_{mic}$ , iar prin diferența dintre suprafața specifică calculată prin metoda BET și suprafața specifică a microporilor se poate afla suprafața externă a adsorbanților,  $S_{ext}$ . Valorile acestor mărimi caracteristice pentru cărbunele activ AC 20 și polimerii hiper-reticulați MN 202 și MN 250 sunt prezentate în **Tabelul IV.5**.

**Tabel IV.5.** Suprafețele specifice și caracteristicile microporozității pentru cărbunele activ AC 20 și polimerii hiper-reticulați MN 202 și MN 250 rezultate în urma analizei izotermelor de adsorbție a azotului

| CARACTERISTICI                            | AC 20                                            | MN 202                                         | MN 250                                            |
|-------------------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| Suprafața specifică, ( $m^2/g$ )          | (un punct la $p/p_0 = 0,20126672$ ):<br>694,4909 | (un punct la $p/p_0 = 0,20075114$ ):<br>807,96 | (un punct la $p/p_0 = 0,20155114$ ):<br>1003,4627 |
| Suprafața specifică BET, ( $m^2/g$ )      | 669,4002                                         | 789,38                                         | 980,2565                                          |
| Suprafața specifică Langmuir, ( $m^2/g$ ) | 889,2916                                         | 1049,55                                        | 1302,3264                                         |
| Aria microporilor t-Plot, ( $m^2/g$ )     | 544,69                                           | 535,26                                         | 679,73                                            |
| Suprafața externă t-Plot, ( $m^2/g$ )     | 124,72                                           | 254,15                                         | 300,54                                            |
| Volumul microporilor t-Plot, ( $cm^3/g$ ) | 0,2534                                           | 0,247                                          | 0,3138                                            |

**Distribuția dimensiunii porilor (PSD)** este reprezentarea distribuției volumului porilor funcție de diametrul porilor. Pentru reprezentarea distribuției dimensiunii porilor s-a folosit metoda BJH (Barrett, Joyner și Halenda), care permite caracterizarea mezoporozității adsorbanților.

Distribuția dimensiunii porilor pentru cărbunele activ AC 20 și polimerii hiper-reticulați MN 202 și MN 250 rezultată din izotermele de desorbție a azotului la 77 K prin metoda BJH sunt prezentate în **Fig. IV.16** și **Fig. IV.17**.

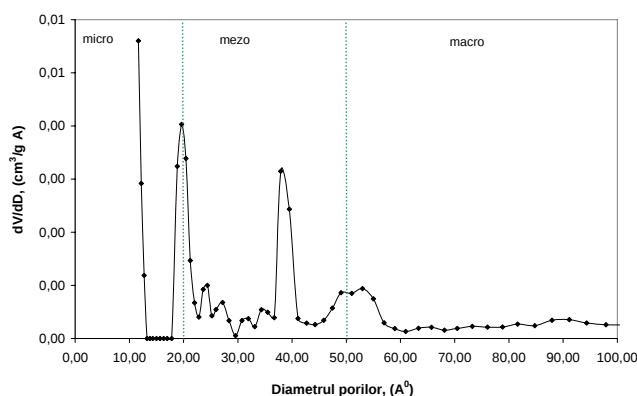


Fig. IV.16. Distribuția mărimii porilor pentru cărbunele activ AC 20 determinat prin metoda BJH la desorbția azotului la 77K

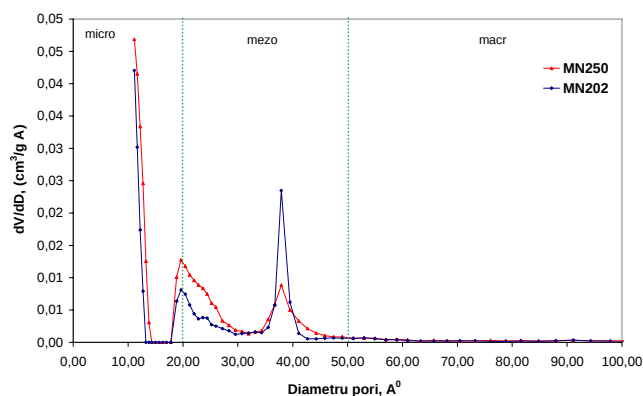


Fig. IV.17. Distribuția mărimii porilor pentru polimerii hiper-reticulați MN 202 (♦) și MN 250 (▶) determinat prin metoda BJH la desorbția azotului

## IV.4. Concluzii

În acest capitol s-a propus prezentarea compuşilor organici model utilizați și a materialelor adsorbante folosite, precum și caracterizarea adsorbanților. COV model sunt *n*-hexanul și toluenul, iar materialele adsorbante utilizate sunt cărbunele activ granular AC 20 și polimerii hiper-reticulați nefuncționalizați MN 202 și MN 250. Pentru caracterizarea adsorbanților au fost utilizate analize, SEM, analize TEM, analiza termogravimetrică TG și DTG, precum și analiza suprafețelor, a volumului și distribuției porilor prin izotermele de adsorbție a azotului la 77 K. Principalele aspecte evidențiate în urma acestui studiu sunt:

- Materialele polimerice hiper-reticulate MN 202 și MN 250, și cărbunele activ granular AC 20, sunt materiale monofazice, micro și mezoporoase, prezentând o distribuție polimodală a porilor.
- Materialele polimerice hiper-reticulate MN 202 și MN 250 sunt stabile din punct de vedere termic până la o temperatură de cel puțin 275°C, iar pierderea de masă care se evidențiază până la această temperatură este datorată eliminării apei adsorbite.
- Polimerii hiper-reticulați MN 202 și MN 250 au un caracter hidrofoab confirmat și prin procentul redus a pierderii de masă, ~ 3%, care se datorează eliminării apei adsorbite pe suprafața lor, observată la analiza termogravimetrică a acestora, iar degradarea termică în cazul ambilor polimeri începe la temperaturi de aprox. 300°C și are loc în trei etape.
- Izotermele de adsorbție a azotului lichid pe suprafața cărbunelui activ AC 20 și a polimerilor hiper-reticulați MN 202 și MN 250 sunt preponderent de tipul I conform clasificării IUPAC, pentru fiecare material iar prezența buclei de histerezis în izotermele de adsorbție-desorbție a azotului lichid pe adsorbanții AC 20, MN 202 și MN 250 confirmă microporozitatea acestor adsorbanți.

## CAPITOLUL V: STUDII DE SCREENING

### V.1. Scop și obiective

Scopul studiilor de screening este de a determina potențialul polimerilor hiper-reticulați de tip **Macronet MN 202 și MN 250 și a cărbunelui activ granular, de origine bituminoasă, AC 20 în adsorbția vaporilor de compuși organici volatili**. Compușii organici volatili folosiți sunt ***n*-hexanul și toluenul**, deoarece sunt solvenți foarte utilizați în diferite domenii ale industriilor și se regăsesc în emisiile industriale în concentrații de peste 1000 ppmv.

## V.2. Protocol experimental

Înainte de a fi utilizați, adsorbanții AC 20, MN 202 și MN 250 au fost supuși unui tratament termic la o temperatură de 120°C timp de 24 ore pentru îndepărtarea umidității și/sau a altor contaminanți adsorbiți fizic pe suprafața adsorbanților pe perioada de depozitare a acestora. După acest tratament termic, adsorbanții au fost răciți și stocați, până la folosirea lor, într-un exsicator.

Pentru realizarea experimentelor de screening inițial al adsorbanților, s-a amenajat, cu ajutorul unui exsicator, un rezervor de vapori de COV pentru a permite cărbunelui activ AC 20 și polimerilor hiper-reticulați MN 202 și MN 250 de a fi în contact cu atmosferă saturată de vapori de *n*-hexan respectiv toluen sau cu vapori de apă. Atmosfera de vapori saturați de COV a fost creată prin introducerea în rezervor a unui pahar cu *n*-hexan respectiv toluen pur, aproximativ 30 mL. După ce adsorbanții au fost uscați și răciți în prealabil, s-a măsurat câte 100 mg din fiecare adsorbant și s-au introdus în capsule de ceramică cu diametrul de 1,5 cm și înălțimea de 1 cm. În exsicator s-a introdus un suport din metal perforat pe care s-au așezat capsulele cu adsorbant și s-a etanșeizat rezervorul.

La intervale stabilite de timp, de obicei 2, 4, 6, 24, 48, 96 și 120 h, s-a determinat masa de COV, respectiv de apă, asimilată prin adsorbție de către materialele adsorbante. După cântărire capsulele cu adsorbant au fost reintroduse în rezervorul de vapori și s-a continuat procesul de adsorbție până la atingerea echilibrului, până când masa de vapori asimilată este constantă. Întregul proces de îndepărtare, cântărire și reintroducere a capsulelor cu adsorbant din rezervor durează, în medie, 2 min. De asemenea, au fost realizate experimente de control în care s-a introdus în rezervorul de vapori doar capsulele ceramice fără adsorbant iar masa de solvent adsorbită pe suprafața acestora a fost scăzută din masa măsurată pentru toate probele ( $< 0,0005$  g s-a adsorbit pe suprafața capsulelor ceramice).

## V.3. Determinarea capacității maxime de adsorbție pentru vaporii de *n*-hexan și toluen

Pentru determinarea capacității maxime de adsorbție a vaporilor de *n*-hexan, respectiv toluen a cărbunelui activ AC 20 și a polimerilor hiper-reticulați MN 202 și MN 250, adsorbanții au fost lăsați în rezervorul cu vapori saturați de COV până la atingerea echilibrului, până când nu mai asimilează vapori de COV și greutatea lor rămâne constantă.

Capacitatea maximă de adsorbție a adsorbanților ( $q$ ), pentru vaporii de *n*-hexan, respectiv toluen, exprimată în mg/g, s-a determinat cu relația (Buburuzan și colab., 2010b):

$$q\left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right) = \frac{m_{\text{hexan / toluen}} \text{ adsorbit}}{m_{\text{adsorbant}}} \quad (\text{V.1.})$$

unde:

$q$  este capacitatea de adsorbție a adsorbantului (mg/g);

$m_{\text{hexan/toluen}} \text{ adsorbit}$  reprezintă masa de vapori de hexan respectiv toluen adsorbiți (mg);

$m_{\text{adsorbant}}$  reprezintă masa de adsorbant (AC 20, MN 202, MN 250) luată în lucru (g).

În **tabelul V.1.** sunt prezentate capacitățile maxime de adsorbție, în mg/g, ale polimerilor hiper-reticulați MN 202 și MN 250 precum și a cărbunelui activ granular AC 20, pentru vaporii de *n*-hexan (Buburuzan și colab., 2010b), respectiv toluen (Buburuzan și colab., 2011), determinate în atmosferă cu vapori suprasaturați de *n*-hexan, respectiv toluen, la temperatură și presiune atmosferică.

**Tabel V. 1.** Capacitatea maximă de adsorbție a adsorbanților MN 202, MN 250 și AC 20 pentru vaporii de *n*-hexan și toluen, în condiții de vapori saturați

| Adsorbant | $q_{n\text{-hexan}}$ (mg/g) | $q_{\text{toluen}}$ (mg/g) |
|-----------|-----------------------------|----------------------------|
| AC 20     | 200                         | 253                        |
| MN 202    | 290                         | 330                        |
| MN 250    | 350                         | 479                        |

#### V.4. Cinetica adsorbției vaporilor de *n*-hexan și toluen

Studiile privind cinetica procesului de adsorbție permit obținerea de informații deosebit de importante privind mecanismul acestuia. În plus, este deosebit de util, din punct de vedere experimental, să se cunoască timpul la care adsorbitul este îndepărtat din faza gazoasă, pentru a se putea elabora o strategie experimentală eficientă.

Cantitatea de compus organic volatil adsorbită (*n*-hexan respectiv toluen) la un anumit moment *t*, exprimată în % s-a calculat conform ec. V.2.:

$$\%COV_{adsorbit} = \frac{m_{COVadsorbit}}{m_{adsorbant}} \times 100 \quad (V.2.)$$

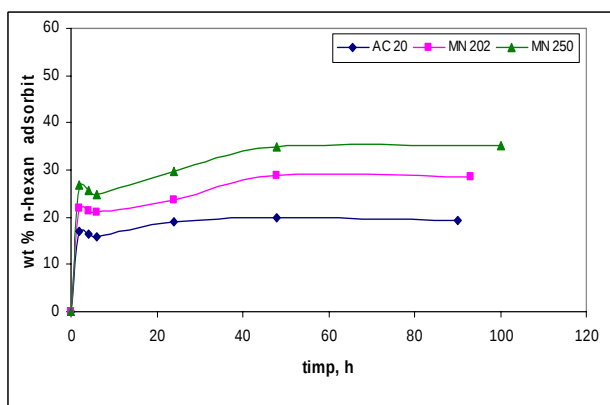
unde:

$\% COV_{adsorbit}$  reprezintă capacitatea de adsorbție a adsorbanților pentru fiecare COV, exprimată în % la momentul *t*;

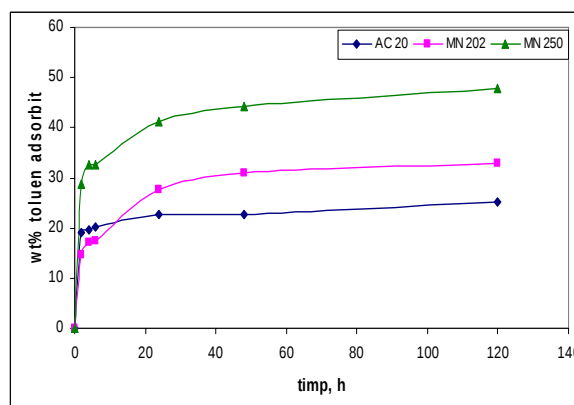
$m_{COVadsorbit}$  reprezintă masa de vapori de COV adsorbită pe suprafața adsorbanților la momentul *t*,  
 $m_{adsorbant}$  reprezintă masa de adsorbant luată în lucru (g).

În Fig. V. 2. și Fig. V. 3. este prezentată reținerea vaporilor de *n*-hexan, respectiv a vaporilor de toluen, în funcție de timp, de către adsorbanții AC 20, MN 202 și MN 250 în condiții de vapori suprasaturați, la temperatura și presiunea atmosferică (Buburuzan și colab., 2010b; Buburuzan și colab., 2011).

După cum se observă din Fig. V. 2., viteza procesului de adsorbție a vaporilor de *n*-hexan este foarte mare în primele două ore, în care se realizează cea mai mare parte a adsorbției. Astfel, în primele două ore ale adsorbției este adsorbită cea mai mare parte a *n*-hexanului, 80% în cazul cărbunelui activ AC 20 și de 76% pentru polimerii hiper-reticulați MN 202 și MN 250, din capacitatea maximă de adsorbție înregistrată pentru fiecare adsorbant. În următoarele patru ore urmează o descreștere ușoară a capacității de adsorbție, după care, viteza de adsorbție a vaporilor de *n*-hexan este foarte lentă până la atingerea echilibrului. Practic, echilibrul de adsorbție este atins după 48 de ore în cazul tuturor adsorbanților, capacitățile de adsorbție pentru *n*-hexan la echilibru fiind de 20% pentru AC 20, 29% pentru MN 202 și 35% pentru MN 250.



**Fig. V. 2.** Cinetica procesului de adsorbție a vaporilor de *n*-hexan pe adsorbanții polimerici MN 202 și MN 250 și cărbunele activ granular AC 20, în regim static și condiții de vapori saturați, la temperatura și presiunea atmosferică



**Fig. V. 3.** Cinetica procesului de adsorbție a vaporilor de toluen pe adsorbanții polimerici MN 202 și MN 250 și cărbunele activ granular AC 20, în regim static și condiții de vapori saturați, la temperatura și presiunea atmosferică

Similar adsorbției *n*-hexanului, și în cazul adsorbției vaporilor de toluen, reprezentată în Fig. V. 3. viteza de adsorbție este mare în primele două ore ale procesului de adsorbție, perioadă în care se adsorbe cea mai mare parte a vaporilor de toluen, în cazul cărbunelui activ AC 20, 73%, și aproximativ

jumătate pentru polimerii hiper-reticulați: 46% pentru MN 202 respectiv 61 % pentru MN 250. Dacă în cazul cărbunelui activ AC 20, în continuare procesul de adsorbție a toluenului are loc cu o viteză lentă până la atingerea echilibrului, în cazul polimerilor hiper-reticulați MN 202 și MN 250, viteza de adsorbție a toluenului este mare până la 24 ore, unde este realizată o adsorbție a vaporilor de toluen de 84% pentru MN 202, respectiv 86% pentru MN 250. În continuare, vaporii de toluen sunt adsorbiți cu o viteză lentă până la atingerea echilibrului, care se realizează la 120 h. La echilibru, capacitățile maxime de adsorbție a vaporilor de toluen pentru adsorbantii studiați sunt de 24% pentru AC 20, 33% pentru MN 202 și 48% pentru MN 250.

## V.5. Desorbția vaporilor de COV

De asemenea, s-a măsurat desorbția vaporilor de *n*-hexan și de toluen din cărbunele activ granular AC 20 și polimerii hiper-reticulați MN 202 și MN 250 saturați cu COV, la temperatura și presiunea atmosferică. Masa pierdută de COV a fost măsurată gravimetric, la intervale de 10 minute, pentru o perioadă de câteva ore, până când se înregistrează o greutate constantă a adsorbantului pentru cel puțin trei determinări succesive.

Cantitatea de COV desorbit în aceste condiții s-a calculat cu relația V.12.:

$$\%COV_{desorbit} = \frac{m_{COV}^{totala} - m_{COV}^t}{m_{COV}^{totala}} \cdot 100 \quad (V.12)$$

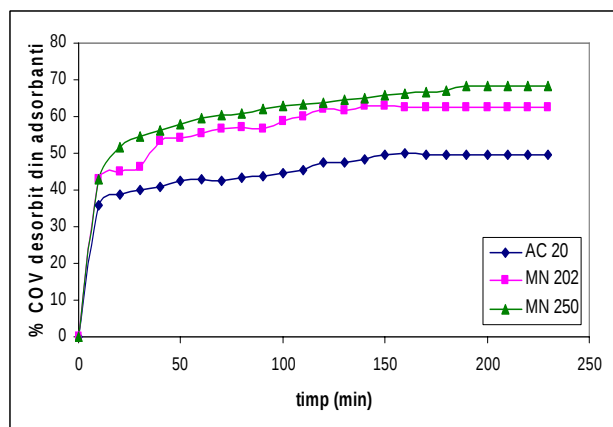
unde:

$\% COV_{desorbit}$  reprezintă procentul de *n*-hexan respectiv toluen desorbit din masa de adsorbant, la temperatura și presiunea atmosferică;

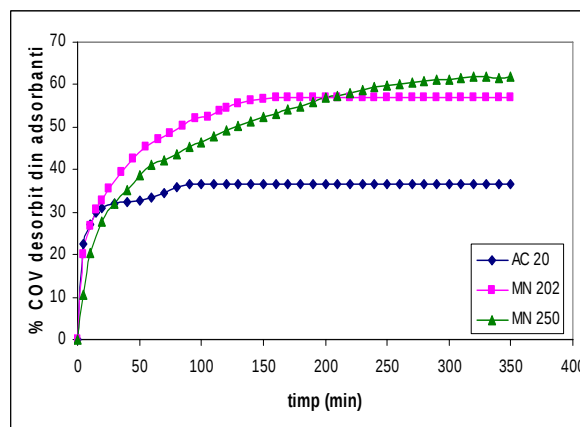
$m_{COV}^{totala}$  reprezintă încărcarea maximă a adsorbantului cu COV în timpul procesului de adsorbție

$m_{COV}^t$  reprezintă masa de COV din adsorbant înregistrată la momentul  $t$  (g);

În Fig. V. 15. respectiv Fig. V. 16. este reprezentată viteza de desorbție a *n*-hexanului respectiv a toluenului după atingerea capacității de adsorbție la echilibru a adsorbantilor AC 20, MN 202 și MN 250 cu compușii respectivi, la presiunea și temperatura atmosferică. Reprezentarea grafică este descrisă de  $\% COV_{desorbit}$  vs. timp.



**Fig. V. 15.** Desorbția vaporilor de *n*-hexan din adsorbantii AC 20, MN 202 și MN 250 saturați în vapori de *n*-hexan, la temperatura și presiunea atmosferică



**Fig. V. 16.** Desorbția vaporilor de *n*-hexan din adsorbantii AC 20, MN 202 și MN 250 saturați în vapori de toluen, la temperatura și presiunea atmosferică

După cum se observă din Fig. V. 15 desorbția maximă a vaporilor de *n*-hexan din adsorbantii studiați, în condiții de temperatură și presiune atmosferică, este de 50% în cazul AC 20, 63% pentru MN 202 și 69% pentru MN 250, iar pentru vaporii de toluen, reprezentată în Fig. V. 16, este de 37% pentru AC 20, 47% pentru MN 202 și 62% pentru MN 250. Se observă că vaporii de *n*-hexan desorb într-un procent mai mare pentru fiecare adsorbant, iar procentul de COV desorbit din polimerii hiper-reticulați

este mai ridicat comparativ cu cel înregistrat pentru cărbunele activ, atât în cazul *n*-hexanului cât și în cazul toluenului.

## V.6. Efectul umidității relative asupra proprietăților adsorbanților

În general, fluxurile gazoase sunt susceptibile de a avea o umiditate relativă, uneori chiar foarte ridicată. Astfel, cuantificarea efectului umidității relative asupra proprietăților adsorbanților este absolut necesară. În acest scop s-a urmărit cuantificarea a două proprietăți privind umiditatea relativă:

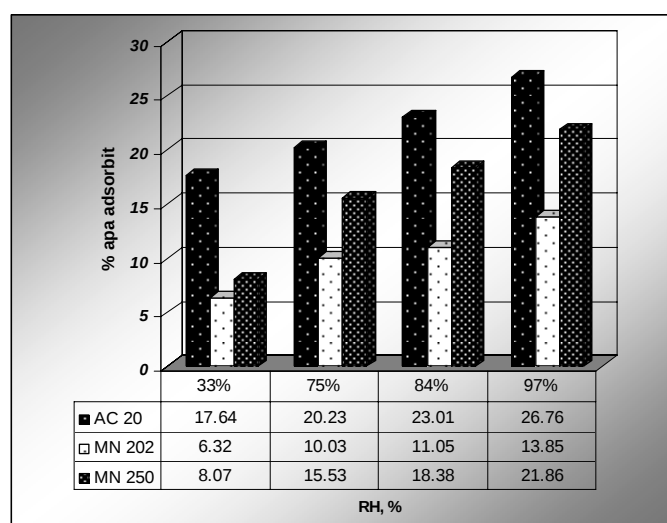
- izotermele de adsorbție a vaporilor de apă pe cei trei adsorbanți studiați: cărbunele activ granular AC 20 și polimerii hiper-reticulați MN 202 și MN 250.
- efectul umidității relative asupra capacității de adsorbție a adsorbanților pentru vaporii de *n*-hexan, respectiv toluen.

Cu cât capacitatea de adsorbție a unui adsorbant pentru vaporii de apă este mai mare, cu atât mai multă apă va fi co-desorbită împreună cu COV în etapa de regenerare. Acest lucru va conduce la generarea unor efluenți lichizi care necesită a fi tratați suplimentar. Dacă capacitatea adsorbantului pentru reținerea COV va fi diminuată în prezența vaporilor de apă, atunci va fi necesar un volum mai mare de adsorbant pentru a putea purifica un volum dat de aer contaminat cu COV (Huang și colab., 2006; Rodríguez-Mirasol și colab., 2005).

### V.6.1. Izoterme de adsorbție a vaporilor de apă

Pentru determinarea izotermelor de adsorbție a vaporilor de apă pe adsorbanții polimerici hiper-reticulați MN 202 și MN 250 și pe cărbunele activ granular AC 20, într-un vas perfect etanș, s-au creat condiții de umiditate cunoscută și controlată, în care s-au plasat cantități cunoscute din fiecare adsorbant. Adsorbanții au fost lăsați în atmosferă cu umiditate cunoscută timp de 24 ore, până la atingerea echilibrului, după care au fost recântăriți pentru a se determina masa de apă asimilată de fiecare adsorbant, respectiv pentru determinarea capacității de adsorbție a adsorbanților pentru vaporii de apă. Înainte de a fi utilizate, materialele adsorbante au fost supuse unui tratament termic la 120°C pentru 24 ore, după care au fost răciți într-un exsicator.

În **Fig. V. 19.** sunt prezentate comparativ capacitățile de adsorbție ale materialelor adsorbante pentru vaporii de apă, după atingerea echilibrului, după 24 ore, la umiditățile relative studiate: 33, 75, 84 și respectiv 97%.



**Fig. V. 19.** Comparații ale capacităților maxime de adsorbție a vaporilor de apă pentru AC 20, MN 202 și MN 250

După cum se observă din **Fig. V. 19.** cărbunele activ AC 20 adsoarbe cea mai mare cantitate de apă pentru fiecare umiditate studiată, urmată de materialul polimeric MN 250 și apoi de MN 202. Astfel,

În ceea ce privește adsorbția vaporilor de apă, eficiența adsorbției este descrisă de următoarea ordine: **AC 20 > MN 250 > MN 202**. Acest lucru este un avantaj pentru materialele polimerice hiper-reticulate MN 202 și MN 250 față de cărbunele activ AC 20, în special pentru MN 202, deoarece prezintă o capacitate de adsorbție mai mică pentru vaporii de apă comparativ cu AC 20 fapt ce se va materializa într-o cantitate foarte mică de apă co-desorbită în etapa de regenerare a adsorbanților polimerici.

## V.7. Concluzii

În cadrul acestui capitol s-a studiat potențialul unor polimeri hiper-reticulați nefuncționalizați de tip *Hypersol-Macronet<sup>TM</sup>*, MN 202 și MN 250 de a adsorbi compuși organici volatili. Studiile experimentale s-au desfășurat în paralel cu adsorbția compușilor organici volatili pe cărbune activ granular, de origine bituminoasă, *PUROLITE* AC 20 iar COV studiați au fost *n-hexan* și *toluen*.

Experimentele de adsorbție au avut loc în atmosferă suprasaturată cu vaporii de compuși organici volatili, la temperatura și presiunea atmosferică. De asemenea, s-a studiat adsorbția vaporilor de apă de către polimerii hiper-reticulați MN 202 și MN 250 și cărbunele activ granular AC 20, precum și influența diferitelor umidități relative asupra capacității de adsorbție a polimerilor hiper-reticulați MN 202 și MN 250 și a cărbunelui activ AC 20 pentru vaporii de compuși organici volatili.

Principalele concluzii desprinse pe baza acestor studii sunt:

- Polimerii hiper-reticulați MN 202 și MN 250 prezintă potențial de adsorbție pentru vaporii de compuși organici volatili, atât MN 202 cât și MN 250 realizând capacități maxime de adsorbție pentru vaporii de *n-hexan* respectiv *toluen* mai mari decât cărbunele activ granular AC 20, în următoarea ordine: **MN 250 > MN 202 > AC 20**.
- Adsorbția vaporilor de COV în studiul de screening are loc în două etape: prima etapă de adsorbție este controlată de mecanismul difuziei externe, în care are loc transferul de masă a vaporilor de COV din filmul de fluid la suprafața adsorbanților, iar a doua etapă este controlată de mecanismul difuziei intra-particulare în care are loc transferul de masă a COV, prin intermediul porilor, de la suprafața adsorbanților în interiorul lor.
- Dintre modelele cinetice verificate pentru datele experimentale obținute, modelul cinetic de ordin pseudo-doi descrie foarte bine cinetica procesului de adsorbție a vaporilor de compuși organici volatili în condițiile de screening studiate, atât în cazul cărbunelui activ granular AC 20 cât și pentru polimerii hiper-reticulați MN 202 și MN 250.
- Desorbția vaporilor de COV din materialele adsorbante saturate, în condiții de temperatură și presiune atmosferică, este mai accentuată pentru polimerii hiper-reticulați MN 202 și MN 250 decât pentru cărbunele activ AC 20. Similar adsorbției, și la desorbția vaporilor de COV eficiența este descrisă de ordinea: **MN 250 > MN 202 > AC 20**.
- La adsorbția vaporilor de apă la 20° C, cărbunele activ AC 20 realizează o capacitate de adsorbție mult mai ridicată comparativ cu polimerii hiper-reticulați MN 202 și MN 250, la fiecare dintre cele patru umidități relative studiate, respectiv 33, 75, 84 și 97%. Astfel, eficiența de reținere a vaporilor de apă este realizată în următoarea ordine: **AC 20 > MN 250 > MN 202**.
- Capacitatea de adsorbție pentru vaporii de COV este influențată de prezența umidității în fluxul de aer, atât pentru cărbunele activ AC 20 cât și pentru polimerii hiper-reticulați MN 202 și MN 250, în special la umidități relative mari de 97%.

Studiile efectuate au arătat că materialele polimerice hiper-reticulate prezintă potențial în adsorbția vaporilor de compuși organici volatili realizând capacități de adsorbție, atât pentru vaporii de *n-hexan* cât și pentru vaporii de *toluen*, mai ridicate decât ale cărbunelui activ AC 20, iar în prezența umidității materialele polimerice se comportă mult mai bine decât cărbunele activ.

În continuare, este necesar studiu de echilibru al adsorbției COV în condiții statice precum și un studiu complet al adsorbției compușilor organici volatili din fază gazoasă în regim dinamic.

## CAPITOLUL VI: ADSORBȚIA COV ÎN CONDIȚII STATICE

### VI.1. Scop și obiective

Scopul studiilor de adsorbție a vaporilor de COV în condiții statice, pe materialele adsorbante de tip polimeri hiper-reticulați MN 202 și MN 250 precum și pe cărbune activ granular AC 20 constau în stabilirea eficienței adsorbției vaporilor de COV pentru fiecare sistem de adsorbție, influența unor parametri de lucru asupra eficienței procesului de adsorbție precum și determinarea echilibrului de adsorbție pentru fiecare pereche de COV – adsorbant.

### VI.2. Protocol experimental

Pentru studiile de adsorbție, în condiții statice, a vaporilor de COV pe materialele MN 202, MN 250 și AC 20 s-au utilizat fiole headspace, cu un volum de 20 mL prevăzute cu capace cu septum. Pentru a crea diferite concentrații în interiorul fiolei, s-au introdus volume diferite de *n*-hexan respectiv toluen lichid, după care fiolele au fost păstrate la întuneric, la o temperatură de 20°C până la atingerea echilibrului. După aproximativ 24 h, cu ajutorul unei seringi Gastight a fost prelevat câte un volum de 3 mL din fiecare fiolă care au fost introduse în gas-cromatograf pentru a determina concentrația de COV la momentul respectiv.

### VI.4. Influența parametrilor de lucru

Pentru evaluarea eficienței polimerilor hiper-reticulați MN 202 și MN 250 precum și a cărbunelui activ granular AC 20 privind adsorbția compușilor organici volatili dintr-un amestec gazos în condiții statice s-a studiat influența unor factori experimentali asupra procesului de adsorbție.

#### VI.4.1. Influența concentrației de COV

S-a studiat eficiența procesului de reținere prin adsorbție a vaporilor de COV, în condiții statice în fiole headspace, de către polimerii hiper-reticulați MN 202 și MN 250 și CAG - AC 20, la diferite concentrații inițiale ale vaporilor de COV menținând constantă masa de adsorbant la 0,01 g.

##### VI.4.1.1. Adsorbția vaporilor de *n*-hexan

Pentru vaporii de *n*-hexan, s-a urmărit eficiența de reținere de către adsorbantii studiați într-un intervalul de concentrație 0 – 46050 ppm, precum și influența concentrației inițiale asupra capacității de adsorbție a *n*-hexanului de către AC 20, MN 202 și MN 250 prezentate în Fig. VI. 7, VI. 8 și VI. 9.

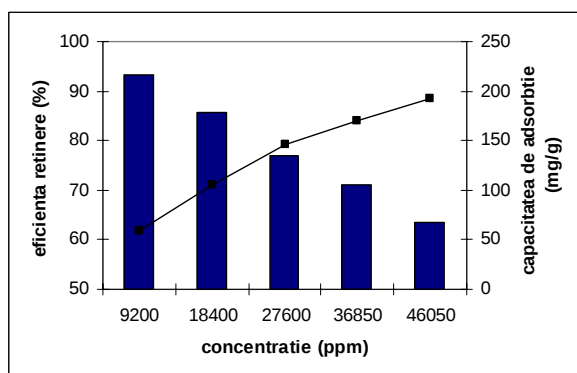


Fig. VI. 7. Influența concentrației inițiale a vaporilor de *n*-hexan asupra eficienței de reținere și a capacității de adsorbție a cărbunelui activ AC 20

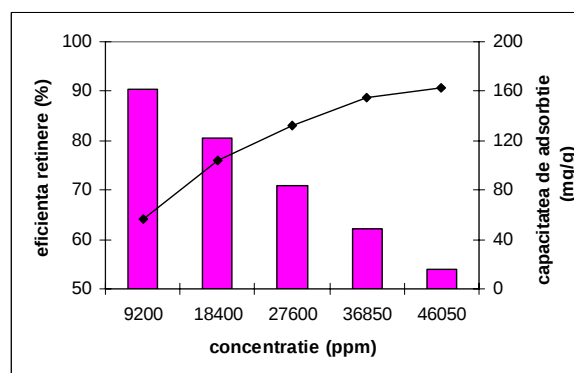
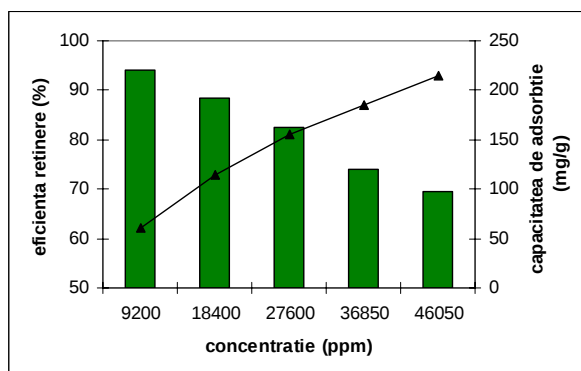


Fig. VI. 8. Influența concentrației inițiale a vaporilor de *n*-hexan asupra eficienței de reținere și a capacității de adsorbție a polimerului MN 202

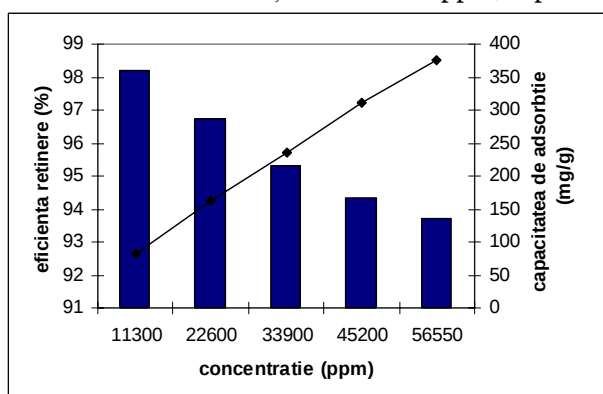


**Fig. VI. 9.** Influența concentrației inițiale a vaporilor de *n*-hexan asupra eficienței de reținere și a capacității de adsorbție a polimerului hiper-reticulat MN 250

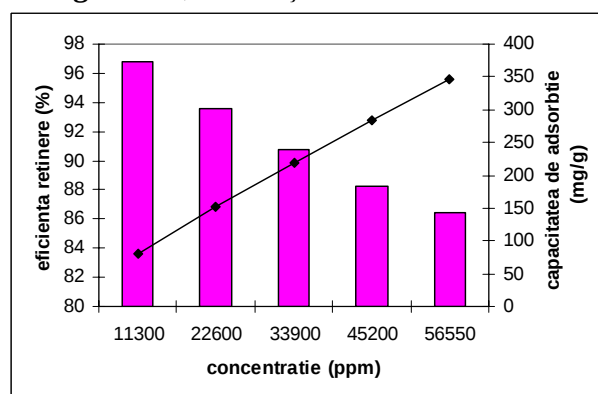
Se observă că adsorbanții polimerici hiper-reticulați MN 202 și MN 250 și CAG - AC 20 au un comportament similar în ceea ce privește eficiența de reținere a vaporilor de *n*-hexan odată cu variația concentrației inițiale a vaporilor de *n*-hexan din fiola headspace iar performanța procesului de adsorbție a *n*-hexanului în condițiile studiate este realizată în ordinea: MN 250 > AC 20 > MN 202.

#### **VI.4.1.2. Adsorbția vaporilor de toluen**

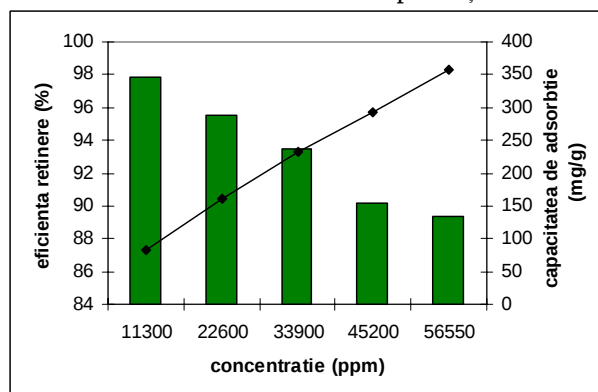
În cazul vaporilor de toluen, eficiența de reținere a vaporilor de toluen de către 0,01 g adsorbant, cărbune activ AC 20 și polimerii hiper-reticulați MN 202 și MN 250, în condiții statice, a fost studiată în intervalul de concentrație 0 – 56550 ppm, reprezentate în Fig. VI. 10, VI. 11 și VI. 12.



**Fig. VI. 10.** Influența concentrației inițiale a vaporilor de toluen asupra eficienței de reținere și a capacității de adsorbție a cărbunelui activ AC 20



**Fig. VI. 11.** Influența concentrației inițiale a vaporilor de toluen asupra eficienței de reținere și a capacității de adsorbție a polimerului MN 202



**Fig. VI. 12.** Influența concentrației inițiale a vaporilor de toluen asupra eficienței de reținere și a capacității de adsorbție a polimerului hiper-reticulat MN 250

Și în cazul vaporilor de toluen, eficiențele de reținere a cărbunelui activ AC 20, și a polimerilor hiper-reticulați MN 202 și MN 250 descresc odată cu creșterea concentrației inițiale a vaporilor de toluen în fiolă, însă, în cazul vaporilor de toluen aceste efect este mult mai diminuat comparativ cu vaporii de *n*-hexan. Polimerii hiper-reticulați MN 202 și MN 250 prezintă potențial ridicat în adsorbția vaporilor de toluen, realizând eficiențe de reținere foarte ridicate chiar și la concentrații mari ale toluenului și foarte apropiate de cele ale cărbunelui activ AC 20. În cazul adsorbției vaporilor de toluen, performanța procesului este dictată în ordinea: AC 20 > MN 250 > MN 202.

#### VI.4.2. Influența umidității asupra eficienței procesului de adsorbție

Deoarece umiditatea reprezintă unul dintre parametrii cruciali care dictează eficiența procesului de adsorbție (Bouhamra și colab., 2009; Rodríguez-Mirasol și colab., 2005), s-a avut în vedere studiul influenței umidității asupra eficienței de reținere a vaporilor de compuși organici volatili de către polimerii hiper-reticulați MN 202 și MN 250 și cărbunele activ granular AC 20, la diferite concentrații de vapori de COV.

În Fig. VI. 13. (a) – (c) și Fig. VI. 14. (a) – (c) sunt prezentate influențele umidității asupra eficienței de reținere a vaporilor de *n*-hexan, respectiv toluen, de către 0,01 g adsorbant, polimerii hiper-reticulați MN 202, MN 250 și cărbunele activ granular AC 20, în condiții statice (Buburuzan Haleța și colab., 2008).

Conform Fig. VI. 13. (a) – (c) și Fig. VI. 14. (a) – (c), se observă că, odată cu creșterea umidității relative în sistem scade eficiența de adsorbție pentru vaporii de COV respectiv, capacitatea de adsorbție a cărbunelui activ AC 20 și a polimerilor hiper-reticulați MN 202 și MN 250 este diminuată progresiv. Acest lucru se datorează faptului că vaporii de apă din sistem ocupă o parte din centrii activi ai adsorbantilor disponibili pentru adsorbție și astfel se reduc centrii disponibili pentru adsorbția vaporilor de COV ducând la o diminuare a capacității de adsorbție pentru acești poluanți.

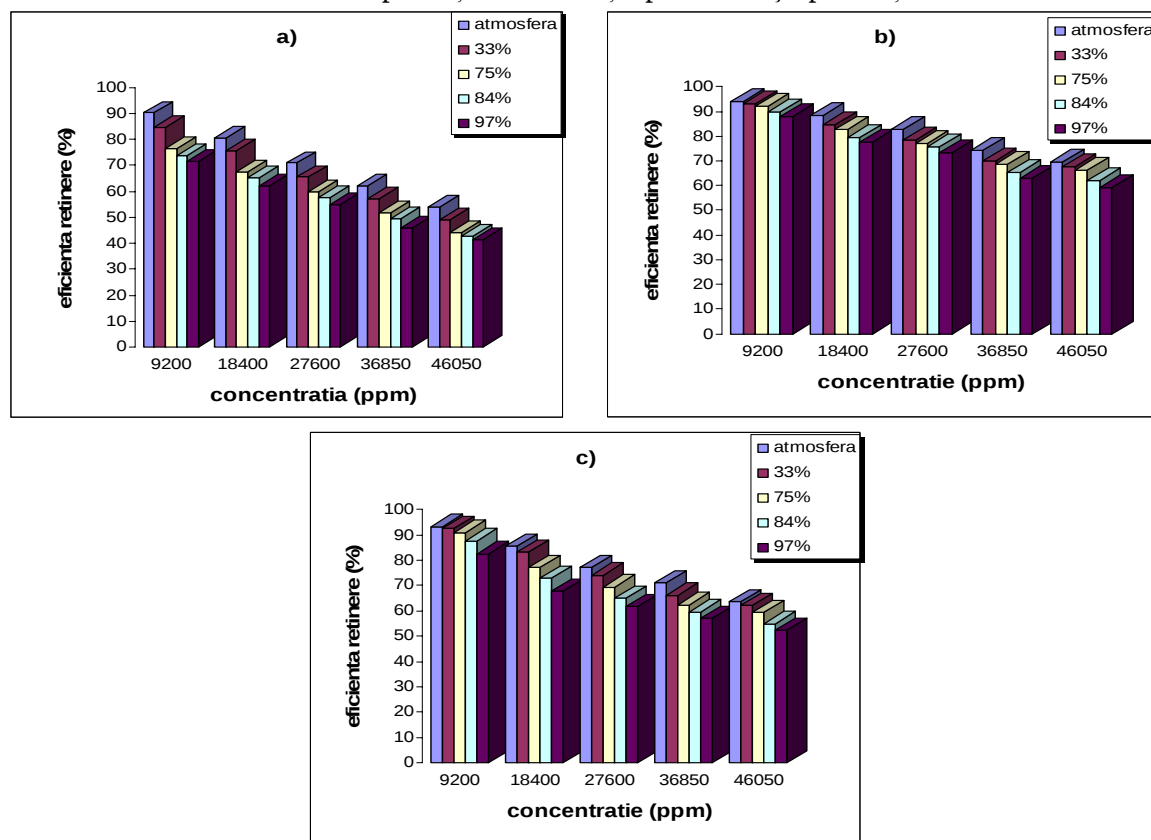


Fig. VI.13. Influența umidității asupra eficienței de reținere a vaporilor de *n*-hexan de către (a) MN 202, (b) MN 250 și (c) AC 20, în intervalul de concentrații 9200 – 46050 ppm, în regim static

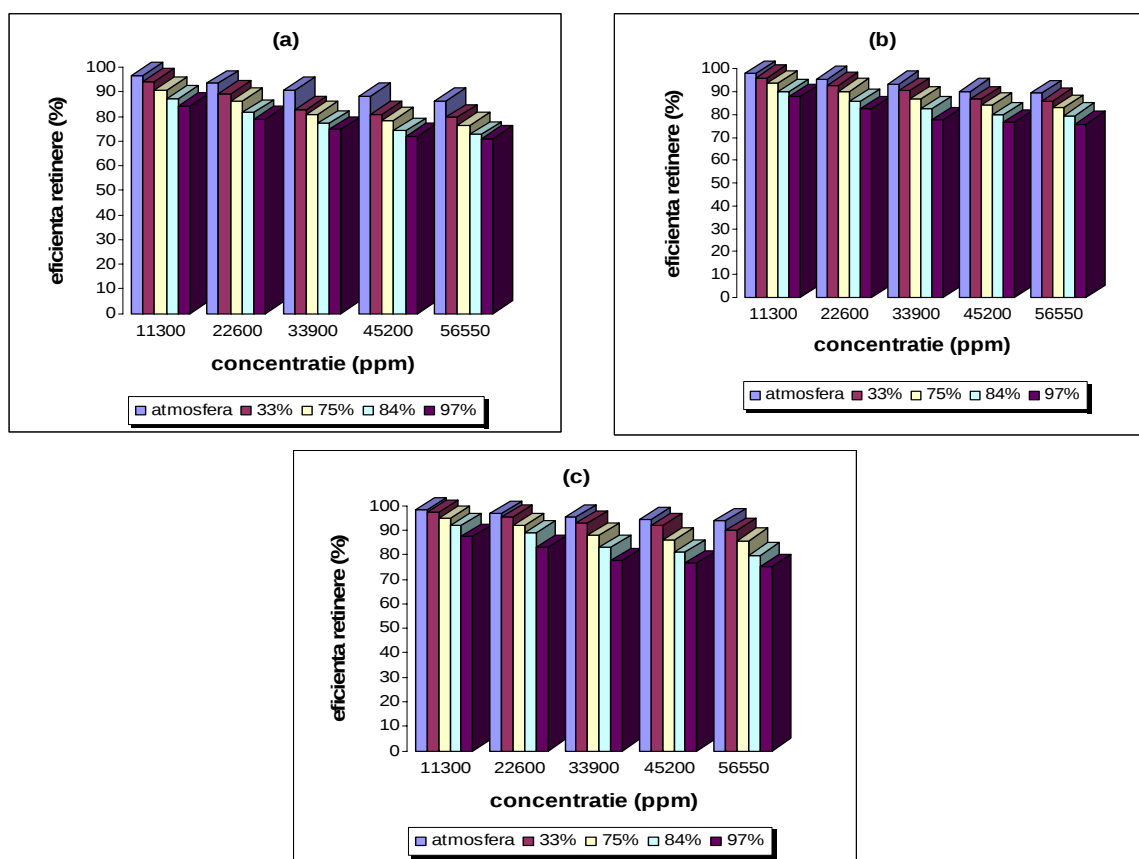


Fig. VI. 14. Influența umidității asupra eficienței de reținere a vaporilor de toluen de către (a) MN 202, (b) MN 250 și (c) AC 20, în intervalul de concentrații 11300 – 56550 ppm, în regim static

## VI.5. Influența naturii adsorbantului asupra adsorbției COV

În Fig. VI. 15. (a) – (b) și Fig. VI. 16 (a) – (b) sunt prezentate comparativ eficiențele de adsorbție realizate de cărbunele activ AC 20 și polimerii hiper-reticulați MN 202 și MN 250 față de vaporii de COV, pentru adsorbția în regim static la umiditatea atmosferică și la umiditatea relativă de 97%, la diferite concentrații.

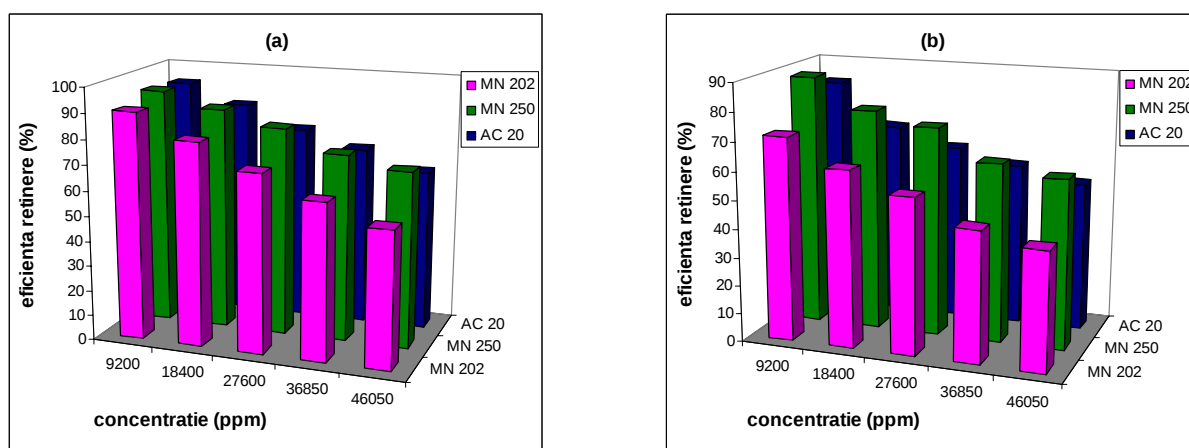


Fig. VI. 15. (a) – (b) Comparații între eficiențele de adsorbție a adsorbantilor AC 20, MN 202 și MN 250 pentru vaporii de *n*-hexan la (a) umiditate atmosferică și (b) 97% umiditate

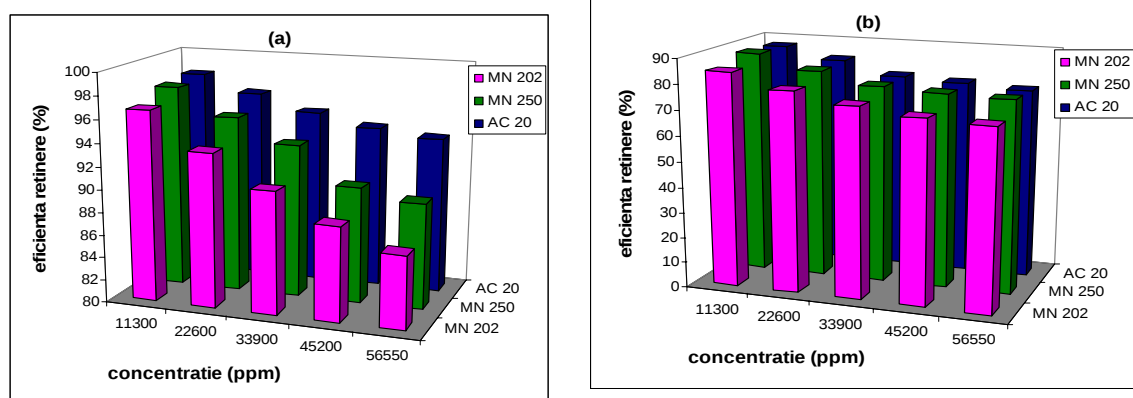


Fig. VI. 16. (a) –(b) Comparații între eficiențele de adsorbție a adsorbanților AC 20, MN 202 și MN 250 pentru vaporii de toluen la (a) umiditate atmosferică și (b) 97% umiditate

La o umiditate mare, de 97%, se observă că, eficiențele de reținere a adsorbanților sunt diminuate, în special cea a cărbunelui activ AC 20, și mult mai puternic în cazul *n*-hexanului decât în cazul toluenului. Polimerul hiper-reticulat MN 250 se comportă cel mai bine, atât în adsorbția vaporilor de *n*-hexan cât și pentru adsorbția vaporilor de toluen, în regim static, atât la umiditatea atmosferică cât și la umidități mari ale atmosferei.

#### VI.6. Influența naturii compusului organic volatil

În Fig. VI. 17, VI. 18 și VI. 19. sunt prezentate comparativ eficiențele de adsorbție pentru vaporii de *n*-hexan și toluen realizate de cărbunele activ granular AC 20, polimerul hiper-reticulat MN 202 și polimerul hiper-reticulat MN 250, studiat în regim static, la temperatura și umiditatea atmosferică.

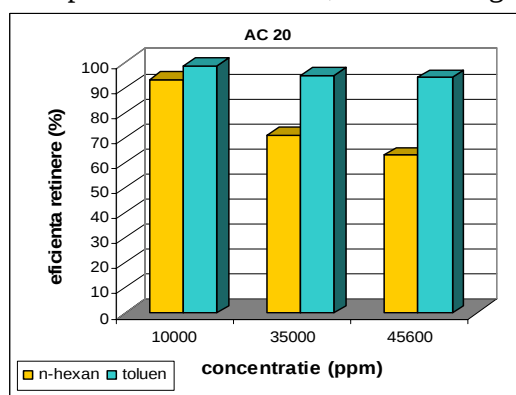


Fig. VI. 17. Adsorbția comparativă a vaporilor de *n*-hexan și toluen pe cărbune activ AC 20, în regim static, la temperatură și presiune atmosferică

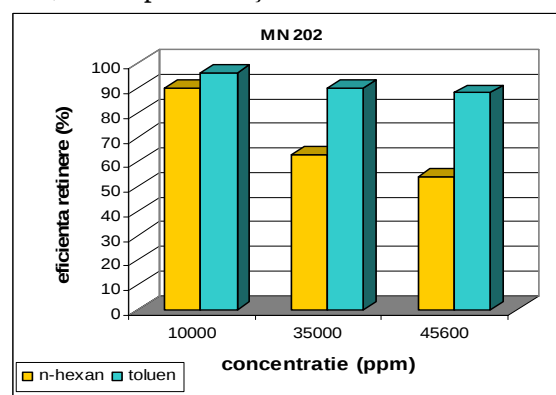


Fig. VI. 18. Adsorbția comparativă a vaporilor de *n*-hexan și toluen pe polimer hiper-reticulat MN 202, în regim static, la temperatură și presiune atmosferică

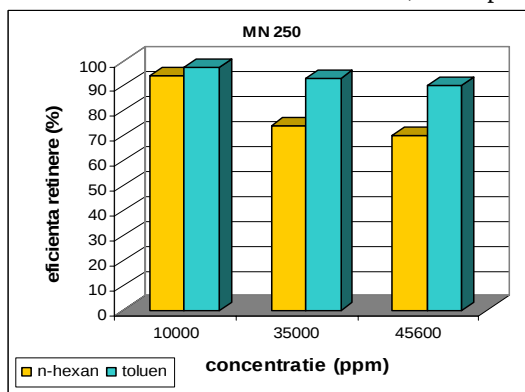


Fig. VI. 19. Adsorbția comparativă a vaporilor de *n*-hexan și toluen pe polimer hiper-reticulat MN 250, în regim static, la temperatură și presiunea atmosferică.

Se observă că, procesul de adsorbție a vaporilor de toluen în regim static este mai rapid și cu eficiențe mai mari față de adsorbția vaporilor de *n*-hexan, atât în cazul adsorbantilor polimerici hiper-reticulați MN 202 și MN 250 cât și în cazul cărbunelui activ AC 20.

## VI.7. Echilibrul adsorbției

Pentru estimarea capacității practice de adsorbție sunt esențiale informațiile despre echilibrul procesului de adsorbție. Distribuția la echilibru a speciei adsorbite dintre fazele de adsorbant și faza gazoasă este descrisă prin izoterme de adsorbție. Acestea sunt reprezentări grafice ale unor funcții,  $q = f(C)$ , unde  $q$  este cantitatea de substanță reținută per gram de adsorbant, iar  $C$  este concentrația substanței respective în faza gazoasă la echilibru.

În Fig. VI. 20 și Fig. VI. 21 sunt prezentate izotermele de adsorbție a vaporilor de *n*-hexan respectiv toluen pe adsorbantii polimerici hiper-reticulați MN 202 și MN 250 și pe cărbunele activ granular AC 20, în condiții statice, la temperatura și presiunea atmosferică, stabilite în 24 de ore.

După cum se observă, izotermele de adsorbție obținute la echilibru, în condiții statice, atât pentru vaporii de *n*-hexan (Fig. VI. 20) cât și pentru vaporii de toluen (Fig. VI. 21), pentru fiecare dintre adsorbantii studiați (MN 202, MN 250 și AC 20) sunt de tipul I conform clasificării IUPAC, și descriu o interacțiune puternică între moleculele de *n*-hexan respectiv toluen și moleculele de adsorbant. În plus, se observă că, cantitatea de adsorbit, *n*-hexan respectiv toluen, îndepărtată din faza gazoasă crește odată cu creșterea concentrației inițiale de COV din faza gazoasă.

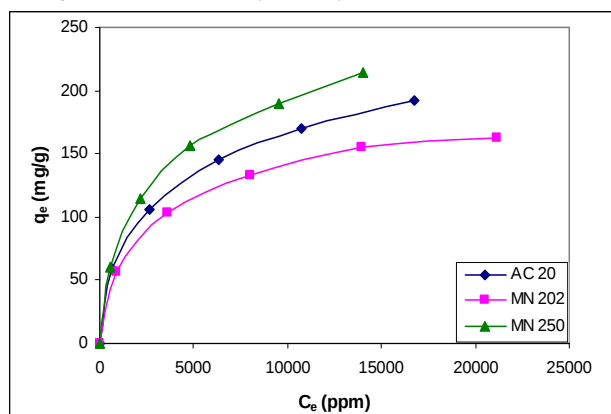


Fig. VI. 20. Izoterme de adsorbție a vaporilor de *n*-hexan pe adsorbantii MN 202, MN 250 și AC 20, în condiții statice, la 24 ore

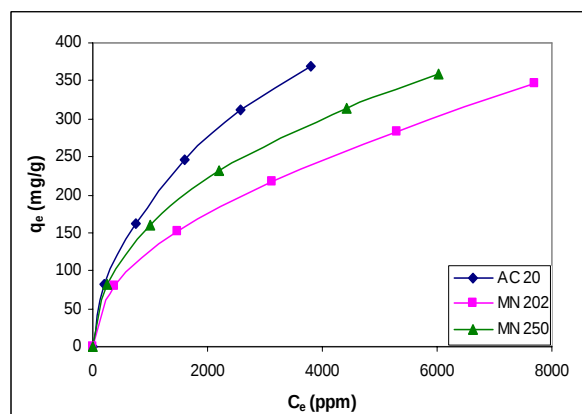
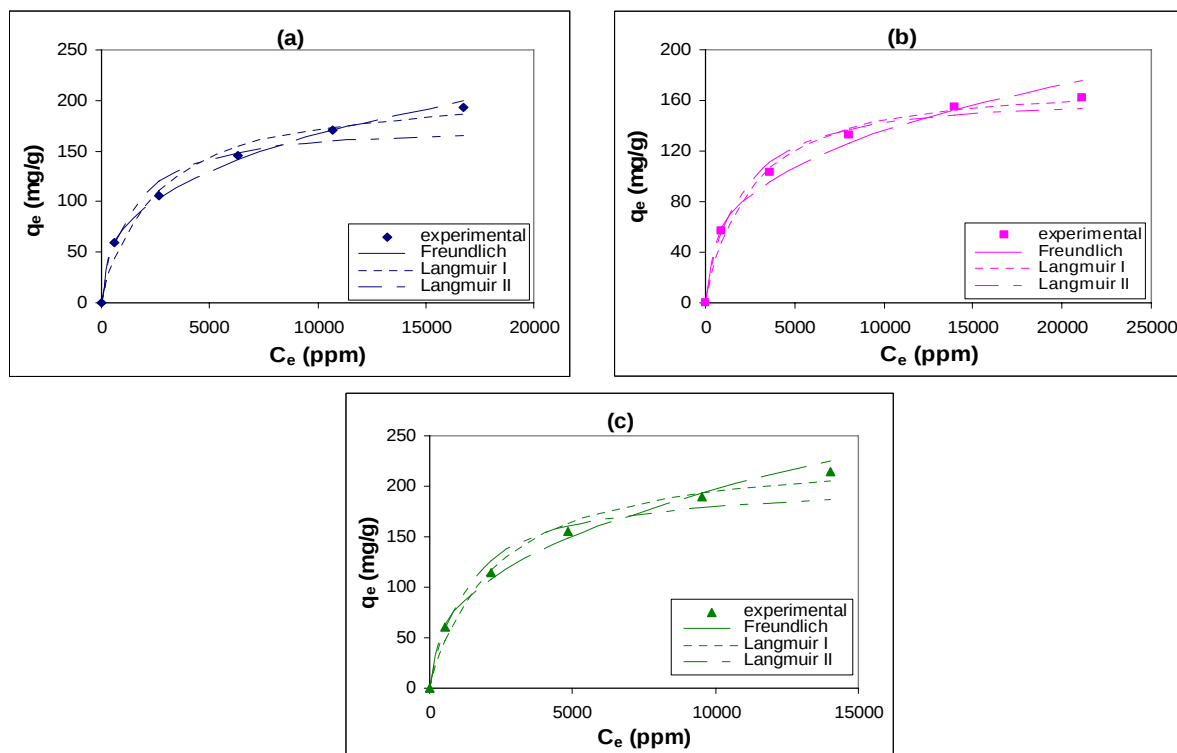


Fig. VI. 21. Izoterme de adsorbție a vaporilor de toluen pe adsorbantii MN 202, MN 250 și AC 20, în condiții statice, 24 ore

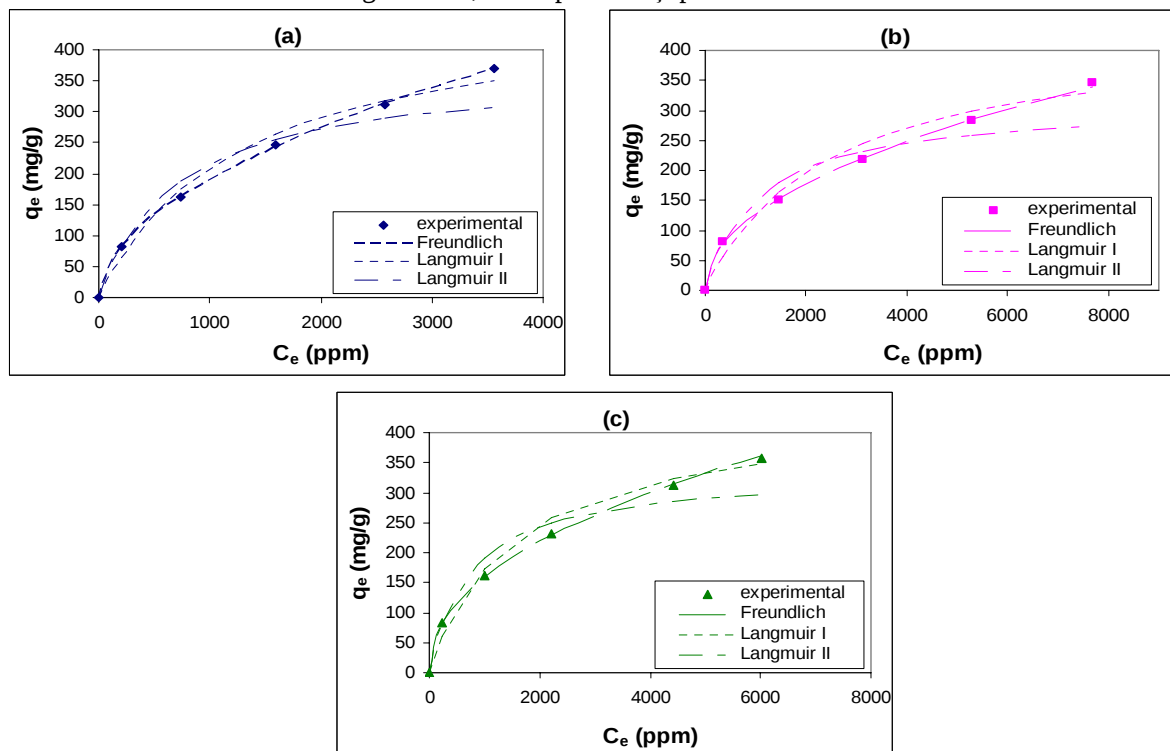
### VI.7.3. Modelarea izotermelor

Prin liniarizarea izotermelor conform modelelor folosite s-au obținut parametrii caracteristici izotermelor Freundlich și Langmuir I și II, prezentați în tabelele VI.1, VI.2 și VI.3, cu ajutorul cărora s-au calculat capacitățile de adsorbție teoretice specifice fiecărei perechi de COV - adsorbant. De asemenea, pentru fiecare pereche de COV - adsorbant, s-a calculat eroarea procentuală relativă totală ( $E$ , %) dintre valorile capacităților de adsorbție teoretice obținute pentru modelele izotermelor folosite (Freundlich, Langmuir I și Langmuir II) și capacitățile de adsorbție obținute experimental, calculate conform ecuației VI.5.

În Fig. VI. 25 (a) – (c) și Fig. VI. 26 (a) – (c) sunt reprezentate valorile modelate conform izotermelor Freundlich, Langmuir I și Langmuir II și valorile obținute experimental ale capacităților de adsorbție înregistrate de adsorbantii polimerici hiper-reticulați MN 202 și MN 250 și cărbunele activ granular AC 20 pentru adsorbția vaporilor de *n*-hexan și respectiv toluen.



**Fig. VI. 25.** Compararea rezultatelor obținute din modelele izotermelor de adsorbție cu cele obținute experimental pentru adsorbanții AC 20 – (a), MN 202 – (b) și MN 250 (c) la adsorbția vaporilor de *n*-hexan, în regim static, la temperatura și presiune atmosferică.



**Fig. VI. 26.** Compararea rezultatelor obținute din modelele izotermelor de adsorbție cu cele obținute experimental pentru adsorbanții AC 20 – (a), MN 202 – (b) și MN 250 (c) la adsorbția vaporilor de toluen, în regim static, la temperatura și presiune atmosferică.

Pe baza rezultatelor obținute se evidențiază în mod clar faptul că sistemul de adsorbție a vaporilor de compuși organici volatili, *n*-hexan respectiv toluen, pe adsorbanții studiați urmează modelul izotermei de adsorbție Freundlich. Acest rezultat este în concordanță cu rezultatele întâlnite în literatura

de specialitate la adsorbția vaporilor de *n*-hexan și toluen pe diferiți adsorbanti, în special de natură carbonică, cum ar fi: cărbune activ granular – GAC (Terrance, 1997), pânză din fibre de cărbune activ – ACC (Terrance, 1997; Ramos, 2010), nanotuburi de carbon – EA95 și CVD 80 (Agnihotri, 2005).

## VI.8. Concluzii

În cadrul acestui capitol s-a studiat adsorbția vaporilor de *n*-hexan, respectiv toluen, în sistem static, de către adsorbantii polimerici hiper-reticulați nefuncționalizați de tip *Hypersol-Macronet*<sup>TM</sup>, MN 202 și MN 250 și cărbunele activ granular tip Purolite AC 20, urmărind comportarea adsorbantilor față de vaporii de COV, influența unor parametri de lucru asupra eficienței de adsorbție a vaporilor de COV, stabilirea echilibrului chimic, reprezentarea și modelarea izotermelor de adsorbție.

Studiile experimentale, realizate în cadrul acestui capitol, au condus la următoarele concluzii:

- Eficiența de adsorbție a vaporilor de *n*-hexan, respectiv toluen, este dependentă de concentrația inițială a COV în sistem; creșterea concentrației inițiale are ca efect imediat o micșorare a eficienței de adsorbție a acestora.
- Performanța procesului de adsorbție în regim static, la temperatură și presiune atmosferică, cuantificată prin eficiența de reținere, se realizează astfel: pentru vaporii de *n*-hexan în ordinea MN250 > AC20 > MN202, iar pentru vaporii de toluen, în ordinea AC20 > MN250 > MN202.
- Creșterea umidității relative a atmosferei (*RH*,%) din sistem are un efect negativ asupra eficienței procesului de adsorbție a vaporilor de COV conducând la o diminuare a eficienței de reținere (*R*,%), iar acest efect este mai pronunțat cărbunelui activ AC 20 decât în cazul polimerilor hiper-reticulați MN 202 și MN 250.
- În ceea ce privește natura adsorbantului utilizat, toți cei trei adsorbanti prezintă eficiențe mari de adsorbție a vaporilor de COV studiați și se realizează urmând seria: MN 250 > AC 20 > MN 202.
- În urma studiului de echilibru, s-a observat că **izotermele de adsorbție** a vaporilor de *n*-hexan respectiv toluen, studiate în regim static, la temperatura și presiunea atmosferică, pentru fiecare dintre adsorbantii studiați (MN 202, MN 250 și AC 20) sunt de **tipul I** conform clasificării IUPAC, și descriu o interacțiune puternică între moleculele de COV și moleculele de adsorbant.
- Studiul experimental al izotermelor de adsorbție au evidențiat că reținerea vaporilor de *n*-hexan și respectiv toluen din faza gazoasă pe adsorbantii polimerici hiper-reticulați MN 202 și MN 250 precum și pe cărbunele activ granular AC 20 este descrisă cel mai bine de modelul Freundlich de adsorbție care este caracteristic unei adsorbții eterogene (valorile coeficienților de corelație ( $R^2$ ), obținuți în cazul utilizării modelului Freundlich fiind mai mari decât în cazul utilizării modelului Langmuir, iar valorile erorii procentuale relative totale (*E*, %) fiind mai mici pentru datele calculate conform modelului Freundlich decât cele calculate conform modelului Langmuir).

În continuare, se dorește un studiu complet a procesului de adsorbție a vaporilor de COV din fluxuri gazoase, în regim dinamic, continuu, deoarece acestea sunt sistemele întâlnite în industrii.

## CAPITOLUL VII: ADSORBȚIA COV ÎN REGIM DINAMIC

### VII.1. Scop și obiective

Cu toate că investigațiile de adsorbție realizate în condiții statice furnizează date și parametri de o reală utilitate, aplicabilitatea practică a unui adsorbant pentru reținerea vaporilor de COV din fluxuri gazoase poate fi certificată numai după valorificarea informațiilor operaționale obținute în urma studiilor în regim dinamic.

Principalele obiective ale studiilor de adsorbție a vaporilor de COV în condiții dinamice, pe materialele adsorbante de tip polimeri hiper-reticulați nefuncționalizați MN 202 și MN 250 precum și pe

cărbune activ granular AC 20, constă în stabilirea eficiențelor de adsorbție a vaporilor de COV pentru fiecare tip de adsorbant, influența unor parametri de lucru asupra eficienței procesului de adsorbție, determinarea echilibrului de adsorbție pentru fiecare pereche de COV – adsorbant, determinarea căldurii izosterice de adsorbție și a parametrilor termodinamici caracteristici și modelarea curbelor de străpungere obținute experimental, pentru fiecare sistem adsorbant – COV.

## VII.2. Protocol experimental

Pentru realizarea experimentelor de adsorbție a vaporilor de COV din fluxurile gazoase pe adsorbanții MN 202, MN 250 și AC 20, în regim dinamic, s-a realizat un sistem de adsorbție în coloană pe strat fix de adsorbant, la scară de laborator, prezentat în **Fig. VII.1**, capabil să permită obținerea de date experimentale corecte și coerente privind influența diverșilor factori asupra performanțelor procesului de adsorbție.

Sistemul de adsorbție, a cărui schemă tehnologică este prezentată în **Fig. VII.1**, este compusă din 3 părți: o primă parte constă într-un sistem de generare a fluxului gazos încărcat cu vaporii de COV studiați și la concentrațiile dorite (**Fig. VII.1-I**); a doua parte a schemei tehnologice este reprezentată de sistemul de adsorbție propriu-zis (**Fig. VII.1-II**), iar cea de a treia parte a schemei tehnologice o reprezintă echipamentul analitic utilizat pentru analiza concentrațiilor vaporilor de COV din fluxul gazos (**Fig. VII.1-III**).

Înainte de a fi utilizați, adsorbanții polimerici nefuncționalizați hiper-reticulați MN 202 și MN 250 precum și cărbunele activ granular – AC 20, au fost tratați la o temperatură de 120°C timp de 24 ore pentru a îndepărta umiditatea și/sau alți contaminanți adsorbiți fizic pe suprafața acestora în timpul depozitării lor. După acest tratament termic, adsorbanții au fost răciți și stocați, până la folosirea lor, într-un exsicator.

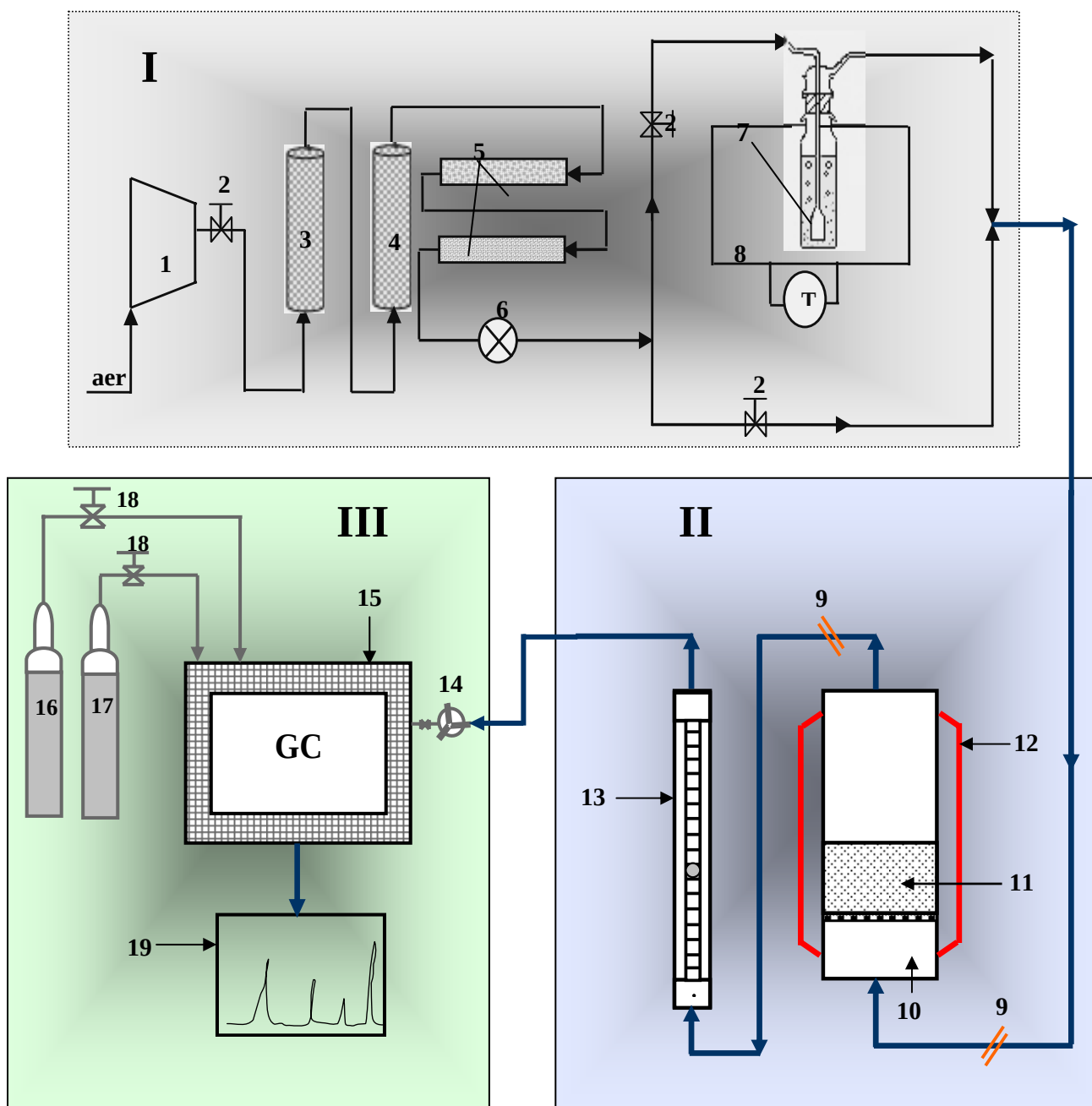
Pentru fiecare tip de experiment, s-a introdus o anumită cantitate de adsorbant (MN 250, MN 202 sau AC 20) în coloana de adsorbție, peste care, s-a trecut un flux continuu de gaz cu o concentrație cunoscută a vaporilor de *n*-hexan, respectiv toluen, dorită a fi studiată, iar măsurarea concentrației vaporilor de COV la ieșirea din coloana de adsorbție a fost realizată în mod continuu. O serie de parametri au fost menținuți constanți, iar alții s-au variat pentru a analiza performanțele procesului de adsorbție a vaporilor de COV din fluxul gazos. Condițiile și parametrii echipamentului analitic au fost menținuți constanți pentru toate determinările efectuate. Fiecare experiment a fost realizat de trei ori, pentru a obține o acuratețe a rezultatelor experimentale.

## VII.4. Influența parametrilor de lucru

Pentru a studia performanța procesului de adsorbție a vaporilor de *n*-hexan respectiv toluen din fluxul gazos, în regim dinamic pe strat fix de adsorbant, pe adsorbanții polimerici hiper-reticulați MN 202 și MN 250 precum și pe cărbunele activ granular AC 20 s-a realizat analiza influenței unor parametri operaționali cum ar fi concentrația inițială a vaporilor de COV în fluxul gazos ( $C_i$ ), înălțimea stratului de adsorbant din coloana de adsorbție ( $h$ ) și temperatura procesului de adsorbție ( $T$ ).

### VII.4.1. Influența concentrației inițiale a vaporilor de COV în fluxul gazos

La studiul influenței încărcării fluxului gazos cu vaporii de COV asupra performanței procesului de adsorbție pe adsorbanții MN 202, MN 250 și AC 20 s-a menținut constant debitul fluxului gazos la 130 mL/min, temperatura procesului de adsorbție la 30°C și înălțimea stratului de adsorbant în coloană de 1 cm și s-a variat concentrația vaporilor de *n*-hexan respectiv toluen din fluxul gazos la intrare în coloana de adsorbție. Pentru a realiza un strat de adsorbant de 1 cm în coloana de adsorbție s-au utilizat 0,3400 g AC 20, 0,2150 g MN 250 respectiv 0,2050 g MN 202.



1 – compresor aer; 2 – ventile; 3 – tub cu silicagel; 4 – tub cu cărbune activ; 5 – coloane cu desicant; 6 – manometru; 7 – saturator cu COV; 8 – termostat; 9 – puncte de prelevare a fluxului gazos; 10 – coloană de adsorbție; 11 – strat de adsorbant; 12 – manta de încălzire; 13 – debitmetru; 14 – dispozitiv de introducere a probelor în GC cu „6 căi”; 15 – gaz cromatograf (GC); 16 – butelie cu N<sub>2</sub>; 17 – butelie cu H<sub>2</sub>; 18 – reducător de presiune; 19 – integrator pentru GC.

**Fig. VII.1.** Schema instalației procesului de adsorbție a vaporilor de COV din fluxuri gazoase, în regim dinamic și pe strat fix de adsorbant, la nivel de laborator

#### **VII.4.1.2. Influența concentrației COV asupra curbei de străpungere**

În ceea ce privește adsorbția COV din fluxuri gazoase cele mai relevante sunt studiile de adsorbție în strat fix, care se realizează în coloane cilindrice, verticale, de dimensiuni mici, umplute cu particule de adsorbant de mărime uniformă, prin care trece fluxul gazos încărcat cu vapori de COV. Rezultatele

obținute astfel sunt utilizate pentru simularea performanțelor potențiale ale unui adsorbant și pot fi extrapolate în proiectarea coloanelor de adsorbție care operează la scară industrială.

Pe măsură ce fluxul gazos încărcat cu vapori de COV trece prin stratul de adsorbant, se produce o adsorbție rapidă, soldată cu formarea unei așa numite zonă de transfer de masă (ZTM). În condiții de flux continuu, aceasta zonă de transfer de masă se deplasează în sens descendent către partea inferioară a coloanei, până în momentul în care stratul de adsorbant este saturat. Saturarea stratului de adsorbant este detectată prin monitorizarea concentrației vaporilor de COV în fluxul gazos care părăsește coloana. Concentrația vaporilor de COV în fluxul gazos care iese din coloană este neglijabilă în etapele inițiale, care se desfășoară atâta timp cât vaporii de COV sunt adsorbiți pe coloană. În momentul în care stratul de adsorbant devine saturat, concentrația vaporilor de COV în fluxul gazos efluent începe să crească accentuat (*punct de străpungere* -  $t_r$ ) și, în final, egalează concentrația inițială ( $C_f = C_i$ ). Această comportare este ilustrată de curba de străpungere, care reprezintă răspunsul tranzitoriu al stratului de adsorbant din coloană la schimbarea cu un pas a concentrației vaporilor de COV în efluent ca o funcție de volum sau de timp. Punctul de străpungere și forma curbei de străpungere sunt parametri extrem de importanți pentru evaluarea performanțelor unui sistem de adsorbție în condiții dinamice pe coloană (Mohan și colab., 2009).

Pentru a studia efectul concentrației vaporilor de COV din fluxul gazos asupra curbelor de străpungere, punctului de străpungere și capacității de adsorbție la străpungere pe adsorbanții AC 20, MN 202 și MN 250, s-a variat concentrația vaporilor de *n*-hexan la 2100, 3200 și 4500 ppm iar concentrația vaporilor de toluen la 792, 886 și 1211 ppm păstrându-se constanți ceilalți parametri ai procesului, debitul, temperatura și înălțimea stratului de adsorbant în coloană.

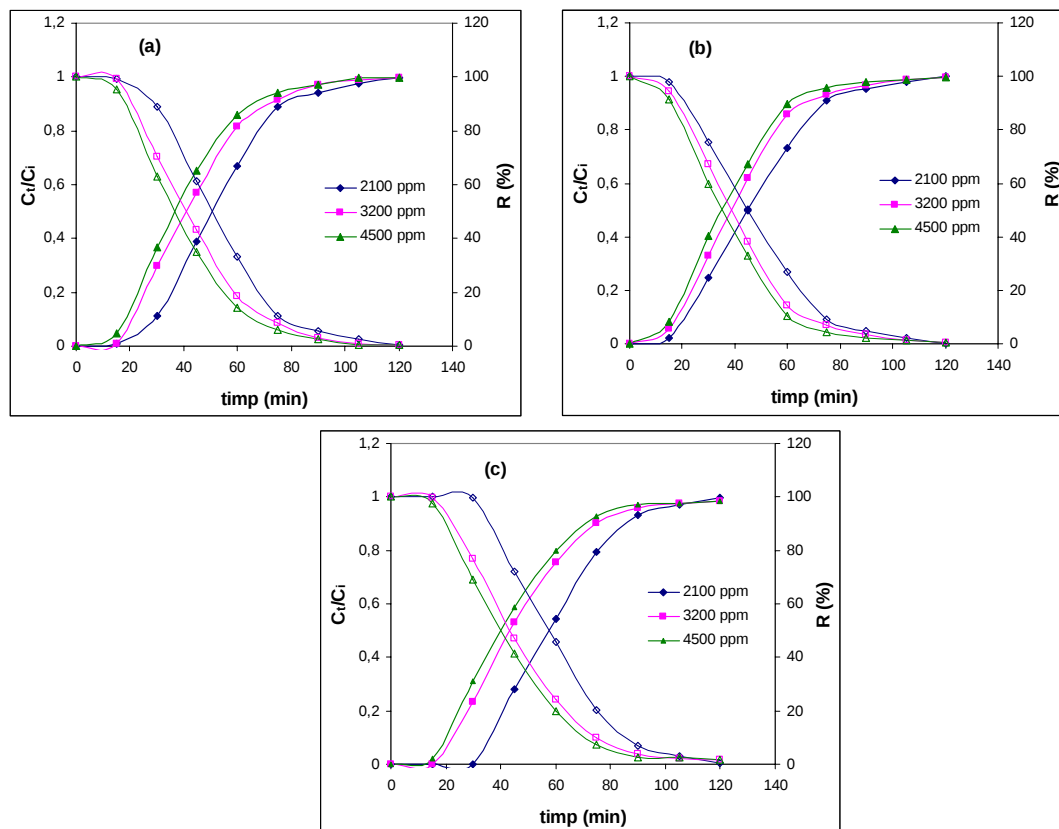
**Fig. VII. 5. (a) - (c) și Fig. VII. 6. (a) - (c)** prezintă curbele de străpungere, concentrația adimensională -  $C/C_i$  versus timp de funcționare -  $t$  pentru fiecare sistem, la diferite concentrații de admisie și *eficiențele de reținere* ( $R$ , % - calculate conform relației VI.3.), pentru vaporii de *n*-hexan respectiv toluen din fluxul gazos, pe cărbunele activ granular AC 20, precum și pe adsorbanții polimerici hiper-reticulați MN 202 și MN 250 iar în **Tabelul VII.1** sunt prezentați parametrii caracteristici curbelor de străpungere pentru fiecare sistem de adsorbție.

După cum se poate observa, curbele de străpungere pentru vaporii de *n*-hexan (**Fig. VII.5. (a)-(c)**) respectiv toluen (**Fig. VII.6. (a)-(c)**) pe adsorbanții AC 20, MN 202 și MN 250 au o alură satisfăcătoare în forma generală de „S”. Această formă, caracteristică pentru curbele de străpungere, este atribuită efectelor de transfer de masă (Oh și colab., 2010; Zhang și colab., 2010). Se observă că, odată cu creșterea concentrației vaporilor de *n*-hexan respectiv toluen în fluxul gazos la intrarea în coloană, curba de străpungere devine mai rapidă și panta curbei crește gradual cu concentrația. Concentrația vaporilor de *n*-hexan respectiv toluen din fluxul gazos la ieșirea din coloană crește gradual datorită rezistenței transferului de masă. De asemenea, se observă că, domeniul de variație a curbelor de străpungere pe adsorbanții studiați, AC 20, MN 202 și MN 250 este similar, atât pentru vaporii de *n*-hexan cât și pentru vaporii de toluen.

De remarcat faptul că, chiar dacă se modifică concentrația vaporilor de COV în influent, curba de străpungere pentru fiecare tip de adsorbant, respectiv pentru fiecare tip de COV, își păstrează aceeași formă, deplasându-se spre interior înregistrând o pantă mai abruptă. Acest lucru sugerează faptul că difuzia intra-particulă afectează viteza globală de transfer de masă în procesul de adsorbție.

De asemenea, se observă că, pentru fiecare adsorbant studiat (AC 20, MN 202 și MN 250), *timpul de străpungere* ( $t_r$ ), *timpul stoichiometric* ( $t^*$ ) și *timpul de saturare* ( $t_s$ ) descrește odată cu creșterea concentrației vaporilor de *n*-hexan (**Fig. VII.5. (a)-(c)**) sau toluen (**Fig. VII.6. (a)-(c)**) din fluxul gazos.

În **tabelul VII.1** sunt prezentate valorile pentru  $t_r$ ,  $t^*$  și  $t_s$  pentru fiecare sistem adsorbant – adsorbit studiat. Se poate observa că, pentru aceleași condiții de adsorbție, atât în cazul vaporilor de *n*-hexan cât și în cazul vaporilor de toluen, timpii caracteristici curbelor de străpungere pe adsorbanții studiați sunt înregistrați păstrând ordinea **MN 250 > AC 20 > MN 202**.



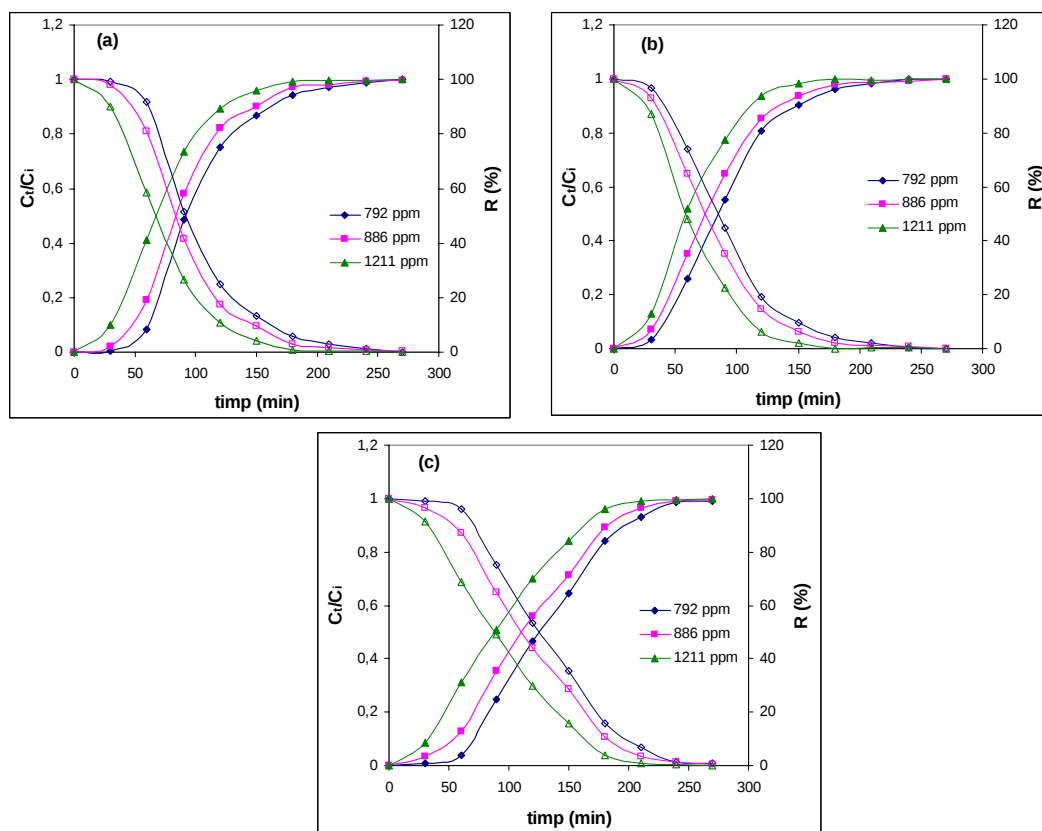
**Fig. VII.5. (a) – (c)** Efectul concentrației vaporilor de *n*-hexan în fluxul gazos asupra curbelor de străpungere și eficienței de reținere de către cărbunele activ AC 20 – (a), adsorbantul polimeric MN 202 – (b) și MN 250 – (c) la  $Q = 130$  mL/min,  $T_{ads} = 25^\circ\text{C}$  și  $v_s = 0,459$  cm/s

Lungimea zonei de transfer de masă în stratul de adsorbant,  $L_{ZTM}$ , precum și lungimea stratului neutilizat din coloană la punctul de străpungere,  $L_{NU}$ , sunt parametrii importanți ai curbelor de străpungere, iar Valorile acestor parametrii pentru fiecare sistem adsorbant – vapori COV sunt prezentate în **tabelul VII.1**. Se observă că, odată cu creșterea concentrației de admisie a vaporilor de *n*-hexan respectiv toluen,  $L_{ZTM}$  și  $L_{NU}$  devin mai mari, atât pentru adsorbantii polimerici hiper-reticulați MN 202 și MN 250 cât și pentru cărbunele activ AC 20. Astfel, și din acest punct de vedere, performanța procesului de adsorbție a vaporilor de *n*-hexan respectiv toluen din fluxul gazos la diferite concentrații este realizată în ordinea  $MN\ 250 > AC\ 20 > MN\ 202$ .

**Tabel VII.1.** Parametrii curbelor de străpungere pentru vaporii de *n*-hexan și toluen pe AC 20, MN 202 și MN 250, la diferite concentrații, 130 mL/min,  $30^\circ\text{C}$ ,  $L = 1$  cm și  $v_s = 0,459$  cm/s

| COV             | Concentrație (ppm) | Adsorbant | $t_r$ (min) | $q_r$ (mg/g) | $t^*$ (min) | $t_s$ (min) | $L_{ZTM}$ (cm) | $L_{NU}$ (cm) |
|-----------------|--------------------|-----------|-------------|--------------|-------------|-------------|----------------|---------------|
| <i>n</i> -hexan | 2100               | AC 20     | 38          | 107          | 111         | 120         | 0,785          | 0,664         |
|                 |                    | MN 202    | 30          | 122          | 106         | 115         | 0,846          | 0,740         |
|                 |                    | MN 250    | 43          | 202          | 112         | 120         | 0,725          | 0,624         |
|                 | 3200               | AC 20     | 25          | 107          | 100         | 110         | 0,85           | 0,75          |
|                 |                    | MN 202    | 23          | 142          | 95          | 105         | 0,8631         | 0,758         |
|                 |                    | MN 250    | 28          | 200          | 104         | 115         | 0,837          | 0,731         |
|                 | 4500               | AC 20     | 22          | 132          | 96          | 105         | 0,865          | 0,771         |
|                 |                    | MN 202    | 21          | 183          | 86          | 100         | 0,918          | 0,755         |
|                 |                    | MN 250    | 24          | 241          | 100         | 110         | 0,86           | 0,76          |

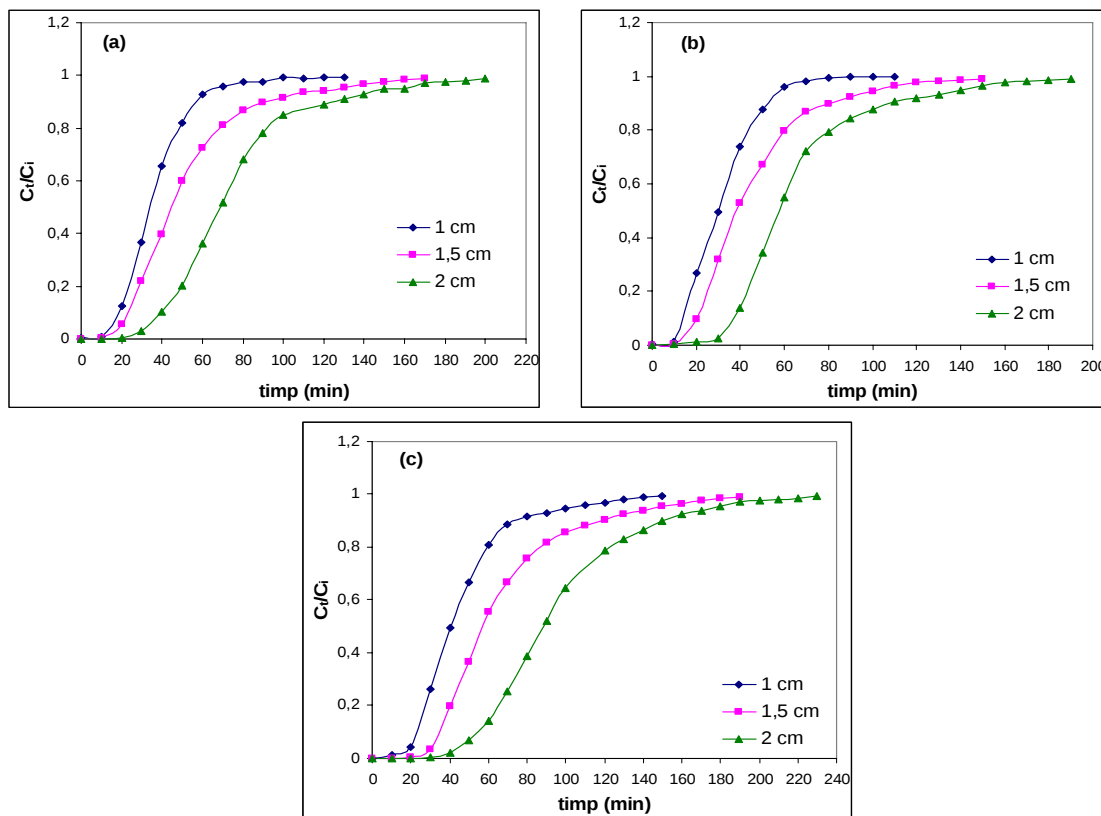
|        |      |        |    |     |     |     |       |       |
|--------|------|--------|----|-----|-----|-----|-------|-------|
| toluen | 792  | AC 20  | 72 | 90  | 252 | 260 | 0,746 | 0,714 |
|        |      | MN 202 | 65 | 128 | 232 | 240 | 0,754 | 0,719 |
|        |      | MN 250 | 80 | 152 | 263 | 270 | 0,722 | 0,695 |
|        | 886  | AC 20  | 60 | 84  | 220 | 240 | 0,818 | 0,727 |
|        |      | MN 202 | 46 | 100 | 214 | 230 | 0,860 | 0,785 |
|        |      | MN 250 | 72 | 153 | 221 | 240 | 0,760 | 0,674 |
|        | 1211 | AC 20  | 40 | 76  | 173 | 190 | 0,867 | 0,769 |
|        |      | MN 202 | 35 | 106 | 165 | 180 | 0,878 | 0,787 |
|        |      | MN 250 | 47 | 137 | 199 | 220 | 0,869 | 0,762 |



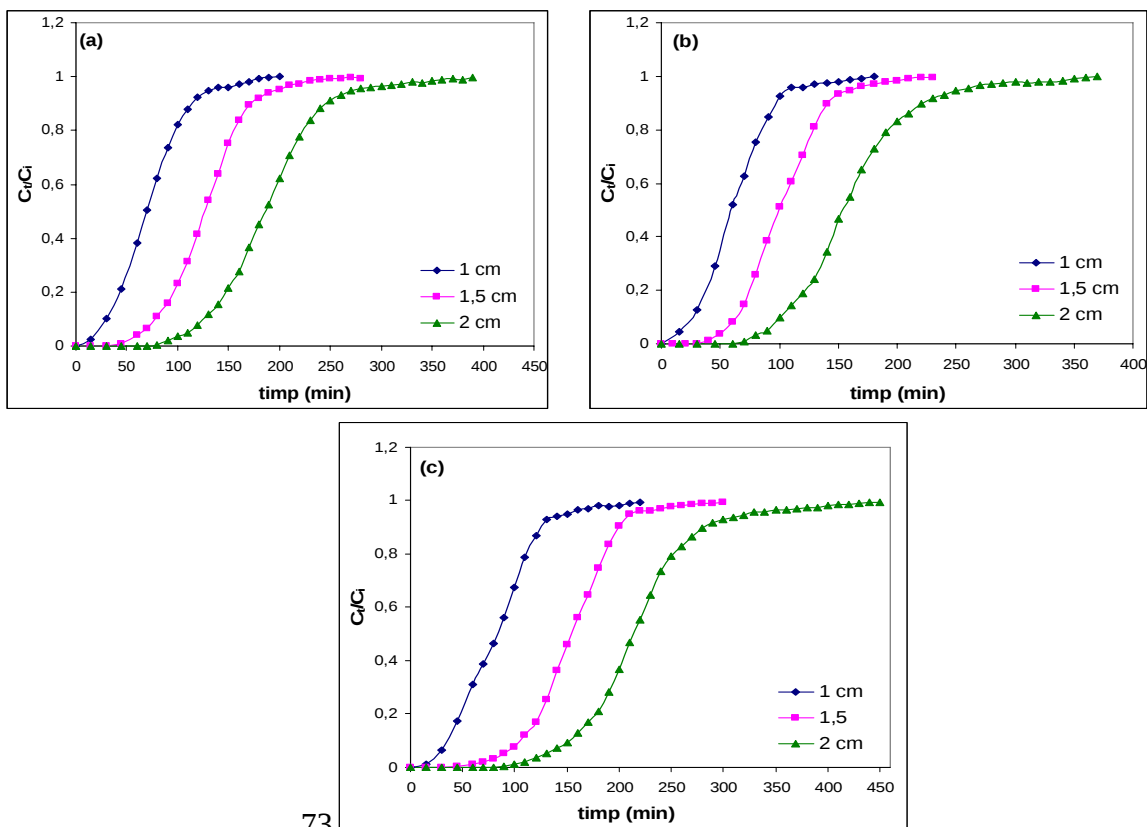
**Fig. VII.6. (a) – (c)** Efectul concentrației vaporilor de toluen în fluxul gazos asupra curbelor de străpungere și eficienței de reținere de către cărbunele activ AC 20 – **(a)**, adsorbantul polimeric MN 202 – **(b)** și MN 250 – **(c)** la  $Q = 130$  mL/min,  $T_{ads} = 25^{\circ}\text{C}$  și  $v_s = 0,459$  cm/s

#### VII.4.2. Influența înălțimii stratului de adsorbant din coloană

Pentru a studia influența înălțimii stratului de adsorbant din coloană asupra performanței procesului de adsorbție a vaporilor de COV pe adsorbantii polimerici hiper-reticulați nefuncționalizați MN 202, MN 250 și pe cărbunele activ AC 20 s-a menținut constant debitul fluxului gazos la 130 mL/min, temperatura procesului de adsorbție la  $30^{\circ}\text{C}$ , concentrația vaporilor de *n*-hexan respectiv toluen în fluxul gazos la admisia în coloană la 6000 respectiv 1600 ppm și s-a variat înălțimea stratului de adsorbant din coloana de adsorbție, respectiv masa de adsorbant. Curbele de străpungere obținute pentru adsorbția vaporilor de *n*-hexan și toluen pe adsorbantii AC 20, MN 202 și MN 250 sunt prezentate în **Fig. VII.7. (a) – (c)** și **Fig. VII.8. (a) – (c)** și s-au calculat parametrii caracteristici curbelor de străpungere pentru fiecare sistem adsorbant - COV la diferite înălțimi ale stratului de adsorbant.



**Fig. VII.7. (a) - (c)** Efectul înălțimii stratului de adsorbant din coloană asupra curbelor de străpungere a vaporilor de *n*-hexan pe cărbunele activ AC 20 – (a), adsorbantul polimeric MN 202 – (b) și MN 250 – (c) la  $Q = 130$  mL/min,  $T_{ads} = 25^\circ\text{C}$  și  $C_i = 21$  mg/L (6000 ppm)



**Fig. VII.8. (a) - (c)** Efectul înălțimii stratului de adsorbant din coloană asupra curbelor de străpungere a vaporilor de toluen pe cărbunele activ AC 20 – (a), adsorbantul polimeric MN 202 – (b) și MN 250 – (c) la  $Q = 130$  mL/min,  $T_{ads} = 25^\circ\text{C}$  și  $C_i = 6$  mg/L (1600 ppm)

Experimentele de adsorbție a vaporilor de *n*-hexan respectiv toluen la diferite lungimi ale stratului de adsorbant conduc la curbe de străpungere cu aceeași caracteristică în formă de „S”, pentru fiecare sistem adsorbant – vapori COV. Din Fig. VII.7. (a) - (c) și Fig. VII.8. (a) - (c) se poate observa, că pentru o valoare permisibilă dată concentrației finale, sa zicem 0,2, timpul de străpungere ( $t_r$ ) și timpul de saturare ( $t_s$ ) pentru vaporii de *n*-hexan și toluen crește gradual cu creșterea înălțimii stratului de adsorbant pentru fiecare adsorbant studiat.

#### VII.4.3. Influența temperaturii

Pentru a studia influența temperaturii asupra procesului de adsorbție a vaporilor de *n*-hexan respectiv toluen pe adsorbanții polimerici MN 202 și MN 250 și pe cărbunele activ AC 20 s-a menținut constant debitul fluxului gazos la 130 mL/min, masa fiecărui adsorbant studiat la o înălțime a stratului în coloană de 1 cm și concentrația vaporilor de *n*-hexan și toluen iar temperatura de operare a fost stabilită la 30, 40 respectiv 50°C.

##### VII.4.3.1. Influența temperaturii asupra capacității de adsorbție

Efectul temperaturii asupra capacității de adsorbție la echilibru ( $q_e$ ) a vaporilor de *n*-hexan la diferite concentrații, constante pentru un set de experimente, de către adsorbanții AC 20, MN 202 și MN 250 este prezentat în Fig. VII.9. (a) – (c). Concentrațiile vaporilor de *n*-hexan în fluxul gazos au fost stabilite la 1050, 2089, 3178 și 4533 ppm. În Fig. VII.10. (a) – (c) este prezentat efectul temperaturii asupra  $q_e$  a vaporilor de toluen la diferite concentrații, constante pentru un set de experimente, de către adsorbanții AC 20, MN 202 și MN 250. Concentrațiile vaporilor de toluen din fluxul gazos la care s-a studiat influența temperaturii au fost 510, 792, 886 și 1211 ppm.

După cum se observă, odată cu creșterea temperaturii de operare scade capacitatea de adsorbție la echilibru realizată de adsorbanți pentru vaporii de *n*-hexan și toluen. Acest comportament este specific

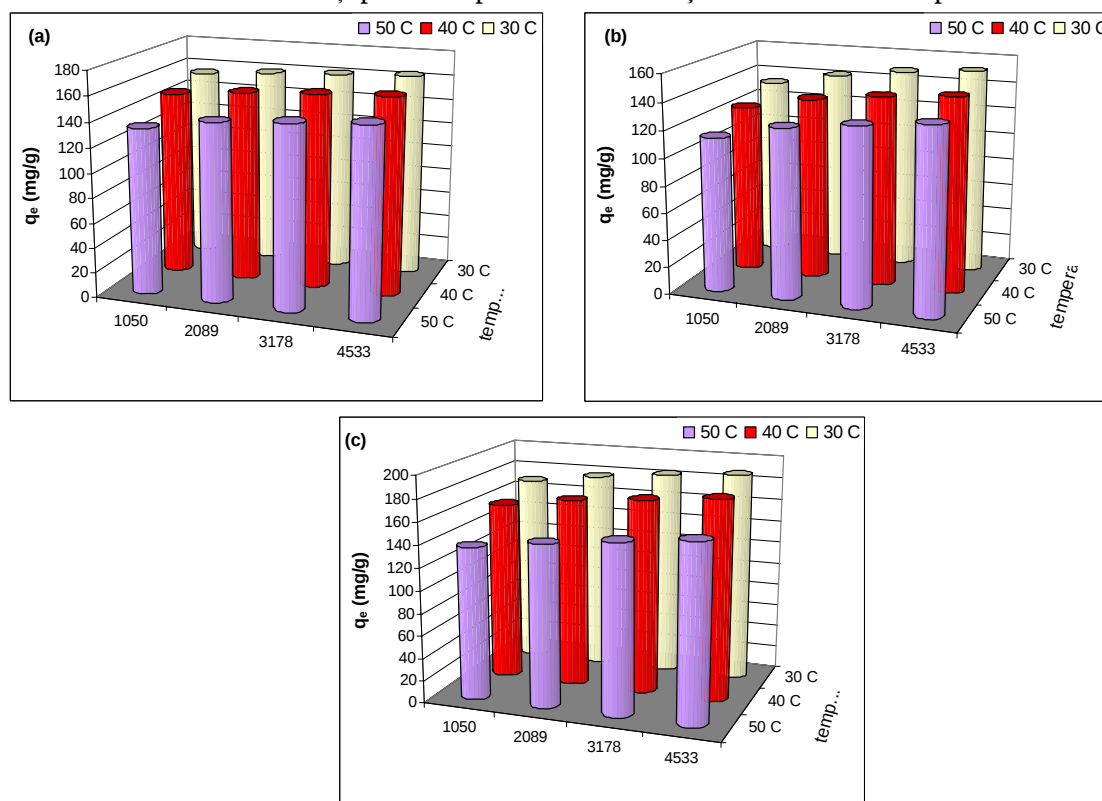
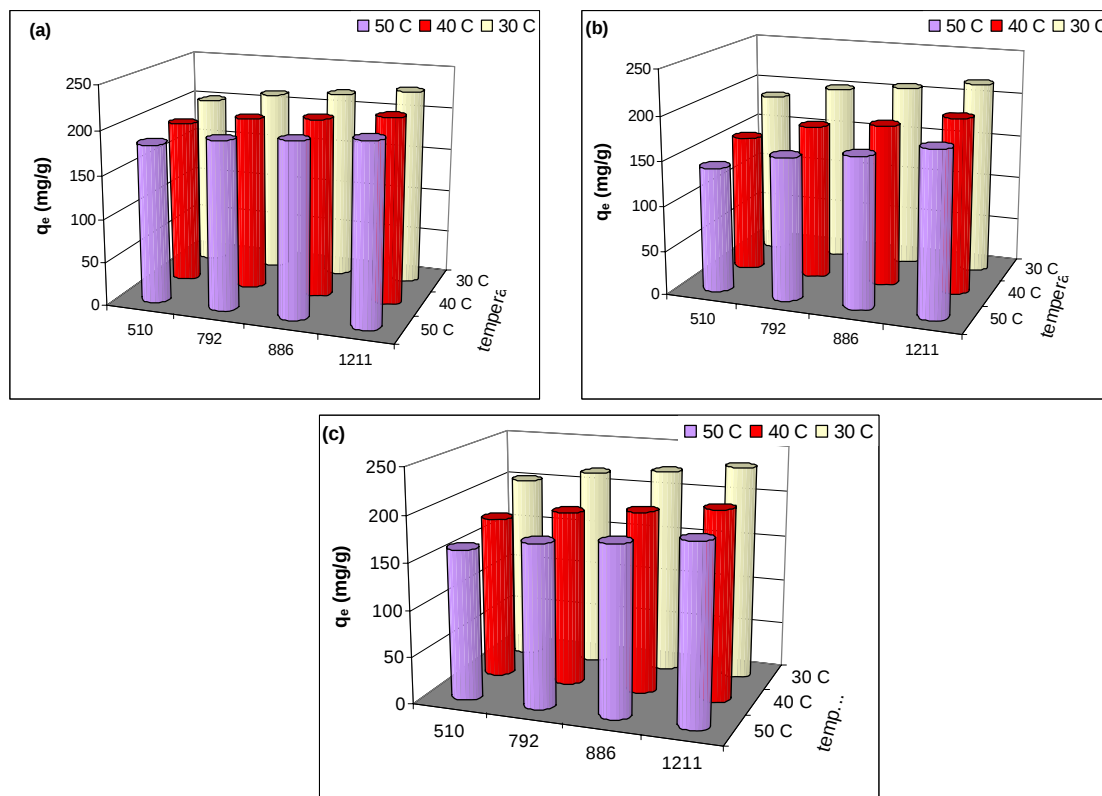


Fig. VII.9. (a) – (c) Efectul temperaturii de operare asupra capacității de adsorbție la echilibru, a adsorbanților AC 20 – (a), MN 202 – (b) și MN 250 – (c) față de vaporii de *n*-hexan la diferite concentrații constante,  $Q = 130$  mL/min,  $h = 1$  cm.



**Fig. VII.10. (a) – (c)** Efectul temperaturii de operare asupra capacității de adsorbție la echilibru, a adsorbanților AC 20 – (a), MN 202 – (b) și MN 250 – (c) față de vaporii de toluen la diferite concentrații constante,  $Q = 130$  mL/min,  $h = 1$  cm.

atât pentru cărbunele activ AC 20 cât și pentru adsorbanții polimerici hiper-reticulați MN 202 și MN 250. La creșterea temperaturii de operare de la 30 la 40°C, capacitatea de adsorbție față de vaporii de *n*-hexan (**Fig. VII.9. (a) – (c)**) la concentrația de 1050 ppm pentru AC 20 se micșorează cu 4%, pentru MN 202 cu 7% și pentru MN 250 cu 5 %. Pentru temperatura de operare de 50°C, capacitățile de adsorbție la echilibru înregistrate față de cele de la 30°C sunt diminuate cu 14% pentru AC 20, 15% pentru MN 202 și 19% pentru MN 250. De asemenea, se observă că, reducerea capacității de adsorbție la echilibru cu creșterea temperaturii este mai mică la concentrații mai ridicate ale vaporilor de *n*-hexan în fluxul gazos (Buburuzan și colab., 2009 c).

În cazul vaporilor de toluen (**Fig. VII.10. (a) – (c)**), odată cu creșterea temperaturii de la 30 la 40°C, pentru concentrația de 510 ppm, capacitatea de adsorbție la echilibru se diminuează cu 6 % pentru AC 20, 15% pentru MN 202 și 13% pentru MN 250. Pentru temperatura de operare de 50°C, capacitățile de adsorbție la echilibru înregistrate față de cele de la 30°C sunt reduse cu 9% pentru AC 20, 21% pentru MN 202 și 15% pentru MN 250 (Buburuzan și colab., 2009 c).

## VII.6. Echilibrul adsorbției dinamice a vaporilor de COV

Determinarea izotermelor de adsorbție la echilibru pentru vaporii de *n*-hexan respectiv toluen în regim dinamic pe strat fix de adsorbant s-a efectuat la un debit constant al fluxului gazos de 130 mL/min, viteza superficială a gazului în coloană  $v_s = 28$  cm/s și o înălțime fixă a stratului de adsorbant în coloană  $h = 1$  cm la temperatură constantă și s-a variat concentrația inițială a vaporilor de *n*-hexan respectiv toluen din fluxul gazos la intrare în coloană. Astfel, fluxul gazos cu o concentrație cunoscută a vaporilor de COV a fost trecut în mod continuu prin coloana de adsorbție, peste stratul de adsorbant, până la atingerea echilibrului când adsorbantul este saturat cu vapori de COV iar concentrația vaporilor de *n*-hexan respectiv toluen în fluxul gazos la ieșirea din coloană devine constantă și stabilă și egală cu

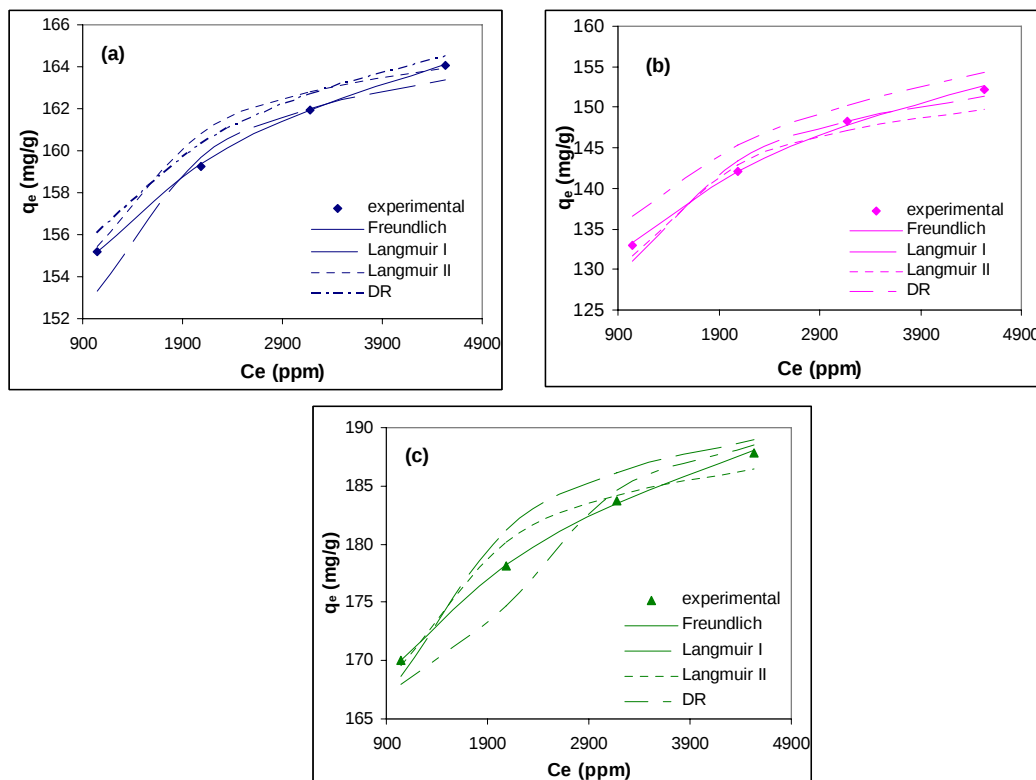
concentrația vaporilor de COV la admisie. Masa de adsorbant utilizată pentru a crea un strat de 1 cm a fost de 0,3400 AC 20, 0,2150 MN 202 respectiv 0,2050 MN 250 iar concentrațiile studiate de COV au fost de 1050, 2100, 3200 și 4500 ppm pentru vaporii de *n*-hexan, respectiv 510, 792, 886 și 1211 ppm pentru vaporii de toluen. Determinarea izotermelor de echilibru s-a realizat la trei temperaturi diferite respectiv 30, 40 și 50°C.

Izotermele de adsorbție de echilibru obținute la adsorbția în regim dinamic a vaporilor de COV sunt de tipul I conform clasificării IUPAC, atât pentru vaporii de *n*-hexan, cât și pentru vaporii de toluen, pentru fiecare dintre adsorbantii studiați: AC 20, MN 202 și MN 250. Izoterma de tip I descrie o interacțiune foarte puternică între moleculele de *n*-hexan respectiv toluen și moleculele de adsorbant. În plus, se observă că, cantitatea de adsorbit, *n*-hexan respectiv toluen, îndepărtată din faza gazoasă crește odată cu creșterea concentrației inițiale de COV din faza gazoasă (Buburuzan și colab., 2009a).

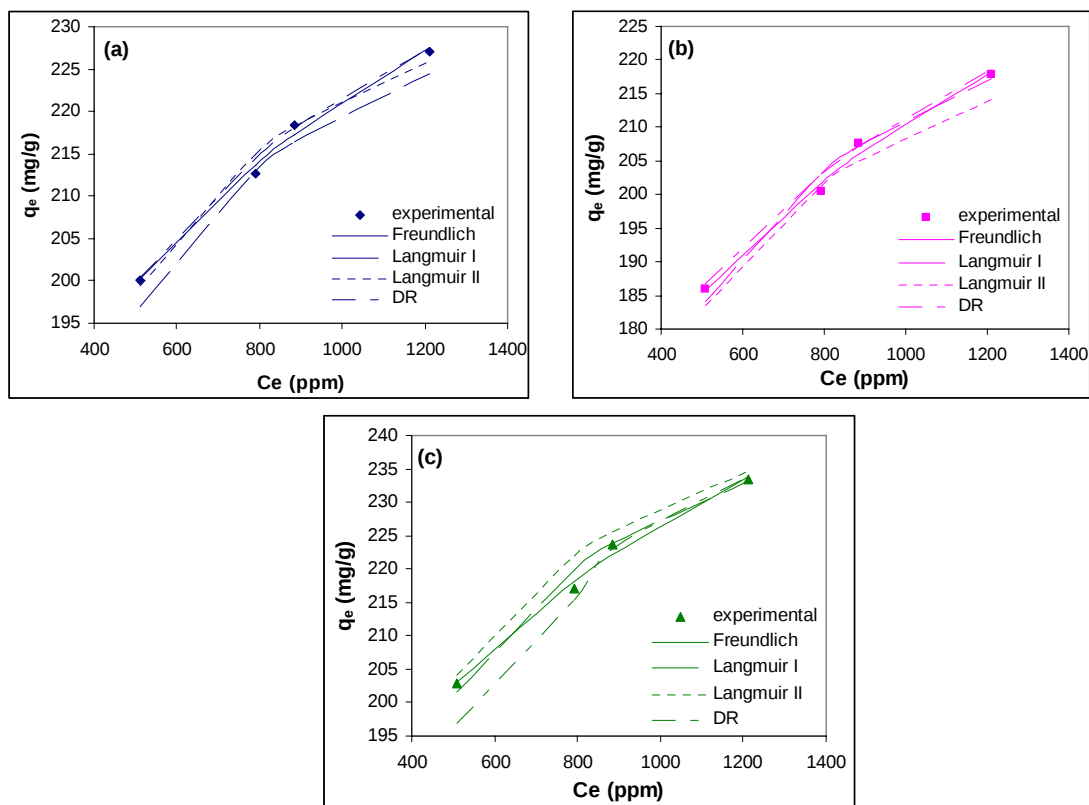
#### VII.6.4. Modelarea izotermelor obținute în regim dinamic

Prin liniarizarea datelor experimentale conform modelelor folosite s-au obținut parametrii caracteristici izotermelor Freundlich, Langmuir I și II și Dubinin-Radushkevich, prezentați în tabelele VII.5., VII.6., VII.7. și respectiv VII.8. Cu ajutorul acestor parametri s-au calculat capacitățile de adsorbție la echilibru, teoretice, pentru adsorbția dinamică a vaporilor de *n*-hexan respectiv toluen specifice fiecărui adsorbant folosit, respectiv AC 20, MN 202 și MN 250.

În Fig. VII.24. (a) – (c), pentru vaporii de *n*-hexan, și în Fig. VII.25. (a) – (c), pentru vaporii de toluen, sunt prezentate comparativ izotermele de adsorbție la echilibru, cele obținute experimental la adsorbția dinamică a vaporilor de *n*-hexan precum și izotermele obținute din modelele Freundlich, Langmuir I, Langmuir II și Dubinin-Radushkevich, pe cărbunele activ granular AC 20 – (a), precum și pe adsorbantii polimerici hiper-reticulați MN 202 – (b) și MN 250 – (c), pentru aceleași condiții de operare ale sistemelor de adsorbție, la temperatura de 30°C.



**Fig. VII. 24. (a) – (c)** Compararea capacităților de adsorbție la echilibru ( $q_e$ ) obținute experimental și cele calculate din modelele izotermelor de adsorbție pentru adsorbția vaporilor de *n*-hexan pe adsorbantii AC 20 – (a), MN 202 – (b) și MN 250 (c), în regim dinamic la 30°C



**Fig. VII. 25. (a) – (c)** Compararea capacităților de adsorbție la echilibru ( $q_e$ ) obținute experimental și cele calculate din modelele izotermelor de adsorbție pentru adsorbția vaporilor de toluen pe adsorbantii AC 20 – (a), MN 202 – (b) și MN 250 (c), în regim dinamic la 30°C

Analizând **Fig. VII.24. (a) – (c)**, și **Fig. VII.25. (a) – (c)**, dar și pe baza valorilor obținute pentru coeficienții de corelație ( $R^2$ ) și valorilor calculate pentru eroarea relativă totală ( $E$ , %), s-a observat că, ordinea în care modelele de adsorbție fitează cel mai bine datele experimentale obținute la adsorbția dinamică a vaporilor de *n*-hexan este: Freundlich > Lagmuir II > DR > Langmuir I, iar pentru adsorbția vaporilor de toluen este Freundlich > DR > Langmuir I > Lagmuir II.

Astfel, se poate spune că modelul izotermei Freundlich este cel mai potrivit și pentru reprezentarea adsorbției la echilibru a vaporilor de *n*-hexan respectiv toluen, din fluxurile gazoase în regim dinamic, atât pe suprafața cărbunelui activ AC 20 cât și pe suprafața polimerilor hiper-reticulați MN 202 și MN 250. Acest lucru sugerează faptul că, suprafața adsorbantilor polimerici și a cărbunelui activ poate fi eterogenă cu o distribuție diferită a energiei iar adsorbția vaporilor de *n*-hexan respectiv toluen pe suprafața acestora este o adsorbție în multistrat. Adsorbantii prezintă diferite tipuri de centrii de adsorbție cu energii de activare diferite. Mai întâi sunt umpluții centrii de adsorbție cu energie mai mare iar pe măsură ce presiunea de vaporii crește sunt consumați și centrii de adsorbție cu energie mai mică, astfel realizându-se o adsorbție în multistrat.

## VII.7. Termodinamica proceselor de adsorbție

### VII.7.1. Căldura sau entalpia de adsorbție

Căldura izosterică de adsorbție ( $\Delta H_{ads}$ ), pentru fiecare adsorbant utilizat, s-a calculat utilizând ecuația Clausius-Clapeyron (Shim și colab., 2006 b; Huang și colab., 2006):

$$\left( \frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_q = -\frac{\Delta H_{ads}}{RT^2} \quad (VII.9)$$

Unde:

$p$  - presiunea de vapori a  $n$ -hexanului respectiv toluenului ( $atm$ ),

$T$  - temperatura de adsorbție ( $K$ ),

$q$  - capacitatea de adsorbție a sistemului adsorbant - COV ( $mg/g$ ),

$R$  - constanta universală a gazelor ( $J/mol K$ ),

$\Delta H_{ads}$  - entalpia diferențială de vaporizare care este numită, de obicei, căldura sau entalpia izosterică de adsorbție ( $kJ/mol$ ).

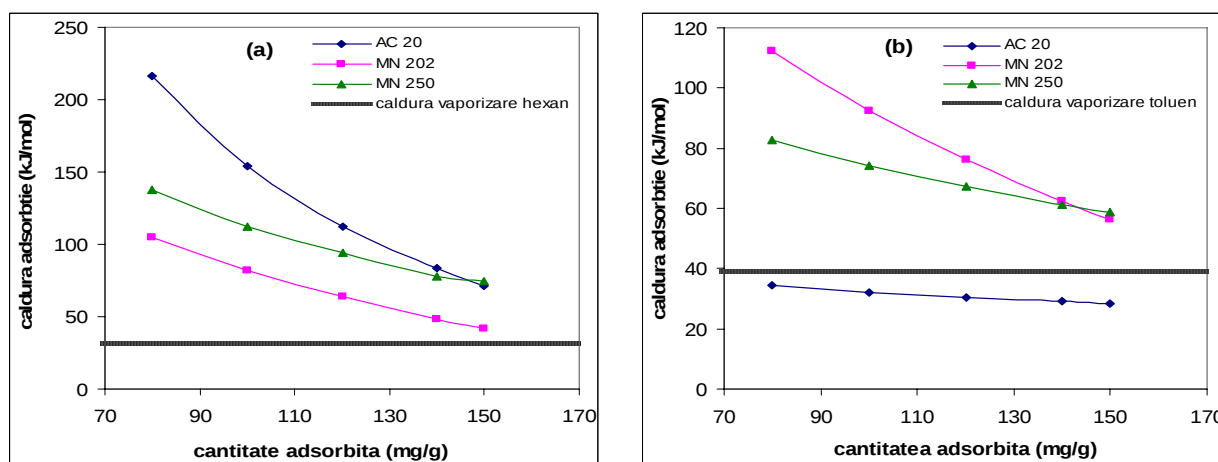
$\Delta H_{ads}$  se calculează prin integrarea ecuației (VII.9) și determinarea pantei drepte rezultate din trasarea graficului  $\ln p$  vs.  $1/T$ , conform ecuației VII.10:

$$\ln p = \text{const} \tan t - \frac{\Delta H_{ads}}{RT} \quad (\text{VII.10})$$

Capacitățile de adsorbție constante ale fazei adsorbite pentru care s-au calculat căldurile de adsorbție au fost 80, 100, 120, 140 și 150  $mg/g$ , atât pentru vaporii de  $n$ -hexan cât și pentru vaporii de toluen, pe adsorbanții AC 20, MN 202 și MN 250, iar temperaturile de lucru au fost de 30, 40 și 50  $^{\circ}C$  iar în **Fig. VII.28. (a) – (b)** este prezentată variația căldurii de adsorbție în funcție de cantitatea adsorbită pentru vaporii de  $n$ -hexan – (a) și toluen – (b) (Buburuzan și colab., 2009 b).

După cum se observă din **Fig. VII.28. (a) – (b)**, căldura izosterică sau entalpia de adsorbție variază cu încărcarea vaporilor de  $n$ -hexan - (a) și toluen – (b) pe suprafața fiecărui adsorbant respectiv, AC 20, MN 202 și MN 250. Acest rezultat demonstrează faptul că atât cărbunele activ AC 20 cât și adsorbanții polimerici hiper-reticulați MN 202 și MN 250 au o suprafață energetică eterogenă. De asemenea, variația  $\Delta H_{ads}$  cu încărcarea de pe suprafața adsorbanților poate indica prezența interacțiunilor laterale între moleculele vaporilor de COV adsorbite pe suprafața adsorbanților. Dependența căldurii de adsorbție cu încărcarea pe suprafața adsorbanților este asociată, de obicei, cu interacțiunile adsorbant – adsorbit urmată de interacțiunile adsorbit – adsorbit. Inițial, pentru valori mai mici ale capacității de adsorbție, au loc interacțiunile adsorbant – adsorbit ceea ce conduce la valori ale căldurii de adsorbție ridicate.

În plus, se observă că valorile  $\Delta H_{ads}$ , obținute pentru adsorbția vaporilor de  $n$ -hexan, respectiv toluen, pe adsorbanții polimerici MN 202 și MN 250 precum și pe cărbunele activ AC 20, sunt de 1 – 4 ori mai mari decât căldura de vaporizare a fiecărui adsorbit (COV), lucru care este caracteristic adsorbției fizice. Valorile negative obținute pentru  $\Delta H_{ads}$ , pentru fiecare sistem adsorbant – COV indică faptul că adsorbția vaporilor de  $n$ -hexan, respectiv toluen, pe adsorbanții AC 20, MN 202 și MN 250 are un caracter exoterm.



**Fig. VII.28. (a) – (b)** Variația căldurii de adsorbție funcție de cantitatea adsorbită pentru vaporii de  $n$ -hexan (a) și toluen (b) pe adsorbanții AC 20, MN 202 și MN 250

### VII.7.2. Energia liberă Gibbs și variația entropiei de adsorbție

În scopul de a determina proprietățile termodinamice pentru adsorbția în regim dinamic a vaporilor de *n*-hexan, respectiv toluen, din fluxurile gazoase, pe adsorbanții polimerici hiper-reticulați MN 202 și MN 250 și pe cărbunele activ AC 20, la diferite temperaturi, s-au folosit următoarele ecuații (Shim și colab., 2006 b):

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P_s}{P}\right) \quad (\text{VII.11})$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (\text{VII.12})$$

Unde:

$\Delta G$  – energia liberă Gibbs (kJ/mol);

$P_s$  – presiunea de saturație a vaporilor de *n*-hexan respectiv toluen funcție de temperatură (atm);

$R$  – constanta ideală a gazelor (J/mol K);

$T$  – temperatura de operare a sistemelor de adsorbție (K);

$\Delta H$  – entalpia sau căldura de adsorbție (kJ/mol);

$\Delta S$  – entropia sistemelor de adsorbție (J/mol).

Utilizând aceste definiții, s-au calculat caracteristicile termodinamice ale adsorbției vaporilor de *n*-hexan, respectiv toluen, pe adsorbanții AC 20, MN 202 și MN 250, la diferite temperaturi de operare, și sunt prezentate în **tabelul VII.9** și **tabelul VII.10**.

După cum se observă din **tabelele VII.9** și **VII.10**, valorile variației energiei libere Gibbs ( $\Delta G$ ), obținute pentru fiecare sistem adsorbant – COV, la toate temperaturile studiate, sunt negative lucru care arată că adsorbția vaporilor de *n*-hexan, respectiv toluen, pe adsorbanții polimerici hiper-reticulați MN 202 și MN 250 și pe cărbunele activ AC 20 este un proces fezabil și spontan.

**Tabel VII.9.** Datele termodinamice pentru adsorbția vaporilor de *n*-hexan pe adsorbanții AC 20, MN 202 și MN 250

| Adorbant | Masa adsorbită (mg/g) | 303,15 K                |                         |                        | 313,15 K                |                         |                        | 323,15 K                |                         |                        |
|----------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|
|          |                       | $-\Delta G$<br>(kJ/mol) | $-\Delta H$<br>(kJ/mol) | $-\Delta S$<br>(J/mol) | $-\Delta G$<br>(kJ/mol) | $-\Delta H$<br>(kJ/mol) | $-\Delta S$<br>(J/mol) | $-\Delta G$<br>(kJ/mol) | $-\Delta H$<br>(kJ/mol) | $-\Delta S$<br>(J/mol) |
| AC 20    | 80                    | 28,313                  | 216                     | 619                    | 25,435                  | 216                     | 609                    | 21,489                  | 216                     | 602                    |
|          | 100                   | 25,247                  | 154                     | 425                    | 25,138                  | 154                     | 412                    | 20,263                  | 154                     | 414                    |
|          | 120                   | 24,839                  | 112                     | 288                    | 21,095                  | 112                     | 290                    | 18,359                  | 112                     | 290                    |
|          | 140                   | 20,497                  | 84                      | 209                    | 18,605                  | 84                      | 209                    | 15,276                  | 84                      | 213                    |
|          | 150                   | 15,957                  | 71                      | 182                    | 14,808                  | 71                      | 179                    | 12,985                  | 71                      | 180                    |
| MN 202   | 80                    | 27,474                  | 105                     | 255                    | 26,572                  | 105                     | 250                    | 24,431                  | 105                     | 249                    |
|          | 100                   | 21,452                  | 82                      | 201                    | 20,837                  | 82                      | 196                    | 19,509                  | 82                      | 194                    |
|          | 120                   | 16,532                  | 64                      | 156                    | 16,151                  | 64                      | 152                    | 15,488                  | 64                      | 149                    |
|          | 140                   | 12,372                  | 48                      | 118                    | 12,189                  | 48                      | 115                    | 12,087                  | 48                      | 112                    |
|          | 150                   | 10,511                  | 42                      | 104                    | 10,416                  | 42                      | 101                    | 10,566                  | 42                      | 97                     |
| MN 250   | 80                    | 28,836                  | 138                     | 360                    | 26,927                  | 138                     | 355                    | 24,447                  | 138                     | 351                    |
|          | 100                   | 27,344                  | 112                     | 279                    | 25,289                  | 112                     | 277                    | 20,878                  | 112                     | 282                    |
|          | 120                   | 26,462                  | 94                      | 223                    | 24,739                  | 94                      | 221                    | 19,953                  | 94                      | 229                    |
|          | 140                   | 20,823                  | 78                      | 189                    | 19,772                  | 78                      | 186                    | 15,893                  | 78                      | 192                    |
|          | 150                   | 18,299                  | 75                      | 187                    | 17,412                  | 75                      | 184                    | 14,076                  | 75                      | 189                    |

**Tabel VII.10.** Datele termodinamice pentru adsorbția vaporilor de toluen pe adsorbantii AC 20, MN 202 și MN 250

| Adsorbant | Masa adsorbită (mg/g) | 303,15 K     |              |             | 313,15 K     |              |             | 323,15 K     |              |             |
|-----------|-----------------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|-------------|
|           |                       | -ΔG (kJ/mol) | -ΔH (kJ/mol) | -ΔS (J/mol) | -ΔG (kJ/mol) | -ΔH (kJ/mol) | -ΔS (J/mol) | -ΔG (kJ/mol) | -ΔH (kJ/mol) | -ΔS (J/mol) |
| AC 20     | 80                    | 27,050       | 34           | 24          | 28,019       | 34           | 20          | 29,058       | 34           | 16          |
|           | 100                   | 23,255       | 32           | 29          | 24,120       | 32           | 26          | 25,152       | 32           | 22          |
|           | 120                   | 20,154       | 30           | 34          | 20,934       | 30           | 30          | 21,961       | 30           | 26          |
|           | 140                   | 17,533       | 29           | 38          | 18,240       | 29           | 34          | 19,263       | 29           | 30          |
|           | 150                   | 16,360       | 28           | 40          | 17,035       | 28           | 36          | 18,056       | 28           | 32          |
| MN 202    | 80                    | 22,867       | 112          | 295         | 19,497       | 112          | 297         | 19,173       | 112          | 287         |
|           | 100                   | 19,845       | 92           | 239         | 17,578       | 92           | 240         | 17,101       | 92           | 231         |
|           | 120                   | 17,376       | 76           | 194         | 16,011       | 76           | 194         | 15,408       | 76           | 186         |
|           | 140                   | 15,288       | 62           | 155         | 14,686       | 62           | 155         | 13,977       | 62           | 148         |
|           | 150                   | 14,354       | 56           | 138         | 14,092       | 56           | 137         | 13,336       | 56           | 130         |
| MN 250    | 80                    | 25,772       | 83           | 188         | 24,459       | 83           | 186         | 24,507       | 83           | 180         |
|           | 100                   | 22,341       | 74           | 171         | 21,239       | 74           | 169         | 21,412       | 74           | 164         |
|           | 120                   | 19,537       | 67           | 158         | 18,607       | 67           | 156         | 18,883       | 67           | 150         |
|           | 140                   | 17,167       | 61           | 146         | 16,383       | 61           | 144         | 16,745       | 61           | 138         |
|           | 150                   | 16,106       | 59           | 141         | 15,387       | 59           | 139         | 15,788       | 59           | 133         |

Conform studiilor existente în literatură, o valoare pentru  $\Delta G$  mai mică de  $\sim 30$  kJ/mol indică interacțiuni predominant fizice între adsorbit și centrii activi de pe suprafața adsorbantului corespunzătoare adsorbției fizice. Având în vedere valorile parametrului  $\Delta G$  obținute atât pentru adsorbția vaporilor de *n*-hexan cât și pentru adsorbția vaporilor de toluen, pe cărbunile activ granular AC 20 și pe polimerii hiper-reticulați MN 202 și MN 250 denotă faptul că vaporii de COV sunt adsorbiți fizic pe suprafața acestor adsorbanti.

Valorile negative ale variației entropiei ( $\Delta S$ ), obținute pentru fiecare sistem adsorbant – COV, arată că, reținerea vaporilor de *n*-hexan, respectiv toluen, pe suprafața adsorbantilor AC 20, MN 202 și MN 250, generează o ordonare a sistemului, ceea ce înseamnă că, din punct de vedere entropic, procesul de adsorbție este defavorizat. Dar, ceea ce contează în final este balanța dintre entalpie și entropie, respectiv energia liberă Gibbs ( $\Delta G$ ), care înregistrează valori negative pentru fiecare sistem adsorbant – COV, deci o adsorbție favorabilă.

În plus, cu cât crește cantitatea de vapori de *n*-hexan sau toluen adsorbită, atât energia liberă Gibbs -  $\Delta G$  cât și entropia de adsorbție -  $\Delta S$  descrește, pentru fiecare sistem adsorbant – COV. De asemenea, odată cu creșterea temperaturii de operare în sistemul de adsorbție, la aceeași cantitate de vapori de COV adsorbită, energia liberă Gibbs -  $\Delta G$  descrește iar entropia de adsorbție -  $\Delta S$  variază foarte mult. Rezultate similare au fost prezentate în literatura de specialitate la adsorbția vaporilor de *n*-hexan și toluen pe zeoliți mezoporoși tip MCM (Shim și colab., 2006 b).

## VII.8. Modelarea curbelor de străpungere la adsorbția dinamică a vaporilor de COV

În majoritatea cazurilor, performanțele sistemelor de adsorbție și cinetica proceselor se testează prin modele, a căror aplicare pe datele experimentale de străpungere permite caracterizarea sistemelor dinamice de adsorbție prin valorile capacității maxime de adsorbție pe coloană și a unei constante de viteză, la diferite condiții experimentale. În acest scop, s-a realizat modelarea curbelor de străpungere obținute experimental aplicând unele dintre cele mai utilizate modele pentru descrierea curbelor de străpungere, respectiv modelul Thomas și modelul Yoon-Nelson.

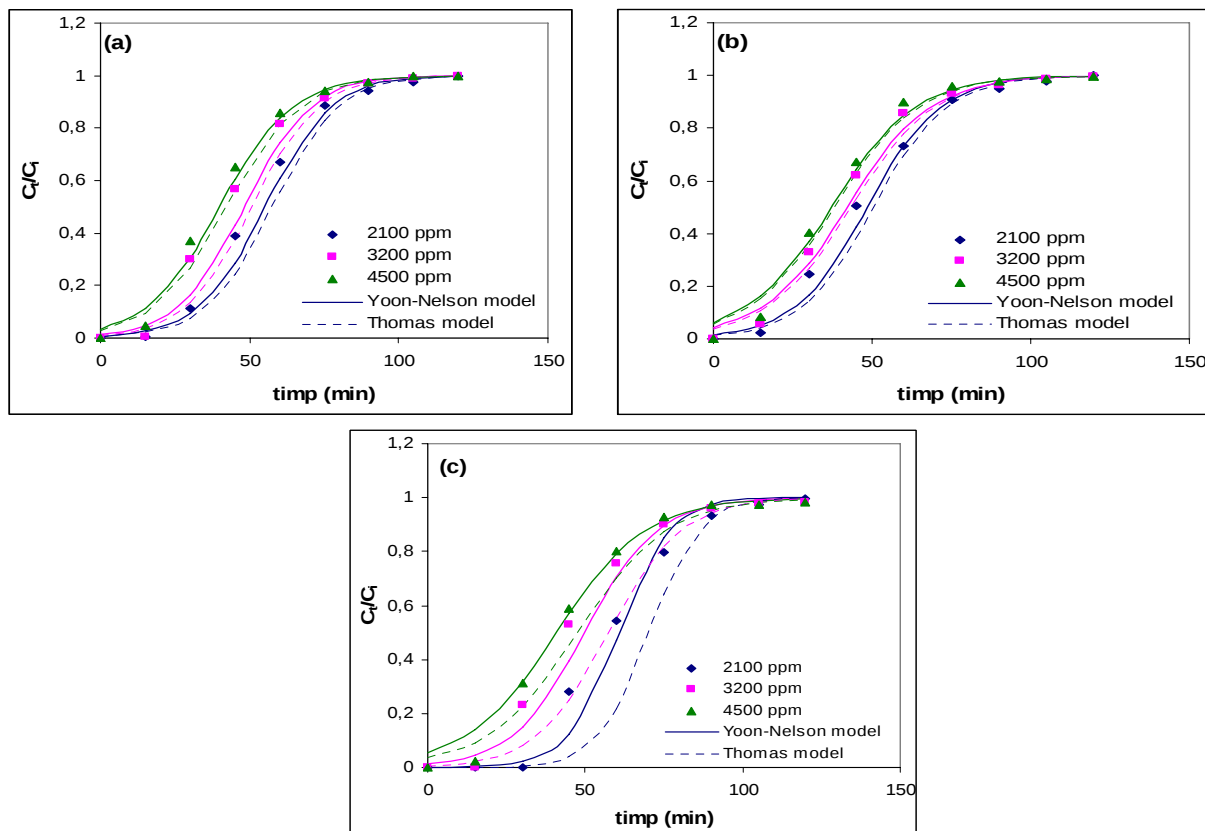
### VII.8.3. Verificarea modelelor pentru curbele de străpungere

În scopul de a determina care dintre modelele utilizate caracterizează mai bine curbele de străpungere obținute experimental pentru fiecare sistem adsorbant – COV, s-au calculat curbele de străpungere teoretice generate de ecuațiile modelelor prin intermediul parametrilor caracteristici calculați pentru fiecare sistem de adsorbție, respectiv,  $K_{Th}$  și  $q_{0(Th)}$  pentru modelul Thomas, conform ec. VII.13, și  $K_{YN}$  și  $\tau$  pentru modelul Yoon-Nelson, conform ec. VII.14.

Curbele de străpungere obținute experimental, precum și cele generate de modele Thomas și Yoon-Nelson, pentru adsorbția dinamică a vaporilor de *n*-hexan, respectiv toluen, din fluxurile gazoase, pe cărbunele activ AC 20, precum și pe adsorbantii polimerici hiper-reticulați MN 202 și MN 250, sunt prezentate în **Fig. VII.33. (a) – (c)** respectiv **Fig. VII. 34. (a) – (c)**.

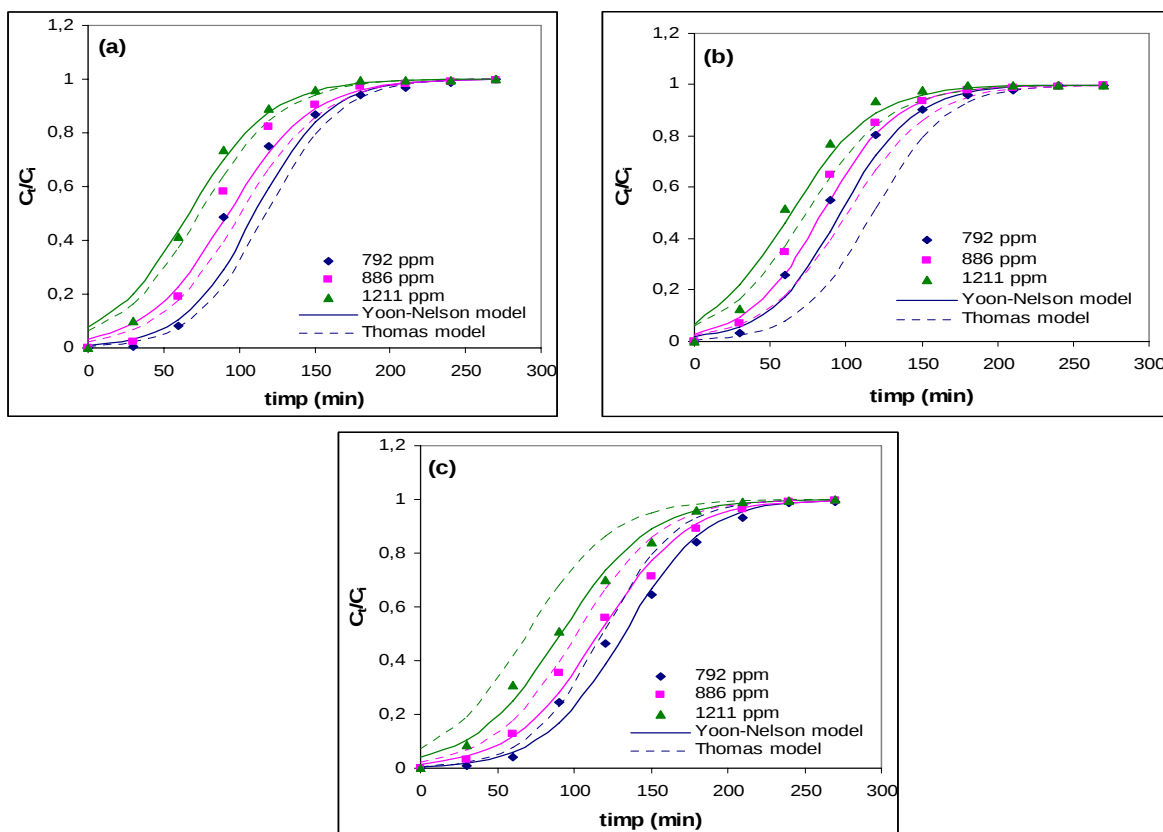
Pe baza datelor de regresie liniară, obținute la fitarea datelor experimentale, aferente adsorbției dinamice a vaporilor de *n*-hexan respectiv toluen pe adsorbantii AC 20, MN 202 și MN 250, conform ecuațiile liniarizate ale modelelor Thomas și Yoon-Nelson, se observă că aceste modele oferă o bună corelație a curbelor de străpungere cu efectele datorate variației concentrației vaporilor de COV din fluxul gazos la admisia în coloană, valorile obținute pentru fiecare sistem de adsorbție fiind  $> 0,9111$  pentru *n*-hexan respectiv  $> 0,9461$ .

Conform **Fig. VII.33** și **Fig. VII.34**, se observă că, în intervalele de concentrații testate, curbele de străpungere calculate conform modelului Yoon-Nelson conferă o mai bună potrivire profilului experimental obținut la adsorbția dinamică a vaporilor de *n*-hexan respectiv toluen pentru fiecare adsorbant studiat, respectiv AC 20 – **(a)**, MN 202 – **(b)** și MN 250 – **(c)**. De asemenea, valorile erorilor relative medii ( $E$ , %), calculate pentru fiecare sistem adsorbant – COV, prezentate în **tabelele VII.11** și **VII. 12**, sunt mai mici în cazul fitării datelor experimentale pe modelul Yoon-Nelson decât pe modelul Thomas.



**Fig. VII.33. (a) – (c)** Compararea curbelor de străpungere obținute experimental și cele calculate conform modelului Yoon-Nelson și Thomas la adsorbția vaporilor de *n*-hexan, în regim continuu, la diferite concentrații

(♦:  $C_i = 2100$  ppm; ■:  $C_i = 3200$  ppm; ►:  $C_i = 4500$  ppm),  $Q = 130$  mL/min;  $h = 1$  cm;  $v_s = 28$  cm/min



**Fig. VII.34. (a) – (c)** Compararea curbelor de străpungere obținute experimental și cele calculate conform modelului Yoon-Nelson și Thomas la adsorbția vaporilor de *n*-hexan, în regim continuu, la diferite concentrații (♦:  $C_i = 792$  ppm; ■:  $C_i = 886$  ppm; ►:  $C_i = 1211$  ppm),  $Q = 130$  mL/min;  $h = 1$  cm;  $v_s = 28$  cm/min

## VII. 9. Concluzii

În cadrul acestui capitol s-a studiat adsorbția în regim dinamic pe strat fix de adsorbant a vaporilor de *n*-hexan și toluen din fluxuri gazoase pe adsorbantii polimerici hiper-reticulați nefuncționalizați de tip Macronet, MN 202 și MN 250 și cărbunele activ granular de origine bituminoasă, AC 20. S-a studiat influența unor parametri operaționali asupra comportării adsorbantilor față de vaporii de COV și a performanțelor înregistrate pentru fiecare sistem adsorbant – COV, prin stabilirea curbelor de străpungere caracteristice adsorbției în regim dinamic pe coloană cu strat fix de adsorbant, a parametrilor caracteristici curbelor de străpungere pentru fiecare pereche adsorbant – COV, stabilirea echilibrului chimic în regim dinamic și a căldurii de adsorbție, modelarea izotermelor de adsorbție și testarea unor modele pentru curbele de străpungere obținute.

Studiile experimentale privind adsorbția vaporilor de *n*-hexan respectiv toluen, în regim dinamic pe strat fix de adsorbant, pe adsorbantii polimerici MN 202 și MN 250 și pe cărbunele activ granular AC 20, au condus la următoarele concluzii:

- **Eficiența de adsorbție ( $R$ , %)** a vaporilor de COV în regim dinamic pe strat fix de adsorbant este dependentă de concentrația inițială a COV în sistem și evoluția sa în timp este inversă curbei de străpungere. Creșterea concentrației inițiale are ca efect imediat o micșorare a eficienței de adsorbție a acestora.
- Alura și parametrii curbelor de străpungere sunt caracteristici extrem de importante pentru determinarea condițiilor de operare și răspunsul dinamic al unei coloane de adsorbție, iar datele experimentale obținute pentru fiecare sistem de adsorbție adsorbant – COV au condus la **curbe de străpungere cu forma generală de „S”** ( $C/C_i$  vs. *time*).

- **Concentrația vaporilor de COV** din fluxul gazos influențează curbele de străpungere obținute pentru fiecare sistem adsorbant – COV. La concentrații mici ale vaporilor de COV în fluxul gazos curbele de străpungere obținute pentru AC 20, MN 202 și MN 250 sunt mai dispersate iar creșterea concentrației are ca efect deplasarea curbele de străpungere ușor spre stânga și au o pantă mai mare, dar își păstrează forma de „S”.
- Performanța procesului de adsorbție dinamică a vaporilor de COV crește odată cu creșterea **înălțimii stratului de adsorbant** din coloană, pentru fiecare sistem de adsorbție adsorbant – COV, pentru aceeași concentrație inițială, debit și temperatură de operare. Parametrii caracteristici curbelor de străpungere,  $t_r$ ,  $t^*$ ,  $L_{ZTM}$ ,  $L_{NU}$  și **capacitatea de adsorbție de străpungere**,  $q_r$ , cresc odată cu înălțimea stratului de adsorbant.
- Creșterea **temperaturii de operare** are un efect nefavorabil asupra procesului de adsorbție dinamică a vaporilor de *n*-hexan și toluen din fluxurile gazoase pe adsorbantii AC 20, MN 202 și MN 250, conducând la curbe de străpungere mai abrupte și la diminuarea capacității de adsorbție pentru fiecare adsorbant utilizat, respectiv AC 20, MN 202 și MN 250 precum și a timpului de străpungere,  $t_r$ , timpului de saturare,  $t_s$  și capacității de adsorbție la străpungere,  $q_r$ .
- Studiul experimental al izotermelor de adsorbție la echilibru a vaporilor de COV pe adsorbantii AC 20, MN 202 și MN 250, obținute în regim dinamic, au evidențiat că, echilibru adsorbției vaporilor de *n*-hexan, respectiv toluen, sunt descrise de **izoterme de tip I** conform clasificării IUPAC, care sunt caracteristice unor interacțiuni puternice între adsorbiți și adsorbanti.
- Modelele Freundlich, Langmuir și Dubinin-Radushkevich au fost utilizate pentru fitarea datelor experimentale și, pe baza coeficienților de corelație,  $R^2$ , a capacităților de adsorbție teoretice calculate pentru fiecare model în parte și a valorilor obținute pentru eroarea relativă totală ( $E$ , %), modelul care descrie cel mai bine adsorbția dinamică a vaporilor de *n*-hexan, respectiv toluen, este **modelul Freundlich** urmat îndeaproape de modelul Dubinin-Radushkevich.
- Valorile obținute pentru  $\Delta H_{ads}$  sunt de 1 - 4 ori mai mari decât căldurile de vaporizare ale *n*-hexanului, respectiv toluenului, ceea ce este caracteristic adsorbției fizice.
- Valorile pentru  $\Delta H_{ads}$  obținute pentru vaporii de *n*-hexan sunt mai mari decât cele obținute pentru toluen, pe fiecare adsorbant, iar acest lucru este atribuit **diferenței proprietăților fizice** dintre cei doi COV, această tendință fiind opusă cu momentul de dipol și direct proporțională cu potențialul de ionizare pentru *n*-hexan respectiv toluen.
- Valorile **mărimilor termodinamice** caracteristice procesului de adsorbție,  $\Delta G$ ,  $\Delta H_{ads}$  și  $\Delta S$ , arată că adsorbția vaporilor de *n*-hexan, respectiv toluen, pe adsorbantii AC 20, MN 202 și MN 250 este un **proces exoterm** ( $\Delta H_{ads} < 0$ ), care este un **proces fezabil și spontan** ( $\Delta G < 0$ ), iar valorile  $\Delta G$  mai mici de  $\sim 30$  kJ/mol indică interacțiuni predominant fizice între adsorbit și centrul activi de pe suprafața adsorbantului corespunzătoare adsorbției fizice.
- Datele experimentale ale curbelor de străpungere obținute pentru fiecare sistem de adsorbție adsorbant – COV au fost prelucrate cu ajutorul modelelor Thomas și Yoon-Nelson care descriu o fitare bună a datelor experimentale și, Având în vedere valorile coeficienților de corelație,  $R^2$ , a capacităților de adsorbție teoretice calculate pentru fiecare model în parte și a valorilor obținute pentru eroarea relativă totală ( $E$ , %), se poate spune că datele experimentale obținute pentru curbele de străpungere se conformează mai bine **modelului Yoon-Nelson**, pentru fiecare sistem adsorbant – COV.

Astfel, se observă că, și în cazul proceselor de adsorbție dinamică a vaporilor de *n*-hexan, respectiv toluen, din fluxurile gazoase, în coloană pe strat fix de adsorbant, adsorbantii polimerici hiper-reticulați nefuncționalizați de tip Macronet, MN 202 și MN 250 realizează performanțe de adsorbție comparabile și chiar mai ridicate (cazul adsorbantului MN 250) cu performanțele realizate de cărbunele activ granular AC 20, pentru toate condițiile de operare ale sistemelor de adsorbție studiate.

## CAPITOLUL VIII: REGENERAREA ADSORBANȚILOR ȘI CICLURI DE ADSORBȚIE - DESORBȚIE

### VIII.1. Scop și obiective

Cu scopul de a face ca adsorbanții uzați să fie fezabili din punct de vedere economic, pe o scară largă, **cărbunele activ AC 20 și adsorbanții polimerici hiper-reticulați MN 202 și MN 250 epuizați trebuie să fie regenerați pentru a fi reutilizați.** Această etapă de regenerare rămâne una dintre problemele cele mai importante din punct de vedere economic. principalele obiective ale studiilor de regenerare a adsorbanților și cicluri de adsorbție – desorbție constă în regenerarea termică sub un flux de aer a cărbunelui activ AC 20 și a adsorbanților polimerici hiper-reticulați MN 202 și MN 250 saturați cu vapori de *n*-hexan respectiv toluen precum și realizarea ciclurilor succesive de adsorbție-desorbție

### VIII.2. Protocol experimental

Pentru realizarea experimentelor de desorbție dinamică a vaporilor de COV de pe suprafața adsorbanților saturați precum și pentru realizarea ciclurilor de adsorbție – desorbție s-a utilizat instalația experimentală prezentată în **Fig. VII.1**. Adsorbția dinamică a vaporilor de *n*-hexan, respectiv toluen, din fluxurile gazoase, pe suprafața adsorbanților AC 20, MN 202 și MN 250, dispuși în coloană într-un strat fix cu o înălțime de 1 cm, s-a realizat conform metodologiei prezentate în capitolul **VII.2**, până la epuizarea adsorbanților, după care este închis robinetul de pe linia fluxului gazos care alimentează barbotorul unde se află COV, și, astfel, fluxul de aer, este introdus direct în coloana de adsorbție peste stratul de adsorbant saturat în vapori de *n*-hexan respectiv toluen, la o anumită temperatură.

Pe baza certificatelor de calitate pentru adsorbanții polimerici MN 202 și MN 250, care recomandă ca temperatura procesului de regenerare a acestor rășini să fie în jur de 100°C, s-a ales ca temperatura proceselor de desorbție a vaporilor de *n*-hexan și toluen de pe suprafața adsorbanților MN 202 și MN 250, să fie de 100°C. Cărbunele activ nu are un randament bun de desorbție a vaporilor de COV de pe suprafața sa la această temperatură. Pe baza studiilor din literatura de specialitate (Carratalá-Abril și colab., 2010, Kim și colab., 2001) și din considerentul de a realiza regenerarea cărbunelui activ AC 20 la o temperatură cât mai apropiată de cea utilizată pentru regenerarea adsorbanților MN 202 și MN 250, s-a stabilit ca procesul de regenerare a CAG – AC 20, respectiv desorbția vaporilor de *n*-hexan și toluen de pe suprafața sa, să se realizeze la temperatura de 130°C. Debitul fluxului de aer care trece peste stratul de adsorbant saturat la temperatura stabilită în timpul procesului de desorbție a vaporilor de COV,  $Q$ , este de 130 mL/min, viteza superficială a aerului în coloană,  $v_s$ , este de 28 cm/min iar viteza spațială orară a gazului,  $v_{SOG}$ , este de 9936 h<sup>-1</sup>. Etapa de desorbție are loc până în momentul în care integratorul conectat la gaz-cromatograf nu mai înregistrează nici o valoare pentru picurile corespunzătoare vaporilor de *n*-hexan, respectiv toluen, moment în care se consideră regenerarea completă a adsorbanților.

### VIII.3. Regenerarea adsorbanților

În etapa de regenerare, echilibru se realizează în raport cu faza solidă iar forța motrice a procesului de desorbție este dată de diferența dintre concentrația vaporilor de COV adsorbită pe suprafața adsorbanților la echilibru ( $C_e$ ) și concentrația reală a vaporilor din faza solidă ( $C_r$ ).

Pentru a studia regenerarea termică a adsorbanților polimerici hiper-reticulați nefuncționalizați MN 202 și MN 250 epuizați la 100°C și a cărbunelui activ AC 20 la 130°C s-a realizat studiul desorbției vaporilor de *n*-hexan, respectiv toluen, de pe suprafața acestora, stabilirea profilului curbelor de desorbție și determinarea parametrilor caracteristici regenerării.

### VIII.3.1. Desorbția vaporilor de COV

Profilul curbelor de desorbție a vaporilor de COV de pe suprafața adsorbanților AC 20, MN 202 și MN 250 saturați, s-a obținut prin măsurarea concentrațiilor de *n*-hexan respectiv toluen în fluxul de aer la ieșirea din coloana, care a fost trecută pe etapa de regenerare după ce s-a finalizat un set complet de adsorbție și sunt reprezentate în funcție de factorul de concentrație și timp.

În Fig. VIII.1. (a) – (c) și Fig. VIII.2. (a) – (c) sunt reprezentate profilurile curbelor de desorbție a vaporilor de *n*-hexan, respectiv toluen, de pe adsorbanții saturați în COV, (a) – MN 202, (b) – MN 250 și (c) – AC 20 precum și evoluția eficienței desorbției vaporilor de COV (*ED*, %) a adsorbanților saturați cu COV pentru trei cicluri succesive de desorbție.

După cum se observă din Fig. VIII.1. (a) – (c) și Fig. VIII.2. (a) – (c), formele profilurilor curbelor de desorbție a vaporilor de *n*-hexan, respectiv toluen, care descriu concentrațiilor în faza gazoasă și cea solidă, sunt favorabile în special pentru rășinile polimerice de tip Macronet, MN 202 și MN 250 și pentru cărbunele activ AC 20 în prima parte. Concentrația vaporilor de COV în efluent crește foarte repede și are o valoare maximă la începutul perioadei din etapa de regenerare datorită temperaturii la care este încălzită coloana. Apoi, concentrația vaporilor de COV descrește către concentrația existentă în fluxul de alimentare a coloanei în etapa precedentă de adsorbție și ulterior descrește ușor stabilizându-se la zero (Buburuzan și colab., 2010 a).

Concentrația maximă în efluent pentru fiecare sistem de desorbție adsorbant – COV, (> 100%), este datorată faptului că, vaporii de *n*-hexan, respectiv toluen adsorbiți pe straturile de adsorbant, au fost concentrați la începutul etapei de regenerare datorită interacțiunilor puternice adsorbit – adsorbant iar vaporii de COV slab concentrați au fost desorbiți rapid prin interacțiuni adsorbit – adsorbant slabe. Acest lucru este explicat și de Lee și colab., la desorbția vaporilor de toluen și acetonă de pe suprafața zeoliților (Lee și colab., 2011).

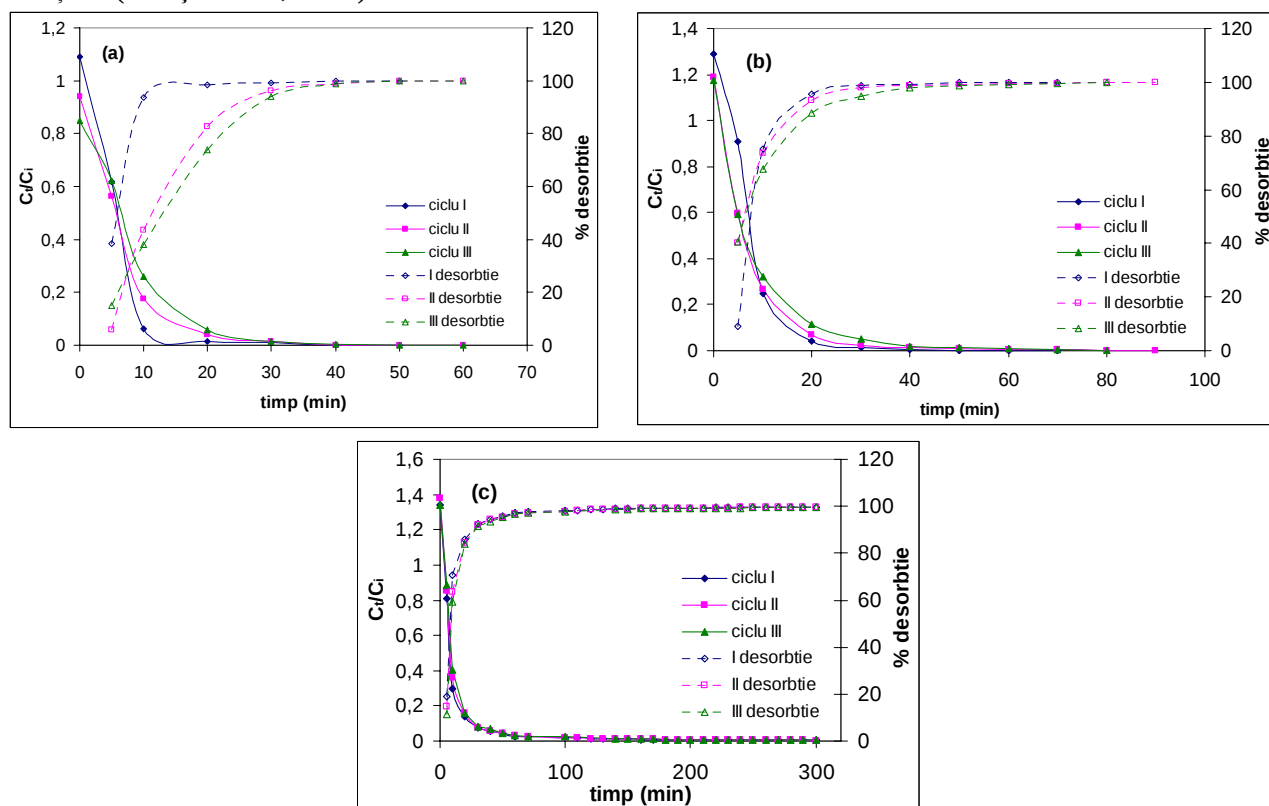
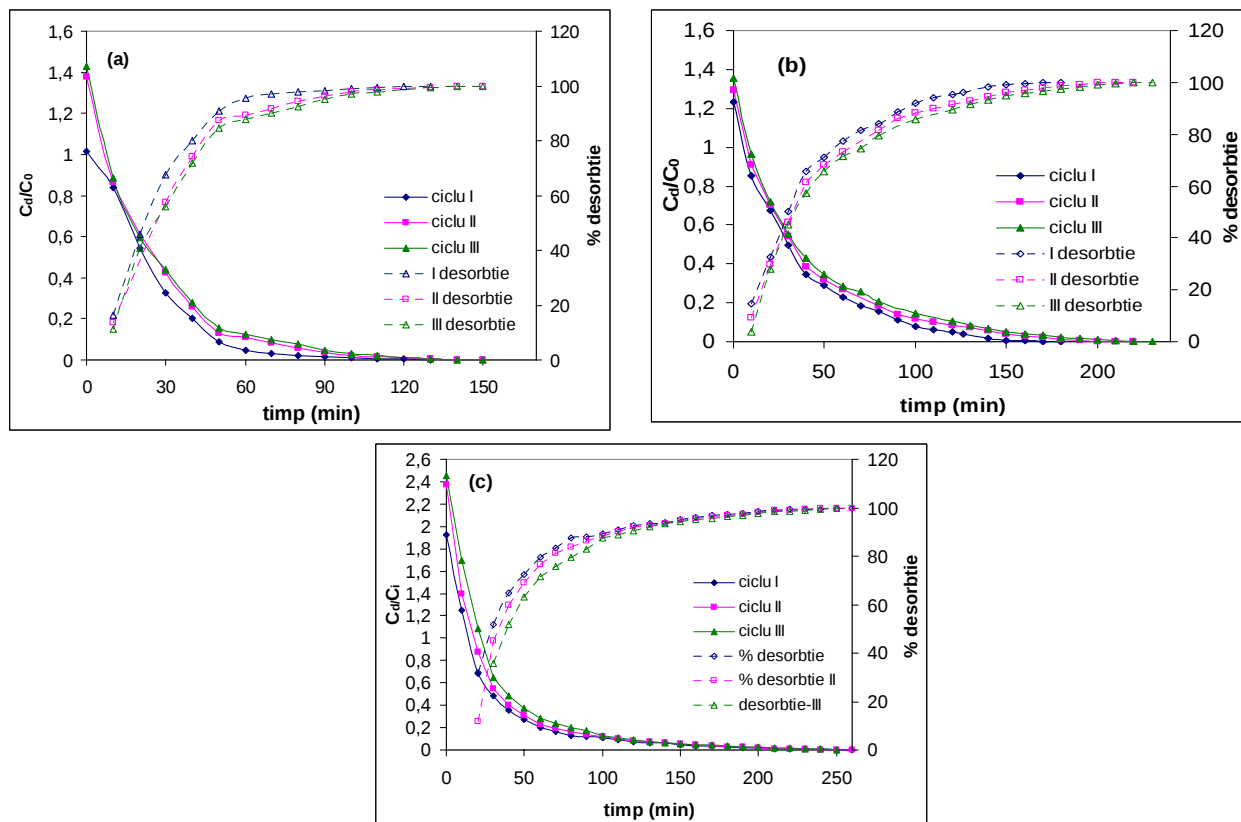


Fig. VIII.1. (a) – (c) Profilul curbelor de desorbție a vaporilor de *n*-hexane MN 202 –(a), MN 250 – (b) la 100°C și AC 20 – (c) la 130°C ( $C_0 = 20$  mg/L;  $Q = 130$  mL/min,  $v_s = 28$  cm/min,  $v_{SOG} = 9936$  h<sup>-1</sup>)



**Fig. VIII.2. (a) – (c)** Profilul curbelor de desorbție a vaporilor de toluen MN 202 -(a), MN 250 – (b) la 100°C și AC 20 – (c) la 130°C ( $C_0 = 10 \text{ mg/L}$  ;  $Q = 130 \text{ mL/min}$ ,  $v_s = 28 \text{ cm/min}$ ,  $v_{\text{SOG}} = 9936 \text{ h}^{-1}$ )

### VIII.3.2. Calculul parametrilor caracteristici regenerării

Din punct de vedere ingineresc, eficiența regenerării termice a adsorbanților dispuși în strat fix în coloană, în regim dinamic, este descrisă prin intermediul a trei parametri, respectiv: cantitatea de agent de regenerare necesar ( $N_p$ ), energia totală necesară ( $E_p$ ) și timpul total necesar procesului de regenerare a adsorbanților ( $t_{\text{regenerare}}$ ). Aceștia sunt parametrii cei mai importanți în proiectarea unui sistem ciclic de adsorbție - desorbție cu balans de temperatură (TSA).

Cantitatea de gaz de purjare,  $N_p$ , precum și energia totală,  $E_p$ , necesare pentru o regenerare completă a adsorbanților saturați cu vapori de *n*-hexan, respectiv toluen, se poate determina conform ecuațiilor VIII.2 și VIII.3.

$$N_p = t_d \times Q \quad (\text{VIII.2})$$

$$E_p = N_p \times C_{pg} \times (T_R - T_0) \quad (\text{VIII.3})$$

Unde:

$T_0$  este temperatura de referință, iar, în acest caz, s-a folosit temperatura de 303 K;

$T_R$  este temperatura gazului de purjare, respectiv 373 K pentru adsorbanții polimerici de tip Macronet MN 202 și MN 250 și 403 K pentru cărbunele activ AC 20;

$C_{pg}$  este capacitatea calorică a vaporilor de *n*-hexan respectiv toluen, la temperatura de adsorbție, respectiv 303 K, exprimat în  $\text{J/mol K}$  și sunt prezentate în capitolul IV, **tabelul IV.1**;

$N_p$  este cantitatea gazului de purjare necesară per gram de adsorbant, ( $\text{mol/g}$ );

$E_p$  este energia totală necesară pentru regenerarea uni gram de adsorbant, ( $\text{kJ/g}$ );

$Q$  este debitul fluxului de aer utilizat la purjarea adsorbanților, ( $\text{mL/min}$ );

$t_d$  reprezintă timpul la care concentrația vaporilor în efluentul desorbției atinge 1% din concentrația de alimentare a coloanei în etapa de adsorbție, adică la  $C_d/C_0 = 0,01$ , ( $\text{min}$ ).

În **tabelul VIII.1** sunt prezentate valorile parametrilor caracteristici regenerării, pentru fiecare sistem de desorbție adsorbant – COV, respectiv,  $t_d$  - timpul la care  $C_d/C_0 = 0,01$ , cantitatea de aer necesară pentru purjare,  $N_p$ , energia totală necesară pentru realizarea desorbției,  $E_p$ , timpul total de regenerare,  $t_{regenerare}$ , și eficiența de desorbție,  $ED$ , pentru trei cicluri succesive de adsorbție – desorbție.

**Tabel VIII.1** Parametrii caracteristici care descriu eficiența de regenerare a adsorbanților MN 202, MN 250 și AC 20

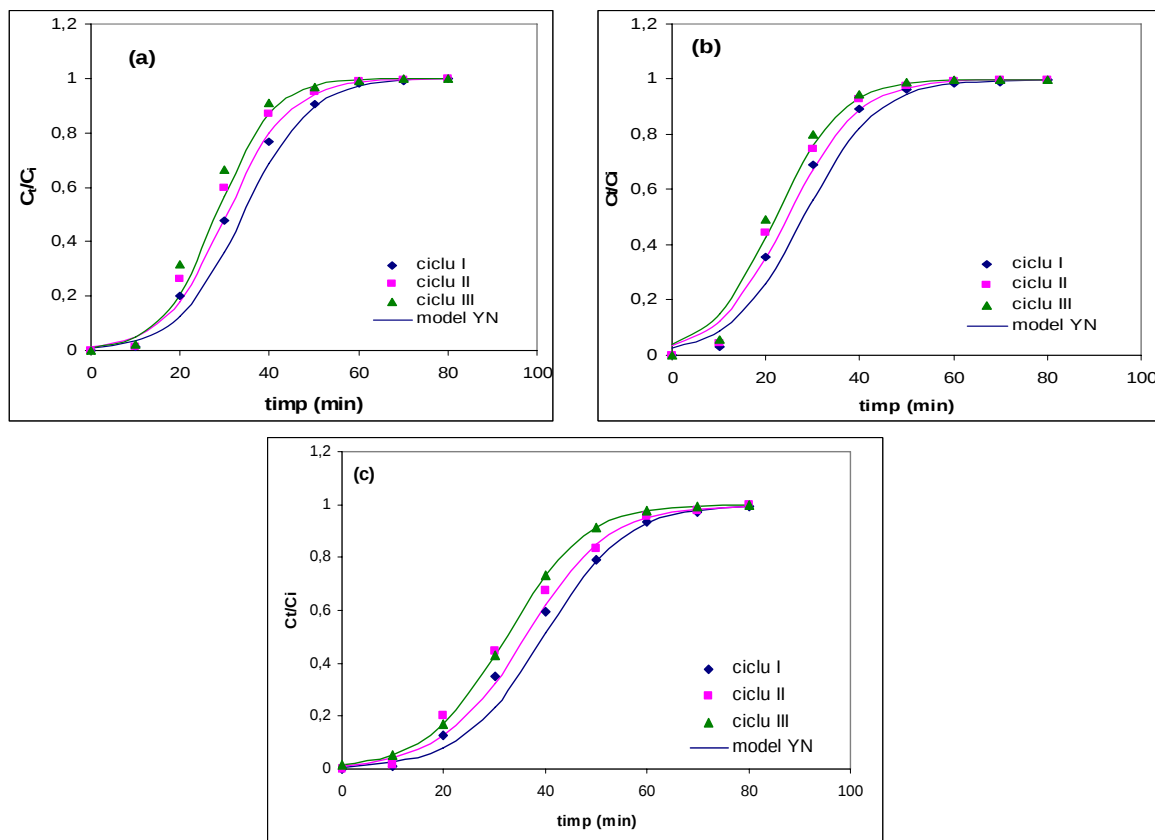
| COV     | Adsorbant | Ciclu ads-des | $T_{desorbție}$ (°C) | Parametrii de regenerare |               |              |                        |          |
|---------|-----------|---------------|----------------------|--------------------------|---------------|--------------|------------------------|----------|
|         |           |               |                      | $t_d$ (min)              | $N_p$ (mol/g) | $E_p$ (kJ/g) | $t_{regenerare}$ (min) | $ED$ (%) |
| n-hexan | AC 20     | I             | 130                  | 150                      | 2,14          | 31,50        | 300                    | 99,7     |
|         |           | II            |                      | 160                      | 2,28          | 33,61        | 300                    | 99,67    |
|         |           | III           |                      | 170                      | 2,42          | 35,70        | 300                    | 99,65    |
|         | MN 202    | I             | 100                  | 31                       | 0,68          | 7,06         | 50                     | 100      |
|         |           | II            |                      | 33                       | 0,72          | 7,51         | 60                     | 100      |
|         |           | III           |                      | 34                       | 0,74          | 7,74         | 60                     | 100      |
|         | MN 250    | I             | 100                  | 35                       | 0,72          | 7,52         | 70                     | 100      |
|         |           | II            |                      | 50                       | 1,03          | 10,73        | 90                     | 100      |
|         |           | III           |                      | 60                       | 1,24          | 12,88        | 90                     | 100      |
| toluen  | AC 20     | I             | 130                  | 210                      | 3,99          | 42,86        | 260                    | 99,97    |
|         |           | II            |                      | 220                      | 4,18          | 44,91        | 260                    | 99,92    |
|         |           | III           |                      | 235                      | 4,50          | 47,98        | 260                    | 99,64    |
|         | MN 202    | I             | 100                  | 98                       | 2,03          | 15,53        | 130                    | 100      |
|         |           | II            |                      | 121                      | 2,52          | 19,17        | 150                    | 100      |
|         |           | III           |                      | 128                      | 2,66          | 20,28        | 150                    | 100      |
|         | MN 250    | I             | 100                  | 145                      | 3,91          | 29,84        | 180                    | 100      |
|         |           | II            |                      | 180                      | 4,56          | 37,04        | 220                    | 100      |
|         |           | III           |                      | 195                      | 5,06          | 40,13        | 230                    | 100      |

#### VIII.4. Cicluri de adsorbție-desorbție

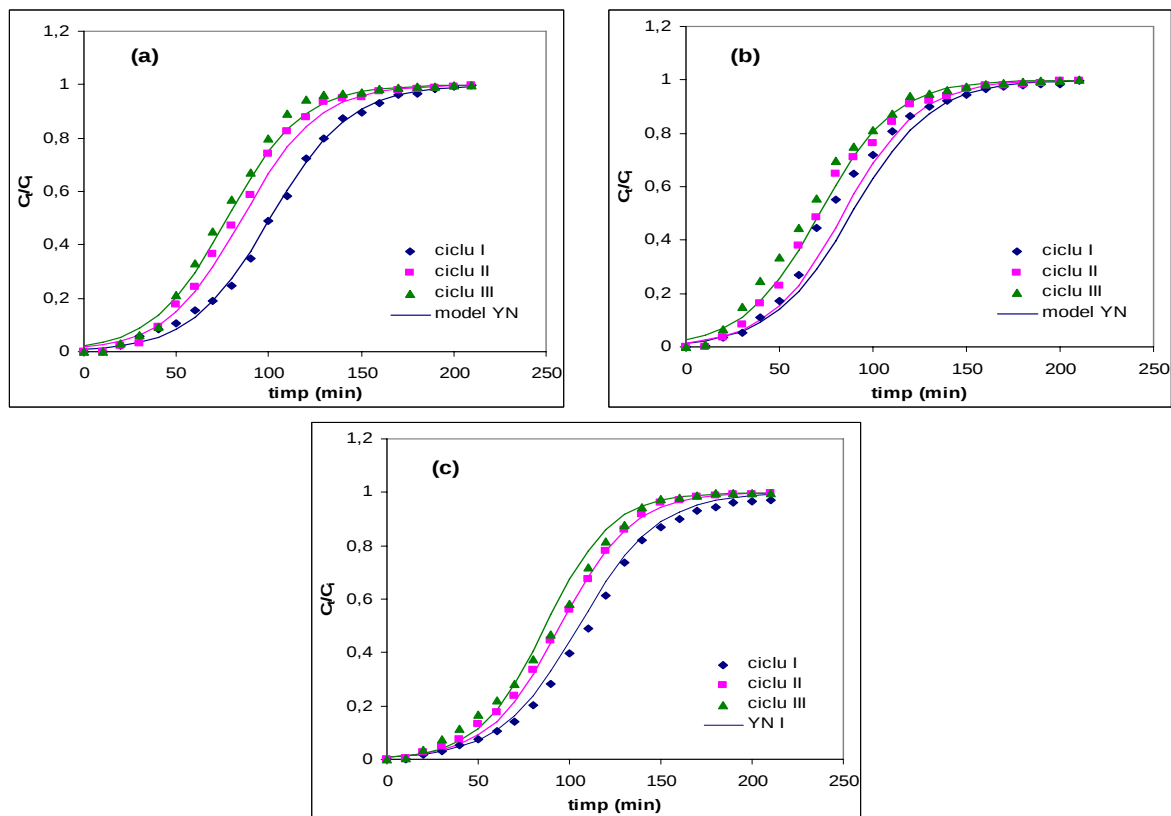
În scopul de a verifica efectul și eficiența regenerării termice a cărbunelui activ AC 20 și a adsorbantilor polimerici MN 202 și MN 250 sub un flux de aer de purjare, s-au realizat cicluri succesive de adsorbție – desorbție pentru fluxurile gazoase cu vapori de n-hexan respectiv toluen, în regim dinamic, pe strat fix de adsorbant. Primul ciclu de adsorbția s-a realizat cu probă proaspătă și activată pentru fiecare adsorbant, conform metodologiei descrise la capitolul VII.2.

##### VIII.4.1. Efectul ciclurilor de adsorbție-desorbție asupra curbelor de străpungere

În **Fig. VIII.3. (a) – (c)** și **Fig. VIII.4. (a) – (c)** sunt prezentate curbele de străpungere experimentale și cele modelate după modelul Yoon-Nelson, pentru trei cicluri succesive de adsorbție, față de vaporii de n-hexan, respectiv toluen, pe cărbunele activ AC 20 – **(a)**, și adsorbantii polimerici hiper-reticulați tip Macronet MN 202 – **(b)** și MN 250 – **(c)**.



**Fig. VIII.3.** Curbele de străpungere experimentale și cele calculate conform modelului Yoon-Nelson obținute pentru cicluri de adsorbție a vaporilor de *n*-hexan pe adsorbantii AC 20 - (a), MN 202 - (b) și MN 250 - (c) proaspăt activați (ciclu I) și după 2 regenerări succesive (ciclu II și III)



**Fig. VIII.4.** Curbele de străpungere experimentale și cele calculate conform modelului Yoon-Nelson obținute pentru cicluri de adsorbție a vaporilor de toluen pe adsorbantii AC 20 - (a), MN 202 - (b) și MN 250 - (c) proaspăt activați (ciclu I) și după 2 regenerări succesive (ciclu II și III)

După cum se observă din Fig. VIII.3. (a) – (c) și Fig. VIII.4. (a) – (c) curbele de străpungere precum și parametrii caracteristici conform modelului Yoon-Nelson se modifică pentru fiecare nou ciclu de adsorbție pe adsorbantul regenerat în comparație cu cele obținute pentru adsorbantul proaspăt utilizat pentru adsorbția vaporilor de *n*-hexan, respectiv toluen. Se observă că, pentru fiecare nou ciclu de adsorbție pentru adsorbantii odată regenerați, curbele de străpungere devin mai abrupte iar constanta de viteză,  $K_{YN}$ , crește. În același timp, parametrul  $\tau$ , care definește timpul necesar pentru a realiza 50% din curba de străpungere, crește pe fiecare ciclu de adsorbție a vaporilor de *n*-hexan, respectiv toluen, pe adsorbantii AC 20, MN 202 și MN 250 regenerați termic (Buburuzan și colab., 2010 a).

#### VIII.4.2. Efectul ciclurilor de adsorbție-desorbție asupra capacității de adsorbție

Eficiența de regenerare termică ( $ERT$ , %) a adsorbantilor poate fi evaluată și prin intermediul raportului dintre capacitățile de adsorbție la echilibru realizate de adsorbantii regenerați față de vaporii de COV și capacitățile de adsorbție la echilibru a adsorbantilor proaspăt activați față de vaporii de COV, pentru fiecare ciclu de adsorbție – desorbție. Aceasta se poate calcula conform ecuației (García-Otón și colab., 2005):

$$ERT = \frac{q_{regenerat}^e}{q_{initial}^e} \times 100 \quad (VIII.4)$$

Unde:

$ERT$  este eficiența de regenerare termică (%);

$q_{regenerat}^e$  este capacitatea de adsorbție la echilibru față de vaporii de COV pentru adsorbantii regenerați termic (mg/g);

$q_{initial}^e$  este capacitatea de adsorbție la echilibru a adsorbantilor proaspăt activați și utilizați în adsorbția dinamică a vaporilor de COV (mg/g);

În Fig. VIII.5 și Fig. VIII.6, se prezintă capacitățile de adsorbție realizate de adsorbantii polimerici hiper-reticulați MN 202 și MN 250 și cărbunele activ AC 20 pentru vaporii de *n*-hexan, respectiv toluen, la adsorbția în regim dinamic, pentru probe proaspete de adsorbant (ciclu I) și probele regenerare termic (ciclu II și III).

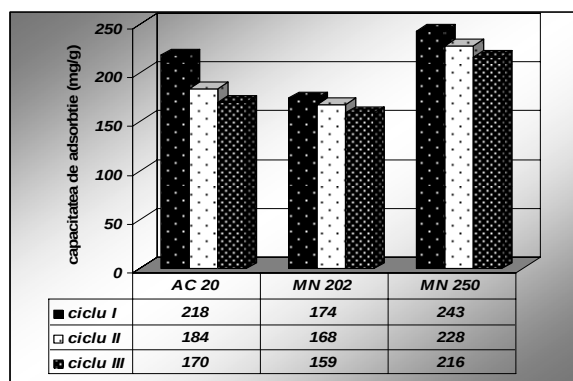


Fig. VIII. 5. Variația capacității de adsorbție la echilibru a adsorbantilor AC 20, MN 202 și MN 250 față de vaporii de *n*-hexan pentru cele trei cicluri succesive de adsorbție ( $C_{hexan} = 20$  mg/L;  $Q = 130$  mL/min,  $h = 1$  cm;  $v_s = 28$  cm/min)

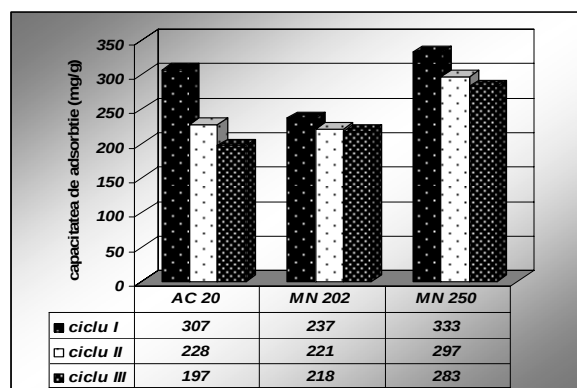


Fig. VIII. 6. Variația capacității de adsorbție la echilibru a adsorbantilor AC 20, MN 202 și MN 250 față de vaporii de toluen pentru cele trei cicluri succesive de adsorbție ( $C_{toluen} = 10$  mg/L;  $Q = 130$  mL/min,  $h = 1$  cm;  $v_s = 28$  cm/min)

După cum se observă din Fig. VIII.5 și Fig. VIII.6, la adsorbția vaporilor de *n*-hexan, respectiv toluen, din fluxul gazos, atât pentru adsorbantii polimerici hiper-reticulați MN 202 și MN 250, cât și pentru cărbunele activ AC 20, capacitatea de adsorbție la echilibru este mai mică în raport cu cea înregistrată de adsorbantii proaspăt utilizați în adsorbția dinamică. Diferența constă în faptul că această

diminuare este mai mică pentru adsorbanții MN 202 și MN 250 decât pentru cărbunele activ AC 20, și mai pronunțată în cazul vaporilor de toluen. (Buburuzan și colab., 2010 a).

### VIII.5. Concluzii

În cadrul acestui capitol s-a avut în vedere studiile privind regenerarea termică a adsorbanților polimerici hiper-reticulați nefuncționalizați de tip Macronet, MN 202 și MN 250 și a cărbunelui activ granular AC 20 saturați cu vapori de n-hexan respectiv toluen, în regim dinamic, prin purjarea unui flux de aer la 100°C pentru adsorbanții MN 202 și MN 250 și 130°C pentru cărbunele activ AC 20 precum și studiul ciclurilor succesive de adsorbție – desorbție dinamică pentru fiecare sistem adsorbant – COV.

Rezultatele experimentale obținute în urma acestor studii au condus la următoarele concluzii:

- Cărbunele activ AC 20 prezintă o formă favorabilă a profilului concentrațiilor în etapa de desorbție doar în prima parte, până la 50 și 80 minute pentru n-hexan, respectiv toluen, după care acesta devine liniar și desorbția vaporilor de COV este foarte lentă.
- Adsorbanții MN 202 și MN 250 înregistrează o **eficiență de desorbție (ED)** de 100% pentru fiecare tip de COV, pentru fiecare ciclu de desorbție la 100°C, în timp ce cărbunele activ AC 20 realizează o eficiență de desorbție de 99,6% pentru vaporii de n-hexan, respectiv 99,8% pentru vaporii de toluen, la 130°C, pentru primul ciclu de regenerare și se diminuează ușor pentru ciclurile ulterioare.
- **Cantitatea de aer purjare,  $N_p$  (mol/g)**, utilizat pentru o regenerare completă a adsorbanților saturați cu vapori de n-hexan, s-a observat că aceasta este de 3 ori mai mare față de cea necesară pentru adsorbantul MN 202 și de 2 ori mai mare față de cea necesară pentru MN 250, pentru primul ciclu de regenerare și  $N_p$  crește pentru ciclurile ulterioare de regenerare
- **energia totală necesară pentru regenerarea adsorbanților,  $E_p$  (kJ/g)**, calculată pentru o eficiență de desorbție de 99%, se observă că, atât pentru adsorbanții saturați cu n-hexan cât și pentru adsorbanții saturați cu toluen,  $E_p$  este mai mare pentru cărbunele activ AC 20 față de adsorbanții polimerici hiper-reticulați MN 202 și MN 250 și urmează ordinea MN 202 < MN 250 < AC 20. De asemenea, pentru ciclurile ulterioare de regenerare a adsorbanților energia totală necesară crește.

Astfel, se observă că, și din acest punct de vedere, adsorbanții polimerici hiper-reticulați nefuncționalizați de tip Macronet, MN 202 și MN 250, sunt mai eficienți decât cărbunele activ granular AC 20, înregistrând atât eficiențe de desorbție cât și valori ale parametrilor care caracterizează eficiența de regenerare termică mai ridicate în cazul ambelor tipuri de COV.

### CONCLUZII GENERALE

Această lucrare aduce contribuții la **studiile privind procesele de depoluare a unor fluxuri gazoase cu conținut de compuși organici volatili** prin rezultatele originale în urma realizărilor cercetărilor aferente, și este structurată în două părți distincte.

În prima parte a acestei lucrări, **se prezintă stadiul actual al cunoașterii problematicei privind emisiile de compuși organici volatili în atmosferă precum și metodele și tehnologiile disponibile pentru prevenirea, controlul și tratarea emisiilor de compuși organici volatili în fluxuri gazoase.**

În cea de-a doua parte a lucrării sunt prezentate **contribuțiile originale privind adsorbția compușilor organici volatili din fluxurile gazoase de către adsorbanții polimerici hiper-reticulați nefuncționalizați tip Macronet, MN 202 și MN 250 și cărbunele activ granular AC 20.**

Rezultatele experimentale prezentate în **a doua parte** a lucrării în cadrul studiilor de adsorbție a vaporilor de COV pe adsorbanții AC 20, MN 202 și MN 250, au pus în evidență următoarele aspecte:

- ♦ Adsorbantii polimerici hiper-reticulați nefuncționalizați de tip Macronet, MN 202 și MN 250, prezintă suprafețe specifice relativ mari, iar adsorbantul MN 250 are o suprafață specifică mai mare decât MN 202.
- ♦ În ceea ce privește distribuția porilor, MN 202 și MN 250 sunt polimodale, prezentând atât micro cât și mezopori iar MN 250 are un procent de micropori mai ridicat decât MN 202.
- ♦ Adsorbantii polimerici hiper-reticulați **MN 202 și MN 250 prezintă potențial de adsorbție pentru vaporii de compuși organici volatili**, atât MN 202 cât și MN 250 realizând capacități maxime de adsorbție pentru vaporii de *n*-hexan respectiv toluen mai mari decât cărbunele activ granular AC 20.
- ♦ Capacitatea de adsorbție a adsorbanților este diferită funcție de **natura compusului organic volatil**, atât cărbunele activ granular AC 20 cât și polimerii hiper-reticulați MN 202 și MN 250 realizează capacități de adsorbție mai ridicate pentru vaporii de toluen față de vaporii de *n*-hexan urmând seria: **MN 250 > MN 202 > AC 20**.
- ♦ **Viteza de adsorbție a vaporilor de COV**, în experimentele de screening, este mare în primele 2 ore ale procesului de adsorbție, perioadă în care este asimilată cea mai mare parte de COV și are loc în **două etape**: prima etapă de adsorbție este controlată de **mecanismul difuziei externe**, în care are loc transferul de masă a vaporilor de COV din filmul de fluid la suprafața adsorbantilor, iar a doua etapă este controlată de **mecanismul difuziei intra-particulă** în care are loc transferul de masă a COV, prin intermediul porilor, de la suprafața adsorbantilor în interiorul lor.
- ♦ Dintre modelele cinetice verificate pentru datele experimentale obținute, **modelul cinetic de ordin pseudo-doi** descrie foarte bine cinetica procesului de adsorbție a vaporilor de compuși organici volatili în condițiile de screening studiate, atât în cazul cărbunelui activ granular AC 20 cât și pentru polimerii hiper-reticulați MN 202 și MN 250.
- ♦ Constanta de viteză  $k_{s2}$  a modelului cinetic de ordin pseudo-doi este mai mare în cazul adsorbției vaporilor de toluen comparativ cu vaporii de *n*-hexan în cazul fiecărui adsorbant studiat, iar în ceea ce privește natura adsorbantilor, cărbunele activ AC 20 este caracterizat de o constantă de viteză mai mare față de polimerii hiper-reticulați MN 202 și MN 250.
- ♦ Desorbția vaporilor de COV din materialele adsorbante saturate, în condiții de temperatură și presiune atmosferică, este mai accentuată pentru polimerii hiper-reticulați MN 202 și MN 250 decât pentru cărbunele activ AC 20. Similar adsorbției, și la desorbția vaporilor de COV eficiența este descrisă de ordinea: **MN 250 > MN 202 > AC 20**.
- ♦ Capacitatea de adsorbție a materialelor pentru vaporii de COV este **influențată de prezența umidității** în atmosfera gazoasă, atât pentru cărbunele activ AC 20 cât și pentru polimerii hiper-reticulați MN 202 și MN 250, în special la umidități relative mari de 97%.
- ♦ Eficiența de adsorbție a vaporilor de compuși organici volatili, în sisteme statice tip **headspace** este dependentă de concentrația inițială a COV în sistem; creșterea concentrației inițiale are ca efect imediat o micșorare a eficienței de adsorbție a acestora.
- ♦ În cazul vaporilor de *n*-hexan, **performanța procesului de adsorbție în regim static**, la temperatura și presiunea atmosferică, cuantificată prin eficiența de reținere a vaporilor de *n*-hexan (**R, %**) este realizată în următoarea ordine: **MN 250 > AC 20 > MN 202**.
- ♦ În cazul vaporilor de toluen, performanța procesului de adsorbție în regim static, la temperatura și presiunea atmosferică, cuantificată prin eficiența de reținere a vaporilor de toluen (**R, %**) este realizată în următoarea ordine: **AC 20 > MN 250 > MN 202**.
- ♦ Creșterea umidității relative a atmosferei (**RH, %**) din sistem are un **efect negativ** asupra eficienței procesului de adsorbție a vaporilor de COV, conducând la o diminuare a eficienței de reținere

pentru fiecare adsorbant studiat aceasta fiind mai accentuată pentru cărbunelui activ AC 20 față de polimerii hiper-reticulați nefuncționalizați MN 202 și MN 250

- ◆ În ceea ce privește natura adsorbantului utilizat, toți cei trei adsorbanti prezintă eficiențe mari de adsorbție a compușilor organici volatili, însă, din punct de vedere a performanțelor de adsorbție înregistrate, cuantificate prin eficiența de reținere a vaporilor de *n*-hexan respectiv toluen, se păstrează următoarea ordine: **MN 250 > AC 20 > MN 202**.
- ◆ Privitor la **natura speciei de COV**, s-a constatat faptul că, în cazul vaporilor de toluen s-au înregistrat eficiențe de reținere (**R**, %) de peste 90% chiar și la concentrații foarte ridicate, în special de către MN 250 și AC 20, comparativ cu eficiențele de adsorbție realizate de adsorbanti pentru vaporii de *n*-hexan.
- ◆ În urma studiului de echilibru, s-a observat că **izotermele de adsorbție** a vaporilor de *n*-hexan respectiv toluen, studiate în regim static, la temperatura și presiunea atmosferică, pentru fiecare dintre adsorbantii studiați (MN 202, MN 250 și AC 20) sunt de **tipul I** conform clasificării IUPAC, și descrie o interacțiune puternică între moleculele de COV și moleculele de adsorbant, iar capacitatea de adsorbție la echilibru a adsorbantilor AC 20, MN 202 și MN 250, ( **$q_e$** , mg/g) pentru vaporii de *n*-hexan respectiv toluen, crește odată cu creșterea concentrației inițiale a vaporilor de COV din faza gazoasă, ceea ce este specific unei adsorbții de natură fizică.
- ◆ Studiul experimental al izotermelor de adsorbție în regim static au evidențiat că reținerea vaporilor de *n*-hexan și respectiv toluen din faza gazoasă pe adsorbantii polimerici hiper-reticulați MN 202 și MN 250 precum și pe cărbunele activ granular AC 20 este descrisă cel mai bine de **modelul Freundlich** de adsorbție care este caracteristic unei adsorbții eterogene (valorile coeficienților de corelație ( **$R^2$** ), obținuți în cazul utilizării modelului Freundlich fiind mai mari decât în cazul utilizării modelului Langmuir, iar valorile erorii procentuale relative totale (**E**, %) fiind mai mici pentru datele calculate conform modelului Freundlich decât cele calculate conform modelului Langmuir).
- ◆ **Eficiența de adsorbție (R, %)** a vaporilor de COV în **regim dinamic pe strat fix de adsorbant** este dependentă de concentrația inițială a COV în sistem și evoluția sa în timp este inversă curbei de străpungere. Creșterea concentrației inițiale are ca efect imediat o micșorare a eficienței de adsorbție a acestora.
- ◆ Creșterea concentrației inițiale a vaporilor de COV din fluxul gazos conduce la creșterea **capacității de adsorbție de echilibru,  $q_e$** , a adsorbantilor AC 20, MN 202 și MN 250 care este determinată de creșterea gradientului de concentrație, acesta fiind forța motrice a transferului de masă. Acest lucru este caracteristic unei adsorbții de natură fizică și descrie o adsorbție în multistrat datorată interacțiunilor între straturi și în interiorul straturilor cu moleculele de adsorbiți. Ordinea în care adsorbantii înregistrează capacitățile de adsorbție, atât pentru vaporii de *n*-hexan cât și pentru vaporii de toluen este: **MN 250 > AC 20 > MN 202**.
- ◆ Alura și parametrii curbelor de străpungere sunt caracteristici extrem de importante pentru determinarea condițiilor de operare și răspunsul dinamic al unei coloane de adsorbție, iar datele experimentale obținute pentru fiecare sistem de adsorbție adsorbant – COV au condus la **curbe de străpungere cu forma generală de „S”** ( $C_t/C_i$  vs. *timp*).
- ◆ **Concentrația vaporilor de COV** din fluxul gazos influențează curbele de străpungere obținute pentru fiecare sistem adsorbant – COV. La concentrații mici ale vaporilor de COV în fluxul gazos curbele de străpungere obținute pentru AC 20, MN 202 și MN 250 sunt mai dispersate iar creșterea concentrației are ca efect deplasarea curbele de străpungere ușor spre stânga și au o pantă mai mare, dar își păstrează forma de „S”.

- ♦ De asemenea, odată cu creșterea concentrației inițiale a vaporilor de *n*-hexan, respectiv toluen, în fluxul gazos care intră în coloana de adsorbție, timpii caracteristici curbelor de străpungere, respectiv *timpul de străpungere*,  $t_r$ , *timpul stoichiometric*,  $t^*$  și *timpul total de staționare în coloană*,  $t_s$ , descresc iar performanța proceselor de adsorbție a vaporilor de COV caracterizată prin acești parametrii se realizează păstrând ordinea  $MN\ 250 > AC\ 20 > MN\ 202$ .
- ♦ Totodată, creșterea concentrației inițiale a vaporilor de COV în fluxul gazos la admisia în coloană duce la creșterea *lungimii zonei de transfer de masă*,  $L_{ZTM}$ , și a *lungimii stratului de adsorbant neutilizat*,  $L_{NU}$ , iar performanța proceselor de adsorbție, atât pentru vaporii de *n*-hexan cât și pentru cei de toluen, caracterizată prin intermediul valorilor  $L_{ZTM}$  și  $L_{NU}$ , păstrează, de asemenea ordinea  $MN\ 250 > AC\ 20 > MN\ 202$ .
- ♦ Performanța procesului de adsorbție dinamică a vaporilor de COV crește odată cu creșterea **înălțimii stratului de adsorbant** din coloană, pentru fiecare sistem de adsorbție adsorbant – COV, pentru aceeași concentrație inițială, debit și temperatură de operare. Parametrii caracteristici curbelor de străpungere,  $t_r$ ,  $t^*$ ,  $L_{ZTM}$ ,  $L_{NU}$  și *capacitatea de adsorbție de străpungere*,  $q_r$ , cresc odată cu înălțimea stratului de adsorbant.
- ♦ De asemenea, volum curbei de străpungere, respectiv, *volumul fluxului gazos tratat*, crește gradual cu creșterea înălțimii stratului de adsorbant, care face ca  $L_{ZTM}$  să fie o fracțiune mai mică din lungimea stratului de adsorbant utilizându-se astfel o fracție mai mare de adsorbant și este intensificat fenomenul de difuziune a moleculelor de COV în stratul de adsorbant.
- ♦ **Temperatura de operare** are un efect nefavorabil asupra procesului de adsorbție dinamică a vaporilor de *n*-hexan și toluen din fluxurile gazoase pe adsorbantii AC 20, MN 202 și MN 250. Creșterea temperaturii de operare, în domeniul 30 - 50°C, determină o diminuare a capacității de adsorbție pentru fiecare adsorbant utilizat, respectiv AC 20, MN 202 și MN 250, comportament care este caracteristic adsorbției fizice. Acest efect este mai pronunțat la concentrațiile mai mici ale vaporilor de COV în fluxul gazos, și este mai intensificat pentru vaporii de toluen față de vaporii de *n*-hexan.
- ♦ De asemenea, creșterea temperaturii de operare are efect negativ asupra curbelor de străpungere obținute pentru fiecare sistem adsorbant – COV, acestea devenind mai abrupte, iar timpul de străpungere,  $t_r$ , timpul de saturare,  $t_s$  și capacitatea de adsorbție de străpungere,  $q_r$ , se micșorează cu creșterea temperaturii.
- ♦ În ceea ce privește **natura adsorbantului** utilizat în procesele de adsorbție a vaporilor de COV din fluxurile gazoase, în coloană cu strat fix, pentru parametrii de operare constanți ai procesului (concentrație, debit, temperatură, viteza superficială, înălțimea stratului), performanța proceselor de adsorbție este realizată în ordinea:  $MN\ 250 > AC\ 20 > MN\ 202$ , atât pentru vaporii de *n*-hexan cât și pentru vaporii de toluen.
- ♦ Studiul experimental al izotermelor de adsorbție la echilibru a vaporilor de COV pe adsorbantii AC 20, MN 202 și MN 250, obținute în regim dinamic, au evidențiat că, ca și la adsorbția vaporilor de COV în regim static, echilibru adsorbției vaporilor de *n*-hexan, respectiv toluen, sunt descrise de **izoterme de tip I** conform clasificării IUPAC, care sunt caracteristice unor interacțiuni puternice între adsorbiți și adsorbant.
- ♦ Modelele Freundlich, Langmuir și *Dubinin*-Radushkevich au fost utilizate pentru fitarea datelor experimentale și, pe baza coeficienților de corelație,  $R^2$ , a capacităților de adsorbție teoretice calculate pentru fiecare model în parte și a valorilor obținute pentru eroarea relativă totală ( $E$ , %),

modelul care descrie cel mai bine adsorbția dinamică a vaporilor de *n*-hexan, respectiv toluen, este **modelul Freundlich** urmat îndeaproape de modelul *Dubin*-*Radushkevich*.

- ♦ Modelarea datelor de echilibru a adsorbției dinamice a vaporilor de COV conform modelului Freundlich, confirmă faptul că adsorbantii AC 20, MN 202 și MN 250 posedă o **suprafață eterogenă**, cu diferite tipuri de **centrii de adsorbție** care au **energii diferite** și are loc o **adsorbție în multistrat** a vaporilor de *n*-hexan, respectiv toluen, pe suprafața acestora.
- ♦ În plus, **variația căldurii izosterice** de adsorbție ( $\Delta H_{ads}$ ) cu încărcarea vaporilor de *n*-hexan, respectiv toluen, pe suprafața fiecărui adsorbant demonstrează încă odată faptul că adsorbantii AC 20, MN 202 și MN 250 au o suprafață eterogenă din punct de vedere energetic, iar această variație este asociată cu interacțiunile adsorbant – adsorbit urmată de interacțiuni adsorbit – adsorbit.
- ♦ Valorile obținute pentru  $\Delta H_{ads}$  sunt de 1 - 4 ori mai mari decât căldurile de vaporizare ale *n*-hexanului, respectiv toluenului, ceea ce este caracteristic adsorbției fizice.
- ♦ Valorile pentru  $\Delta H_{ads}$  obținute pentru vaporii de *n*-hexan sunt mai mari decât cele obținute pentru toluen, pe fiecare adsorbant, iar acest lucru este atribuit **diferenței proprietăților fizice** dintre cei doi COV, această tendință fiind opusă cu momentul de dipol și direct proporțională cu potențialul de ionizare pentru *n*-hexan respectiv toluen.
- ♦ Valorile **mărimilor termodinamice** caracteristice procesului de adsorbție,  $\Delta G$ ,  $\Delta H_{ads}$  și  $\Delta S$ , arată că adsorbția vaporilor de *n*-hexan, respectiv toluen, pe adsorbantii AC 20, MN 202 și MN 250 este un **proces exoterm** ( $\Delta H_{ads} < 0$ ), care este un **proces fezabil și spontan** ( $\Delta G < 0$ ), iar valorile  $\Delta G$  mai mici de  $\sim 30$  kJ/mol indică interacțiuni predominant fizice între adsorbit și centrii activi de pe suprafața adsorbantului corespunzătoare adsorbției fizice.
- ♦ Datele experimentale ale curbelor de străpungere obținute pentru fiecare sistem de adsorbție adsorbant – COV au fost prelucrate cu ajutorul modelelor Thomas și Yoon-Nelson care descriu o fitare bună a datelor experimentale.
- ♦ Valorile **constantei de viteză Thomas**,  $K_{Th}$ , descresc pe măsură ce crește concentrația vaporilor de *n*-hexan, respectiv toluen, din fluxul gazos, pentru fiecare sistem adsorbant – COV, iar **capacitățile de adsorbție la saturație**,  $q_{0(Th)}$ , calculate din modelul Thomas, variază foarte mult față de cele obținute experimental, și sunt mult mai mari pentru vaporii de *n*-hexan iar pentru vaporii, de toluen sunt mai mici.
- ♦ Valorile **constantei de viteză Yoon-Nelson**,  $K_{YN}$ , și a timpului de înjumătățire caracteristic acestui model,  $\tau$ , descresc odată cu creșterea concentrației vaporilor de COV în fluxul gazos la admisia în coloană, pentru fiecare sistem adsorbant – COV studiat, iar **capacitățile de adsorbție la saturație** calculate cu parametrii caracteristici Yoon-Nelson,  $q_{0(YN)}$ , cresc pe măsură ce crește concentrația vaporilor de COV în sistem, însă sunt ușor diferite față de cele obținute experimental.
- ♦ Având în vedere valorile coeficienților de corelație,  $R^2$ , a capacităților de adsorbție teoretice calculate pentru fiecare model în parte și a valorilor obținute pentru eroarea relativă totală ( $E$ , %), se poate spune că datele experimentale obținute pentru curbele de străpungere se conformează mai bine modelului Yoon-Nelson, pentru fiecare sistem adsorbant – COV.
- ♦ **Profilurile curbelor de desorbție** a vaporilor de *n*-hexan, respectiv toluen,  $C_d/C_i$  vs.  $t$ , din adsorbantii polimerici hiper-reticulați MN 202 și MN 250 au o formă favorabilă pe toată perioada desorbției, având un maxim la începutul perioadei de desorbție apoi descrește stabilizându-se la 0.
- ♦ Cărbunele activ AC 20 prezintă o formă favorabilă a profilului concentrațiilor în etapa de desorbție doar în prima parte, până la 50 și 80 minute pentru *n*-hexan, respectiv toluen, după care acesta devine liniar și desorbția vaporilor de COV este foarte lentă.

- ♦ Adsorbanții MN 202 și MN 250 înregistrează o **eficiență de desorbție (ED)** de 100% pentru fiecare tip de COV, pentru fiecare ciclu de desorbție la 100°C, în timp ce cărbunele activ AC 20 realizează o eficiență de desorbție de 99,6% pentru vaporii de n-hexan, respectiv 99,8% pentru vaporii de toluen, la 130°C, pentru primul ciclu de regenerare și se diminuează ușor pentru ciclurile ulterioare.
- ♦ În cazul vaporilor de n-hexan, pentru ED = 100% a adsorbanților MN 202 și MN 250,  $t_{regenerare}$  pentru primul ciclu este de 50 respectiv 70 minute, iar în cazul vaporilor de toluen, este de 130 respectiv 180 minute. Pentru ciclurile ulterioare de desorbție,  $t_{regenerare}$  crește ușor, iar această creștere este mai accentuată pentru vaporii de toluen și pentru adsorbantul MN 250.
- ♦ Pentru cărbunele activ granular AC 20,  $t_{regenerare}$  la care s-au înregistrat eficiențele maxime de desorbție, pentru primul ciclu, sunt de 300 și 260 min pentru vaporii de n-hexan respectiv toluen.
- ♦ În ceea ce privește **cantitatea de aer purjare,  $N_p$  (mol/g)**, utilizat pentru o regenerare completă a adsorbanților saturați cu vaporii de n-hexan, s-a observat că aceasta este de 3 ori mai mare față de cea necesară pentru adsorbantul MN 202 și de 2 ori mai mare față de cea necesară pentru MN 250, pentru primul ciclu de regenerare, chiar dacă temperatura de regenerare a cărbunelui activ este de 130°C față de 100°C a adsorbanților MN 202 și MN 250.
- ♦ În cazul adsorbanților saturați cu vaporii de toluen, pentru primul ciclu de regenerare,  $N_p$  este realizat în ordinea MN 202 < MN 250 < AC 20, însă, în ciclurile ulterioare, MN 250 necesită o cantitate mai mare de aer de purjare. Acest lucru se datorează, în primul rând temperaturii mai mici la care se realizează regenerarea comparativ cu AC 20.
- ♦ Pentru fiecare sistem de desorbție adsorbant – COV studiat,  $N_p$ , crește pentru ciclurile ulterioare de regenerare, iar acesta este mai accentuată pentru vaporii de toluen.
- ♦ În ceea ce privește **energia totală necesară pentru regenerarea adsorbanților,  $E_p$  (kJ/g)**, calculată pentru o eficiență de desorbție de 99%, se observă că, atât pentru adsorbanții saturați cu n-hexan cât și pentru adsorbanții saturați cu toluen,  $E_p$  este mai mare pentru cărbunele activ AC 20 față de adsorbanții polimerici hiper-reticulați MN 202 și MN 250 și urmează ordinea MN 202 < MN 250 < AC 20. De asemenea, pentru ciclurile ulterioare de regenerare a adsorbanților energia totală necesară crește.
- ♦ Cu privire la **ciclurile succesive de adsorbție dinamică** a vaporilor de n-hexan, respectiv toluen, pe adsorbanții AC 20, MN 202 și MN 250 proaspăt activați și regenerați, s-a observat că, ciclurile de regenerare a adsorbanților influențează performanța procesului de adsorbție. Astfel, curbele de străpungere devin mai abrupte, timpul de străpungere și parametrul caracteristic modelului Yoon Nelson -  $\tau$  se micșorează iar constanta de viteză  $K_{YN}$  crește, pentru fiecare sistem de adsorbție adsorbant – COV realizat pentru adsorbanții regenerați în comparație cu adsorbția COV pe adsorbanți proaspăt activați. Și de această dată, micșorarea timpilor caracteristici curbelor de străpungere,  $t_r$  și  $\tau$ , este mai accentuată pentru AC 20 față de MN 202 și MN 250.
- ♦ În același timp, capacitățile de adsorbție la echilibru a adsorbanților regenerați termic, obținute la adsorbția dinamică a vaporilor de n-hexan respectiv toluen (ciclu II și III) sunt mai mici decât cele obținute la adsorbția dinamică a vaporilor de COV pe adsorbanți proaspăt activați. Acest comportament este exprimat prin parametru **ERT, %**, care descrie **eficiența de regenerare termică** a adsorbanților cu privire la capacitatea de adsorbție și, se observă că, acest efect este mai accentuat pentru cărbunele activ AC 20 comparativ cu adsorbanții polimerici MN 202 și MN 250 și mai accentuat pentru vaporii de toluen față de vaporii de n-hexan.

## BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- Agnihotri S., (2005), *Adsorption properties of single-walled carbon nanotubes for air quality engineering*, PhD Thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, Illinois, USA.
- Agnihotri S., Rood M. J., Rostam-Abadi M., (2005), Adsorption equilibrium of organic vapors on single-walled carbon nanotubes, *Carbon*, **43**, 2379-2388.
- Bouhamra W.S., Baker C.G.J., Elkilani A.S., Alkandri A.A., Al-Mansour A.A.A., (2009), Adsorption of toluene and 1,1,1-trichloroethane on selected adsorbents under a range of ambient conditions, *Adsorption*, **15**, 461-475.
- Buburuzan (Haleța) A.**, Catrinescu C., Macoveanu M., (2008), Influența umidității asupra procesului de adsorbție a *n*-hexanului de către polimeri hiper-reticulați de tip MACRONET (MN 250 și MN 202), Conferința Națională a Zilelor Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului – *Materiale și procese inovative*, Ed. a V-a, 19-21 nov. 2008, Iași, ISBN 978-973-621-255-0, p.387-394.
- Buburuzan (Haleța) A.M.**, Catrinescu C., Macoveanu M., (2009 a), Adsorption of *n*-hexane onto non-functionalized hypercrosslinked polymers and activated carbon: Equilibrium studies, *Environmental Engineering and Management Journal*, **8**, 173 – 181.
- Buburuzan A. M.**, Catrinescu C., Macoveanu M., (2009 b), Adsorption of *n*-hexane onto non-functionalized hypercrosslinked polymers and activated carbon: Thermodynamic and Kinetic studies, *Environmental Engineering and Management Journal*, **8**, 259-265.
- Buburuzan A.M.**, Catrinescu C., Macoveanu M., (2009 c), Influence of the temperature on the hexane vapors adsorption onto MN 202 and MN 250 polymeric adsorbents and granular activated carbon, Proc. 5<sup>th</sup> Int. Conf. Environmental Engineering and Management „Sustainable production and consumption”, ICEEM 05, Tulcea – Danube Delta, 15-19 sept., 93-94.
- Buburuzan A.M.**, Catrinescu C., Macoveanu M., (2010 a), Comparative study of the adsorption-desorption cycles of hexane over hypercrosslinked polymeric adsorbents and activated carbon, *Environmental Engineering and Management Journal*, **9**, 125-132.
- Buburuzan A.M.**, Catrinescu C., Macoveanu M., (2010 b), Evaluation of the adsorption potentials and kinetics of two hypercrosslinked polymeric resins and activated carbon for hexane vapors, *Buletinul Institutului Politehnic din Iași: Chimie și Inginerie Chimică*, **Tomul LVI (LX)**, Fasc.1, 191-202.
- Buburuzan A.M.**, Catrinescu C., Macoveanu M., (2011), Adsorption potential and kinetic of adsorption processes of hypercrosslinked polymeric resins and activated carbon for toluene vapors, *Buletinul Institutului Politehnic din Iași: Chimie și Inginerie Chimică*, **Tomul LVII (LXI)**, Fasc.1, 11-23.
- Buburuzan A.M.**, Macoveanu M., Cojocaru C., Catrinescu C., (2010 c), Experimental design to optimise the removal efficiency of *o*-xylene from gaseous flux by adsorption, *Journal of Ecology and Protection Environment*, **2**, 623-635.
- Carratalá-Abril J., Lillo-Ródenas M. A., Linares-Solano A., Cazorla-Amorós D., (2010), Regeneration of activated carbons saturated with benzene or toluene using an oxygen-containing atmosphere, *Chemical Engineering Science*, **65**, 2190-2198.
- Dombrowski K.D., (2001), *Electrothermal regeneration of activated carbon fiber cloth with adsorbed volatile organic compounds*, Master Thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, Illinois, SUA.
- García-Otón M., Montilla F., Lillo-Ródenas A., Morallón E., Vázquez J.L., (2005), Electrochemical regeneration of activated carbon saturated with Toluene, *Journal of Applied Electrochemistry*, **35**, 319 – 325.
- Haleța (Buburuzan) A.**, Catrinescu C., Macoveanu M., (2008), The utilization of MACRONET polymers for decontamination of gaseous fluxes with volatile organic compounds, Conferința Internațională Jubiliară de Inventică - *INVENTICA 2008*, Ed. a XII-a, 12-24 mai 2008, Iași, Romania, ISBN 978-973-730-491-9, p. 696-698.
- Huang H. Z., Kang F., Liang K. M., Hao J., (2006), Breakthrough of methylethylketone and benzene vapors in activated carbon fiber beds, *Journal of Hazardous Materials*, **B98**, 107-115.
- Kansal A., (2009), Sources and Reactivity of NMHCs and VOCs in the Atmosphere: A Review, *Journal of Hazardous Materials*, **166**, 17-26.
- Kim J.-H., Ryu Y.-K., Haam S., Lee C.-H., Kim W.-S., (2001), Adsorption and steam regeneration of *n*-hexane, MEK, and toluene on activated carbon fiber, *Separation Science and Technologies*, **36**, 263-281.

- Lee M. G., Lee S. W., Lee S. H., (2006), Comparison of vapor adsorption characteristics of acetone and toluene based on polarity in activated carbon fixed-bed reactor, *Korean Journal of Chemical Engineering*, **23**, 773-778.
- Mohan N., Kannan G.K., Upendra S., Subha R., Kumar N.S., (2009), Breakthrough of toluene vapours in granular activated carbon filled packed bed reactor, *Journal of Hazardous Materials*, **168**, 777-781.
- Oh K.J., Park D.W., Kim S.S., Park S.W., (2010), Breakthrough data analysis of adsorption of volatile organic compounds on granular activated carbon, *Korean Journal of Chemical Engineering*, **27**, 632-638.
- Ramos M.E., Bonelli P.R., Cukierman A.L., Ribeiro Carrott M.M.L., Carrott P.J.M., (2010), Adsorption of volatile organic compounds onto activated carbon cloths derived from a novel regenerated cellulosic precursor, *Journal of Hazardous Materials*, **117**, 175-182.
- Rodríguez-Mirasol J., Bedia J., Cordero T., Rodríguez J.J., (2005), Influence of water vapor on the adsorption of VOCs on lignin-based activated carbon, *Separation Science and Technology*, **40**, 3113-3135.
- Shim W. G., Lee J. W., Moon H., (2006 a), Adsorption equilibrium and column dynamics of VOCs on MCM-48 depending on palletizing pressure, *Microporous and Mesoporous Materials*, **88**, 112-125.
- Shim W. G., Lee J. W., Moon H., (2006 b), Heterogeneous adsorption characteristics of volatile organic compounds (VOCs) on MCM-48, *Separation Science and Technology*, **41**, 3693-3719.
- Shiue A., Kang Y.H., Hu S.C., Jou G.T., Lin C.H., Hu M.C., Lin S.I., (2010), Vapor adsorption characteristics of toluene in an activated carbon adsorbent-loaded nonwoven fabric media for chemical filters applied to cleanrooms, *Building and Environment*, **45**, 2123-2131.
- Terrance W. K., (1997), *Determination of adsorption capacities using packed bed breakthrough tests*, Master Thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, Illinois, USA.
- Zaitan H., Bianchi D., Achak O., Chafik T., (2008), A comparative study of the adsorption and desorption of *o*-xylene onto bentonite clay and alumina, *Journal of Hazardous Materials*, **153**, 852-859.
- Zhang X., Chen S., Bi H., (2010), Application of wave propagation theory to adsorption breakthrough studies of toluene on activated carbon fiber beds, *Carbon*, **48**, 2317-2326.

## ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ DIN CADRUL TEZEI DE DOCTORAT

### ARTICOLE ȘTIINȚIFICE (10):

#### a) în reviste cotate ISI (4):

1. **Buburuzan A.M.**, Macoveanu M., Cojocaru C., Catrinescu C., (2010), Experimental design to optimize the removal efficiency of *o*-xylene from gaseous flux by adsorption, *Journal of Ecology and Protection Environment*, **11** (2), 623-635.
2. **Buburuzan A.M.**, Catrinescu C., Macoveanu M., (2010), Comparative study of the adsorption-desorption cycles of hexane over hypercrosslinked polymeric adsorbents and activated carbon, *Environmental Engineering and Management Journal*, **9** (1), 125-132.
3. **Buburuzan A. M.**, Catrinescu C., Macoveanu M., (2009), Adsorption of *n*-hexane onto non-functionalized hypercrosslinked polymers and activated carbon: Thermodynamic and Kinetic studies, *Environmental Engineering and Management Journal*, **8** (2), 259-265.
4. **Buburuzan (Haleța) A.M.**, Catrinescu C., Macoveanu M., (2009), Adsorption of *n*-hexane onto non-functionalized hypercrosslinked polymers and activated carbon: Equilibrium studies, *Environmental Engineering and Management Journal*, **8** (1), 173-181.

#### b) în reviste recenzate incluse în baze de date internaționale (3):

1. **Buburuzan A.M.**, Catrinescu C., Macoveanu M., (2011), Adsorption potential and kinetic of adsorption processes of hypercrosslinked polymeric resins and activated carbon for toluene vapors, *Buletinul Institutului Politehnic din Iași: Chimie și Inginerie Chimică*, **Tomul LVII (LXI)**, Fasc.1, 11-23.
2. **Buburuzan A.M.**, Catrinescu C., Macoveanu M., (2010), Evaluation of the adsorption potentials and kinetics of two hypercrosslinked polymeric resins and activated carbon for

hexane vapors, *Buletinul Institutului Politehnic din Iași: Chimie și Inginerie Chimică*, **Tomul LVI (LX)**, Fasc.1, 191-202.

3. Giroir-Fendler A., Saadallah H., **Haleța A.M.**, (2004), Intrinsic properties of noble metal in catalytic selective reduction of NO<sub>x</sub> by popene in lean burn conditions, *Environmental Engineering and Management Journal*, **3** (3), 215-221.

**c) în volume ale conferințelor internaționale (1):**

1. **Buburuzan A.M.**, Catrinescu C., Macoveanu M., (2009), Influence of the temperature on the hexane vapors adsorption onto MN 202 and MN 250 polymeric adsorbents and granular activated carbon, Proc. of the 5<sup>th</sup> International Conference Environmental Engineering and Management „Sustainable production and consumption”, ICEEM 05, Tulcea – Danube Delta, 15-19 sept., Ed. Ecozone, ISBN: 978-973-7645-66-1, p. 93-94.

**d) în volumele manifestărilor științifice internaționale recunoscute din țară (2):**

1. **Buburuzan (Haleța) A.**, Catrinescu C., Macoveanu M., (2008), Influența umidității asupra procesului de adsorbție a *n*-hexanului de către polimeri hiper-reticulați de tip MACRONET (MN 250 și MN 202), vol. de lucrări „Materiale și procese inovative”, Iași, 19-21 nov., ZFICPM 5, Ed. Politehnicum, ISBN 978-973-621-255-0, p.387-394.
2. **Haleța (Buburuzan) A.**, Catrinescu C., Macoveanu M., (2008), The utilization of MACRONET polymers for decontamination of gaseous fluxes with volatile organic compounds, Conferința Internațională Jubiliară de Inventică - *INVENTICA 2008*, Ed. a XII-a, 12-24 mai 2008, Iași, Ed. Performantica, ISBN 978-973-730-491-9, p. 696-698.

**COMUNICĂRI ȘTIINȚIFICE (6):**

1. **Buburuzan A.M.**, Catrinescu C., Macoveanu M., (2010), Adsorption potential and kinetic of adsorption processes of hypercrosslinked polymeric resins and activated carbon for toluene vapors, Conferința Națională a Zilelor Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, „90 de ani de la nașterea Academicianului Cristofor Simionescu”, Ed. a VII-a, 17 - 19 nov. 2010, Iași – poster.
2. **Buburuzan A.M.**, Catrinescu C., Macoveanu M., (2009), Evaluation of the adsorption potentials and kinetics of two hypercrosslinked polymeric resins and activated carbon for hexane vapors, Conferința Națională a Zilelor Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, „Noi frontiere în chimie și inginerie chimică”, Ed. a VI-a, 18 - 20 nov. 2009, Iași – poster.
3. **Buburuzan A.M.**, Catrinescu C., Macoveanu M., (2009), Influence of the temperature on the hexane vapors adsorption onto MN 202 and MN 250 polymeric adsorbents and granular activated carbon, Proc. 5<sup>th</sup> Int. Conf. Environmental Engineering and Management „Sustainable production and consumption”, ICEEM 05, Tulcea – Danube Delta, 15-19 sept., - poster.
4. **Buburuzan A.M.**, Catrinescu C., Macoveanu M., (2009), Comparative study of the adsorption-desorption cycles of hexane over hypercrosslinked polymeric adsorbents and activated carbon, Proc. 5<sup>th</sup> Int. Conf. Environmental Engineering and Management „Sustainable production and consumption”, ICEEM 05, Tulcea – Danube Delta, 15-19 sept., - poster.
5. **Buburuzan (Haleța) A.**, Catrinescu C., Macoveanu M., (2008), Influența umidității asupra procesului de adsorbție a *n*-hexanului de către polimeri hiper-reticulați de tip MACRONET (MN 250 și MN 202), Conferința Națională a Zilelor Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului – *Materiale și procese inovative*, Ed. a V-a, 19-21 nov. 2008, Iași, - poster.
6. **Haleța (Buburuzan) A.**, Catrinescu C., Macoveanu M., (2008), The utilization of MACRONET polymers for decontamination of gaseous fluxes with volatile organic compounds, Conferința Internațională Jubiliară de Inventică - *INVENTICA 2008*, Ed. a XII-a, 12-24 mai 2008, Iași, Romania, - poster.

**PARTICIPĂRI LA PROIECTE DE CERCETARE (7): (director proiect – 1; membru în colectiv – 6):**

1. **Grant PN-II-RU-TD-2007-1**, cod TD – 196, contract nr. 279/1.10.2007, (oct. 2007 – august 2009), *Studii privind procesele de depoluare a unor fluxuri gazoase cu conținut de compuși organici volatili*, **Director de proiect: asist. drd. ing. Haleța (Buburuzan) Marilena Adela**
2. **Grant CNCSIS tip A**, Contract 34664/2006, Cod 511, tema 36, *Identificarea și analiza strategiilor și tehnologiilor pentru prevenirea poluării și producție mai curată, ca instrumente ale dezvoltării durabile, în sistemele de producție și servicii*, Director de proiect: Prof. dr. ing. Maria Gavrilescu – **membru în colectiv.**
3. **Grant CNCSIS tip A**, Contract 34664/24.06.2005, Cod 511, tema 27, *Identificarea și analiza strategiilor și tehnologiilor pentru prevenirea poluării și producție mai curată, ca instrumente ale dezvoltării durabile, în sistemele de producție și servicii*, Director de proiect: Prof. dr. ing. Maria Gavrilescu – **membru în colectiv.**
4. **Grant CNCSIS tip A**, Contract 34664/24.06.2005, Cod 774, tema 35, *Bioremedierea factorilor de mediu afectați de fenomenul poluării aplicând procese specifice ingineriei chimice și biotehnologiei*, Director de proiect: Prof. dr. ing. Matei Macoveanu – **membru în colectiv.**
5. **Grant CNCSIS tip A**, Contract 33371/2004, Cod 511, tema 23 și tema 13, *Identificarea și analiza strategiilor și tehnologiilor pentru prevenirea poluării și producție mai curată, ca instrumente ale dezvoltării durabile, în sistemele de producție și servicii*, Director de proiect: Prof. dr. ing. Maria Gavrilescu – **membru în colectiv.**
6. **Grant CNCSIS tip A**, Contract 33371/2004, Cod 774, tema 63 și tema 23, *Bioremedierea factorilor de mediu afectați de fenomenul poluării aplicând procese specifice ingineriei chimice și biotehnologiei*, Director de proiect: Prof. dr. ing. Matei Macoveanu – **membru în colectiv.**
7. **Grant CNCSIS tip A**, Contract 40222/2003, Cod 316, tema 13, *Bioremedierea factorilor de mediu afectați de fenomenul poluării aplicând procese specifice ingineriei chimice și biotehnologiei*, Director de proiect: Prof. dr. ing. Matei Macoveanu – **membru în colectiv.**