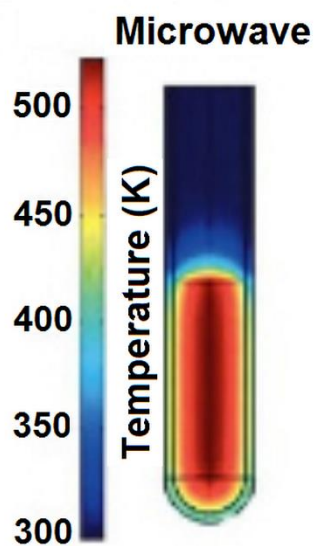
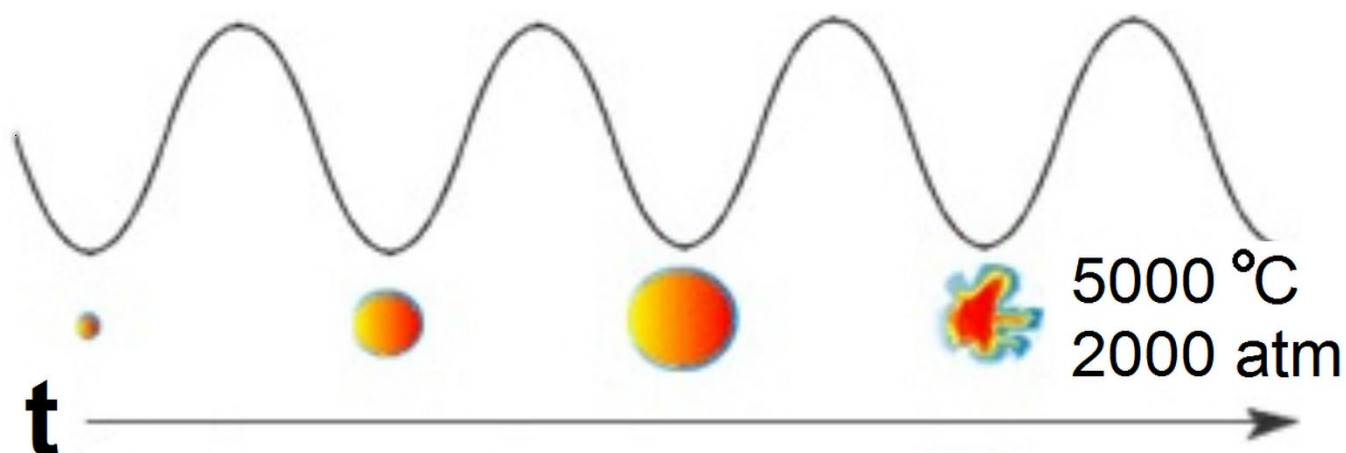


GREEN CHEMISTRY

**Tehnici neconvenționale cu Ultrasunete/Microunde
utilizate pentru activarea proceselor chimice și nonchimice
ULTRA_MINT Technologies**

Universitatea POLITEHNICA din Bucuresti, în calitate de Beneficiar, a implementat în perioada 05.09.2016 – 04.03.2021 proiectul cu titlul "**Tehnici neconventionale cu Ultrasunete/Microunde utilizate pentru activarea proceselor chimice si nonchimice**", acronim **ULTRA – MINT Technologies**, ID P_37_471, în baza contractului de finantare nr. 47/05.09.2016 incheiat cu Autoritatea Nationala pentru Cercetare stiintifica și Inovare în calitate de Organism Intermediar (OI), în numele și pentru Ministerul Fondurilor Europene (MFE) în calitate de Autoritate de Management (AM) pentru Programul Operational Competitivitate (POC).

Proiectul este finanțat în cadrul POC, Axa prioritara 1 – Cercetare, dezvoltare tehnologică și inovare (CDI) în sprijinul competitivității economice și dezvoltării afacerilor, Acțiunea 1.1.4 Atragerea de personal cu competențe avansate din străinătate pentru consolidarea capacității de CD.

Obiectivul general al proiectului este crearea unui nucleu de competență științifică și tehnologică de înalt nivel care să permită studierea efectului ultrasunetelor și/sau microundelor asupra unor procese nonchimice, chimice sau biologice.

Obiectivele cercetării au fost:

- studiul influenței ultrasunetelor și microundelor (de intensitate mică) asupra reacțiilor enzimatică și celulelor vii;
- posibilitatea sintetizării „in situ” de nanocatalizatori care apoi să fie utilizați în diverse reacții chimice
- Pretratamentul biomasei (inclusiv alge), în vederea separării și valorificării componentelor valoroase;
- Intensificarea reacțiilor chimice heterogene prin desfășurarea acestora în prezența US și/sau MW
- Proiectarea (design) de echipamente specifice pentru aceste aplicații, în vederea realizării de instalații de laborator și/sau demonstrative

Valoarea totală a proiectului este de 8.165.821,41 lei, din care valoarea totală eligibilă nerambursabilă este de 7.656.256,16 lei.



Echipa proiectului

Implementare

VÎNĂTORU Mircea	Director de proiect
MASON T.J.	Membru onorific
CĂLINESCU Ioan	Responsabil (cercetare) din partea UPB
LAVRIC Vasile	CS 1
CHIPURICI Petre	CS 2
GAVRILĂ Adina	CS 3
TRIFAN Adrian	CS 3
DIACON Aurel	CS 3
CHISEGA-NEGRILĂ Ciprian Gabriel	CS 3
VLAICU Alexandru	As.cercetare
VARTOLOMEI Ana Maria	As. cercetare
GHIMPEȚEANU Daniela	As. cercetare
KOMARTIN Raluca	As. cercetare
STAICU Vasile	As. cercetare
VINTILĂ Alin Cristian Nicolae	As. cercetare
LUNTRARU Cristina	As. cercetare
MIRICĂ Bogdan	As. cercetare
GHINDĂ Lucia Gabriela	Tehnician (TI)
DINU Ion	Tehnician (TI)



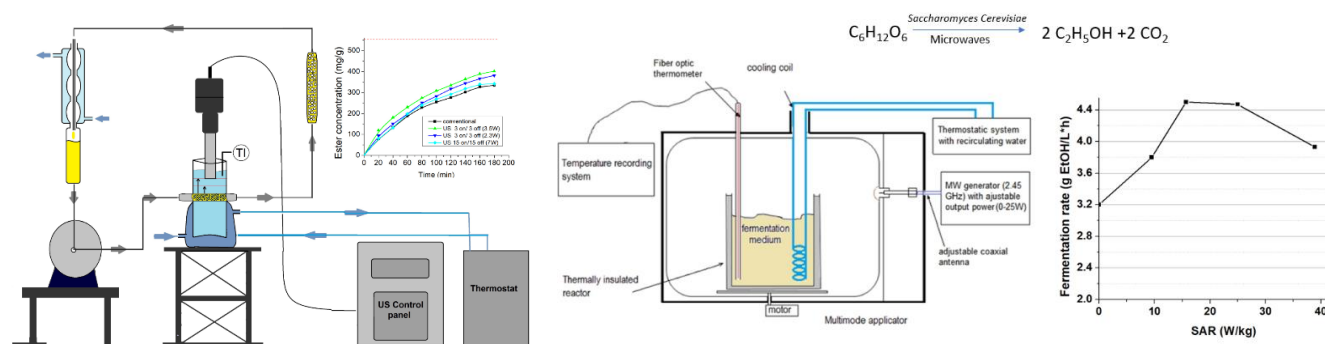
Management

IGNAT Nicoleta - Manager general
MATEESCU Diana - Responsabil financiar-contabil
VERDI Luminița - Responsabil achizitii
TONCIU Cosmin-Andrei - Responsabil achizitii
STANCULEANU Daniela - Responsabil juridic

1.Efectul US si MW asupra reacțiilor enzimaticе, dezvoltării celulelor și formării catalizatorilor (cercetare fundamentală)

Publicatii

1. **A reactor designed for the ultrasonic stimulation of enzymatic esterification**, I. Calinescu, A. Vartolomei, I-A. Gavrilă, M. Vinatoru, T.J. Mason, Ultrasonics Sonochemistry (2019), doi: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.02.018>
2. **Intensification of the Enzymatic Esterification Process by Ultrasounds** Anamaria Vartolomei, Ioan Calinescu, Mircea Vinatoru, Adina Ionuta Gavrilă, Revista de Chimie, No. 1, 2019
3. **Alcoholic Fermentation in the Presence of Microwaves** Ioan Calinescu, Alexandru Vlaicu, Petre Chipurici, Daniel Ighigeanu, Vasile Lavric, Chemical Engineering and Processing - Process Intensification (2018), doi: <https://doi.org/10.1016/j.ccep.2018.02.008>



Brevete

Instalație cu ultrasunete destinată studiului reacțiilor enzimaticе, I. Calinescu, M. Vinatoru, A. Gavrilă, A. Vartolomei, N. Ignat, Patent Number(s): RO133341-A0; Derwent Primary Accession Number: 2019-49655R; BOPI 5/2019

Rezultate

Reacții enzimaticе de esterificare. S-a cercetat influența ultrasunetelor și a microundelor asupra reacției de esterificare enzimatică pentru obținerea esterilor acetat de izo-amil și butirat de izo-amil, arome de banana utilizate în industria alimentară și în industria cosmetică. Drept catalizatori s-au utilizat lipaze și amestecuri de lipaze cu alte enzime: Lipex 100 L, Candida Antarctica Lipase B (CALB) și un amestec complex de lipaze, celuloze, pectinaze. A fost proiectată și realizată o instalație pentru studiul reacțiilor enzimaticе activate de ultrasunete.

A fost cercetată intensificarea procesului de fermentație alcoolică desfășurat în prezența *Saccharomyces cerevisiae* cu ajutorul microundelor și ultrasunetelor pe o instalație complexă ce conține un bioreactor înseriat cu un reactor continuu amplasat în aplicatorul monomod de microunde și cu un reactor de tip MMM Clamp on cu ultrasunete. Studiile au urmărit influența MW și US asupra viabilității celulare, a morfologiei celulelor și vitezei de fermentație.

Au fost sintetizați catalizatori pentru sinteza Fischer-Tropsch prin impregnare în prezența ultrasunetelor: catalizatorii de tip nanoparticule de fier, cu diversi promotori (Cu, K, Mn, Ni), fixați pe două tipuri de suporturi (SiO_2 vs Al_2O_3). Au rezultat astfel catalizatorii de tipul: $Fe_3O_4K_2Cu_{3,75}$ /suport, $Fe_{30}K_2Ni_4Mn_1$ /suport și Fe_4Ni_6 /suport.

2.Extracția componentelor valoroși din plante (cercetare industrială)

2.1.Pretratamentul plantelor cu US și/sau MW în vederea extragerii de principii active

2.2.Extracția asistată de US și/sau MW a principiilor active din plante

Publicații

4. **Ultrasonically Assisted Extraction (UAE) and Microwave Assisted Extraction (MAE) of Functional Compounds from Plant Materials**, M. Vinatoru, T.J. Mason, I. Calinescu, TrAC Trends in Analytical Chemistry (2017), doi: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.09.002>
5. **Modeling Temperature Field Dynamics During Microwaves-Assisted Extraction of Active Principles from Vegetables**, V. Lavric, I. Calinescu, Ampere newsletter, 95, p.14-20, 2018
6. **Ultrasound and microwave treatments for the valorization of medicinal plant waste**, V. Staicu, Ioana Popa, Ioan Calinescu, Ciprian Chisega Negri, Adina Ionuta Gavrila – article in press, Journal of applied research on medicinal and aromatic plants

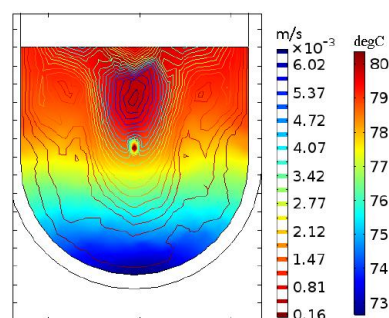
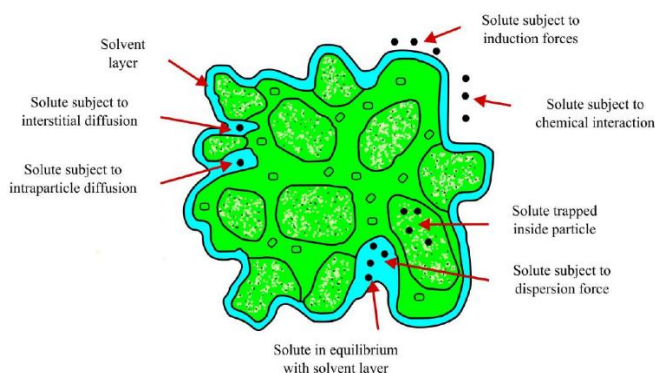


Figure 14: The temperature map with the velocity current lines.

Brevete

Solvent biodegradabil și netoxic pentru extracția principiilor naturale liposolubile

I. Călinescu, M. Vîntătoru, A. Diacon, P. Chipurici, Patent Number(s): RO133507-A0; Derwent Primary Accession Number: 2019-68378K, BOPI 7/2019

Rezultate

Au fost studiate procese de extracție a principiilor naturale din plante medicinale proaspete sau deja folosite în procesele de extracție industrială. S-a dovedit eficiența extracției în prezența ultrasunetelor sau microundelor față de extracțiile convenționale. S-a testat și degradarea compușilor activi cheie în condițiile de tratament cu US sau cu MW pentru alegerea condițiilor în așa fel încât acești compusi să nu se descompună în timpul tratamentului.

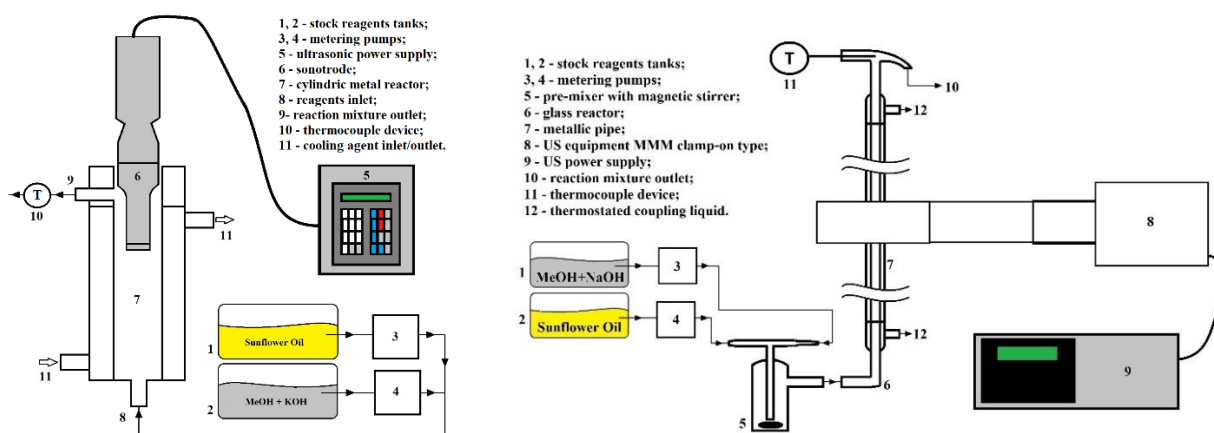
A fost sintetizat și testat un nou tip de solvent pentru extracția principiilor active liposolubile din plante (caroteni și licopen). Acest nou solvent permite obținerea unor suplimente alimentare cu valențe multiple: bogat în acizi grași de tip ω -3 și ω -6 precum și în caroten sau licopen.

S-au realizat modelări ale procesului de extracție L/S în câmp de microunde care demonstrează că microundele determină încălzirea selectivă a particulelor vegetale ceea ce conduce la intensificarea procesului de extracție.

3. Prelucrarea biomasei pentru folosirea ei în biorafinării (cercetare Industrială)

Publicații

7. **Ultrasonic, hydrodynamic and microwave biodiesel synthesis – A comparative study for continuous process**, Petre Chipurici, Alexandru Vlaicu, Ioan Calinescu, Mircea Vinatoru, Marin Vasilescu, Nicoleta Daniela Ignat, T.J.Mason. *Ultrasonics Sonochemistry* (2019), <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.05.011>
8. **Biodiesel Production from Waste Oil and Its Blends with Glycerol Ketals**, Petre Chipurici, Alexandru Vlaicu, Cristian Eugen Raducanu, Stefania Daniela Bran, Adina Ionuta Gavrila, *Revista de Chimie*, No. 7, 2018
9. **Renewable Energy from Agricultural Waste**, Stefania Daniela Bran, Petre Chipurici, Mariana Bran, Alexandru Vlaicu, *Revista de Chimie*, No. 6, 2018



Brevete

Procedeu pentru obținerea esterilor metilici ai acizilor grași din biomasă algală umedă
P. Chipurici, I. Călinescu, M. Vînătoru, A. Diacon, N. Ignat, Patent Number(s): RO134128-A0, Derwent Primary Accession Number: 2020-492787, BOPI nr. 5/2020
cerere de brevet nr. A00709/2019

Metodă de pretratament alcalin al biomasei lignocelulozice în prezența esterilor metilici ai acizilor grași (FAME)

A. Gavrilă, I. Călinescu, M. Vînătoru, A. Vartolomei, N. Ignat,
Patent Number(s): RO134127-A0; Derwent Primary Accession Number: 2020-492788, BOPI nr. 5/2020; cerere de brevet nr. A00714/2019

Rezultate

S-au studiat diverse metode de intensificare a procesului de transesterificare a uleiurilor vegetale pentru obținerea de biodiesel cu ajutorul ultrasunetelor folosind diverse tipuri de echipamente: reactor continuu cu sonotrodă, reactor continuu de tip MMM -clamp on și pompă de hidrocavitatie. S-a urmărit găsirea condițiilor de tratament care să permită obținerea biodieselului de calitate conform standardului în condiții de consumuri energetice minime.

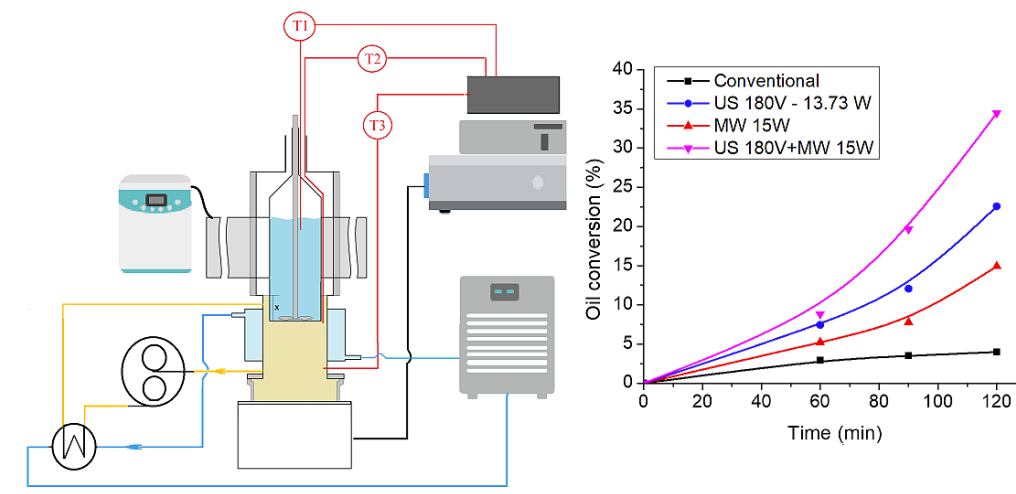
S-a pus la punct o metodă (care a fost și brevetată) pentru obținerea de biodiesel din biomasă algală umedă cu conținut de lipide (de tip *Nannochloris sp*) fără a mai fi necesară uscarea algelor și extragerea uleiului.

S-a pus la punct o metodă (care a fost și brevetată) pentru pretratamentul biomasei de tip lignocelulozic în mediu alcalin cu adaos de FAME. Metoda permite realizarea concomitentă a delignifierii și a extracției de ceruri și grăsimi pentru pregătirea biomasei în vederea hidrolizei enzimatic.

4.Intensificarea proceselor chimice (cercetare industrială)

Publicații

1. **Ultrasound and Microwave - a Perfect Combination for Process Intensification**, I. Călinescu, M. Vînătoru, D. Ghimpețeanu, V. Lavric, T. J. Mason, , sent for publication on [Ultrasonics Sonochemistry](#), December 2020, under review.
2. **Conversion of n-butanol to n-butyraldehyde - screening of copper catalysts**, Chisega Negrita CG, Diacon A., Calinescu I., Vinatoru M., Bull UPB 81, (2), 69-82; WOS:000487213500007



Brevete

Instalație pentru utilizarea combinată a ultrasunetelor și microundelor în vederea intensificării proceselor fizico-chimice

autori: Călinescu Ioan, Vînătoru Mircea, Thimoty Mason ; cerere de brevet nr. A00236/2020

Rezultate

Au fost studiate procesele de transesterificare a uleiurilor pentru obținerea de biodisel în prezența unor catalizatori de tip superbaze organice cu miez de ferită. Aceștia și-au dovedit eficiența în tratarea uleiurilor cu conținut ridicat de acizi liberi și sunt caracterizați printr-o separare ușoară după reacție datorită proprietăților magnetice.

Au fost studiate procese precum sinteza Fischer-Tropsch orientată către olefine mici precum și reformarea cu abur a metanului pentru obținerea de gaz de sinteză în prezența unor catalizatori sintetizați în prezența microundelor și ultrasunetelor

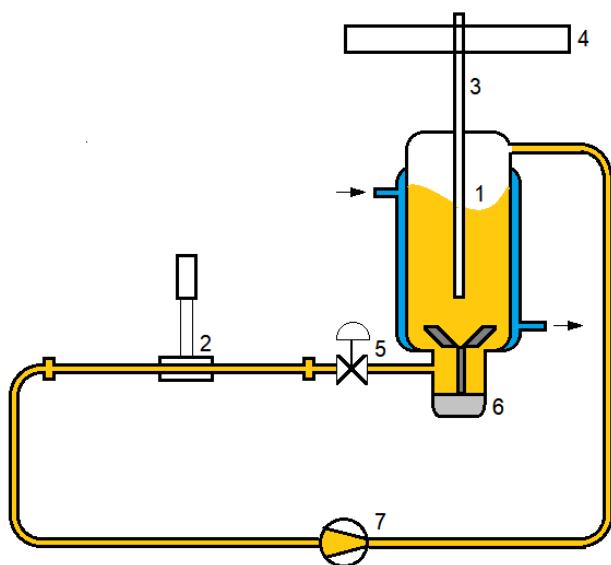
Au fost proiectate și realizate mai multe tipuri de instalații de laborator și pilot ce permit utilizarea combinată a ultrasunetelor și microundelor. Pe aceste instalații s-au realizat modele în Comsol pentru a optimiza geometria lor și au fost efectuate teste pentru a verifica eficiența intensificării proceselor.

Alte publicații

1. **Can sonochemistry take place in the absence of cavitation? – A complementary view of how ultrasound can interact with materials**
Mircea Vinatoru, Timothy J.Mason, Ultrasonics Sonochemistry (2019),
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.07.036>
2. **Comments On The Use Of Loop Reactors in Sonochemical Processes**
Mircea Vinatoru, Timothy Mason, Ultrasonics Sonochemistry (2017),
doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.04.033>
3. **Effects of Ultrasounds on Neat Nitrobenzene**, Carmen Eugenia Stavarache, Yasuaki Maeda, Mircea Vinatoru, Revista de Chimie, (Bucharest) 70, (8), 3085 – 3089, 2019.

Modele experimentale dezvoltate

1. Instalație de laborator pentru extracția principiilor active din plante cu utilizarea succesivă a microundelor și ultrasunetelor

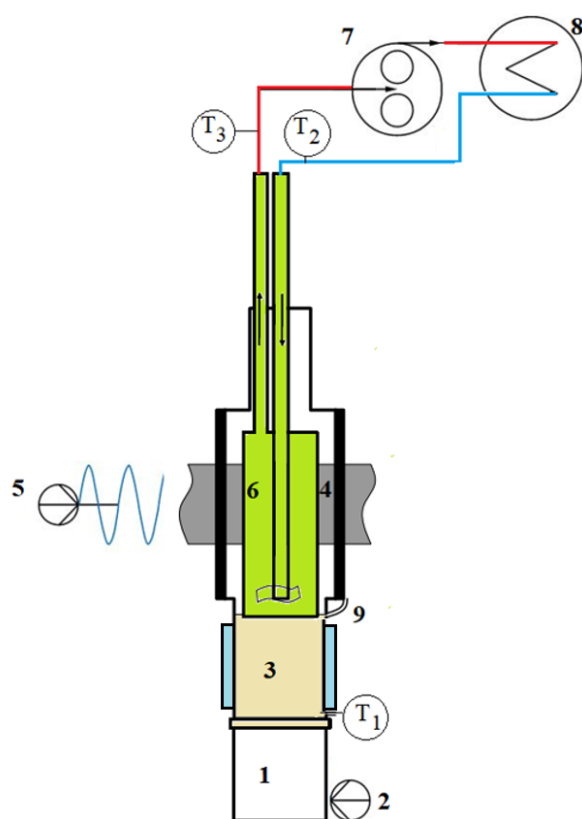


1. Reactor cu microunde , capacitate 1,5 L;
2. Reactor cu ultrasunete de tip MMM-clamp-on;
3. Antenă INTLI
4. Ghid de undă în forma de U
5. Robinet
6. Sistem de agitare mecanic
7. Pompă dozatoare

Caracteristici instalație:

- volum reactor 1,5-2 L;
- putere maximă de microunde 1000 W la 2,45 GHz;
- putere de ultrasunete 1000 W, frecvența ajustabilă în domeniul 20-100 kHz
- debit pompa: 1:10 L/min

2. Instalație de laborator ce permite tratarea simultană cu microunde și ultrasunete (puteri și frecvențe ajustabile) cu utilizări multiple.

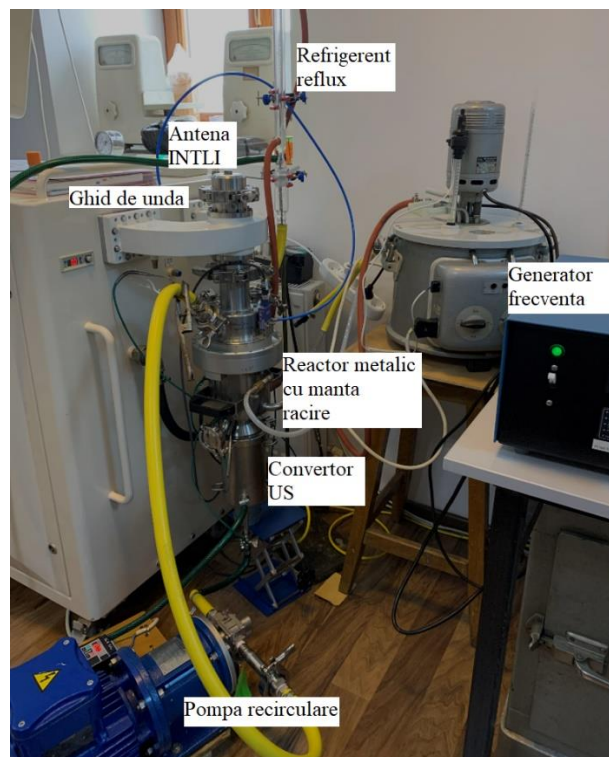
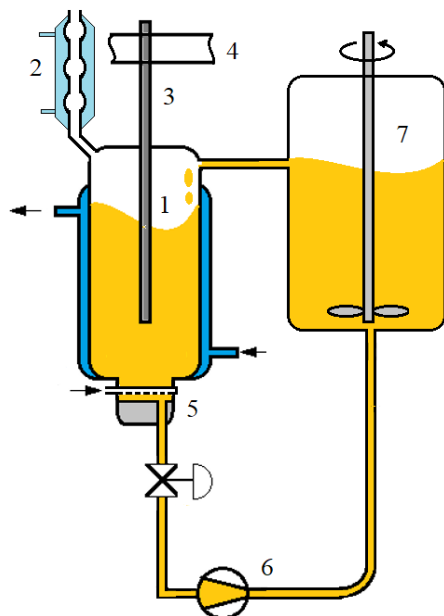


1. Convertor de US
2. Generator de frecvență și amplificator
3. Baie de US cu lichid de cuplaj
4. Aplicator de microunde monomod de tip TE
5. Generator de microunde solid-state
6. Reactor cu amestecare (cinetică sau mecanică)
7. Pompă peristaltică
8. Termostat
9. Dispozitiv de măsură a nivelului lichidului de cuplaj
T1, T2, T3 termocuple

Caracteristici instalație:

- Volum reactor 100 mL
- Putere microunde maxim 200W, la frecvența 2,45 GHz
- Putere Ultrasunete maxim 200W, la frecvențele 24 KHz sau 50W la frecvențele 586, 864, 1146 KHz

3. Instalație pilot (reactor metalic în sistem “loop”) pentru intensificarea proceselor prin utilizarea simultană a microundelor și ultrasunetelor.



- 1 reactor metalic cu manta de răcire
- 2 refrigerent de reflux
- 3 antenă de microunde INTLI
- 4 ghid de undă
- 5 convertor de US
- 6 pompă de recirculare
- 7 vas tampon

Caracteristicile instalație:

- Volum reactor 1,5 L
- Volum total instalație discontinuă, in flux 2,75 l
- Volum total instalatie în buclă > 5L
- Putere microunde 1000 W
- Frecvență microunde 2,45 GHz
- Putere US 600 W
- Frecvență US 20 sau 16 kHz

Proiecte de cercetare câştigate, în domeniul utilizării microundelor și ultrasunetelor

O nouă tehnologie hibridă pentru biorafinării: microunde și ultrasunete într-un singur aparat, PCE 12/2021 perioada de desfășurare 2021-2023 – Director Ioan Călinescu

Acest proiectul va aborda dezvoltarea unui nou echipament (MUST) care să permită intensificarea proceselor implicate în biorefinării prin utilizarea combinată de ultrasunete și microunde. Acesta va fi echipat cu un sistem unic de transmitere a energiei la microunde la mediul de reacție (până la 2 kW), INTLI și un sistem de furnizare a ultrasunetelor cu frecvențe diferite (16 kHz până la 1100 kHz) și puteri reglabile. Posibilitatea de a regla frecvența și puterea ultrasunetelor va crește gama de aplicații posibile ale echipamentului. Datorită construcției metalice a reactorului și a mantalei sale prin care poate circula un lichid de răcire, se poate realiza un deziderat extrem de important, pentru procesele de tratare a biomasei: posibilitatea utilizării densităților de putere mare (de ordinul 1-2 W / mL) menținând în același timp o temperatură scăzută a mediului de reacție. Eficiența noului reactor va fi evaluată prin trei procese diferite:

- Extragerea principiilor liposolubile din plante (caroten, licopen etc.) în prezența unui nou solvent biodegradabil și biocompatibil (de exemplu, esteri etilici ai acizilor grași - FAEE) pentru a obține noi compoziții pentru suplimente alimentare.
- Obținerea de compuși de tip poliol din resurse de biomasă și utilizarea acestora la fabricarea poliuretanilor de calitate;
- Sinteza alginatului de calciu în prezența microundelor și ultrasunetelor, ca un schimbător de ioni de metale grele ecologic.

Tehnologii de obținere a unor produse naturale cu proprietăți imunostimulatoare (IMUNOSTIM) –381PED/2020, perioada de desfășurare - 2020-2022 – Responsabil UPB Gavrilă Adina

Scopul proiectului este dezvoltarea unei tehnologii specifice pentru prepararea unor extracte vegetale cu proprietăți imunostimulatoare, care vor fi utilizate în formularea unui supliment alimentar pentru revitalizarea corpului. Obiectivul principal al proiectului constă în obținerea ca produs final a unui supliment alimentar pentru întinerirea organismului, pe bază de saponine și polizaharide cu proprietăți imunostimulatoare extrase din *Hedera helix* L. Procedurile dezvoltate în acest proiect au scopul de a realiza cele mai bune randamente de extracție posibile ale tuturor tipurilor de componente bioactive în același proces, păstrând structura naturală a produselor separate. Pentru a păstra calitatea produselor valoroase separate, este necesară combinarea metodelor de extracție convenționale și neconvenționale cu accent pe extracția asistată cu ultrasunete și cu microunde în condiții blânde (temperatură, presiune scăzută, sisteme de răcire sau regim dinamic). În toate etapele de extracție, se vor utiliza solvenți verzi și agrosolvenți

Tehnologiile cu ultrasunete și/sau microunde sunt „eco” deoarece utilizează energie electrică ce poate fi obținută din surse regenerabile; intensifică procesele chimice și nonchimice conducând la micșorarea reactoarelor și a consumurilor specifice; cresc selectivitatea transformărilor chimice ceea ce conduce la micșorarea consumurilor specifice și a deșeurilor produse.

Date contact:

Mircea Vinătoru – mircea.vinatoru@gmail.com

Ioan Călinescu – ioan.calinescu@gmail.com

Site proiect: <http://ultramint.chimie.upb.ro/>

Tehnici neconvenționale cu Ultrasunete/Microunde utilizate pentru activarea proceselor chimice și nonchimice

Proiect cofinanțat din Fondul European de Dezvoltare Regională prin Programul Operațional Competitivitate 2014-2020

Axa prioritară 1 Cercetare, dezvoltare tehnologică și inovare (CDI) în sprijinul competitivității economice și dezvoltării afacerilor

Acțiunea 1.1.4. Atragerea de personal cu competențe avansate din străinătate pentru consolidarea capacității de CD

Editare: Universitatea POLITEHNICA București

24.02.2021

Conținutul acestui material nu reprezintă în mod obligatoriu poziția oficială a Uniunii Europene sau a Guvernului României