Universitatea Națională de Știință și Tehnologie
POLITEHNICA București
Școala Doctorală Inginerie Chimică și Biotehnologii
Domeniu: Inginerie Chimică

REZUMAT
VALORIFICAREA REZIDUURILOR AGRO-INDUSTRIALE PRIN PIROLIZĂ

Autorul tezei: Ing. Suzana Ioana STĂNCESCU (CALCAN)
Conducătorul tezei de doctorat: Prof. dr. ing. Oana Cristina PÂRVULESCU

2025

CUPRINS

SCOPUL, CONTEXTUL ŞI STRUCTURA TEZEI 4
1. STUDIU DE LITERATURĂ 7
1.1. INTRODUCERE 7
1.2. BIOMASA LIGNOCELULOZICĂ REZIDUALĂ 8
1.3. PRODUCEREA CĂRBUNELUI PIROLITIC 8
1.3.1. TIPURI DE PIROLIZĂ 8
1.3.2. MECANISME DE DESCOMPUNERE A BIOMASEI LIGNOCELULOZICE ÎN PROCESUL DE PIROLIZĂ 8
1.3.2.1. Mecanisme de descompunere a celulozei 8
1.3.2.2. Mecanisme de descompunere a hemicelulozelor 8
1.3.2.3. Mecanisme de descompunere a ligninei 8
1.3.3. FACTORII CARE INFLUENŢEAZĂ PROCESUL DE PIROLIZĂ 8
1.3.3.1 Tipul și pretratarea materiei prime 9
1.3.3.2. Tipul și viteza gazului de antrenare 9
1.3.3.3. Temperatura de operare 9
1.3.3.4. Viteza de încălzire 9
1.3.3.5. Tipul de reactor 9
1.4. PROPRIETĂŢILE FIZICO-CHIMICE ALE CĂRBUNELUI PIROLITIC 10
1.5. APLICAŢIILE CĂRBUNELUI PIROLITIC 11
1.5.1. AMENDAMENT PENTRU SOL 11
1.5.2. ADSORBANT PENTRU CONTAMINANŢI DE MEDIU 12
2. CONTRIBUȚII ORIGINALE 13
2.1. PIROLIZA LENTĂ A REZIDUURILOR AGRO-INDUSTRIALE ÎNTR-O INSTALAȚIE DE LABORATOR 13
2.1.1. PRODUCEREA ȘI CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ A CĂRBUNELUI PIROLITIC 13
2.1.1.1. Producerea cărbunelui pirolitic 13
2.1.1.2. Caracterizarea reziduurilor vegetale și a cărbunelui pirolitic 17
2.1.1.3. Concluzii 23
2.1.2. PRODUCEREA, CARACTERIZAREA ȘI TESTAREA CA ADSORBANT A CĂRBUNELUI PIROLITIC MODIFICAT (ACTIVAT) PRIN IMPREGNAREA MATERIEI PRIME CU SOLUȚII ALCALINE SAU ACIDE 24
2.1.2.2. Producerea și testarea ca adsorbanți a cărbunelui pirolitic și cărbunelui pirolitic activat prin impregnarea materiei prime cu soluții de acid fosforic (H_3PO_4) 24
2.1.2.3. Concluzii 28

2.2. PIROLIZA LENTĂ A REZIDUURILOR AGRO-INDUSTRIALE ÎNTR-O INSTALAȚIE LA SCARĂ PILOT DE LABORATOR 29
2.2.1. PRODUCEREA CĂRBUNELUI PIROLITIC 29
2.2.1.1. Materiale, echipamente și metode 29
2.2.2. CARACTERIZAREA ȘI APLICAREA CĂRBUNELUI PIROLITIC CA AMENDAMENT PENTRU SOL 30
2.2.2.1. Materiale, echipamente și metode 30
2.2.2.2. Rezultate și discuții 31
2.2.3. CONCLUZII 37
3. CONCLUZII GENERALE ȘI PERSPECTIVE DE CERCETARE 38
BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ 45

SCOPUL, CONTEXTUL ȘI STRUCTURA TEZEI

În conformitate cu titlul, teza de doctorat a avut ca ***obiectiv general*** valorificarea reziduurilor agro-industriale prin piroliză lentă, în prezența dioxidului de carbon (CO_2) ca agent de antrenare și reactant în proces. ***Obiectivele specifice*** ale studiilor efectuate au fost obținerea, caracterizarea și utilizarea ca adsorbant de contaminanți din aer și amendament pentru sol a cărbunelui pirolitic (biochar-ului) obținut prin piroliza lentă a materialelor reziduale vegetale, *i.e.*, coarde de viță de vie, tescovină și reziduuri de crizantemă.

Coardele de viță de vie și tescovina, reziduuri biodegradabile obținute în cantități mari în România, au concentrații relativ mari de macronutienți și micronutrienți esențiali pentru plante (Egri et al., 2022; Ion et al., 2021). De asemenea, coardele de viță de vie sunt subutilizate în prezent, fiind în general arse (Calcan et al., 2022b). Producerea de cărbune pirolitic din materiale reziduale biodegradabile poate fi o strategie eficientă pentru reducerea reziduurilor de biomasă, remedierea mediului, îmbunătățirea fertilității solului, creșterii, dezvoltării și sănătății plantelor.

Rezultatele prezentate în teză au fost obținute în cadrul proiectului de cercetare **372 PED BIOCHAR** (CĂRBUNE PIROLITIC DIN DEȘEURI VEGETALE MODIFICAT ÎN BENEFICIUL AGRONOMIEI ȘI MEDIULUI) (2020–2022)*; **coordonator:** Universitatea Naţională de Ştiinţă și Tehnologie POLITEHNICA Bucureşti (***director de proiect:*** Oana Cristina PÂRVULESCU); **partener:** Universitatea de Științe Agronomice și Medicină Veterinară București (USAMV) (***responsabil proiect:*** Violeta Alexandra ION). O mare parte din datele prezentate a fost publicată (Calcan et al., 2022a, 2022b, 2025; Egri et al., 2022; Ion et al., 2021).

Teza cuprinde 2 părți principale, **1. STUDIU DE LITERATURĂ** și **2. CONTRIBUȚII ORIGINALE**, la care se adaugă concluziile generale și perspectivele de cercetare, lista de lucrări și bibliografia (189 referințe bibliografice).

STUDIUL DE LITERATURĂ conține aspecte relevante despre procesul de piroliză, *e.g.*, tipurile de piroliză, factorii care influențează performanțele procesului, distribuția, caracterizarea și aplicațiile produselor rezultate din proces (cărbune pirolitic, bio-ulei și gaze pirolitice).

Partea de **CONTRIBUȚII ORIGINALE**, în care sunt prezentate rezultatele obținute în cercetările proprii, este structurată în 2 capitole referitoare la producerea, caracterizarea și testarea cărbunelui pirolitic obținut într-o instalație de laborator, respectiv într-o instalație pilot la scară de laborator.

Capitolul **2.1. PIROLIZA LENTĂ A REZIDUURILOR AGRO-INDUSTRIALE ÎNTR-O INSTALAȚIE DE LABORATOR**, care conține rezultate obținute la piroliza lentă a coardelor de viță de vie, tescovinei și reziduurilor de crizantemă într-o coloană de piroliză (cu diametrul interior de 3 cm și înălțimea de 50 cm) cu strat fix de material vegetal, timp de 1 h, la 1 atm, în prezența CO_2, a fost structurat în 2 subcapitole.

În subcapitolul **2.1.1. Producerea și caracterizarea fizico-chimică a cărbunelui pirolitic** sunt prezentate date referitoare la producerea cărbunelui pirolitic din reziduuri vegetale și caracterizarea reziduurilor și cărbunelui pirolitic. S-a prezentat un studiu experimental, bazat pe un plan factorial 2^3, al pirolizei coardelor de viță de vie mărunțite (diametru mediu × lungime medie: 3,5 mm × 20 mm și 7,0 mm × 20 mm). S-a evaluat efectul factorilor procesului, *i.e.*, fluxul de căldură (q = 4244−5777 W/m^2), viteza superficială a CO_2 (w = 0,4−0,8 cm/s) și diametrul mediu volumetric al particulelor de material vegetal (d = 7−11 mm), și interacțiunilor dintre aceștia asupra performanțelor procesului, *i.e.*, valorile finale (la τ_f = 1 h) ale maselor specifice de cărbune pirolitic și bio-ulei (m_f/m_0 = 0,286−0,328 și m_{Lf}/m_0 = 0,260−0,350), precum și ale temperaturii medii a stratului fix (t_{mf} = 401,1−486,5 °C). Probele de material vegetal și cărbune pirolitic au fost caracterizate folosind metode analitice specifice.

Subcapitolul **2.1.2. Producerea, caracterizarea și testarea ca adsorbant a cărbunelui pirolitic modificat (activat) prin impregnarea materiei prime cu soluții alcaline sau acide** conține date referitoare la obținerea cărbunelui pirolitic activat prin piroliza lentă a coardelor de viță de vie impregnate cu soluții de KOH sau H_3PO_4, caracterizarea și testarea cărbunelui pirolitic activat ca adsorbant de compuși organici volatili (COV) din curent de aer.

Reziduurile de viță de vie mărunțite (diametru mediu × lungime medie: 3,5 mm × 20 mm) au fost impregnate cu soluții de KOH (10%, 20% și 30%), respectiv soluții de H_3PO_4 (10%, 31%, 48% și 52%). Materialul vegetal neimpregnat și impregnat a fost pirolizat în prezența CO_2 (w = 0,4 cm/s), la 1 atm.

Cărbunele pirolitic obținut la finalul procesului de piroliză (τ_f = 1 h, q = 6,6 kW/m^2) a reziduurilor neimpregnate (BC) și impregnate cu soluții de KOH (10BC, 20BC și 30BC) a fost caracterizat cu tehnici specifice. Concentrațiile de carbon, hidrogen, azot, oxigen, potasiu și fosfor ale probelor de BC, 10BC, 20BC și 30BC au fost prelucrate utilizând analiza componentelor principale (PCA).

Cărbunele pirolitic obținut la finalul procesului de piroliză (τ_f = 60 min, q = 4,3–6,6 kW/m^2, $IR = m_{acid}/m_{rez}$ = 0–2,2 g/g, în care m_{acid} și m_{rez} sunt masele de H_3PO_4 și reziduu vegetal) a reziduurilor neimpregnate (BC) și impregnate cu soluții de H_3PO_4 (ABC) a fost testat ca adsorbant de 1,2 dicloroetan (DCE) din curent de aer. În conformitate cu un plan experimental CENTRAL COMPOSITE DESIGN (CCD) cu 2 factori (q și IR), s-au efectuat 12 experimente de piroliză lentă. Valorile finale (la τ_f = 60 min) ale maselor specifice de fază solidă (m_f/m_0 = 0,310–0,542 g/g) și lichidă (m_{Lf}/m_0 = 0,230–0,334 g/g), precum și valoarea finală a temperaturii medii a stratului de material vegetal (t_{mf} = 345–422 °C) au fost selectate ca răspunsuri ale procesului de piroliză. Probele de BC și ABC obținute în cele 12 experimente de piroliză s-au testat ca adsorbanți de COV (DCE) din curent de aer. Valoarea finală (la $\tau_{f,ads}$ = 90 min) a capacității de adsorbție a BC/ABC pentru specia i de COV ($C_{if,ads}$ = 0,064–0,136 g/g) a fost selectată ca răspuns al procesului de adsorbție. Efectele factorilor și interacțiunii dintre aceștia asupra răspunsurilor proceselor de piroliză și adsorbție au fost cuantificate folosind modele polinomiale de ordin doi.

Capitolul **2.2. PIROLIZA LENTĂ A REZIDUURILOR AGRO-INDUSTRIALE ÎNTR-O INSTALAȚIE LA SCARĂ PILOT DE LABORATOR** conține date referitoare la obținerea cărbunelui pirolitic într-o instalație la scară pilot de laborator, caracterizarea și testarea acestuia ca amendament organic pentru sol.

Cărbune pirolitic (BC) puternic alcalin (pH = 9,89 ± 0,01) a fost obținut prin piroliza lentă a coardelor de viță de vie mărunțite (diametru mediu × lungime medie: 0,7 cm × 6 cm), utilizând CO_2 ca gaz de antrenare și agent oxidant (w = 1,5 cm/s). Procesul de piroliză s-a desfășurat într-un cuptor (cu diametrul interior de 15,5 cm și înălțimea de 27 cm), la o temperatură medie a stratului fix de material vegetal de 517 ± 16 °C, la 1 atm, timp de 1 h.

BC a fost măcinat la un diametru ≤ 2 mm și apoi a fost amestecat cu 3 tipuri de soluri argiloase (măcinate în prealabil la un diametru ≤ 2 mm), *i.e.*, aluviosol slab alcalin S1 (pH = 7,99 ± 0,01), cernoziom slab acid S2 (pH = 6,26 ± 0,02) și luvosol puternic acid S3 (pH = 5,40 ± 0,02). Raportul de amestecare sol (S)/BC a fost de 4/1 v/v, corespunzând unei doze de aplicare a BC de 56 t/ha. Au fost evaluate efectele aplicării BC puternic alcalin asupra proprietăților fizico-chimice ale solurilor și caracteristilor de creștere a plantelor de tomate.

Caracteristicile relevante ale BC, solurilor neamendate și amendate cu BC, *i.e.*, umiditatea, densitatea în vrac, conductivitatea electrică, pH-ul, concentrația totală de carbon, concentrațiile de fosfor, potasiu, azot nitric și amoniacal în formă solubilă, precum și concentrațiile de fosfor, potasiu, calciu, magneziu și sodiu în formă mobilă au fost determinate prin metode specifice. Rezultatele obținute în urma caracterizării probelor de BC, soluri

neamendate (S1, S2 și S3) și amendate cu BC (S1 + BC, S2 + BC și S3 + BC) au fost prelucrate utilizând PCA.

Un experiment în seră a fost efectuat timp de 66 zile pentru a evalua efectele BC asupra caracteristicilor de creștere, *i.e.*, înălțimea plantei, numărul de frunze, diametrul tulpinii și volumul rădăcinii, a tomatelor (soiul *inimă de bou*). Au fost aplicate 5 tratamente pentru fiecare tip de sol (15 tratamente × 10 replici per tratament): BC, îngrășământ foliar (0,2 mL/100 mL apă), BC + îngrășământ foliar (0,2 mL/100 mL apă), BC + îngrășământ foliar (0,1 mL/100 mL apă) și control (martor). Analiza variației (ANOVA) cu un singur factor a fost utilizată pentru a evalua dacă tipul de tratament a avut un efect semnificativ ($p < 0,05$) asupra caracteristicilor de creștere a plantei.

În capitolul 3 sunt prezentate concluziile generale ale tezei și câteva perspective de cercetare.

1. STUDIU DE LITERATURĂ

1.1. INTRODUCERE

Resursele regenerabile sunt o sursă alternativă de energie din ce în ce mai studiată, biomasa reziduală, *e.g.*, reziduuri agro-industriale, forestiere și menajere, reprezintă aproximativ 50% din totalul reziduurilor solide (Chen et al., 2019; El Hanandeh et al., 2021; Ghosh et al., 2020; Kimura et al., 2010; Lee et al., 2019; Tian et al., 2023).

Există numeroase studii referitoare la procesele termochimice (*e.g.*, piroliză, combustie, gazeificare) și biochimice (*e.g.*, fermentație alcoolică, fermentație anaerobă) de valorificare a reziduurilor agro-industriale (Ansari et al., 2021; Biswas et al., 2017; Bridgwater, 2011; Cusenza et al., 2021; Ghosh et al., 2020; Hameed et al., 2019; Kan et al., 2016; Kimura et al., 2010; Li et al., 2020; Mlonka-Medrala et al., 2021; Tang et al., 2021; Tian et al., 2021; Usino et al., 2021; Wang et al., 2021; Yogalakshmi et al., 2022).

Piroliza constă în descompunerea termică a materiei prime organice la temperaturi ridicate (300–1300 ºC), fără aport/cu aport redus de oxigen, în urma căreia rezultă cărbune pirolitic (biochar) și o fază gazoasă (*i.e.*, un amestec de gaze necondensabile, vapori de gudron și vapori de apă), din care rezultă, după condensare, gaze necondensabile și un lichid pirolitic (bio-ulei) care conține 15–35% apă (Bahng et al., 2009; Balat et al., 2009; Collard et al., 2014; El Bari et al., 2024; Pârvulescu et al., 2016; Yin et al., 2013).

Cărbunele pirolitic, gazele permanente și vaporii de gudron se obțin din reacții primare de devolatilizare a materiei prime (R1) și reacții secundare de cracare a vaporilor de gudron (R2) și de reformare (gazeificare) a gudronului și a carbonului cu vapori de apă (R3–R5), H_2 (R6 și R7) și CO_2 (R8 și R9) (Bru et al., 2007; Di Blasi, 1998, 2008; Garcia et al., 2000; Kechagiopoulos et al., 2006, 2007; Parihar et al., 2007; Richardson et al., 2010; Wu et al., 2007; Wu et al., 2006; Yung et al., 2009; Zanzi, 2001):

Materie primă → cărbune pirolitic + gaze permanente + vapori (de gudron + H_2O) (R1)

$$C_nH_m \rightarrow \frac{m}{4}CH_4 + \left(n - \frac{m}{4}\right)C \quad \text{(R2)}$$

$$C_nH_m + nH_2O \rightarrow nCO + \left(n + \frac{m}{2}\right)H_2 \quad \text{(R3)}$$

$$C_xH_yO_z + (2x - z)H_2O \rightarrow xCO_2 + \left(2x + \frac{y}{2} - z\right)H_2 \quad \text{(R4)}$$

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2 \quad \text{(R5)}$$

$$C_nH_m + \left(2n - \frac{m}{2}\right)H_2 \rightarrow nCH_4 \quad \text{(R6)}$$

$$C + 2H_2 \rightarrow CH_4 \quad \text{(R7)}$$

$$C_nH_m + nCO_2 \rightarrow 2nCO + \frac{m}{2}H_2 \quad \text{(R8)}$$

$$C + CO_2 \rightarrow 2CO \quad \text{(R9)}$$

1.2. BIOMASA LIGNOCELULOZICĂ REZIDUALĂ

Biomasa lignocelulozică reziduală este compusă majoritar din celuloză, hemiceluloze, lignină, dar mai conține și alte componente (5–15%), *e.g.*, proteine, lipide, alte zaharide, compuși anorganici, apă (Ansari et al., 2021; Biswas et al., 2017; Cusenza et al., 2021; Ghosh et al., 2020; Kimura et al., 2010; Li et al., 2020; Mlonka-Medrala et al., 2021; Rangabhashiyam et al., 2019; Tang et al., 2021; Tian et al., 2021; Usino et al., 2021; Wang et al., 2021).

1.3. PRODUCEREA CĂRBUNELUI PIROLITIC

1.3.1. TIPURI DE PIROLIZĂ

În funcție de condițiile de operare, în special de viteza de încălzire (v) și temperatura de operare (t), piroliza poate fi lentă (v = 0,1–1 °C/s și t = 300–700 °C), rapidă (v = 10–200 °C/s și t = 850–1250 °C) sau foarte rapidă (flash) (v > 1000 °C/s și t = 1050–1300 °C) (Bahng et al., 2009; Balat et al., 2009; Collard et al., 2014; Kim et al., 2020; Gądek et al., 2016; González et al., 2003).

1.3.2. MECANISME DE DESCOMPUNERE A BIOMASEI LIGNOCELULOZICE ÎN PROCESUL DE PIROLIZĂ

1.3.2.1. Mecanisme de descompunere a celulozei

Descompunerea celulozei se realizează în 3 etape (Collard et al., 2014):

- formarea de anhidroceluloză sau celuloză activă (150–300 °C);
- depolimerizare (300–390 °C);
- rearanjarea structurii fazei solide (380–800 °C).

1.3.2.2. Mecanisme de descompunere a hemicelulozelor

Deși hemicelulozele au o structură complexă, descompunerea constituenților apare în principal între 200–350 °C. Descompunerea hemicelulozelor se realizează în 3 etape (Collard et al., 2014):

- deshidratare și fragmentare (150–240 °C pentru xilani și 150–270 °C pentru glucomanani);
- depolimerizare (240–320 °C pentru xilani și 270–350 °C pentru glucomanani);
- rearanjarea structurii fazei solide (320–800 °C pentru xilani și 350–800 °C pentru glucomanani).
-

1.3.2.3. Mecanisme de descompunere a ligninei

Descompunerea ligninei se realizează în 2 etape (Collard et al., 2014):

- deshidratare și fragmentare (150–420 °C);
- fragmentare și rearanjarea structurii fazei solide (380–800 °C).

1.3.3. FACTORII CARE INFLUENŢEAZĂ PROCESUL DE PIROLIZĂ

Distribuția produselor rezultate în procesul de piroliză (cărbunele pirolitic, bio-uleiul și gazele pirolitice) poate fi influențată semnificativ de:

- tipul și pretratarea materiei prime;
- tipul și viteza gazului de antrenare;
- temperatura de operare;
- viteza de încălzire;
- tipul reactorului de piroliză.

1.3.3.1 Tipul și pretratarea materiei prime

Cărbunele pirolitic se poate produce dintr-o gamă variată de materii prime, în special reziduuri agro-industriale și forestiere, *e.g.*: paie de cereale, coji de diverse nuci, alune, orez, pieliţi de măsline, coceni de porumb, sâmburi de fructi, bagasă de trestie de zahăr, rumeguş, scoarţă de plante lemnoase.

Înainte de piroliză, materiile prime sunt în general pretratate prin mărunțire și uscare. De asemenea, acestea pot fi pretratate chimic cu diferiți agenți de impregnare (Abi Bianasari et al., 2024; Kan et al., 2016; Parihar et al., 2007; Yogalakshmi et al., 2022; Yu et al., 2008; Zanzi, 2001). Pretratarea chimică a materiei prime cu soluții de acizi, baze și săruri determină o producție mai mare de bio-ulei, ca efect al intensificării reacțiilor de deshidratare intramoleculară în biomasa impregnată (Çağlar și Demirbaş, 2002a, 2002b).

1.3.3.2. Tipul și viteza gazului de antrenare

Gazele de antrenare utilizate în procesul de piroliză pot fi inerte, *e.g.*, Ar, N_2, sau pot avea rol de reactant în proces, *e.g.*, abur, CO_2. Aburul și CO_2 sunt agenți oxidanți utilizați frecvent ca gaze de antrenare (Zanzi, 2001).

1.3.3.3. Temperatura de operare

Pe de o parte, la valori ale temperaturii de operare mai mici de 500 °C, cantitățile de bio-ulei și gaze pirolitice cresc cu creșterea temperaturii de operare. Pe de altă parte, la valori ale temperaturii mai mari de 500 °C, cantitatea de bio-ulei scade, iar cea de gaze pirolitice crește cu creșterea temperaturii, ca efect al intensificării reacțiilor de cracare termică (R2) și reformare cu H_2, CO_2 și vapori de H_2O (R3–R9) (Acikgoz et al., 2004; Çağlar și Demirbaş, 2002a, 2002b; Damartzis et al., 2008; Demirbaş, 2002a, 2002b, 2006; Di Blasi et al., 1999; Gonzalez et al., 2003; Parihar et al., 2007; Xiu et al., 2006; Zabaniotou și Ioannidou, 2008; Zanzi, 2001).

1.3.3.4. Viteza de încălzire

În general, nivelurile mai mari ale vitezei de încălzire determină valori mai mici ale producției de cărbune pirolitic și valori mai mari ale cantității de compuși volatili (gaze permanente și vapori) (González et al., 2003; Xiu et al., 2006; Yogalakshmi et al., 2022; Zanzi, 2001).

1.3.3.5. Tipul de reactor

Se pot utiliza mai multe tipuri de reactoare de piroliză, *i.e.*:

- cu strat fix de biomasă (în prezența unui gaz de antrenare sau sub vid);
- cu strat fluidizat de biomasă;
- cu strat fluidizat circulant;
- rotativ;
- cu con rotativ (tip centrifugă);
- cu transportor elicoidal.

În general, reactoarele cu strat fix și cele cu transportor elicoidal se utilizează pentru obținerea cărbunelui pirolitic prin piroliză lentă, iar cele cu strat fluidizat, cele rotative și tip centrifugă pentru producerea de bio-ulei prin piroliză rapidă/flash (Verma et al., 2012).

1.4. PROPRIETĂŢILE FIZICO-CHIMICE ALE CĂRBUNELUI PIROLITIC

Proprietățile fizico-chimice relevante ale cărbunelui pirolitic utilizat în diferite aplicații sunt: dimensiunea particulei, densitatea, dimensiunea porilor, porozitatea și suprafața specifică, concentrațiile de apă, cenușă, materie volatilă și elemente, conductivitatea electrică, pH-ul, tipul și numărul grupărilor funcționale, capacitatea de schimb cationic și de reținere a apei (Chen et al., 2019, Calcan et al., 2022a).

Dimensiunea particulelor de BC depinde de viteza de încălzire, tipul și dimensiunea particulelor de materie primă. În general, la viteze mici de încălzire, dimensiunile particulelor de BC și materie primă sunt similare, iar la viteze mari de încălzire, compușii volatili din materia primă sunt îndepărtați rapid, determinând fragmentarea particulelor.

Densitatea BC, care se referă fie la densitatea în vrac (densitatea stratului fix de particule), fie la densitatea particulei, variază în funcție de materia primă utilizată și condițiile de operare (Vandana et al., 2025). În general, BC cu un conținut ridicat de cenușă și cel obținut la temperaturi mai ridicate au valori mai mari ale densității (Collard et al., 2014). De regulă, valorile densității în vrac a BC sunt în intervalul 0,1–1,7 g/cm^3, iar cele ale densității particulei în intervalul 0,3–1,8 g/cm^3 (Brewer și Levine, 2015; Dayoub et al., 2024).

Dimensiunea porilor, porozitatea și aria suprafaței specifice BET (Brunauer-Emmett-Teller) (*SSA*) a particulelor de BC se determină folosind porozimetria cu mercur. Dimensiunea porilor se poate estima și cu ajutorul microscopiei electronice de scanare (SEM). În funcție de dimensiuna lor, porii se clasifică în 3 categorii, *i.e.*, micropori (cu diametrul mai mic de 2 nm), mezopori (cu diametrul cuprins între 2 și 50 nm) și macropori (cu diametrul mai mare de 200 nm).

Porozitatea și *SSA* a BC sunt factori deosebit de importanți în aplicații specifice, *e.g.*, remedierea mediului (Brewer, 2012). În general, în funcție de tipul materiei prime și condițiile de operare, BC are valori ale porozității de 0,30–0,85 și ale *SSA* de 1–500 m^2/g (Chen et al., 2019a; Dayoub et al., 2024; Wystalska și Kwarciak-Kozłowska, 2021). *SSA* crește pe măsură ce crește temperatura, însă o creștere excesivă a temperaturii conduce la scăderea *SSA* ca urmare a distrugerii microporilor (Chen et al., 2019).

Concentrațiile de apă, cenușă (*Ash*) și materie volatilă se determină prin metode gravimetrice, concentrațiile de C, H, O, N și S (notate *C*, *H*, *O*, *N* și *S*) prin analiză elementală, iar cele de minerale, *e.g.*, N, P, K, Ca, Mg, S, Na, Al, B, Cl, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn (notate *N*, *P*, *K*, *Ca*, *Mg*, *S*, *Na*, *Al*, *B*, *Cl*, *Co*, *Cr*, *Cu*, *Fe*, *Mn*, *Mo*, *Ni*, *Zn*), prin spectrometrie de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv (ICP-OES) și spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS) (subcapitolul 2.1.1.2.1).

Conductivitatea electrică (*EC*) a BC este influențată semnificativ de condiţiile de piroliză (în special tipul şi pretratarea materiei prime, temperatura, viteza de încălzire şi timpul de staţionare) (Vandana et al., 2025). *EC* crește cu creșterea temperaturii de piroliză, datorită îmbunătăţirii gradului de aromaticitate a structurii poroase, și, în general, valorile *EC* sunt cuprinse în intervalul 10^{-2}–10^2 S/cm (10^{-1}–10^3 dS/m) (Kane et al., 2021).

În general, BC este alcalin și pH-ul (notat *pH*) său crește cu creșterea temperaturii, datorită descompunerii grupărilor carboxilice, hidroxil sau fenol și volatilizării acizilor organici (Chen et al., 2019a). De asemenea, pH-ul său influențează semnificativ proprietățile fizice și chimice ale solului, de aceea este extrem de importantă alegerea corectă a tipului de BC pentru amendarea solului (Brewer, 2012).

Tipul și numărul de grupări funcționale sunt factori esențiali care determină aplicațiile BC (Vandana et al., 2025). Numărul de grupări funcționale depinde de temperatura de operare, *i.e.*, cu creșterea temperaturii crește numărul de legături C–O și C–H și scade numărul de legături O–H (Chen et al., 2019). Tipul grupărilor funcționale este influențat de materia primă și condițiile de operare. Regiunile hidrofobe și hidrofile ale suprafeței BC pot reține atât molecule polare cât și nepolare din mediu.

Capacitatea de schimb de cationi (*CEC*) a BC este influențată semnificativ de tipul de biomasă și temperatura procesului de piroliză. Astfel, la temperaturi de operare mai scăzute, unele grupări funcționale, în special hidroxil, carbonil și carboxil, sunt păstrate în structura poroasă (ca efect al descompunerii incomplete a celulozei), ceea ce determină creșterea *CEC*. De asemenea, un conținut mai mare de metale alcaline poate determina valori mai mari ale *CEC* (Chen et al., 2019a).

Capacitatea de reținere a apei (*WHC*) este o proprietate foarte importată a BC utilizat ca amendament pentru sol. *WHC* depinde de tipul și pretratarea materiei prime, dimensiunea particulei și condițiile de operare, în special temperatura de operare, tipul și viteza gazului de antrenare. Creșterea temperaturii de operare determină o îmbunătățire a gradului de aromaticitate și hidrofobicitate a structurii poroase, o scădere a numărului de grupări funcționale care conțin O și H, respectiv o scădere a *WHC* (Chen et al., 2019a; Vandana et al., 2025; Zhang et al., 2023). Datorită valorilor mari ale porozității și *SSA*, BC poate reține o cantitate mare de apă, *i.e.*, valorile *WHC* pot fi > 400% (g apă/100 g BC), pe care o eliberează treptat plantelor, ceea ce poate avea efecte benefice semnificative asupra creșterii și dezvoltării acestora (Khater et al., 2024).

Proprietățile BC pot fi îmbunătățite prin activare fizică sau chimică (*e.g.*, activare fizică cu CO_2 sau abur, modificare chimică cu acizi, baze, săruri metalice sau oxizi), rezultând BC activat (ABC) cu proprietăți adaptate pentru aplicații specifice (Di Blasi et al., 2009; Gwenzi et al., 2021; Premarathna et al., 2019; Rajapaksha et al., 2016; Wang et al., 2017; Wang şi Wang, 2019; Zhang et al., 2022).

1.5. APLICAŢIILE CĂRBUNELUI PIROLITIC

BC este o resursă regenerabilă ieftină și ușor de produs, de aceea are multiple aplicații, *e.g.*, amendament pentru sol, adsorbant de contaminanți din sol, apă și aer, catalizator/suport catalitic, combustibil. Un produs cu un conținut ridicat de nutrienți și cu valori relativ mari ale porozității și *SSA* se poate utiliza ca amendament pentru sol. BC produs la temperaturi mai ridicate (t > 500 °C), care are valori mari ale porozității, *SSA*, *pH* și *C*, un grad de aromaticitate ridicat și o polaritate scăzută (ca efect al eliminării accentuate a grupărilor funcționale care conțin O și H), este eficient pentru îndepărtarea contaminanților organici nepolari, iar cel produs la temperaturi mai scăzute (t < 500 °C), care posedă mai multe grupe funcționale care conțin O și H și este mai puțin poros, este recomandat pentru îndepărtarea contaminanților organici polari și compușilor anorganici (Amalina et al., 2022; Oliveira et al., 2017; Yaashikaa et al., 2020).

1.5.1. AMENDAMENT PENTRU SOL

Aplicarea cărbunelui pirolitic (BC) ca amendament pentru sol poate îmbunătăți semnificativ calitatea acestuia prin neutralizarea pH-ului (*pH*), creșterea capacității de schimb cationic (*CEC*), suprafeței specifice (*SSA*), capacității de reținere a apei (*WHC*) și conținutului de nutrienți, precum și prin consolidarea activității microbiene și enzimatice în sol. Solurile amendate cu BC au o densitate în vrac (*BD*) mai mică, ceea ce are efecte pozitive asupra creșterii plantelor, datorită intensificării dezvoltării rădăcinilor, deci a absorbției de apă și nutrienți (Yaashikaa et al., 2020). De asemenea, BC contribuie la îmbunătățirea sechestrării carbonului în sol, reținerea emisiilor de gaze cu efect de seră și poate atenua scurgerea nutrienților, îmbunătățind fertilitatea și sănătatea solului (Purakayastha et al., 2019; Qian et al., 2015). Efectul pozitiv al BC asupra creșterii și dezvoltării plantelor a fost evidențiat în multe studii din literatura de specialitate.

1.5.2. ADSORBANT PENTRU CONTAMINANŢI DE MEDIU

BC și BC activat fizic sau chimic (ABC) pot fi adsorbanți eficienți ai contaminanților organici și anorganici din sol, apă și aer, contaminanți care, chiar și în concentrații mici, pot afecta semnificativ ecosistemele (Sizmur et al., 2017). Capacitatea de adsorbție a BC/ABC pentru diferinți contaminanți depinde de (Zhao et al., 2022):

- caracteristicile BC/ABC (în special dimensiunea porilor, porozitatea și suprafața specifică, conținutul de minerale, pH, tipul și numărul grupărilor funcționale) și ale speciei de contaminant;
- factorii procesului de piroliză, *i.e.*, tipul și pretratarea materiei prime, dimensiunea particulei de materie primă, viteza de încălzire, tipul și viteza gazului de antrenare, temperatura și durata de operare, condițiile de activare);
- factorii procesului de adsorbție.

BC/ABC pot reține (preponderent prin adsorbție fizică sau chimică) diferite tipuri de **contaminanții organici**, *e.g.*, compuși organici volatili (COV), coloranți cationici (albastru de metilen, rodamină), contaminanți emergenți (aditivi alimentari, substanțe ignifuge, poluanți organici persistenți, produse farmaceutice și de îngrijire personală, pesticide) (Bedia et al., 2018; Yaashikaa et al., 2020).

Proprietățile ABC și, implicit, capacitatea sa de adsorbție pot fi influențate semnificativ de procesul de activare. Activarea fizică cu gaze oxidante (CO_2 sau abur) introduce grupări funcționale care conțin O și creează numeroși pori în structura materialului, în special micropori (Wang et al., 2017; Zhao et al., 2022). Grupările funcționale care conțin O facilitează adsorbția contaminanților anorganici și a celor organici polari (Gwenzi et al., 2021; Oliveira et al., 2017). Tratamentul chimic cu acizi (HNO_3, HCl, H_2SO_4, H_3PO_4), baze (KOH, NaOH), săruri metalice ($MgCl_2$, $ZnCl_2$, $AlCl_3$, $FeCl_3$, K_2CO_3) sau oxizi (CaO, MgO, MnO, ZnO, TiO_2, Fe_2O_3), efectuat fie înainte, fie după piroliză, favorizează, în general, formarea microporilor, crește *SSA* și numărul grupărilor funcționale de suprafață, îmbunătățind astfel capacitatea de adsorbție a ABC (Pimentel et al., 2023; Sajjadi et al., 2018; Wang et al., 2017; Wang, și Wang, 2019; Wang et al., 2021; Xu et al., 2020; Zhang et al., 2022; Zhao et al., 2022; Zhu et al., 2018).

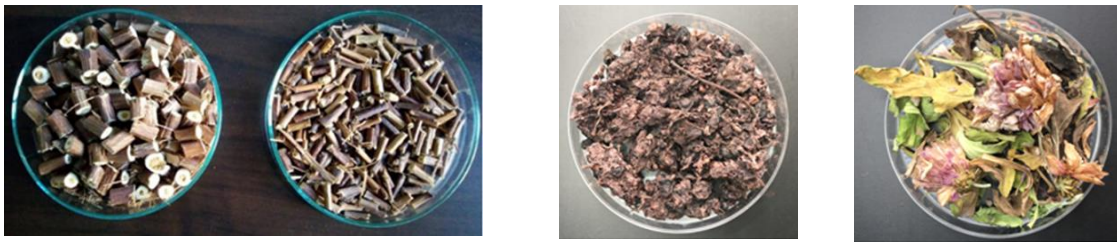
2. CONTRIBUȚII ORIGINALE

2.1. PIROLIZA LENTĂ A REZIDUURILOR AGRO-INDUSTRIALE ÎNTR-O INSTALAȚIE DE LABORATOR

2.1.1. PRODUCEREA ȘI CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ A CĂRBUNELUI PIROLITIC

2.1.1.1. Producerea cărbunelui pirolitic

Coarde de viță de vie, tescovină și reziduuri de crizantemă (*Chrysanthemum morifolium* Ramat) au fost utilizate ca materii prime în procesul de piroliză. Materialele vegetale au fost mărunțite și uscate în etuvă înainte de a fi pirolizate (figura 14).



a b c

Figura 14. Materiale vegetale mărunțite și uscate: (a) coarde de viță de vie tăiate grosier și fin; (b) tescovină; (c) reziduuri de crizantemă (Calcan et al., 2022a; Ion et al, 2021).

Piroliza lentă a reziduurilor vegetale a fost efectuată la POLITEHNICA București, Departamentul de Inginerie Chimică și Biochimică, în instalația experimentală prezentată în figura 15.

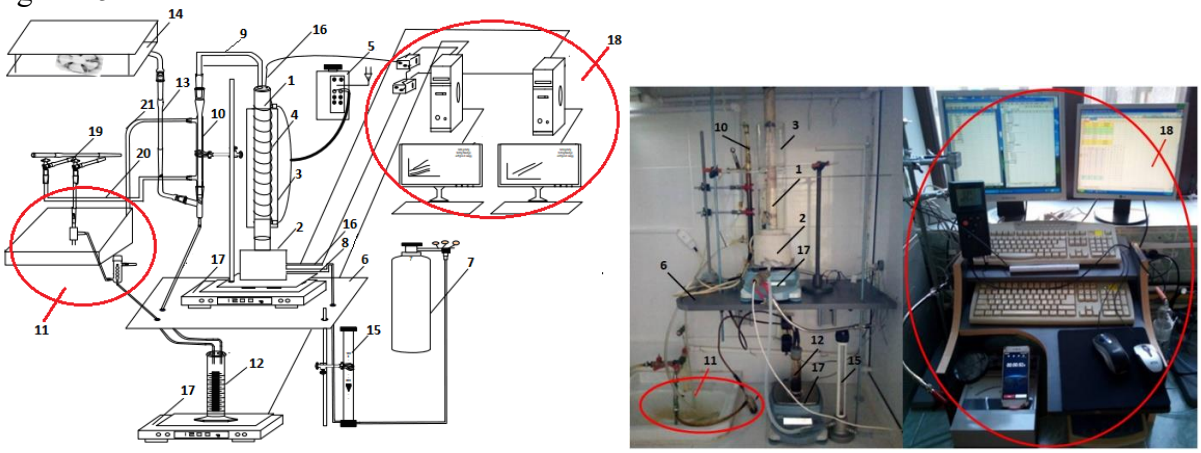


Figura 15. Instalație experimentală la scară de laborator: (1) coloană de piroliză; (2) suport de BCA; (3) cilindru de sticlă (manta); (4) rezistență electrică; (5) autotransformator; (6) suport de melamină; (7) butelie de CO_2; (8) țeavă pentru CO_2; (9) țeavă de colectare volatile; (10) schimbător de căldură țeavă în țeavă; (11) sistem de vid; (12) colector de ulei; (13) țeavă de colectare; (14) hotă; (15) debitmetru; (16) termocuplu; (17) balanțe electronice; (18) sistem de achiziție date; (19) sursă de apă; (20) țeavă de alimentare apă rece (agentul termic din condensator); (21) țeavă de evacuare agent termic (Calcan et al., 2022a).

Materialul vegetal a fost alimentat în coloana ceramică (1), cu diametrul interior (*D*) de 0,03 m și înălțimea de 0,5 m, care a fost fixată într-un suport din beton celular autoclavizat (BCA) (2). Peretele coloanei (4 mm grosime), izolat termic printr-un cilindru de sticlă (3), a fost încălzit cu o rezistență electrică (4), alimentată de autotransformatorul (5). Coloana de piroliză a fost montată pe un suport de melamină (6) fixat pe pereții unei nișe de laborator.

Dioxidul de carbon (CO_2) din butelia (7) a fost introdus în coloana (1) prin țeava (8), a străbătut ascendent stratul fix de material vegetal și a fost evacuat, împreună cu substanțele

volatile produse, prin țeava de colectare (9). Amestecul de gaze necondensabile și vapori a fost răcit în schimbătorul de căldură țeavă în țeavă (10), rezultând bio-ulei și gaze necondensabile. Evacuarea și condensarea compușilor volatili au fost efectuate în prezența sistemului de vid (11). Lichidul pirolitic a fost colectat în cilindrul gradat (12) iar gazele necondensabile au fost evacuate prin conducta (13) și hota (14).

Debitul volumetric de CO_2, G_V (m^3/s), a fost măsurat cu debitmetrul (15). Temperaturile în centrul stratului de material (t_c) și la peretele coloanei (t_w) au fost măsurate cu ajutorul termocuplurilor (16). Masele de solid (m) și de lichid (m_L) au fost înregistrate de balanțele electronice (17). Valorile temperaturii și masei au fost colectate continuu prin intermediul sistemului de achiziție de date (18). Experimentele de piroliză au avut loc la presiunea atmosferică (1 atm), iar durata (τ_f) acestora a fost de 1 h.

Fluxul termic, q (W/m^2), viteza superficială a CO_2, w (m/s), definită de ecuația (1), și diametrul mediu al particulelor de material vegetal, d (m), au fost selectate ca variabilele independente ale procesului (factori). Masele specifice de fază solidă și lichidă, m/m_0 și m_L/m_0, în care m_0 (g) reprezintă masa inițială de material vegetal, și temperatura medie logaritmică a stratului de material vegetal, t_m (°C), definită de ecuația (2), au fost selectate ca variabilele dependente ale procesului (răspunsuri).

$$w = \frac{4G_V}{\pi D^2} \tag{1}$$

$$t_m = \frac{t_w - t_c}{\ln\left(\frac{t_w}{t_c}\right)} \tag{2}$$

În conformitate cu un plan factorial 2^3, 8 experimente (1–8 în tabelul 3) de piroliză lentă a coardelor de viță de vie au fost efectuate la două niveluri (minim și maxim) ale factorilor.

Tabelul 3. Niveluri ale factorilor și performanțelor procesului de piroliză a coardelor de viță de vie.

Exp.	q (W/m^2)	w (m/s)	d (m)	x_1	x_2	x_3	m_f/m_0	m_{Lf}/m_0	t_{mf} (°C)
1	4244	0,004	0,007	-1	-1	-1	0,312	0,278	426,6
2	5777	0,004	0,007	1	-1	-1	0,306	0,328	473,6
3	4244	0,008	0,007	-1	1	-1	0,328	0,260	401,1
4	5777	0,008	0,007	1	1	-1	0,324	0,346	449,2
5	4244	0,004	0,011	-1	-1	1	0,298	0,296	406,9
6	5777	0,004	0,011	1	-1	1	0,286	0,350	486,5
7	4244	0,008	0,011	-1	1	1	0,314	0,328	406,3
8	5777	0,008	0,011	1	1	1	0,310	0,304	479,1
9	5010	0,006	0,009	0	0	0	0,312	0,306	438,8
10	5010	0,006	0,009	0	0	0	0,309	0,312	442,7
11	5010	0,006	0,009	0	0	0	0,305	0,314	444,2

2.1.1.1.2. Rezultate şi discuţii

Variațiile în timp (τ) ale variabilelor dependente (răspunsurilor) determinate experimental (m/m_0, m_L/m_0 și t_m) sunt prezentate în figurile 16−18. Performanțele procesului de piroliză a coardelor de viță de vie, *i.e.*, valorile finale (la τ_f= 1 h) ale variabilelor dependente sunt prezentate în tabelul 3. Datele prezentate în figurile 16−18 și tabelul 3 indică în general următoarele aspecte:

- valorile temperaturii medii a stratului de material (t_m) și ale masei specifice de bio-ulei (m_L/m_0) sunt mai mari, iar cele ale masei specifice a fazei solide (m/m_0) sunt mai mici la nivelul mai mare al fluxului de căldură (q = 5777 W/m^2);

- valorile m_L/m_0 sunt mai mari și cele ale m/m_0 sunt mai mici la un nivel mai mare al dimensiunii particulei (d = 0,011 m) și un nivel mai scăzut al vitezei superficiale a CO_2 (w = 0,004 m/s);
- diametrul d are o influență neglijabilă asupra temperaturii medii t_m, iar efectul vitezei superficiale w asupra temperaturii medii t_m este neglijabil pentru particulele grosiere (d = 0,011 m);
- valorile finale ale temperaturii stratului (t_{mf}) sunt mai mari, iar cele ale masei specifice de solid (m_f/m_0) sunt mai mici la nivelurile superioare ale parametrilor q și d, precum și la nivelul inferior al vitezei superficiale w;
- valorile finale ale masei specifice de bio-ulei (m_{Lf}/m_0) sunt mai mari la nivelurile superioare ale parametrilor q și d.

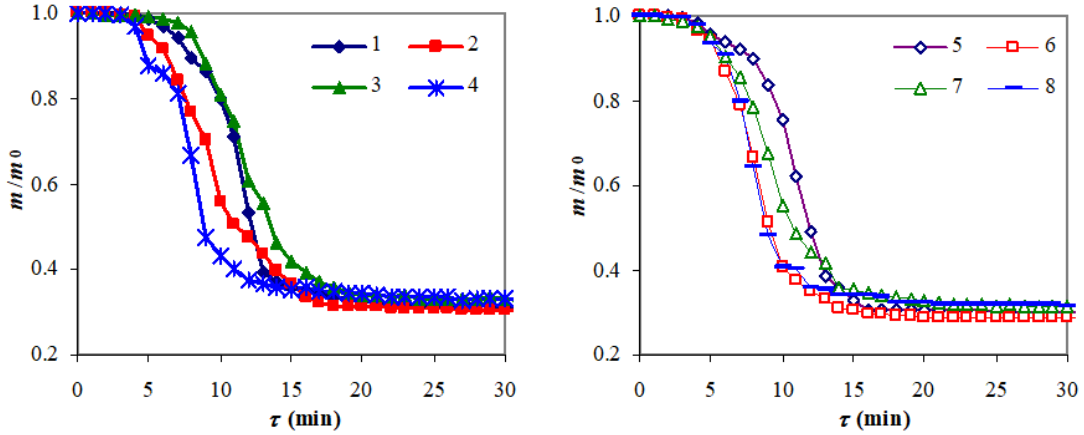


Figura 16. Masa specifică de solid în funcție de timp (Calcan et al., 2022a).

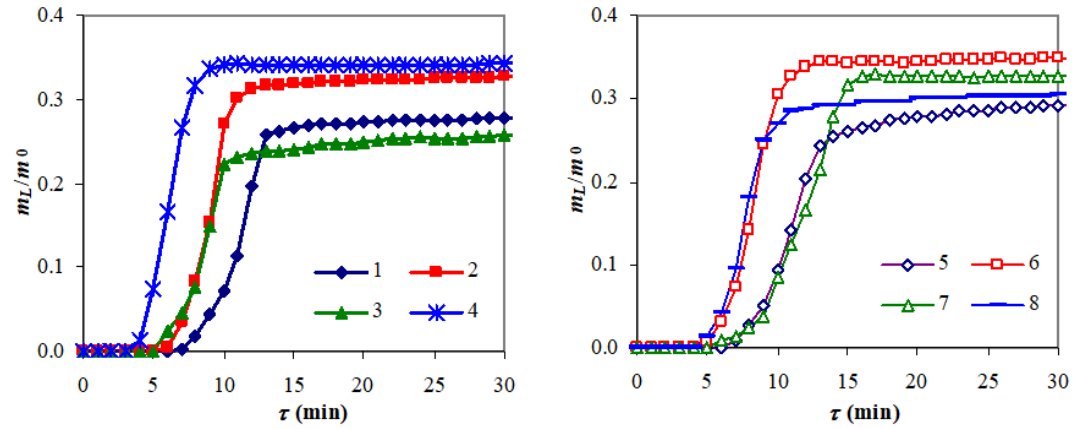


Figura 17. Masa specifică de bio-ulei în funcție de timp (Calcan et al., 2022a).

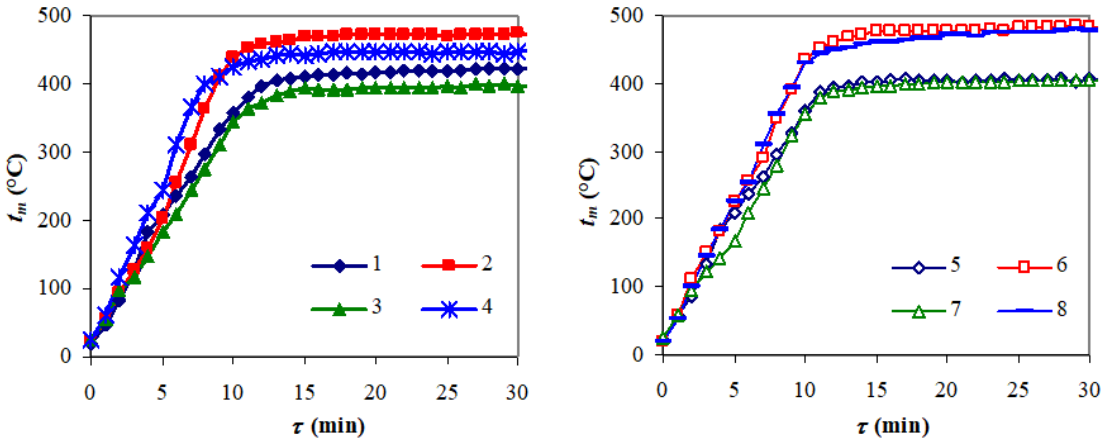


Figura 18. Temperatura medie a stratului fix de material vegetal în funcție de timp (Calcan et al., 2022a).

Prelucrarea datelor experimentale

Performanțele pirolizei coardelor de viță de vie au fost estimate în funcție de factorii adimensionali ai procesului utilizând ecuații de regresie multiplă. Factorii adimensionali (x_j, j = 1..3) sunt definiți de ecuațiile (4)–(6). Pentru a testa semnificația coeficienților de regresie au fost efectuate 3 experimente în centrul planului experimental (exp. 9–12 în tabelul 3). Efectele factorilor x_j (j = 1..3) și ale interacțiunilor acestora (x_1x_2, x_1x_3, x_2x_3 și $x_1x_2x_3$) asupra răspunsurilor y_i (i = 1..3) au fost cuantificate folosind modelele statistice descrise de ecuațiile (7)–(9), în care $y_1 = (m_f/m_0)_{calc}$, $y_2 = (m_{Lf}/m_0)_{calc}$ și $y_3 = t_{mf,calc}$ sunt performanțele procesului și β_{ki} (k = 1..8, i = 1..3) coeficienții de regresie. Coeficienții de regresie β_{ki}, care au fost determinați pe baza datelor experimentale din tabelul 3, sunt prezentați în tabelele 4–6 împreună cu valorile erorilor standard (SE_{ki}), statisticii Student (t_{ki}), probabilității (p_{ki}), coeficientului de determinare (R^2), R^2 ajustat (R^2_{adj}), erorii standard a regresiei (RSE), statisticii Fisher (F) și probabilității p (pentru F). Coeficienții semnificativi statistic ($p_{ki} \leq \alpha$ = 0,05, în care α este nivelul de semnificație) în tabelele 4–6 sunt evidențiați cu litere aldine. Rezultatele tabelate indică faptul că datele experimentale și cele calculate cu ecuațiile (7)–(9) sunt în bună concordanță ($R^2 \geq$ 0,979, $R^2_{adj} \geq$ 0,930, $RSE \leq$ 23,62, $F \geq$ 20,08 și $p \leq$ 0,016).

$$x_1 = \frac{q - 5010}{766} \tag{4}$$

$$x_2 = \frac{w - 0{,}006}{0{,}002} \tag{5}$$

$$x_3 = \frac{d - 0{,}009}{0{,}002} \tag{6}$$

$$y_1 = 0{,}3095 + 0{,}0093x_2 - 0{,}0078x_3 + 0{,}0013x_1x_2 - 0{,}0008x_1x_3 + 0{,}0008x_2x_3 + 0{,}0008x_1x_2x_3 \tag{7}$$

$$y_2 = 0{,}3111 - 0{,}0018x_2 + 0{,}0082x_3 - 0{,}0052x_1x_2 - 0{,}0133x_1x_3 - 0{,}0018x_2x_3 - 0{,}0143x_1x_2x_3 \tag{8}$$

$$y_3 = 441{,}4 - 7{,}2218x_2 + 3{,}5258x_3 - 0{,}7164x_1x_2 + 7{,}1628x_1x_3 + 5{,}2413x_2x_3 - 0{,}9845x_1x_2x_3 \tag{9}$$

$$y_1 = 0{,}3095 + 0{,}0093x_2 - 0{,}0078x_3 \tag{10}$$

Tabelul 4. Rezultatele analizei de regresie multiplă pentru y_1 definit de ecuația (7).

	k	β_{k1}	SE_{k1}	t_{k1}	p_{k1}
Termen liber	1	**0,3095**	0,0009	340,68	6,0E-08
x_1	2	0,0000	0,0011	0,0000	1,0000
x_2	3	**0,0093**	0,0011	8,6845	0,0032
x_3	4	**-0,0078**	0,0011	-7,2762	0,0054
x_1x_2	5	0,0013	0,0011	1,1736	0,3253
x_1x_3	6	-0,0008	0,0011	-0,7041	0,5321
x_2x_3	7	0,0008	0,0011	0,7041	0,5321
$x_1x_2x_3$	8	0,0008	0,0011	0,7041	0,5321
R^2	0,979				
R^2_{adj}	0,930				
RSE	0,003				
F	20,08				
p	0,016				

Tabelul 5. Rezultatele analizei de regresie multiplă pentru y_2 definit de ecuația (8).

	k	β_{k2}	SE_{k2}	t_{k2}	p_{k2}
Termen liber	1	**0,3111**	0,0010	300,32	8,0E-08
x_1	2	0,0000	0,0012	0,0000	1,0000
x_2	3	-0,0018	0,0012	-1,4407	0,2453
x_3	4	**0,0082**	0,0012	6,7921	0,0065
x_1x_2	5	**-0,0052**	0,0012	-4,3222	0,0228
x_1x_3	6	**-0,0133**	0,0012	-10,909	0,0016
x_2x_3	7	-0,0018	0,0012	-1,4407	0,2453
$x_1x_2x_3$	8	**-0,0143**	0,0012	-11,732	0,0013
R^2	0,995				
R^2_{adj}	0,984				
RSE	0,003				
F	88,20				
p	0,002				

Tabelul 6. Rezultatele analizei de regresie multiplă pentru y_3 definit de ecuația (9).

	k	β_{k3}	SE_{k3}	t_{k3}	p_{k3}
Termen liber	1	**441,36**	0,7123	619,67	9,0E-09
x_1	2	0,0000	0,8352	0,0000	1,0000
x_2	3	**-7,2218**	0,8352	-8,6469	0,0033
x_3	4	**3,5258**	0,8352	4,2215	0,0243
x_1x_2	5	-0,7164	0,8352	-0,8578	0,4541
x_1x_3	6	**7,1628**	0,8352	8,5763	0,0033
x_2x_3	7	**5,2413**	0,8352	6,2756	0,0082
$x_1x_2x_3$	8	-0,9845	0,8352	-1,1788	0,3234
R^2	0,998				
R^2_{adj}	0,994				
RSE	2,362				
F	225,5				
p	4,5E-04				

2.1.1.2.Caracterizarea reziduurilor vegetale și a cărbunelui pirolitic

Probele de reziduuri vegetale și cărbune pirolitic au fost analizate la Centrul de Cercetare pentru Studiul Calității Produselor Agroalimentare (USAMV). Toate analizele au fost efectuate în triplu exemplar. S-au determinat: conținutul de substanță uscată, *DM* (%), conținutul de cenușă, *Ash* (%), conținutul de materie volatilă, *VM* (%), conținutul de carbon fix, *FC* (%), concentrațiile procentuale de carbon (*C*), hidrogen (*H*), azot (*N*), sulf (*S*) și oxigen (*O*), densitatea în vrac, *BD* (g/cm^3), conductivitatea electrică (*EC*), *pH*-ul, capacitatea de reținere a apei (*WHC*) (tabelul 11), morfologia și grupările funcționale (figurile 24-26, tabelul 14), conținutul de *Ca, K, P, Mg, Fe, Al, Mn, Zn, B, Cu, Co* și *Mo* (tabelul 12 și 13).

2.1.1.2.2. Rezultate şi discuţii

Datele tabelate indică următoarele aspecte: (i) cărbunele pirolitic obținut din tescovină (BC-T) prezintă niveluri mai mari ale conținutului de materie uscată (*DM*) și carbon fix (*FC*), ale concentrației de azot (*N*), densității în vrac (*BD*) și *pH*-ului, dar niveluri mai mici ale conținutului de materie volatilă (*VM*) și concentrației de oxigen (*O*) comparativ cu cel provenit din reziduuri de crizantemă (BC-C); (ii) cărbunele pirolitic obținut din coarde de viță de vie (BC-V) prezintă niveluri mai mari ale concentrației de carbon (*C*), dar niveluri mai mici ale conductivității electrice (*EC*), precum și ale concentrațiilor de cenușă (*Ash*) și hidrogen (*H*) comparativ cu cel provenit din tescovină (BC-T). Valorile scăzute ale *BD* (0.10−0.28 g/cm^3) și nivelurile relativ ridicate ale *pH*-ului (10.16−11.24) și *WHC* (43.25−72.02%) recomandă utilizarea cărbunelui pirolitic ca amendament pentru solurile acide.

Tabelul 11. Proprietăți fizico-chimice ale cărbunelui pirolitic obținut din coarde de viță de vie mărunțite (BC-V), tescovină (BC-T) și reziduuri de crizantemă (BC-C).

	DM (%)	*VM* (%)	*Ash* (%)	*FC* (%)	*C* (%)	*H* (%)	*N* (%)	*O* (%)	*BD* (g/cm^3)	*EC* (dS/m)	*pH*	*WHC* (%)
BC-V	98,21	31,84	7,29	59,09	70,69	3,59	2,36	23,36	0,11	0,52	10,39	61,60
	98,62	34,07	7,94	56,62	70,26	3,64	2,30	23,80	0,11	0,55	10,37	43,36
	97,60	30,95	8,47	58,18	70,66	3,53	2,35	23,46	0,11	0,58	10,28	72,02
m	**98,14**	**32,29**	**7,90**	**57,96**	**70,54**	**3,59**	**2,34**	**23,54**	**0,11**	**0,55**	**10,35**	**58,99**
s	**0,51**	**1,61**	**0,59**	**1,25**	**0,24**	**0,05**	**0,03**	**0,23**	**0,00**	**0,03**	**0,06**	**14,51**
***CV* (%)**	**0,52**	**4,98**	**7,48**	**2,16**	**0,34**	**1,51**	**1,41**	**0,99**	**1,27**	**5,61**	**0,57**	**24,59**
BC-T	99,21	37,19	16,40	45,63	70,04	4,39	2,39	23,18	0,22	4,09	11,24	60,75
	99,30	36,70	18,30	44,30	69,00	3,95	2,81	24,24	0,25	3,85	11,22	45,60
	99,23	34,22	16,31	48,69	68,16	4,40	2,56	24,88	0,28	3,68	11,20	62,13
m	**99,25**	**36,04**	**17,00**	**46,21**	**69,07**	**4,25**	**2,58**	**24,10**	**0,25**	**3,88**	**11,22**	**56,16**
s	**0,05**	**1,59**	**1,12**	**2,25**	**0,94**	**0,26**	**0,21**	**0,86**	**0,03**	**0,21**	**0,02**	**9,17**
***CV* (%)**	**0,05**	**4,42**	**6,61**	**4,87**	**1,37**	**6,05**	**8,16**	**3,58**	**11,99**	**5,34**	**0,21**	**16,33**
BC-C	96,28	46,92	27,24	22,11	69,69	3,72	1,30	25,29	0,10	1,39	10,16	43,25
	96,31	44,75	19,63	31,93	68,66	3,70	1,43	26,22	0,11	1,32	10,27	68,06
	96,42	44,53	17,18	34,71	68,93	3,78	1,59	25,70	0,10	1,36	10,17	67,27
m	**96,34**	**45,40**	**21,35**	**29,58**	**69,09**	**3,73**	**1,44**	**25,74**	**0,11**	**1,35**	**10,20**	**59,53**
s	**0,07**	**1,32**	**5,25**	**6,62**	**0,54**	**0,04**	**0,15**	**0,47**	**0,01**	**0,03**	**0,06**	**14,10**
***CV* (%)**	**0,08**	**2,91**	**24,57**	**22,38**	**0,78**	**1,15**	**10,22**	**1,81**	**5,22**	**2,50**	**0,59**	**23,69**

Tabelul 12. Rezultatele analizei ICP−OES pentru cărbunele pirolitic obținut din coarde de viță de vie mărunțite (BC-V), tescovină (BC-T) și reziduuri de crizantemă (BC-C).

	Ca	*P*	*K*	*Zn*	*Al*	*B*	*Cu*	*Fe*	*Mg*	*Mn*
	(mg/kg)									
BC-V	14658,97	6238,22	44003,27	79,47	17,33	17,08	13,78	44,71	2660,17	22,50
	14456,91	6052,85	41945,20	79,67	17,41	16,54	13,89	44,93	2610,02	22,66
	14450,16	6135,38	41124,56	78,46	17,10	15,58	13,73	44,40	2625,76	22,37
***m* (mg/kg)**	**14522,01**	**6142,15**	**42357,68**	**79,20**	**17,28**	**16,40**	**13,80**	**44,68**	**2631,98**	**22,51**
***s* (mg/kg)**	**118,66**	**92,87**	**1483,02**	**0,65**	**0,16**	**0,76**	**0,08**	**0,27**	**25,65**	**0,15**
***CV* (%)**	**0,82**	**1,51**	**3,50**	**0,82**	**0,93**	**4,63**	**0,59**	**0,60**	**0,97**	**0,65**
BC-T	13081,30	7872,50	60414,10	30,00	282,30	86,20	38,70	452,10	1930,40	52,10
	13368,90	7805,50	60381,80	30,20	282,70	88,10	39,10	452,60	1954,50	52,10
	13303,10	7826,50	61512,40	30,00	280,20	87,50	38,80	448,90	1912,60	51,60
***m* (mg/kg)**	**13251,10**	**7834,83**	**60769,43**	**30,07**	**281,73**	**87,27**	**38,87**	**451,20**	**1932,50**	**51,93**
***s* (mg/kg)**	**150,69**	**34,27**	**643,63**	**0,12**	**1,34**	**0,97**	**0,21**	**2,01**	**21,03**	**0,29**
***CV* (%)**	**1,14**	**0,44**	**1,06**	**0,38**	**0,48**	**1,11**	**0,54**	**0,44**	**1,09**	**0,56**
BC-C	9252,93	4058,75	74127,16	42,60	205,04	20,63	14,71	169,33	1135,59	29,81
	9254,10	4021,69	69908,04	42,85	204,67	19,33	14,82	170,87	1111,29	30,05
	9079,90	3965,06	65457,71	42,71	200,83	18,39	14,74	169,90	1106,29	29,89
***m* (mg/kg)**	**9195,64**	**4015,17**	**69830,97**	**42,72**	**203,51**	**19,45**	**14,76**	**170,03**	**1117,72**	**29,92**
***s* (mg/kg)**	**100,24**	**47,19**	**4335,24**	**0,13**	**2,33**	**1,12**	**0,06**	**0,78**	**15,67**	**0,12**
***CV* (%)**	**1,09**	**1,18**	**6,21**	**0,30**	**1,14**	**5,78**	**0,37**	**0,46**	**1,40**	**0,41**

Tabelul 13. Rezultatele analizei ICP−MS pentru cărbunele pirolitic obținut din coarde de viță de vie mărunțite (BC-V), tescovină (BC-T) și reziduuri de crizantemă (BC-C).

	Co (mg/kg)	*Mo* (mg/kg)		*Co* (mg/kg)	*Mo* (mg/kg)		*Co* (mg/kg)	*Mo* (mg/kg)
BC-V	0,017	2,295	BC-T	0,089	0,356	BC-C	0,094	0,451
	0,017	2,332		0,091	0,365		0,094	0,45
	0,017	2,307		0,088	0,354		0,092	0,443
***m* (mg/kg)**	**0,017**	**2,311**	***m***	**0,089**	**0,358**	***m***	**0,093**	**0,448**
***s* (mg/kg)**	**0,000**	**0,019**	***s* (mg/kg)**	**0,002**	**0,006**	***s* (mg/kg)**	**0,001**	**0,004**
***CV* (%)**	**0,000**	**0,817**	***CV* (%)**	**1,710**	**1,635**	***CV* (%)**	**1,237**	**0,973**

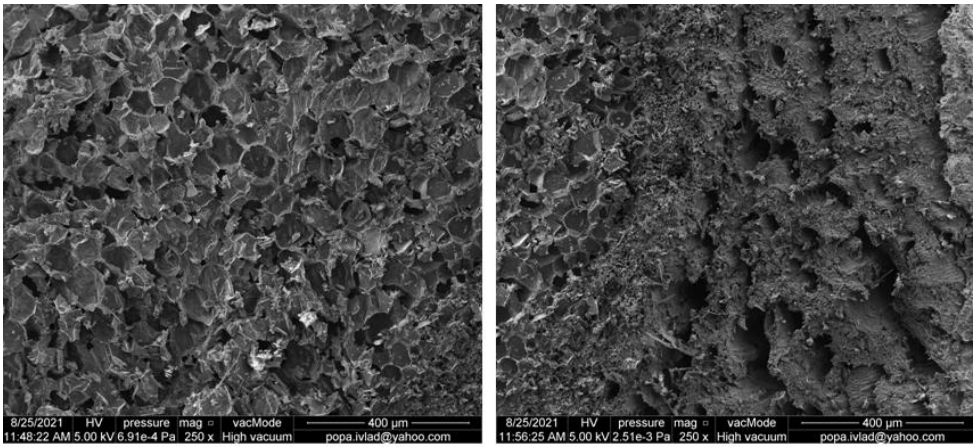


Figura 24. Imagini SEM ale cărbunelui pirolitic obținut din coarde de viță de vie (BC-V).

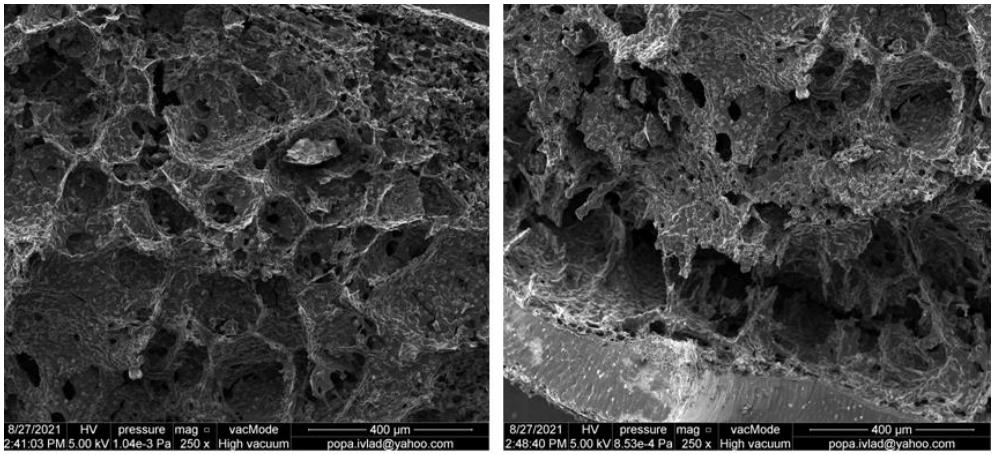


Figura 25. Imagini SEM ale cărbunelui pirolitic obținut din tescovină (BC-T).

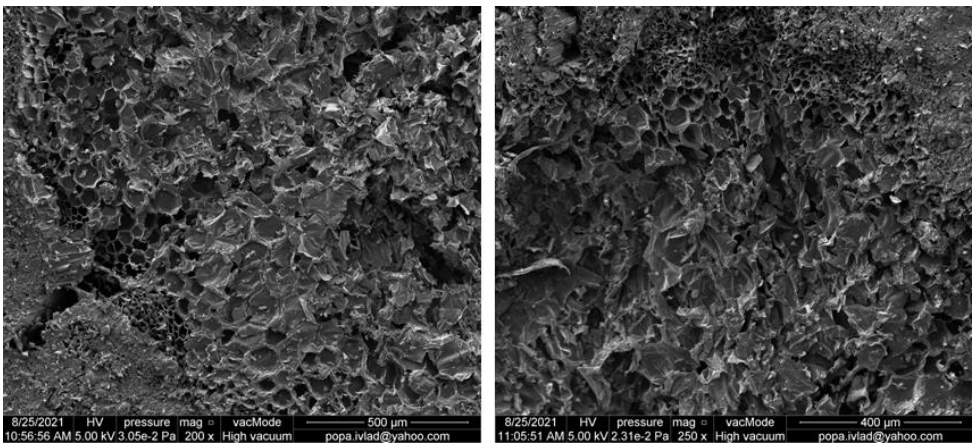


Figura 26. Imagini SEM ale cărbunelui pirolitic obținut din reziduuri de crizantemă (BC-C).

Tabelul 14. Grupe funcționale și vibrații corespunzătoare peak-urilor relevante din spectrele FT-IR ale cărbunelui pirolitic obținut din coarde de viță de vie (BC-V), tescovină (BC-T) și reziduuri de crizantemă (BC-C).

No.	BC-V	BC-T	BC-C	Grupă funcțională/vibrație
1	3198,89	-	3200,08	O−H/întindere
2	-	2921,52	-	C−H (metil sau metilen din compuși alifatici)/întindere
3	1578,95	1563,75	1561,06	C=C (din inel aromatic)/întindere
4	-	-	1370,64	C−H (metil din compuși alifatici)/încovoiere
5	1314,45	1315,84	-	C−O (atașat la inel aromatic)/întindere
6	755,87	-	1023,18	C−H (atașat la inel aromatic)/încovoiere

Prelucrarea datelor experimentale

Rezultatele analizelor fizico-chimice pentru materia primă și cărbunele pirolitic obținut au fost prelucrate utilizând analiza componentelor principale (PCA).

Tabelul 22. Coordonatele variabilelor pe factorii PC1, PC2 și PC3 pentru probele de cărbune pirolitic obținut din coarde de viță de vie (BC-V), tescovină (BC-T) și reziduuri de crizantemă (BC-C).

No.	Simbol variabilă	PC1	PC2	PC3
1	*DM*	**0,979**	-0,092	-0,136
2	*VM*	**-0,812**	-0,536	-0,121
3	*Ash*	-0,497	**-0,797**	-0,237
4	*FC*	**0,730**	0,646	0,163
5	*C*	0,139	**0,831**	-0,341
6	*H*	0,552	**-0,739**	0,132
7	*N*	**0,966**	0,101	-0,012
8	*O*	**-0,747**	-0,517	0,248
9	*BD*	**0,747**	-0,647	0,064
10	*EC*	0,564	**-0,800**	-0,005
11	*pH*	**0,821**	-0,557	-0,016
12	*WHC*	-0,067	0,179	**0,938**

Valorile semnificative sunt evidențiate cu caractere aldine.

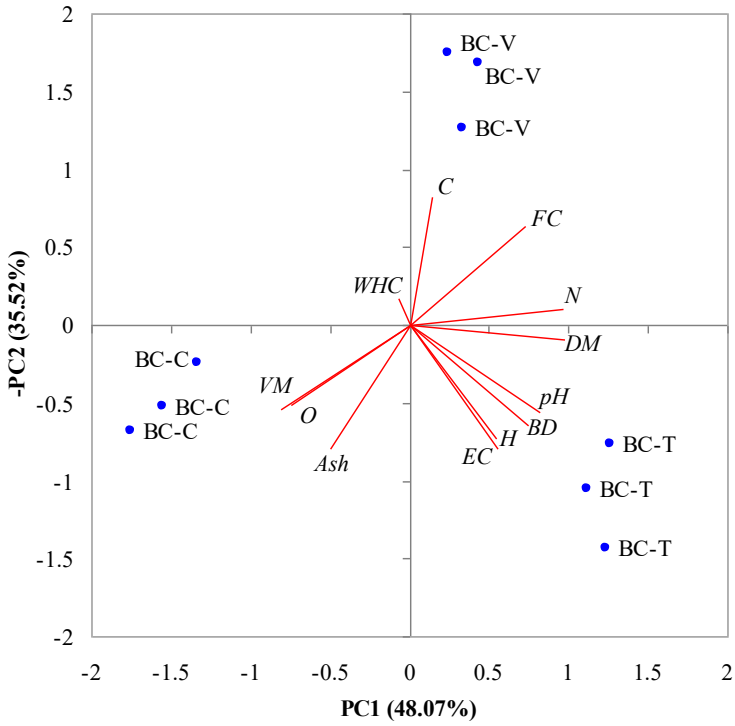


Figura 32. Proiecțiile variabilelor (*DM*, *VM*, *Ash*, *FC*, *C*, *H*, *N*, *O*, *BD*, *EC*, *pH* și *WHC*) și probelor (BC-V, BC-T și BC-C) pe planul PC1-PC2.

Proiecțiile variabilelor (*DM*, *VM*, *Ash*, *FC*, *C*, *H*, *N*, *O*, *BD*, *EC*, *pH* și *WHC*) și probelor (BC-V, BC-T și BC-C) pe planul PC1-PC2 (figura 32) indică următoarele aspecte: (i) cărbunele pirolitic obținut din tescovină (BC-T) prezintă niveluri mai mari ale conținutului de materie uscată (*DM*) și carbon fix (*FC*), ale concentrației de azot (*N*), densității în vrac (*BD*) și *pH*-ului, dar niveluri mai mici ale conținutului de materie volatilă (*VM*) și concentrației de oxigen (*O*) comparativ cu cel provenit din reziduuri de crizantemă (BC-C) (discriminare între BC-T, cu coordonate pozitive pe PC1, și BC-C, cu coordonate negative pe PC1); (ii) cărbunele pirolitic obținut din coarde de viță de vie (BC-V) prezintă niveluri mai mari ale concentrației de carbon (*C*), dar niveluri mai mici ale conductivității electrice (*EC*), precum și ale concentrațiilor de cenușă (*Ash*) și hidrogen (*H*) comparativ cu cel provenit din tescovină (BC-T) (discriminare între BC-V, cu coordonate pozitive pe PC2, și BC-T, cu coordonate negative pe PC2); (iii)

există corelații pozitive statistic semnificative între *DM și N*, *DM și BD*, *DM și pH*, *VM și Ash*, *VM și O*, *Ash* și *O*, *FC* și *N*, *H* și *BD*, *H* și *EC*, *H* și *pH*, *N* și *BD*, *N* și *pH*, *BD* și *EC*, *BD* și *pH*, *EC* și *pH*; (iv) există corelații negative statistic semnificative între *DM* și *VM*, *DM* și *O*, *VM* și *FC*, *VM* și *N*, *Ash* și *FC*, *FC* și *O*, *C* și *O*, *N* și *O*.

Tabelul 25. Coordonatele variabilelor pe factorii PC1 și PC2 pentru probele de cărbune pirolitic obținut din coarde de viță de vie (BC-V), tescovină (BC-T) și reziduuri de crizantemă (BC-C).

No.	Simbol variabilă	PC1	PC2
1	*Ca*	-0,425	**0,904**
2	*P*	0,246	**0,969**
3	*K*	**0,789**	-0,591
4	*Zn*	**-0,998**	0,063
5	*Al*	**1,000**	-0,022
6	*B*	**0,768**	0,640
7	*Cu*	**0,765**	0,644
8	*Fe*	**0,910**	0,415
9	*Mg*	-0,635	**0,771**
10	*Mn*	**0,883**	0,470
11	*Co*	**0,936**	-0,352
12	*Mo*	**-0,963**	0,269

Valorile semnificative sunt evidențiate cu caractere aldine.

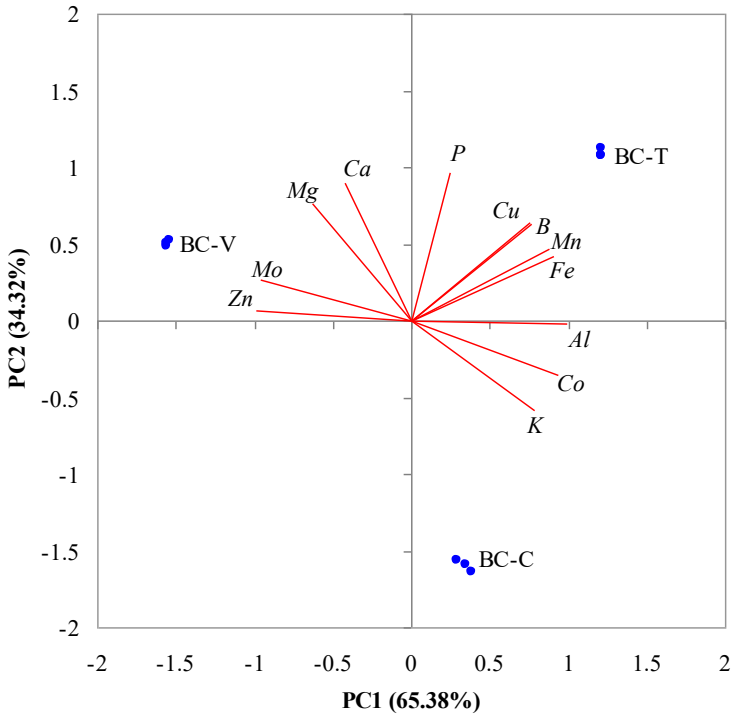


Figura 33. Proiecțiile variabilelor (*Ca*, *P*, *K*, *Zn*, *Al*, *B*, *Cu*, *Fe*, *Mg*, *Mn*, *Co* și *Mo*) și probelor (BC-V, BC-T și BC-C) pe planul PC1-PC2.

Proiecțiile variabilelor (*Ca*, *P*, *K*, *Zn*, *Al*, *B*, *Cu*, *Fe*, *Mg*, *Mn*, *Co* și *Mo*) și probelor (BC-V, BC-T și BC-C) pe planul PC1-PC2 (figura 33) indică următoarele aspecte: (i) cărbunele pirolitic obținut din tescovină (BC-T) și reziduuri de crizantemă (BC-C) prezintă niveluri mai mari ale concentrațiilor de potasiu (*K*), fier (*Fe*), aluminiu (*Al*), bor (*B*), mangan (*Mn*), cupru (*Cu*) și cobalt (*Co*), dar niveluri mai mici ale concentrațiilor de zinc (*Zn*) și molibden (*Mo*) comparativ cu cel provenit din coarde de viță de vie (BC-V) (discriminare între BC-T și BC-

C, cu coordonate pozitive pe PC1, și BC-V, cu coordonate negative pe PC1); (ii) cărbunele pirolitic obținut din coarde de viță de vie (BC-V) și tescovină (BC-T) prezintă niveluri mai mari ale concentrațiilor de calciu (*Ca*), fosfor (*P*) și magneziu (*Mg*) comparativ cu cel provenit din reziduuri de crizantemă (BC-C) (discriminare între BC-V și BC-T, cu coordonate pozitive pe PC2, și BC-C, cu coordonate negative pe PC2); (iii) există corelații pozitive statistic semnificative între *Ca* și *P*, *Ca* și *Mn*, *P* și *B*, *P* și *Cu*, *P* și *Mn*, *K* și *Al*, *K* și *Co*, *Zn* și *Mg*, *Zn* și *Mo*, *Al* și *B*, *Al* și *Cu*, *Al* și *Fe*, *Al* și *Mn*, *Al* și *Co*, *B* și *Cu*, *B* și *Fe*, *B* și *Mn*, *Cu* și *Fe*, *Cu* și *Mn*, *Fe* și *Mn*, *Fe* și *Co*, *Mg* și *Mo*; (iv) există corelații negative statistic semnificative între *Ca* și *K*, *Ca* și *Co*, *K* și *Zn*, *K* și *Mg*, *K* și *Mo*, *Zn* și *Al*, *Zn* și *B*, *Zn* și *Cu*, *Zn* și *Fe*, *Zn* și *Mn*, *Zn* și *Co*, *Al* și *Mo*, *Fe* și *Mo*, *Mg* și *Co*, *Mn* și *Mo*, *Co* și *Mo*.

Din proiecțiile variabilelor (*Ca*, *P*, *K*, *Zn*, *Al*, *B*, *Cu*, *Fe*, *Mg*, *Mn*, *Co* și *Mo*) și probelor pentru reziduuri vegetale și cărbune pirolitic (figura 33) se observă că: (i) V și BC-V prezintă valori mai mari ale concentrației de Mg comparativ cu T, C, BC-T și BC-C; T și BC-T au valori mari ale concentrațiilor de K, B și Cu comparativ cu V, C, BC-V și BC-C; C și BC-C au valori mari ale concentrațiilor de Al, Co, Fe și Mn comparativ cu V, T, BC-V și BC-T.

2.1.1.3. Concluzii

Piroliza lentă a materialelor reziduale vegetale, *i.e.*, coarde de viță de vie, tescovină și reziduuri de crizantemă, a fost efectuată timp de 1 h într-un reactor cu strat fix, utilizându-se CO_2 ca gaz de antrenare și agent oxidant. Cărbune pirolitic, bio-ulei și gaze pirolitice au fost produse în diferite condiții de operare.

S-a prezentat detaliat un studiu experimental, bazat pe un plan factorial 2^3, al pirolizei coardelor de viță de vie mărunțite. Variabilele independente (factorii) procesului au fost fluxul termic (q = 4244−5777 W/m^2), viteza superficială a CO_2 (w = 0.004−0.008 m/s) și diametrul mediu al particulelor de biomasă (d = 0.007-0.011 m). Masele specifice de fază solidă și lichidă, definite ca masa de produs pirolitic împărțită la masa inițială de material vegetal, și temperatura medie a stratului fix au fost selectate ca variabile dependente (răspunsuri) ale procesului. Masele specifice finale de biochar și bio-ulei au fost cuprinse în intervalele 0.286−0.328 și 0.260−0.350, iar valorile finale ale temperaturii medii a stratului au fost în intervalul 401.1−486.5 °C.

Au fost obținute ecuații de regresie multiplă între factorii adimensionali (x_1, x_2 și x_3) și valorile finale ale răspunsurilor procesului. În condițiile studiate, efectele fluxului de căldură (x_1), ale vitezei superficiale a gazului purtător (x_2) și ale dimensiunii particulelor de material vegetal (x_3) asupra performanțelor finale ale procesului de piroliză au fost următoarele:

- x_2 a avut un efect pozitiv semnificativ și x_3 un efect negativ semnificativ asupra producției de cărbune pirolitic;
- x_3 a avut un efect pozitiv semnificativ, în timp ce x_1x_2, x_1x_3 și $x_1x_2x_3$ au avut efecte negative asupra producției de bio-ulei;
- x_2 a avut un efect negativ semnificativ, x_3 un efect pozitiv semnificativ, iar x_1x_3 și x_2x_3 au avut efecte pozitive semnificative asupra temperaturii medii a stratului.

Materialele vegetale și cărbunele pirolitic au fost caracterizate folosind metode analitice specifice. Datorită valorilor scăzute ale densității în vrac (0,112 ± 0,001 g/cm^3) și conductivității electrice (0,55 ± 0.03 dS/m), precum și nivelurilor relativ ridicate ale pH-ului (10,35 ± 0,06), capacității de reținere a apei (58,99 ± 14,51%) și concentrațiilor de fosfor (6,142 ± 0,093 mg/g), calciu (14,52 ± 0,12 mg/g) și magneziu (2,632 ± 0,026 mg/g), cărbunele pirolitic obținut din coarde de viță de vie ar putea fi folosit ca amendament pentru solurile acide. De asemenea, structura sa poate fi modificată prin impregnarea materiei prime cu soluții de acizi sau baze, obținându-se cărbune pirolitic destinat unor aplicații specifice, *e.g.*, remedierea mediului.

2.1.2. PRODUCEREA, CARACTERIZAREA ȘI TESTAREA CA ADSORBANT A CĂRBUNELUI PIROLITIC MODIFICAT (ACTIVAT) PRIN IMPREGNAREA MATERIEI PRIME CU SOLUȚII ALCALINE SAU ACIDE

2.1.2.2. Producerea și testarea ca adsorbanți a cărbunelui pirolitic și cărbunelui pirolitic activat prin impregnarea materiei prime cu soluții de acid fosforic (H_3PO_4)

2.1.2.2.1. Pretratarea materialului vegetal

Coardele tăiate în bucăți cilindrice au fost impregnate cu soluții de H_3PO_4 de diferite concentrații, *i.e.*, 10%, 31%, 48% și 52%. Valorile raportului de impregnare (*IR*) definit de ecuația (16), în care m_{acid} și m_{rez} sunt masele de H_3PO_4 și reziduu de viță de vie, au fost 0,3 g/g, 1,1 g/g, 1,9 g/g și 2,2 g/g. Impregnările au fost efectuate în reactoare cu amestecare perfectă timp de 2 h, apoi suspensiile solid-lichid au fost filtrate și materialul impregnat a fost uscat în etuvă timp de 12 h (figura 43).

$$IR = \frac{m_{acid}}{m_{rez}} \tag{16}$$

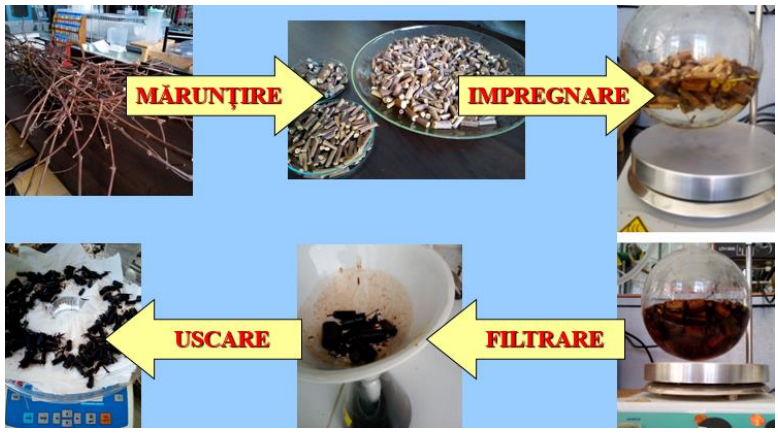


Figura 43. Schema de operații principale pentru pretratarea reziduurilor de viță de vie (Calcan et al., 2025).

2.1.2.2.2. Producerea cărbunelui pirolitic (BC)/cărbunelui pirolitic activat (ABC) prin piroliza lentă a materialului vegetal neimpregnat/impregnat

Reziduurile de viță de vie mărunțite neimpregnate și impregnate au fost pirolizate în instalația pilot la scară de laborator, rezultând cărbune pirolitic (BC) și cărbune pirolitic activat (ABC). Piroliza lentă a materialului vegetal a avut loc în prezența CO_2, utilizat ca agent de antrenare și reactant. În conformitate cu un plan experimental CENTRAL COMPOSITE DESIGN (CCD) cu 2 factori, s-au efectuat 12 teste experimentale. Fluxul termic (q = 4,3–6,6 kW/m^2) și raportul de impregnare (*IR* = 0,0–2,2 g/g) au fost variabilele selectate ca factori ai procesului de piroliză.

Tabelul 33. Valorile experimentale ale răspunsurilor proceselor de piroliză și adsorbție la diferite niveluri ale factorilor dimensionali și adimensionali.

Exp.	q (kW/m^2)	IR (g/g)	x_1	x_2	m_f/m_0 (g/g)	m_{Lf}/m_0 (g/g)	t_{mf} (°C)	$C_{if,ads}$ (g/g)
1	4,6	0,3	-1	-1	0,410	0,250	352	0,077
2	4,6	1,9	-1	1	0,522	0,230	360	0,112
3	6,2	0,3	1	-1	0,354	0,300	404	0,103
4	6,2	1,9	1	1	0,430	0,280	417	0,134
5	5,4	1,1	0	0	0,530	0,260	382	0,110
6	5,4	1,1	0	0	0,542	0,265	383	0,102
7	4,3	1,1	-1,414	0	0,481	0,237	345	0,093
8	6,6	1,1	1,414	0	0,377	0,334	422	0,136
9	5,4	0,0	0	-1,414	0,310	0,308	416	0,064
10	5,4	2,2	0	1,414	0,495	0,260	370	0,110
11	5,4	1,1	0	0	0,528	0,261	380	0,102
12	5,4	1,1	0	0	0,537	0,272	381	0,108
Valoare minimă (*MIN*)					0,310	0,230	345	0,064
Valoare maximă (*MAX*)					0,542	0,334	422	0,136
Valoare medie					0,460	0,271	384	0,104
Abatere standard (*SD*)					0,081	0,030	25,8	0,020

$$x_1 = \frac{q - 5{,}4}{0{,}8} \quad (17)$$

$$x_2 = \frac{IR - 1{,}1}{0{,}8} \quad (18)$$

Nivelurile factorilor dimensionali (q și IR) și cele ale factorilor adimensionali (x_1 și x_2), care sunt definiți de ecuațiile (17) și (18), sunt specificate în tabelul 33. Valorile finale (f) (la $\tau_f = 60$ min) ale masei specifice de fază solidă (BC/ABC), m_f/m_0, în care m_0 (g) reprezintă masa inițială a reziduurilor vegetale neimpregnate/impregnate, masei specifice de fază lichidă (ulei pirolitic), m_{Lf}/m_0, și temperaturii medii logaritmice a stratului fix de material vegetal definită de ecuația (2), t_{mf}, au fost selectate ca variabile dependente (răspunsuri) ale procesului de piroliză.

2.1.2.2.3. Testarea BC și ABC ca adsorbanți de compuși organici volatili (COV)

BC și ABC care s-au obținut prin piroliza lentă a reziduurilor de viță de vie neimpregnate și impregnate (exp. 1–12 în tabelul 33) s-au testat ca adsorbanți de 1,2 dicloroetan (DCE) din curent de aer. DCE este un COV cu temperatura de fierbere de 83,5 °C la presiunea atmosferică și presiunea de vapori de 7,7 kPa la 20 °C.

O parte a instalației experimentale este prezentată în figura 45. BC/ABC a fost introdus în coloana de sticlă (1), cu diametrul interior de 1,7 cm și înălțimea de 29 cm, care a fost fixată în suportul de plastic (2) și așezată pe balanța digitală (3), situată într-o incintă cu pereți izolatori din polistiren (4). Aerul a fost alimentat cu ajutorul unui compresor în coloana cu silicagel (5), în care s-a îndepărtat umiditatea, și apoi a fost introdus într-un barbotor care conținea specia de COV în stare lichidă. Amestecul de aer și vapori de COV care a ieșit din barbotor a străbătut ascendent stratul fix de BC/ABC din coloana de adsorbție (1) până la saturarea acestuia cu COV. Schimbătorul de căldură cu aripioare (6) a reglat temperatura în interiorul carcasei izolatoare și a menținut-o la o valoare constantă. Agentul termic din schimbătorul de căldură (6) a fost apa caldă din baia termostatică (7). Cantitatea de COV adsorbită a fost estimată pe baza creșterii masei coloanei de adsorbție, considerând că starea de saturație a fost atinsă atunci când masa coloanei nu a variat timp de 10 min.

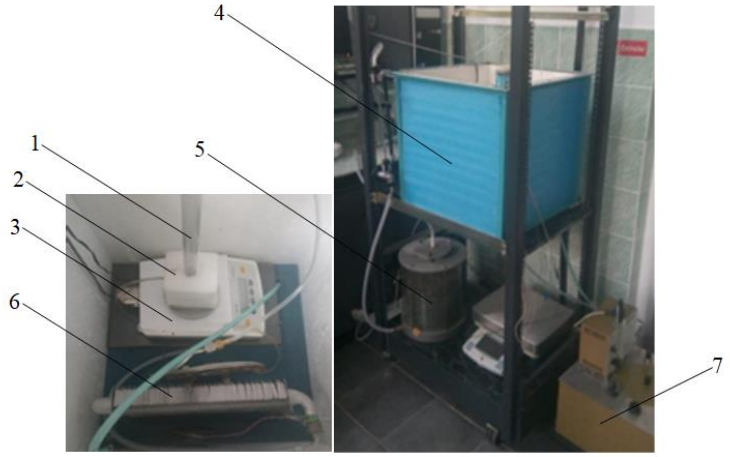


Figura 45. Instalație experimentală pentru adsorbția COV din curent de aer în strat fix de adsorbant: (1) coloană de adsorbție; (2) suport de plastic; (3) balanță digitală; (4) incintă izolatoare; (5) coloană cu silicagel; (6) schimbător de căldură cu aripioare; (7) baie de apă (Calcan et al., 2025).

În conformitate cu datele specificate în tabelul 33, au fost efectuate 12 experimente de adsorbție de DCE din curent de aer în strat fix de BC/ABC. Fiecare experiment s-a desfășurat în următoarele condiții: t_{ads} = 40 ° C, p_{ads} = 1 atm, w_{ads} = 0,7 cm/s și $\tau_{f,ads}$ = 90 min, în care t_{ads} și p_{ads} reprezintă temperatura și presiunea, w_{ads} viteza fictivă a fazei gazoase și $\tau_{f,ads}$ durata procesului de adsorbție. Valoarea finală (f) (la $\tau_{f,ads}$ = 90 min) a capacității de adsorbție a BC/ABC pentru specia *i* de COV (DCE), *i.e.*, $C_{if,ads}$, definită de ecuația (19), în care $m_{if,ads}$ (g) este masa de specie *i* adsorbită la $\tau_{f,ads}$ și $m_{BC/ABC,0}$ (g) masa inițială de BC/ABC, a fost selectată ca răspuns al procesului de adsorbție.

$$C_{if,ads} = \frac{m_{if,ads}}{m_{BC/ABC,0}} \tag{19}$$

Valorile experimentale ale răspunsurilor obținute la diferite niveluri ale factorilor procesului de piroliză au fost procesate folosind CCD. Analiza statistică a fost efectuată folosind STATISTICA versiunea 10.0 (StatSoft Inc., Tulsa, OK, SUA).

Valorile experimentale ale răspunsurilor proceselor de piroliză și de adsorbție la diferite niveluri ale factorilor sunt prezentate în tabelul 33.. Se observă că valorile maxime ale răspunsurilor m_{Lf}/m_0, $C_{if,ads}$ și t_{mf} au fost obținute în exp. 8 (q = 6,6 kW/m^2 și IR = 1,1 g/g, respectiv x_1 = 1,414 și x_2 = 0). De asemenea, valorile minime ale răspunsurilor m_L/m_0 și $C_{if,ads}$ au fost obținute în exp. 9 (q = 5,4 kW/m^2 și IR = 0, respectiv x_1 = 0 și x_2 = -1,414). Analiza de corelație a indicat o corelație pozitivă foarte puternică între m_{Lf}/m_0 și t_{mf} (r = 0,9), precum și corelații negative puternice între m_f/m_0 și m_{Lf}/m_0 (r = -0,7) și m_f/m_0 și t_{mf} (r = -0,6), în concordanță cu rezultatele obținute în studii anterioare (Calcan et al., 2022a, Dobre et al., 2012, Pârvulescu et al., 2011).

Efectele x_1, x_1^2, x_2, x_2^2 și x_1x_2 asupra y_j (j = 1…4) au fost cuantificate folosind modele polinomiale de ordin doi exprimate de ecuația (20), în care $y_1 = (m_f/m_0)_{calc}$, $y_2 = (m_{Lf}/m_0)_{calc}$, $y_3 = t_{mf,calc}$ și $y_4 = C_{if,ads,calc}$ reprezintă răspunsurile calculate și β_{kj} (k = 1…6, j = 1…4) sunt coeficienții de regresie (figurile 46-49).

$$y_j = \beta_{1j} + \beta_{2j}x_1 + \beta_{3j}x_1^2 + \beta_{4j}x_2 + \beta_{5j}x_2^2 + \beta_{6j}x_1x_2, j = 1\ldots4 \tag{20}$$

Tabelul 34. Coeficienții de regresie (β_{kj}, $k = 1…6$, $j = 1…4$) în ecuația (20) și valorile p aferente (p_{kj}), coeficientul de determinare (R^2), R^2 ajustat (R^2_{adj}), eroarea standard reziduală (*RSE*), statistica Fisher (F) și valoarea p pentru F.

j		1		2		3		4	
Răspuns		$y_1 = (m_f/m_0)_{calc}$		$y_2 = (m_{L,f}/m_0)_{calc}$		$y_3 = t_{mf,calc}$		$y_4 = C_{if,ads,calc}$	
Factor	k	β_{k1}	p_{k1}	β_{k2}	p_{k2}	β_{k3}	p_{k3}	β_{k4}	p_{k4}
-	1	**0,534**	0,0000	**0,265**	0,0000	**381,5**	0,0000	**0,105**	0,0000
x_1	2	**-0,037**	0,0003	**0,030**	0,0009	**27,24**	0,0009	**0,014**	0,0002
x_1^2	3	**-0,049**	0,0001	0,006	0,3468	-0,251	0,9620	**0,006**	0,0202
x_2	4	**0,056**	0,0000	**-0,013**	0,0325	-5,506	0,2689	**0,016**	0,0001
x_2^2	5	**-0,063**	0,0000	0,005	0,4112	4,500	0,4076	**-0,008**	0,0062
x_1x_2	6	-0,009	0,2423	0,000	1,0000	1,250	0,8514	-0,001	0,6909
R^2		0,984		0,885		0,866		0,970	
R^2_{adj}		0,970		0,789		0,754		0,944	
RSE		0,014		0,014		12,79		0,005	
F		73,24		9,241		7,735		38,29	
p		0,000		0,009		0,014		0,000	

Coeficienții semnificativi din punct de vedere statistic ($p_{kj} \leq \alpha = 0,05$, în care α este nivelul de semnificație) sunt evidențiate cu caractere aldine.

Tabelul 35. Valorile calculate ale răspunsurilor proceselor de piroliză și adsorbție la diferite niveluri ale factorilor adimensionali.

Exp.	x_1	x_2	y_1 (g/g)	y_2 (g/g)	y_3 (°C)	y_4 (g/g)
1	-1	-1	0,394	0,259	365	0,073
2	-1	1	0,524	0,232	352	0,107
3	1	-1	0,338	0,318	417	0,102
4	1	1	0,433	0,291	409	0,133
5	0	0	0,534	0,265	382	0,105
6	0	0	0,534	0,265	382	0,105
7	-1,414	0	0,488	0,234	342	0,098
8	1,414	0	0,383	0,318	420	0,137
9	0	-1,414	0,330	0,293	398	0,067
10	0	1,414	0,489	0,255	383	0,113
11	0	0	0,534	0,265	382	0,105
12	0	0	0,534	0,265	382	0,105
Valoare minimă (*MIN*)			0,330	0,232	342	0,067
Valoare maximă (*MAX*)			0,534	0,318	420	0,137
Valoare medie			0,460	0,271	384	0,104
Abatere standard (*SD*)			0,080	0,028	24,0	0,020

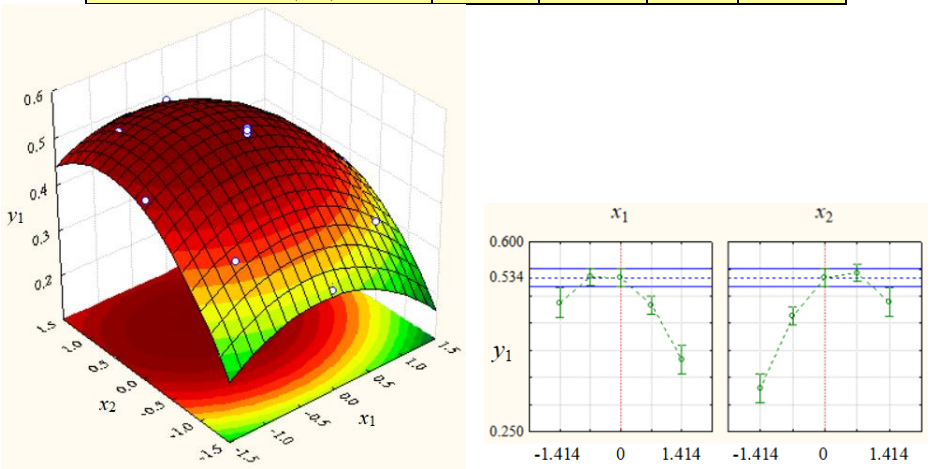


Figura 46. Efectul factorilor adimensionali asupra răspunsului $y_1 = (m_f/m_0)_{calc}$ (Calcan et al., 2025).

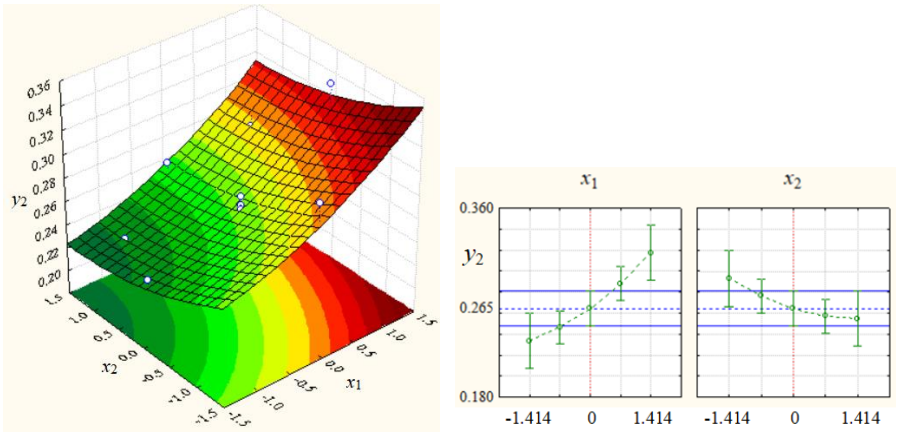


Figura 47. Efectul factorilor adimensionali asupra răspunsului $y_2 = (m_{Lf}/m_0)_{calc}$ (Calcan et al., 2025).

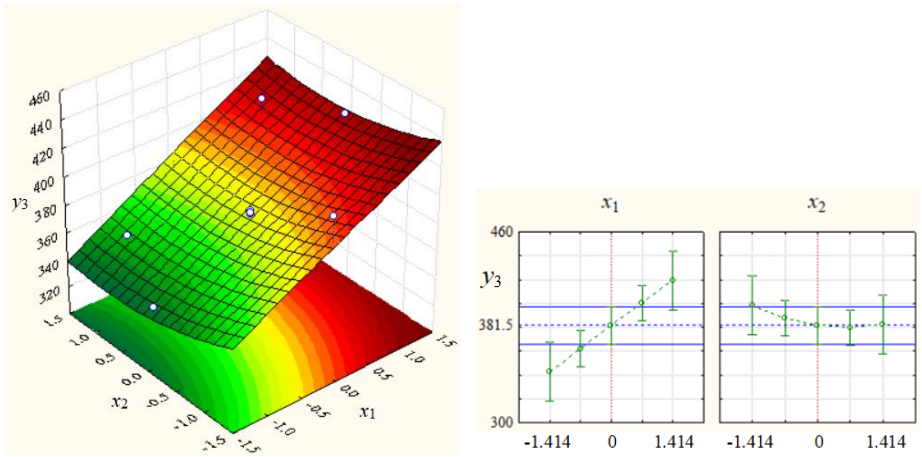


Figura 48. Efectul factorilor adimensionali asupra răspunsului $y_3 = t_{mf,calc}$ (Calcan et al., 2025).

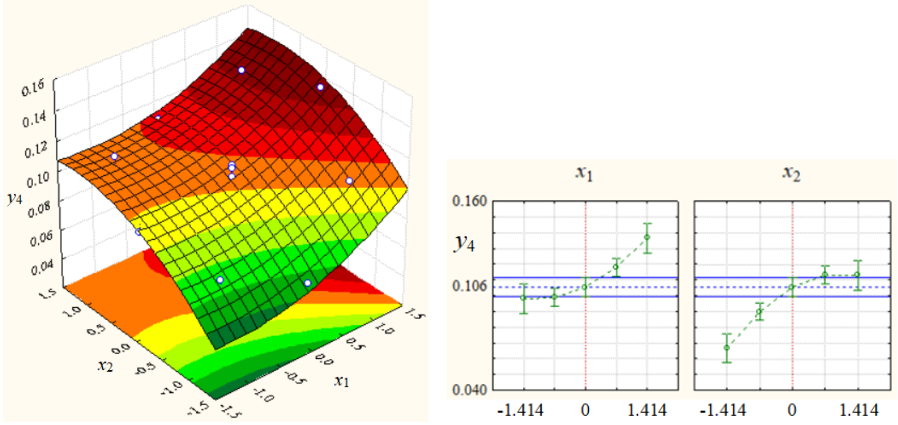


Figura 49. Efectul factorilor adimensionali asupra răspunsului $y_4 = C_{if,ads,calc}$ (Calcan et al., 2025).

2.1.2.3. Concluzii

Producerea de cărbune pirolitic (BC) și cărbune pirolitic modificat chimic (ABC) din reziduurile de tăiere a viței de vie și aplicarea BC/ABC ca adsorbanți de COV pot fi foarte avantajoase din punct de vedere economic și al protecției mediului.

Efectele factorilor procesului de piroliză, *i.e.*, fluxul de căldură (q = 4,3–6,6 kW/m^2) și raportul de impregnare (IR = 0–2,2 g/g), asupra răspunsurilor proceselor de piroliză și adsorbție au fost după cum urmează: (i) masa specifică a BC/ABC (m_f/m_0 = 0,310–0,542) a scăzut semnificativ cu creșterea factorului q de la 5,4 kW/m^2 la 6,6 kW/m^2 și scăderea factorului IR de la 1,1 g/g la 0; (ii) q a avut un efect pozitiv semnificativ asupra masei specifice de bio-ulei

(m_{Lf}/m_0 = 0,230–0,334 g/g) și a temperaturii medii a stratului de BC/ABC (t_{mf} = 345–422 °C); (iii) capacitatea de adsorbție a BC/ABC pentru DCE ($C_{if,ads}$ = 0,064–0,136 g/g) a crescut cu creșterea q și IR, creșterea fiind semnificativă pentru q = 5,4–6,6 kW/m^2 și IR = 0–1,1 g/g.

Efectele q și IR asupra răspunsurilor selectate au fost cuantificate folosind modele polinomiale pătratice. Analiza statistică a indicat o concordanță bună între datele experimentale și cele calculate. În consecință, aceste modele de regresie pot fi utilizate pentru a estima performanțele proceselor de piroliză și adsorbție pentru valorile factorilor în intervalele considerate în studiul experimental. Valorile maxime estimate ale capacității de adsorbție (0,137 g/g), masei specifice de bio-ulei (0,318 g/g) și temperaturii medii a stratului de BC/ABC (420 °C) au fost obținute la q = 6,6 kW/m^2 și IR = 1,1 g/g.

2.2. PIROLIZA LENTĂ A REZIDUURILOR AGRO-INDUSTRIALE ÎNTR-O INSTALAȚIE LA SCARĂ PILOT DE LABORATOR

2.2.1. PRODUCEREA CĂRBUNELUI PIROLITIC

2.2.1.1. Materiale, echipamente și metode

Experimentele de piroliză ale coardelor de viță de vie au fost efectuate la POLITEHNICA București, Departamentul de Inginerie Chimică și Biochimică, într-o instalație experimentală la scară pilot de laborator (figura 51), parametrii relevanți fiind prezentați în tabelul 36.

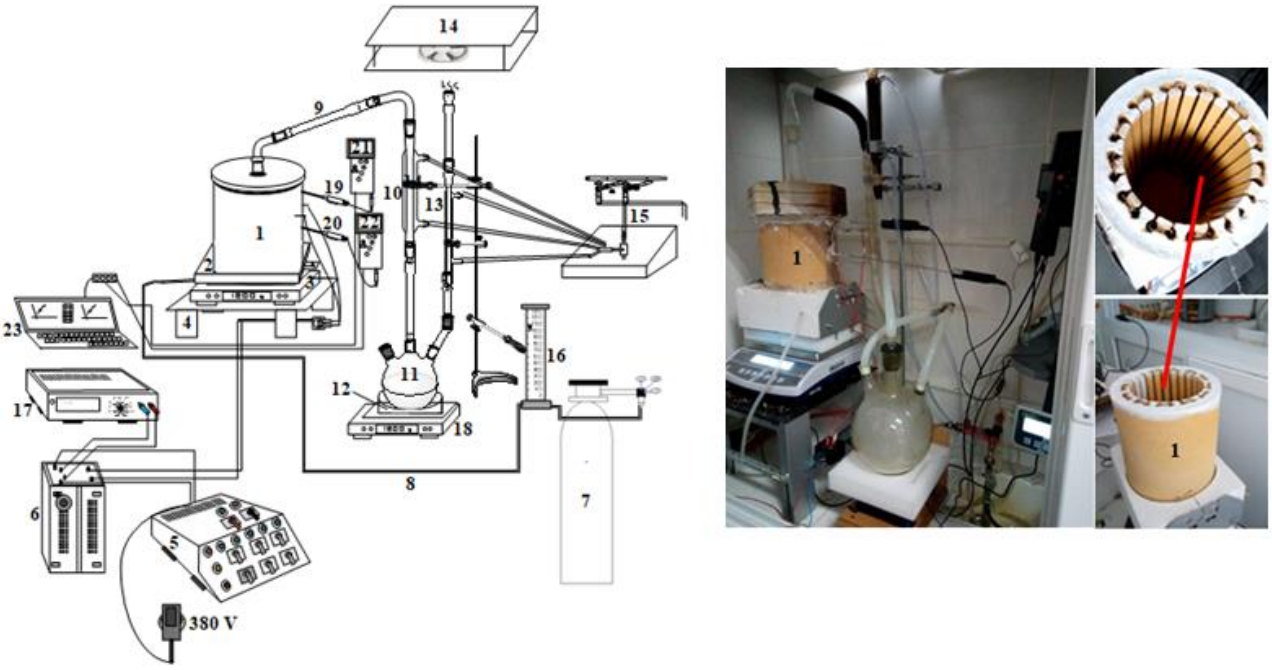


Figura 51. Instalație experimentală de piroliză la scară pilot de laborator (Calcan et al., 2022b): (1) cuptor (reactor) de piroliză; (2) suport de BCA; (3), (18) balanțe electronice; (4) suport metalic; (5), (6) autotransformatoare; (7) butelie de CO_2; (8) țeavă de transport CO_2; (9) țeavă de colectare produși volatili; (10), (13) schimbătoare de căldură țeavă în țeavă; (11) colector de ulei pirolitic; (12) suport de poliuretan; (14) hotă; (15) chiuvetă; (16) debitmetru; (17) voltmetru; (19), (20) termocupluri; (21), (22) termometre; (23) sistem de achiziție date (Calcan et al., 2022b).

Tabelul 36. Parametri relevanți ai cuptorului (figura 51) și coloanei de piroliză (figura 15).

No.	Parametru (u.m.)	Cuptor	Coloană
1	Înălțime (cm)	27	50
2	Diametru interior (cm)	15,5	3
3	Grosime perete (cm)	3,5	0,4
4	Arie transversală interioară (cm^2)	188,7	7,1
5	Volum interior (cm^3)	5094,7	353,4
6	Înălțime inițială a stratului de material vegetal (cm)	24	30
7	Volum inițial al stratului de material vegetal (cm^3)	4528,6	212,1

2.2.2. CARACTERIZAREA ȘI APLICAREA CĂRBUNELUI PIROLITIC CA AMENDAMENT PENTRU SOL

2.2.2.1. Materiale, echipamente și metode

2.2.2.1.1. Amendarea solului cu cărbune pirolitic

Trei tipuri de soluri argiloase (tabelul 37) au măcinate cu o moară de soluri și au fost amendate cu cărbune pirolitic (biochar) puternic alcalin ($pH = 9,89 \pm 0,01$), care a fost măcinat în prealabil raportul de amestecare sol (S)/biochar (BC) fiind 4/1 v/v.

Tabelul 37. Tipuri de soluri amendate cu cărbune pirolitic.

Tip sol	Simbol	pH	Caracter	Zona de colectare
Aluviosol calcaric	S1	7,99 ± 0,01	Slab alcalin	Comuna Grădiștea (județul Călărași)
Cernoziom tipic vermic	S2	6,26 ± 0,02	Slab acid	Comuna Perișoru (județul Călărași)
Luvosol tipic	S3	5,40 ± 0,02	Puternic acid	Comuna Albota (județul Argeș)

2.2.2.1.2. *Caracterizarea solurilor, a cărbunelui pirolitic (BC) și a solurilor amendate cu BC*

Solurile, BC și amestecurile sol + BC au fost analizate la Centrul de Cercetare pentru Studiul Calității Produselor Agroalimentare (USAMV). Au fost determinate: umiditatea (*HU*), densitatea în vrac (*BD*), concentrațiile de azot nitric în formă solubilă ($N\text{-}NO_3$), azot amoniacal în formă solubilă ($N\text{-}NH_4$), concentrația de fosfor în formă solubilă (*P*), concentrația de potasiu în formă solubilă (*K*), concentrațiile de fosfor și potasiu în formă mobilă (*P-AL* și *K-AL*), concentrațiile de Ca, Mg și Na și concentrația totală de carbon (*C*).

2.2.2.1.3. Experiment în seră

Un experiment în seră a fost efectuat timp de 66 de zile pentru a evalua efectele aplicării BC în sol asupra creșterii tomatelor. Plantele au fost cultivate în sera Centrului de Cercetare pentru Studiul Calității Produselor Agroalimentare (USAMV). Conform schemei experimentale prezentate în tabelul 38, au fost aplicate 5 tratamente pentru fiecare tip de sol.

Tabelul 38. Tratamente utilizate în experimentul în seră (Calcan et al., 2022b; Egri et al., 2022).

No.	**Tratament**	**Codificare**
1	Control (fără BC sau tratament foliar)	S
2	BC (raport volumetric sol/BC: 4/1)	S + BC
3	Îngrășământ foliar (0,2 mL/100 mL apă)	S + F
4	BC + îngrășământ foliar (0,2 mL/100 mL apă)	S + BC + F
5	BC + îngrășământ foliar (0,1 mL/100 mL apă)	S + BC + F/2

Înălțimea plantei (*H*), numărul de frunze (*NL*), diametrul tulpinii (*collar* în engleză, respectiv *collet* în franceză) (*CD*) și volumul rădăcinii (*RV*), evaluate la 66 zile după însămânțare, au fost selectate ca variabile dependente.

2.2.2.2. Rezultate și discuții

2.2.2.2.1. Caracterizarea solurilor, a cărbunelui pirolitic (BC) și a solurilor amendate cu BC

Valorile medii ale proprietăților fizico-chimice ale solurilor (S1, S2 și S3), BC și solurilor amendate cu BC (S1 + BC, S2 + BC și S3 + BC) sunt prezentate în tabelul 39.

Tabelul 39. Valorile medii ale proprietăților fizico-chimice ale solurilor (S), cărbunelui pirolitic (BC) și solurilor amendate cu BC (S + BC) (Calcan et al., 2022b).

Nr.	Proprietate	S1	S2	S3	BC	S1 + BC	S2 + BC	S3 + BC
1	*HU* (%)	14,69	10,43	13,10	3,506	12,33	9,596	12,36
2	*BD* (g/cm^3)	1,054	0,986	1,314	0,319	0,799	0,851	0,873
3	*pH*	7,989	6,258	5,403	9,894	8,334	7,095	6,445
4	*EC* (dS/m)	0,217	0,095	0,094	2,044	0,345	0,208	0,158
5	*C* (%)	2,888	2,006	1,981	76,01	10,99	10,26	14,35
6	*N-NO*$_3$ (mg/kg)	31,24	14,89	9,232	5,411	26,17	11,26	8,038
7	*N-NH*$_4$ (mg/kg)	11,90	11,32	2,969	15,63	13,86	12,41	3,737
8	*P* (mg/kg)	6,337	2,251	0,768	16,03	13,58	14,69	2,901
9	*K* (mg/kg)	23,89	5,521	6,409	3131	132,0	130,1	51,12
10	*P-AL* (mg/kg)	103,6	16,41	12,65	1615	226,7	168,7	86,67
11	*K-AL* (mg/kg)	360,0	200,0	240,0	8200	1040	860,0	700,0
12	*Ca* (mg/kg)	2990	2940	2366	2044	2763	2443	2202
13	*Mg* (mg/kg)	371,9	308,3	605,9	472,2	386,6	334,.4	582,7
14	*Na* (mg/kg)	31,09	31,03	44,89	87,94	35,28	34,68	50,53

(*HU*) umiditate, (*BD*) densitate în vrac, (*EC*) conductivitate electrică, (*C*) concentrația totală de carbon, (*N-NO*$_3$) concentrația de azot nitric în formă solubilă, (*N-NH*$_4$) concentrația de azot amoniacal în formă solubilă, (*P*) concentrația de fosfor în formă solubilă, (*K*) concentrația de potasiu în formă solubilă, (*P-AL*) concentrația de fosfor în formă mobilă, (*K-AL*) concentrația de potasiu în formă mobilă, (*Ca*) concentrația de calciu în formă mobilă, (*Mg*) concentrația de magneziu în formă mobilă, (*Na*) concentrația de sodiu în formă mobilă.

Datele prezentate în tabelul 39 indică următoarele:

- valorile umidității (*HU*), densității în vrac (*BD*), concentrației de azot nitric în formă solubilă (*N-NO*$_3$) și concentrației de calciu în formă mobilă (*Ca*) sunt mai mari pentru solurile neamendate comparativ cu BC (de 3–4 ori pentru *HU* și *BD*, de 2–6 ori pentru *N-NO*$_3$ și cu 16–46% pentru *Ca*) și solurile amendate cu BC (cu 6–19% pentru *HU*, cu 16–50% pentru *BD*, cu 15–32% pentru *N-NO*$_3$ și cu 7–20% pentru *Ca*);
- valorile *pH*-ului, conductivității electrice (*EC*), concentrației totale de carbon (*C*), concentrațiilor de azot amoniacal în formă solubilă (*N-NH*$_4$), fosfor în formă solubilă (*P*), potasiu în formă solubilă (*K*), fosfor și potasiu în formă mobilă (*P-AL* și *K-AL*) și sodiu în formă mobilă (*Na*) sunt mai mici pentru solurile neamendate comparativ cu BC (cu 24–83% pentru *pH*, de 9–22% ori pentru *EC*, de 26–38 ori pentru *C*, de până la 5 ori pentru *N-NH*$_4$, de 3–21 ori pentru *P*, de 131–567 ori pentru *K*, de 16–128 ori pentru *P-AL*, de 23–41 ori pentru *K-AL* și de 2–3 ori pentru *Na*) și solurile amendate cu BC (cu 4–19% pentru *pH*, de aproximativ

2 ori pentru *EC*, de 4–7 ori pentru *C*, cu 10–26% pentru *N-NH4,* de 2–7 ori pentru *P*, de 6–24 ori pentru *K*, de 2–10 ori pentru *P-AL*, de 3–4 ori pentru *K-AL* și cu până la 13% pentru *Na*);

- valorile concentrației de magneziu în formă mobilă (*Mg*) sunt mai mari pentru solul nemodificat 3 (S3) decât pentru BC (cu 28%) și solul 3 modificat cu BC (S3 + BC) (cu 4%); comparativ cu solurile nemodificate S1 și S2, valorile *Mg* sunt mai mari pentru BC (cu până la 53%) și pentru solurile S1 și S2 amendate cu BC (S1 + BC și S2 + BC) (cu până la 8%).

Proprietăților fizico-chimice ale solurilor (S1, S2 și S3), BC și solurilor amendate cu BC (S1 + BC, S2 + BC și S3 + BC) au fost prelucrate folosind PCA. Valorile proprii corespunzătoare primelor 2 componente principale (PC1 și PC2) au fost > 1 (7,85 și 3,09). Componentele principale PC1 și PC2, care au explicat 78,1% (56,0% + 22,1%) din varianța totală, s-au utilizat în continuare în PCA.

Rezultatele prezentate în figura 52 și tabelele 40–42 indică următoarele aspecte relevante:

- BC are niveluri mai mari ale variabilelor *C* (76,01 ± 0,68%), *EC* (2,044 ± 0,070 dS/m), *pH* (9,89 ± 0,01), *K-AL* (8200 ± 0 mg/kg), *P-AL* (1615 ± 7 mg/kg), *K* (3131 ± 183 mg/kg), *P* (16,03 ± 0,28 mg/kg) și *Na* (87,94 ± 5,97 mg/kg), dar niveluri mai scăzute ale variabilelor *BD* (0,319 ± 0,018 g/cm^3) și *HU* (3,51 ± 0,18%) decât celelalte probe [discriminare pe axa PC1 între BC (cerc albastru) și celelalte probe].
- solul 3 (S3) și solul 3 amendat cu BC (S3 + BC) au niveluri mai mari ale variabilei *Mg* (572,2–607,5 mg/kg) și niveluri mai mici ale variabilelor *N-NO3* (8,0–9,7 mg/kg), *N-NH4* (2,8–4,1 mg/kg) și *Ca* (2182–2373 mg/kg) decât celelalte soluri neamendate și amendate cu BC (*Mg* = 302,6–388,1 mg/kg, *N-NO3* = 10,6–32,8 mg/kg, *N-NH4* = 11,0–14,1 mg/kg și *Ca* = 2415–3035 mg/kg) [discriminare pe axa PC2 între S3 și S3 + BC și celelalte soluri neamendate și amendate cu BC (cercurile verzi)];
- *pH, EC, C, N-NH4, P, K, P-AL, K-AL* și *Na* sunt direct corelate și invers corelate cu *HU, BD, N-NO3* și *Ca*;
- există corelații pozitive foarte puternice ($r \geq 0,85$) între *EC* și *C* ($r = 0,97$), *Na* și *C* ($r = 0,94$), *Na* și *EC* ($r = 0,88$);
- există corelații negative foarte puternice între variabilele *BD* și *C* ($r = -0,89$), *HU* și *K-AL* ($r = -0,87$), *BD* și *EC* ($r = -0,86$), *BD* și *pH* ($r = -0,85$).

Datele au fost analizate utilizând analiza componentelor principale (PCA).

Tabelul 40. Coordonatele proiecțiilor variabilelor pe axele PC1 și PC2 (Calcan et al., 2022b).

Variabilă	PC1	PC2
HU	**-0,778**	-0,061
BD	**-0,927**	0,202
pH	**0,818**	-0,459
EC	**0,958**	0,007
C	**0,985**	0,117
N-NO_3	-0,283	**-0,721**
N-NH_4	0,477	**-0,812**
P	**0,703**	-0,333
K	**0,810**	0,005
P-LA	**0,805**	0,000
K-LA	**0,848**	0,053
Ca	-0,468	**-0,773**
Mg	0,044	**0,875**
Na	**0,884**	0,410

Tabelul 41. Coordonatele proiecțiilor probelor pe axele PC1 și PC2 (Calcan et al., 2022b).

Probă	PC1	PC2
1	-1,298	-1,423
1	-1,886	-2,169
1	-1,574	-1,750
2	-1,627	-1,040
2	-1,711	-0,929
2	-1,582	-1,294
3	-2,606	**2,800**
3	-2,501	**2,746**
3	-1,773	**2,692**
1 + BC	-0,303	-1,572
1 + BC	-0,174	-2,060
1 + BC	-0,260	-1,860
2 + BC	0,165	-0,644
2 + BC	-0,093	-0,785
2 + BC	-0,289	-0,879
3 + BC	-0,998	**2,607**
3 + BC	-0,701	**2,352**
3 + BC	-0,553	**1,923**
BC	**6,606**	0,856
BC	**7,072**	0,433
BC	**6,084**	-0,005

Valorile semnificative sunt evidențiate cu caractere aldine.

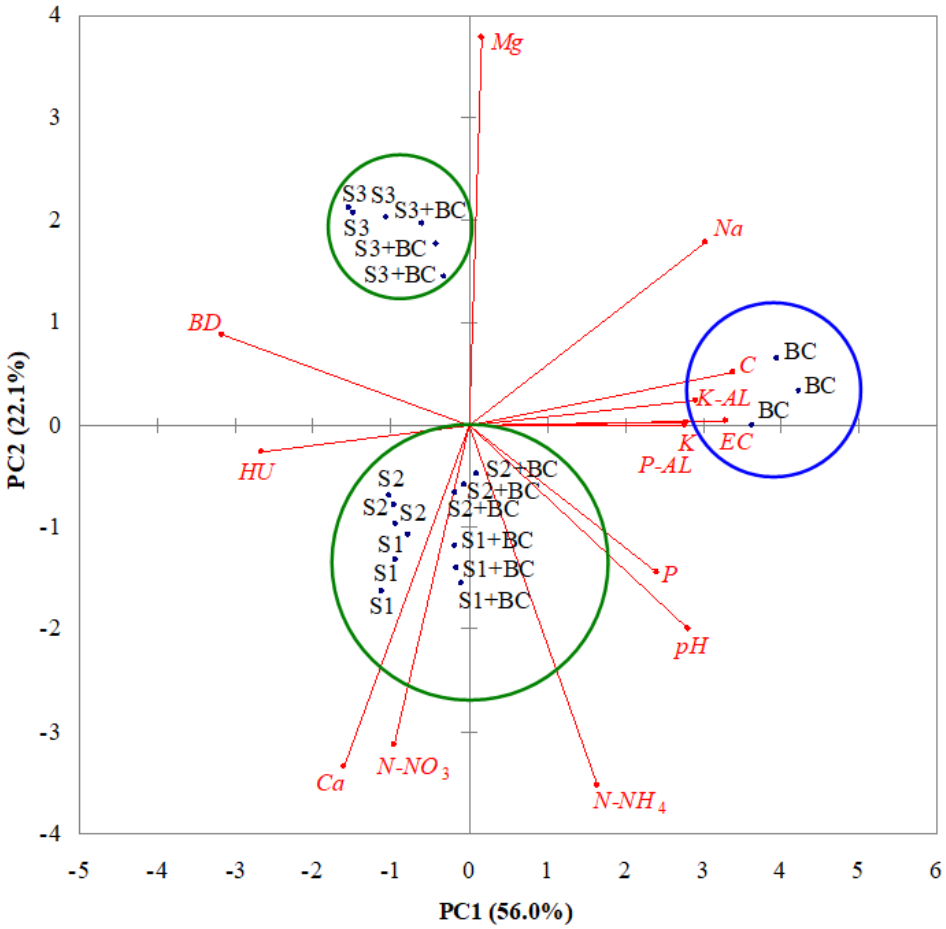


Figura 52. Proiecția variabilelor (*HU*, *BD*, *pH*, *EC*, *C*, *N-NO*$_3$, *N-NH*$_4$, *P*, *K*, *P-AL*, *K-AL*, *Ca*, *Mg* și *Na*) și a probelor (S1, S2, S3, BC, S1 + BC, S2 + BC și S3 + BC) pe axele PC1 și PC2; (*HU*) umiditate, (*BD*) densitate în vrac, (*EC*) conductivitate electrică, (*C*) concentrația totală de carbon, (*N-NO*$_3$) concentrația de azot nitric în formă solubilă, (*N-NH*$_4$) concentrația de azot amoniacal în formă solubilă, (*P*) concentrația de fosfor în formă solubilă, (*K*) concentrația de potasiu în formă solubilă, (*P-AL*) concentrația de fosfor în formă mobilă, (*K-AL*) concentrația de potasiu în formă mobilă, (*Ca*) concentrația de calciu în formă mobilă, (*Mg*) concentrația de magneziu în formă mobilă, (*Na*) concentrația de sodiu în formă mobilă, (BC) biochar, (S1) aluviosol, (S2) cernoziom, (S3) luvosol, (F) și (F/2) îngrășământ foliar (0,2 mL/100 mL apă și 0,1 mL/100 mL apă) (Calcan et al., 2022b).

2.2.2.2.2. Efectul BC asupra caracteristicilor de creștere a plantei

Nivelurile de temperatură în interiorul și exteriorul serei au fost 19,0 ± 1,4 °C și respectiv 4,0 ± 4,0 °C. Valorile medii ± abaterea standard (*SD*) a înălțimii plantei (*H*), numărului de frunze (*NL*), diametrului tulpinii (*CD*) și volumului rădăcinii (*RV*) corespunzătoare celor 5 tratamente (S, S + BC, S + F, S + BC + F și S + BC + F/2) pentru fiecare tip de sol, la 66 de zile după însămânțare, sunt prezentate în figura 53.

BC a avut un efect benefic asupra înălțimii (*H*) plantelor crescute în solul S3 și un efect negativ asupra înălțimii plantelor crescute în solurile S1 și S2 (figura 53a). ANOVA cu un singur factor a evidențiat următoarele aspecte referitoare la valorile medii ale înălțimii (H_m) plantelor crescute în solul S3: (i) nu există diferențe semnificative între tratamentele S3 și S3 + F ($p = 0,65$); (ii) nu există diferențe semnificative între tratamentele S3 + BC + F și S3 + BC + F/2 ($p = 0,16$); (iii) există diferențe semnificative între tratamentul S3 + BC și celelalte tratamente ($p \leq 0,004$). Înălțimea medie a plantelor crescute cu tratamentul S3 + BC, *i.e.*, H_m = 21,3 cm, a fost cu aproximativ 50% mai mare decât înălțimile medii ale plantelor cultivate în solul S3 neamendat cu BC (S3 și S3 + F), precum și cu aproximativ 30% mai mare decât înălțimile medii ale plantelor crescute în solul S3 amendat cu BC și cu tratamente foliare (S3

+ BC + F și S3 + BC + F/2). Plantele crescute în solul S1 amendat cu BC (S1 + BC, S1 + BC + F și S1 + BC + F/2) au avut valori similare ale înălțimii medii, *i.e.*, $H_m \approx 18$ cm ($p = 0,99$), care au fost cu aproximativ 40% și 30% mai mici ($p \leq 0,002$) decât înălțimile medii ale plantelor crescute în solul S1 neamendat cu BC (S1 și S1 + F). Plantele crescute în solul S2 neamendat cu BC (S2 și S2 + F) au avut valori similare ale înălțimii medii, *i.e.*, $H_m \approx 18$ cm ($p = 0,58$), care au fost cu aproximativ 40% mai mari ($p \leq 0,004$) decât cele ale plantelor crescute în solul S2 amendat cu BC (S2 + BC, S2 + BC + F și S2 + BC + F/2). Înălțimea medie a plantelor cultivate cu tratamentele S și S + F a scăzut în ordinea: sol slab alcalin S1 (25,4 cm și 23,2 cm) > sol slab acid S2 (18,1 cm și 18,4 cm) > sol puternic acid S3 (14,7 cm și 14,4 cm).

BC a avut un efect benefic asupra numărului de frunze (*NL*) pentru plantele crescute în solul S3 și nu a influențat semnificativ *NL* pentru plantele cultivate în solurile S1 și S2 (figura 53b). Valoarea medie a *NL* (NL_m) pentru plantele crescute cu tratamentul S3 + BC a fost cu până la 25% mai mare ($p \leq 0,005$) decât valorile medii ale *NL* pentru plantele crescute în solul S3 neamendat cu BC (S3 și S3 + F), precum și cu 9% mai mare ($p = 0,05$) decât valorile medii ale *NL* pentru plantele crescute în solul S3 amendat cu BC și cu tratamente foliare (S3 + BC + F și S3 + BC + F/2). De asemenea, nu a existat nicio diferență semnificativă ($p = 0,12$) între valorile medii ale *NL* corespunzătoare solului S3 neamendat cu BC. În cazul plantelor cultivate în solul S1, valorile medii ale *NL* pentru toate tratamentele nu au fost semnificativ diferite ($p = 0,52$). Plantele crescute în solurile S2 amendate cu BC (S2 + BC, S2 + BC + F și S2 + BC + F/2) au avut valori medii ale *NL* similare, *i.e.*, $NL_m = 5,4–5,8$ ($p = 0,29$), care au fost cu 20–40% mai mici ($p \leq 0,0007$) decât cele pentru plantele cultivate în solul S2 neamendat cu BC (S2 și S2 + F).

BC a avut un efect favorabil asupra diametrului tulpinii (*CD*) plantelor crescute în solul S3 și nu a influențat semnificativ *CD* pentru plantele cultivate în solul S1 (figura 53c). Valoarea medie a *CD* (CD_m) pentru plantele crescute cu tratamentul S3 + BC, *i.e.*, $CD_m = 3,1$ mm, a fost cu aproximativ 20% mai mare ($p \leq 0,007$) decât valorile medii ale *CD* pentru plantele cultivate în solul S3 neamendat cu BC (S3 și S3 + F), respectiv cu 7% și 12% mai mare ($p = 0,21$ și $p = 0,04$), decât valorile medii ale *CD* pentru plantele crescute cu tratamentele S3 + BC + F și S3 + BC + F/2. În cazul plantelor cultivate în solurile S1 și S2, valorile medii ale *CD* corespunzătoare tuturor tratamentelor ($CD_m = 3,0–3,4$ mm și $CD_m = 2,5–2,9$ mm) nu au fost semnificativ diferite ($p = 0,06$ și $p = 0,14$).

Rezultatele prezentate în figura 53d indică faptul că BC a avut un efect benefic asupra volumului rădăcinii (*RV*) plantelor cultivate în toate tipurile de sol. Valoarea medie a *RV* (RV_m) pentru plantele cultivate cu tratamentul S3 + BC + F/2, *i.e.*, $RV_m = 0,58$ cm^3, a fost de până la 2,8 ori mai mare ($p \leq 8,23 \cdot 10^{-8}$) decât valorile medii ale *RV* pentru plantele cultivate în solul S3 neamendat cu BC (S3 și S3 + F), precum și cu până la 41% mai mare ($p \leq 0,04$) decât valorile medii ale *RV* pentru plantele crescute cu tratamentele S3 + BC și S3 + BC + F. Valoarea medie a *RV* pentru plantele crescute cu tratamentul S1 + BC + F/2, *i.e.*, $RV_m = 0,51$ cm^3, a fost cu 34–76% mai mare ($p \leq 0,03$) decât valorile medii ale *RV* pentru plantele crescute cu tratamentele S1, S1 + BC și S1 + BC + F. Valorile medii ale *RV* corespunzătoare tratamentelor S1 + BC + F/2 și S1 + F ($RV_m = 0,51$ cm^3 și $RV_m = 0,44$ cm^3) nu au fost semnificativ diferite ($p = 0,38$). Valorile medii ale *RV* pentru plantele cultivate cu tratamentele S2 + BC + F și S2 + BC + F/2, *i.e.*, $RV_m = 0,38$ cm^3 și $RV_m = 0,37$ cm^3, nu au fost semnificativ diferite ($p = 0,82$) și au fost de 1,4–2,1 ori mai mari ($p \leq 0,03$) decât cele corespunzătoare celorlalte tratamente (S2, S2 + F și S2 + BC).

Rezultatele obținute au evidențiat că valorile medii ale *H, NL* și *CD* pentru plantele crescute cu tratamentul S3 + BC au fost cu până la 50% mai mari decât cele ale plantelor cultivate în solul S3 cu celelalte tratamente (S3, S3 + F, S3 + BC + F și S3 + BC + F/2). În figura 54 sunt prezentate imagini cu plantele de tomate cultivate timp de 66 zile în solul puternic acid S3 cu diferite tratamente. Valoarea medie a *RV* pentru plantele crescute cu

tratamentul S3 + BC a fost cu 32% mai mică decât RV_m pentru plantele crescute cu tratamentul S3 + BC + F/2 și de până la 2,1 ori mai mare decât valorile medii ale *RV* pentru plantele cultivate în solul S3 cu alte tratamente (S3, S3 + F, S3 + BC + F).
Datele prezentate în figura 53 sugerează că BC nu a avut un efect favorabil asupra valorilor medii ale *H, NL* și *CD* pentru plantele crescute în solul slab alcalin S1 ($pH = 7,99 \pm 0,01$) și solul slab acid S2 ($pH = 6,26 \pm 0,02$).

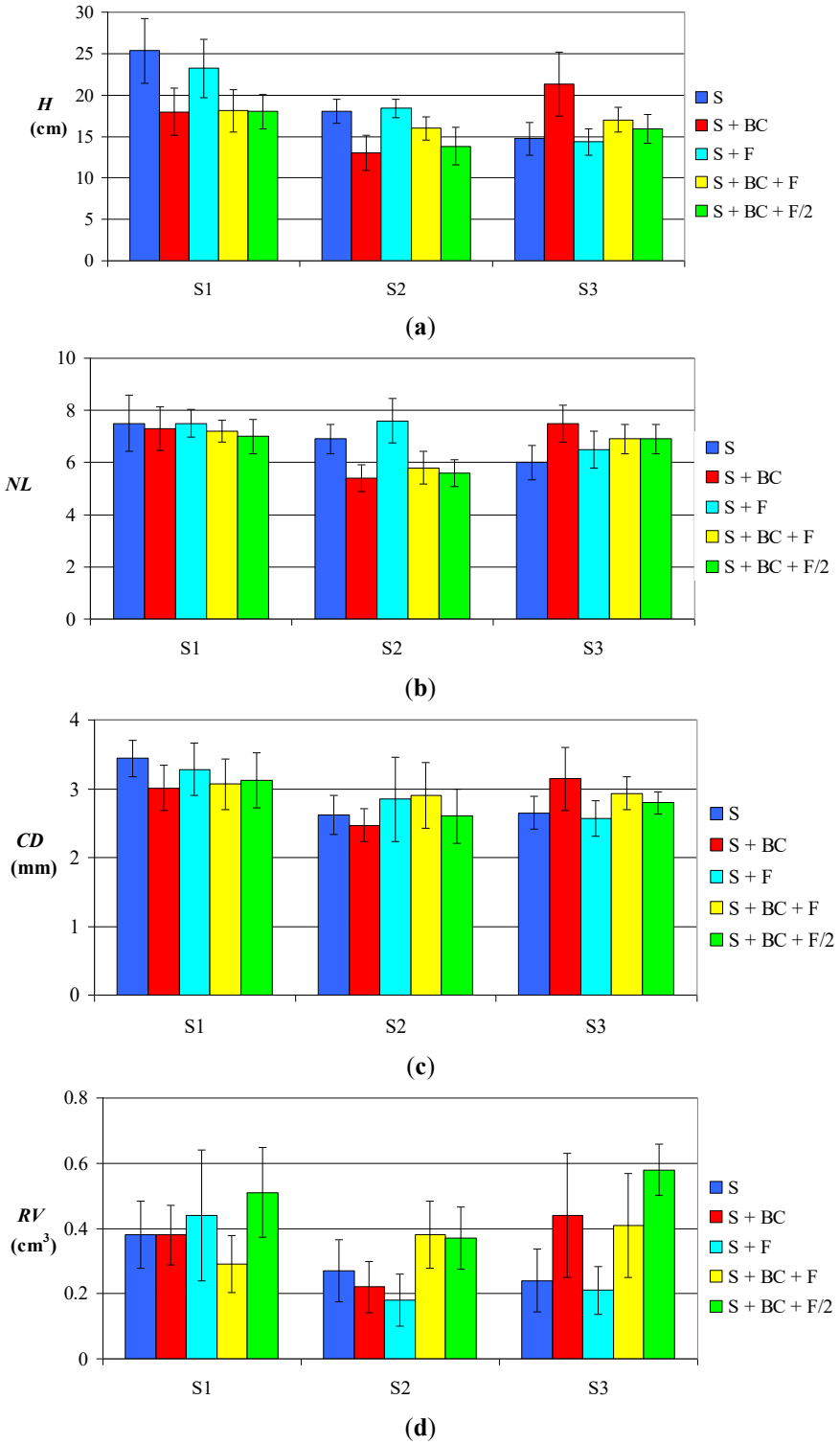


Figura 53. Valorile medii ± *SD* ale înălțimii plantei de tomate (a), numărului de frunze (b), diametrului tulpinii (c) și volumului rădăcinii (d) la 66 de zile după însămânțare: (BC) biochar, (S1) aluviosol, (S2) cernoziom, (S3) luvosol, (F) și (F/2) îngrășământ foliar (0,2 mL/100 mL apă și 0,1 mL/100 mL apă).

2.2.3. CONCLUZII

BC puternic alcalin (*pH* = 9,89 ± 0,01) obținut prin piroliza lentă a coardelor de viță de vie a avut un efect benefic semnificativ asupra caracteristicilor de creștere a plantelor de tomate însămânțate în solul puternic acid S3 (*pH* = 5,40 ± 0,02).

BC a determinat o creștere a conductivității electrice și *pH*-ului solului S3 de la 0,094 ± 0,002 dS/m și 5,40 ± 0,02 la 0,158 ± 0,006 dS/m și 6,45 ± 0,11, rezultând un mediu mai potrivit pentru creșterea plantelor, a concentrațiilor de K și P în formă solubilă și mobilă (de până la 8 ori), precum și a concentrațiilor de $N\text{-}NH_4$ în formă solubilă și Na în formă mobilă (care au fost cu până la 26% mai mari). De asemenea, aplicarea BC a determinat o reducere a densității solului S3 de la 1,314 ± 0,036 g/cm^3 la 0,873 ± 0,038 g/cm^3, ceea ce poate avea efecte benefice importante asupra dezvoltării rădăcinilor plantelor și, astfel, asupra creșterii plantelor datorită intensificării absorbției de apă și nutrienți.

BC nu a avut un efect benefic asupra înălțimii, numărului de frunze și diametrului tulpinii plantelor crescute în solul slab alcalin S1 (*pH* = 7,99 ± 0,01) și solul slab acid S2 (*pH* = 6,26 ± 0,02). Solul nemodificat S1 fără tratament foliar și solul nemodificat S2 cu tratament foliar au fost medii de cultură mai potrivite decât celelalte opțiuni.

Rezultatele obținute în acest studiu sugerează că aplicarea BC puternic alcalin produs prin piroliza lentă a coardelor de viță de vie ca amendant organic pentru solurile puternic acide este o strategie promițătoare pentru îmbunătățirea calității solului și creșterii plantelor de tomate, reducerea reziduurilor de biomasă și atenuarea schimbărilor climatice.

3. CONCLUZII GENERALE ȘI PERSPECTIVE DE CERCETARE

Teza de doctorat (***VALORIFICAREA REZIDUURILOR AGRO-INDUSTRIALE PRIN PIROLIZĂ***) cuprinde 2 părți principale, *i.e.*, **1. STUDIU DE LITERATURĂ**, care conține aspecte relevante despre procesul de piroliză, și **2. CONTRIBUȚII ORIGINALE**, în care sunt prezentate rezultatele obținute în cercetările proprii referitoare la producerea, caracterizarea și testarea cărbunelui pirolitic obținut într-o instalație de laborator (capitolul **2.1**), respectiv într-o instalație pilot la scară de laborator (capitolul **2.2**).

Capitolul **2.1. PIROLIZA LENTĂ A REZIDUURILOR AGRO-INDUSTRIALE ÎNTR-O INSTALAȚIE DE LABORATOR** conține informații referitoare la obținerea cărbunelui pirolitic într-o instalație de laborator, caracterizarea și testarea acestuia ca adsorbant de compuși organici volatili (COV) din curent de aer. Capitolul **2.1.** a fost structurat în 2 părți, una referitoare la obținerea și caracterizarea cărbunelui pirolitic (subcapitolul **2.1.1**), cealaltă la producerea, caracterizarea și testarea ca adsorbant a cărbunelui pirolitic modificat (activat) prin impregnarea materiei prime cu soluții alcaline sau acide (subcapitolul **2.1.2**).

În subcapitolul **2.1.1. Producerea și caracterizarea fizico-chimică a cărbunelui pirolitic** sunt prezentate date experimentale și prelucrate referitoare la obținerea cărbunelui pirolitic din materiale reziduale (coarde de viță de vie, tescovină și reziduuri de crizantemă) și caracterizarea reziduurilor vegetale și cărbunelui pirolitic.

- Piroliza lentă a reziduurilor de biomasă a fost efectuată într-o coloană de piroliză (cu diametrul interior de 3 cm și înălțimea de 50 cm) cu strat fix de material vegetal, la 1 atm, în prezența CO_2 ca gaz de antrenare și agent oxidant, timp de 1 h.

S-a prezentat un studiu experimental, bazat pe un plan factorial 2^3, al pirolizei coardelor de viță de vie mărunțite (diametru mediu × lungime medie: 3,5 mm × 20 mm și 7,0 mm × 20 mm). Factorii procesului au fost fluxul de căldură (q = 4244−5777 W/m^2), viteza superficială a CO_2 (w = 0,004−0,008 m/s) și diametrul mediu volumetric al particulelor de material vegetal (d = 0,007−0,011 m). Masele specifice de fază solidă și lichidă (m/m_0 și m_L/m_0), definite ca masa de produs pirolitic împărțită la masa inițială de reziduu vegetal, și temperatura medie a stratului fix (t_m) au fost selectate ca răspunsuri ale procesului. Rezultatele obținute au evidențiat în general următoarele aspecte:

- valorile t_m și m_L/m_0 au fost mai mari și valorile m/m_0 mai mici la nivelul mai mare al factorului q (5777 W/m^2);
- valorile m_L/m_0 au fost mai mari și valorile m/m_0 mai mici la un nivel mai mare al factorului d (0,011 m) și un nivel mai scăzut al factorului w (0,004 m/s);
- factorul d a avut o influență neglijabilă asupra t_m și efectul factorului w asupra t_m a fost neglijabil pentru particulele grosiere (d = 0,011 m);
- valorile finale ale răspunsului t_m (t_{mf} = 401,1−486,5 °C) au fost mai mari și cele ale răspunsului m/m_0 (m_f/m_0 = 0,286−0,328) mai mici la nivelurile superioare ale factorilor q și d, precum și la nivelul inferior al factorului w;
- valorile finale ale răspunsului m_L/m_0 (m_{Lf}/m_0 = 0,260−0,350) au fost mai mari la nivelurile superioare ale factorilor q și d.

Efectele factorilor adimensionali, *i.e.*, $x_1 = \dfrac{q-5010}{766}$, $x_2 = \dfrac{w-0{,}006}{0{,}002}$ și $x_3 = \dfrac{d-0{,}009}{0{,}002}$, și interacțiunilor dintre aceștia asupra valorile finale ale răspunsurilor procesului, *i.e.*, $y_1 = (m_f/m_0)_{calc}$, $y_2 = (m_{Lf}/m_0)_{calc}$ și $y_3 = t_{mf,calc}$, au fost cuantificate folosind ecuații de regresie multiplă. Analiza statistică a reliefat următoarele:

- x_2 a avut un efect pozitiv semnificativ și x_3 un efect negativ semnificativ asupra răspunsului y_1;
- x_3 a avut un efect pozitiv semnificativ, iar x_1x_2, x_1x_3 și $x_1x_2x_3$ au avut efecte negative asupra răspunsului y_2;

- x_2 a avut un efect negativ semnificativ, x_3 un efect pozitiv semnificativ, iar x_1x_3 și x_2x_3 au avut efecte pozitive semnificative asupra răspunsului y_3;
- o bună concordanță între datele experimentale și cele calculate ($R^2 \geq 0{,}979$, $R^2_{adj} \geq 0{,}930$, $F \geq 20{,}08$ și $p \leq 0{,}016$).

Probele de material vegetal (coarde de viță de vie, tescovină și reziduuri de crizantemă) și cărbune pirolitic au fost caracterizate folosind metode analitice specifice, i.e.:

- concentrațiile de substanță uscată (*DM*), cenușă (*Ash*), materie volatilă (*VM*), carbon fix (*FC* = *DM* – *Ash* – *VM*) și capacitatea de reținere a apei (*WHC*) s-au determinat prin metode gravimetrice;
- concentrațiile de carbon (*C*), hidrogen (*H*), azot (*N*), sulf (*S*) și oxigen (*O* = 100 – *C* – *H* – *N* – *S*) s-au determinat prin analiză elementală;
- concentrațiile de fosfor (*P*), potasiu (*K*), calciu (*Ca*), magneziu (*Mg*), aluminiu (*Al*), bor (*B*), cupru (*Cu*), fier (*Fe*), mangan (*Mn*) și zinc (*Zn*) s-au determinat prin spectrometrie de emisie optică cu plasmă cuplata inductiv (ICP−OES), iar concentrațiile de cobalt (*Co*) și molibden (*Mo*) prin spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP−MS);
- conductivitatea electrică (*EC*) și *pH*-ul s-au măsurat cu aparatul SevenExcellence pH/EC;
- densitatea în vrac (*BD*) s-a calculat ca raport dintre masa și volumul probei uscate;
- morfologia și grupările funcționale au fost analizate cu tehnicile SEM și FT-IR.

Rezultatele obținute în urma caracterizării cărbunelui pirolitic obținut din coarde de viță de vie (BC-V), tescovină (BC-T) și reziduuri de crizantemă (BC-C), care au fost prelucrate utilizând PCA, au evidențiat următoarele aspecte relevante:

- probele de BC-T au avut valori mai mari ale variabilelor *DM*, *FC*, *N*, *BD* și *pH*, dar valori mai mici ale variabilelor *VM* și *O* comparativ cu probele de BC-C;
- probele de BC-V au avut valori mai mari ale variabilei *C*, dar valori mai mici ale variabilelor *EC*, *Ash* și *H* comparativ cu probele de BC-T;
- probele de BC-T și BC-C au avut valori mai mari ale variabilelor *K*, *Al*, *B*, *Co*, *Cu*, *Fe* și *Mn*, dar valori mai mici ale variabilelor *Mo* și *Zn* comparativ cu probele de BC-V;
- probele de BC-V și BC-T au avut valori mai mari ale variabilelor *Ca*, *P* și *Mg* comparativ cu probele de BC-C.

Datorită valorilor scăzute ale variabilelor *BD* (0,112 ± 0,001 g/cm^3) și *EC* (0,55 ± 0,03 dS/m), precum și nivelurilor relativ ridicate ale variabilelor *pH* (10,35 ± 0,06), *WHC* (58,99 ± 14,51%), *P* (6,142 ± 0,093 mg/g), *Ca* (14,52 ± 0,12 mg/g) și *Mg* (2,632 ± 0,026 mg/g), cărbunele pirolitic obținut din coarde de viță de vie ar putea fi folosit ca amendament pentru solurile acide. De asemenea, structura sa poate fi modificată prin impregnarea materiei prime cu soluții de acizi sau baze, obținându-se cărbune pirolitic destinat unor aplicații specifice, *e.g.*, remedierea mediului.

Subcapitolul **2.1.2. Producerea, caracterizarea și testarea ca adsorbant a cărbunelui pirolitic modificat (activat) prin impregnarea materiei prime cu soluții alcaline sau acide** conține date experimentale și prelucrate referitoare la obținerea cărbunelui pirolitic activat prin piroliza lentă a coardelor de viță de vie impregnate cu soluții de KOH sau H_3PO_4, caracterizarea și testarea cărbunelui pirolitic activat ca adsorbant de COV din curent de aer.

Reziduurile de viță de vie cu dimensiuni medii de 3,5 mm × 20 mm (diametru × lungime) au fost impregnate cu soluții de KOH (10%, 20% și 30%). Materialul vegetal neimpregnat și impregnat a fost pirolizat în prezența CO_2 (w = 0,4 cm/s), la q = 6,6 kW/m^2, 1 atm și τ_f = 1 h. Cărbunele pirolitic obținut la finalul procesului de piroliză (τ_f = 1 h) a reziduurilor neimpregnate și impregnate cu soluții de KOH (10%, 20% și 30%) s-a notat BC, 10BC, 20BC și 30BC.

Analiza multivariată (PCA) a concentrațiilor de carbon (*C*), hidrogen (*H*), azot (*N*), oxigen (*O*), potasiu (*K*) și fosfor (*P*) a probelor de BC, 10BC, 20BC și 30BC a reliefat următoarele:

- probele 20BC și 30BC au avut valori mai mari ale variabilelor *O* și *K*, dar valori mai mici ale variabilelor *C*, *N* și *P* comparativ cu BC;
- 10BC a avut valori mai mari ale variabilei *H* comparativ cu BC, 20BC și 30BC;
- *C* și *N*, *C* și *P*, *N* și *P*, *O* și *K* au fost corelate direct foarte puternic ($0{,}923 \leq r \leq 0{,}993$);
- *C* și *O*, *C* și *K*, *N* și *O*, *N* și *K*, *O* și *P*, *K* și *P* au fost corelate invers foarte puternic ($-1{,}000 \leq r \leq -0{,}911$).

Reziduurile de viță de vie cu dimensiuni medii de 3,5 mm × 20 mm (diametru × lungime) au fost impregnate cu soluții de H_3PO_4 (10%, 31%, 48% și 52%). Valorile raportului de impregnare, $IR = m_{acid}/m_{rez}$, în care m_{acid} și m_{rez} sunt masele de H_3PO_4 și reziduu vegetal, au fost 0,3 g/g, 1,1 g/g, 1,9 g/g și 2,2 g/g. Materialul vegetal neimpregnat și impregnat a fost pirolizat în prezența CO_2 (w = 0,4 cm/s), la 1 atm, timp de 1 h.

În conformitate cu un plan experimental CCD cu 2 factori, *i.e.*, *IR* (0–2,2 g/g) și q (4,3–6,6 kW/m^2), s-au efectuat 12 experimente de piroliză lentă. Valorile finale (la τ_f = 1 h) ale maselor specifice de fază solidă (m_f/m_0 = 0,310–0,542 g/g) și lichidă (m_{Lf}/m_0 = 0,230–0,334 g/g), precum și valoarea finală a temperaturii medii a stratului de material vegetal (t_{mf} = 345–422 °C) au fost selectate ca răspunsuri ale procesului de piroliză. Fazele solide obținute la finalul procesului de piroliză (τ_f = 1 h) a reziduurilor neimpregnate și impregnate cu soluții de H_3PO_4 s-au notat BC (biochar), respectiv ABC (biochar activat).

Probele de BC și ABC obținute în cele 12 experimente de piroliză s-au testat ca adsorbanți de 1,2 dicloroetan (DCE) din curent de aer. Valoarea finală (f) (la $\tau_{f,ads}$ = 90 min) a capacității de adsorbție a BC/ABC pentru specia *i* de COV (DCE), *i.e.*, $C_{if,ads}$ = 0,064–0,136 g/g, a fost selectată ca răspuns al procesului de adsorbție.

Efectele factorilor adimensionali $x_1 = \dfrac{q-5{,}4}{0{,}8}$, $x_2 = \dfrac{IR-1{,}1}{0{,}8}$, x_1^2, x_2^2 și a interacțiunii x_1x_2 asupra $y_1 = (m_f/m_0)_{calc}$, $y_2 = (m_{Lf}/m_0)_{calc}$, $y_3 = t_{mf,calc}$ și $y_4 = C_{if,ads,calc}$ au fost cuantificate folosind modele polinomiale de ordin doi. Analiza statistică a rezultatelor obținute a indicat următoarele:

- un efect pozitiv semnificativ al factorului x_2 și efecte negative semnificative ale factorilor x_1, x_1^2 și x_2^2 asupra răspunsului y_1;
- un efect pozitiv semnificativ al factorului x_1 și un efect negativ semnificativ al factorului x_2 asupra răspunsului y_2;
- un efect pozitiv semnificativ al factorului x_1 asupra răspunsului y_3;
- un efect negativ semnificativ al factorului x_2^2 și efecte pozitive semnificative ale factorilor x_1, x_1^2 și x_2 asupra răspunsului y_4;
- o concordanță bună între datele experimentale și cele calculate ($R^2 \geq 0{,}866$, $R^2_{adj} \geq 0{,}754$, $F \geq 7{,}735$, $p \leq 0{,}014$).

Nivelurile optime ale factorilor, pentru care s-a obținut valoarea calculată maximă a capacității de adsorbție (y_4 = 0,137 g/g), au fost x_1 = 1,414 și x_2 = 0 (q = 6,6 kW/m^2 și *IR* = 1,1 g/g). La aceste niveluri optime ale factorilor s-au obținut valori calculate maxime ale răspunsurilor y_2 = 0,318 g/g și y_3 = 420 °C.

În capitolul **2.2. PIROLIZA LENTĂ A REZIDUURILOR AGRO-INDUSTRIALE ÎNTR-O INSTALAȚIE LA SCARĂ PILOT DE LABORATOR** sunt prezentate date referitoare la obținerea cărbunelui pirolitic într-o instalație la scară pilot de laborator, caracterizarea și testarea acestuia ca amendament pentru sol.

Piroliza lentă a coardelor de viță de vie cu dimensiuni medii de 0,7 cm × 6 cm (diametru × lungime) a fost efectuată într-un cuptor de piroliză (cu diametrul interior de 15,5 cm și

înălțimea de 27 cm) cu strat fix de material vegetal, în prezența CO_2 ca gaz de antrenare și agent oxidant (w = 1,5 cm/s), la temperatura de 517 ± 16 °C, la 1 atm, timp de 1 h.

Cărbunele pirolitic obținut a fost măcinat la un diametru ≤ 2 mm și apoi a fost amestecat cu 3 tipuri de soluri argiloase (măcinate în prealabil la un diametru ≤ 2 mm), *i.e.*:

- aluviosol slab alcalin S1 (pH = 7,99 ± 0,01);
- cernoziom slab acid S2 (pH = 6,26 ± 0,02);
- luvosol puternic acid S3 (pH = 5,40 ± 0,02).

Raportul de amestecare sol (S)/cărbune pirolitic (BC) a fost de 4/1 v/v, corespunzând unei doze de aplicare a BC de 56 t/ha. Au fost evaluate efectele aplicării BC puternic alcalin (pH = 9,89 ± 0,01) asupra proprietăților fizico-chimice ale solurilor și caracteristicilor de creștere a plantelor de tomate.

- Probele de soluri (S1, S2 și S3), BC și soluri amendate cu BC (S1 + BC, S2 + BC și S3 + BC) au fost caracterizate folosind metode analitice specifice, *i.e.*:
  - umiditatea (*HU*) a fost determinată gravimetric;
  - conductivitatea electrică (*EC*) și *pH*-ul au fost măsurate cu aparatul SevenExcellence pH/EC;
  - densitatea în vrac (*BD*) s-a calculat ca raport dintre masa și volumul probelor uscate;
  - concentrația totală de carbon (*C*) a fost măsurată folosind un analizor de elemente EA3100 (Eurovector);
  - concentrațiile de azot nitric în formă solubilă (*N-NO*$_3$), azot amoniacal în formă solubilă (*N-NH*$_4$) și fosfor în formă solubilă (*P*) au fost determinate folosind un spectrofotometru CECIL 2041 (Buck Scientific);
  - concentrația de potasiu în formă solubilă (*K*) a fost măsurată folosind un fotometru cu flacără Sherwood 410 (Sherwood Scientific);
  - concentrațiile de fosfor și potasiu în formă mobilă (*P-AL* și *K-AL*) au fost determinate folosind extracția Egner-Riehm-Domingo urmată de metoda spectrofotometrică (pentru determinarea *P*), respectiv metoda flamfotometrică (pentru determinarea *K*);
  - concentrațiile de Ca, Mg și Na în formă mobilă (*Ca*, *Mg* și *Na*) s-au determinat folosind un spectrometru de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv Optima 8300 ICP-OES (PerkinElmer).

Rezultatele obținute în urma caracterizării probelor de soluri (S1, S2 și S3), BC și soluri amendate cu BC (S1 + BC, S2 + BC și S3 + BC), care au fost prelucrate utilizând PCA, au evidențiat următoarele aspecte relevante:

- BC a avut valori mai mari ale variabilelor *C* (76,01 ± 0,68%), *EC* (2,044 ± 0,070 dS/m), *pH* (9,89 ± 0,01), *K-AL* (8200 ± 0 mg/kg), *P-AL* (1615 ± 7 mg/kg), *K* (3131 ± 183 mg/kg), *P* (16,03 ± 0,28 mg/kg) și *Na* (87,94 ± 5,97 mg/kg), dar valori mai scăzute ale variabilelor *BD* (0,319 ± 0,018 g/cm^3) și *HU* (3,51 ± 0,18%) decât solurile neamendate și amendate cu BC;
- solul 3 (S3) și solul 3 amendat cu BC (S3 + BC) au avut valori mai mari ale variabilei *Mg* (572,2–607,5 mg/kg) și valori mai mici ale variabilelor *N-NO*$_3$ (8,0–9,7 mg/kg), *N-NH*$_4$ (2,8–4,1 mg/kg) și *Ca* (2182–2373 mg/kg) decât celelalte soluri neamendate și amendate cu BC (*Mg* = 302,6–388,1 mg/kg, *N-NO*$_3$ = 10,6–32,8 mg/kg, *N-NH*$_4$ = 11,0–14,1 mg/kg și *Ca* = 2415–3035 mg/kg).

- Un experiment în seră a fost efectuat timp de 66 zile pentru a evalua efectele amendamentului (BC) asupra creșterii tomatelor (soiul *inimă de bou*). Au fost aplicate 5 tratamente pentru fiecare tip de sol (15 tratamente × 10 replici per tratament):
  - control (S);
  - BC (S + BC);
  - îngrășământ foliar (0,2 mL/100 mL apă) (S + F);
  - BC + îngrășământ foliar (0,2 mL/100 mL apă) (S + BC + F);

- BC + îngrășământ foliar (0,1 mL/100 mL apă) (S + BC + F/2).

Semințele de tomate au fost plantate în solurile neamendate (S) și cele amendate cu BC (S + BC), care au fost plasate în tăvi pentru răsaduri cu 32 de alveole (în total 150 de alveole). Înălțimea plantei (*H*), numărul de frunze (*NL*), diametrul tulpinii (*CD*) și volumul rădăcinii (*RV*), măsurate la 66 zile după însămânțare, au fost selectate ca variabile dependente.

ANOVA cu un singur factor a evidențiat următoarele aspecte:

- BC puternic alcalin (pH = 9,89 ± 0,01) a avut un efect pozitiv semnificativ asupra caracteristicilor de creștere a plantelor de tomate cultivate în solul puternic acid S3 (pH = 5,40 ± 0,02); valorile medii ale *H*, *NL* și *CD* pentru plantele crescute cu tratamentul S3 + BC au fost cu până la 50% mai mari decât cele ale plantelor crescute în solul S3 fără tratamente (S3) sau cu alte tratamente (S3 + F, S3 + BC + F și S3 + BC + F/2); valoarea medie a *RV* pentru plantele crescute cu tratamentul S3 + BC a fost de până la 2,1 ori mai mare decât valorile medii ale *RV* obținute pentru plantele crescute în solul S3 fără tratamente (S3) și cu tratamentele S3 + F și S3 + BC + F;
- BC puternic alcalin (pH = 9,89 ± 0,01) nu a avut un efect benefic asupra *H*, *NL* și *CD* pentru plantele crescute în solul slab alcalin S1 (pH = 7,99 ± 0,01) și solul slab acid S2 (pH = 6,26 ± 0,02); combinarea BC cu alte amendamente organice (*e.g.*, compost, gunoi de grajd) sau scăderea dozei de BC și/sau a temperaturii de piroliză ar putea fi opțiuni potrivite pentru îmbunătățirea caracteristicilor de creștere a plantelor în soluri slab alcaline/acide.

Rezultatele obținute în studiile efectuate în cadrul tezei de doctorat sugerează că valorificarea prin piroliză a coardelor de viță de vie, care sunt obținute în cantități mari în România, este o strategie promițătoare pentru reducerea reziduurilor de biomasă, remedierea mediului, îmbunătățirea calității solului și a creșterii plantelor.

Cercetările întreprinse până acum pot fi continuate/aprofundate în viitoare studii. ***Principalele obiective/direcții de cercetare pe care le vizez în continuare*** se referă la: producerea de BC prin piroliza lentă a reziduurilor marine (e.g., reziduuri de macroalge rezultate din procese de extracție, macroalge de pe plaje) și caracterizarea acestuia; impregnarea BC rezultat din reziduuri vegetale/marine cu agenți de impregnare organici (e.g., ceai de compost, digestat lichid obținut prin fermentația anaerobă a nămolului din acvacultură) și caracterizarea BC impregnat; testarea BC neimpregnat/impregnat obținut ca amendament pentru sol și/sau adsorbant de contaminanți din mediu.

LISTA DE LUCRĂRI

Lucrări publicate în reviste indexate/cotate ISI utilizate în teză:

1. Calcan, S.I., Pârvulescu, O.C., Ion, V.A., Răducanu, C.E., Bădulescu, L., Madjar, R., Dobre, T., Egri, D., Moț, A., Iliescu, L.M., Jerca, I.O. (2022) *Effects of biochar on soil properties and tomato growth*. Agronomy, 12(8), art. no. 1824, WOS:000846311700001 (Q1, **FI 2022= 3,7**).

2. Calcan, S.I., Pârvulescu, O.C., Ion, V.A., Răducanu, C.E., Bădulescu, L., Dobre, T., Egri, D., Moț, A., Popa, V., Crăciun, M.E. (2022) *Valorization of vine prunings by slow pyrolysis in a fixed-bed reactor*. Processes, 10(1), art. no. 37, WOS:000757674900001 (**FI 2022 = 3,5**).

3. Ion, V.A., Moț, A., Popa, V.I., **Calcan, S.**, Bădulescu, L., Jerca, I.O., Baniță, C., Pârvulescu, O.C. (2021) *Physicochemical characterisation of vine waste used for producing biochar*. Sci. Papers Ser. B Hortic., LXV(2), 268–273, WOS:000756054100036.

4. Calcan, S.I., Pârvulescu, O.C., Ion, V.A., Răducanu, C.E., Dobre, T., Vasilievici, G., Burghelea, A. (2025) *Vine residue-derived engineered biochar for environmental benefits*. U.P.B. Sci. Bull. Series B, 87(3), 135–148, ISSN 141-2331 (**FI 2024 = 0,3**).

Lucrări publicate în reviste indexate/cotate ISI din care s-au preluat informații în teză:

5. Egri, D., Pârvulescu, O.C., Ion, V.A., Răducanu, C.E., **Calcan, S.I.**, Bădulescu, L., Madjar, R., Orbeci, C., Dobre, T., Moț, A., Iliescu, L.M., Crăciun, M.E. (2022) *Vine pruning-derived biochar for agronomic benefits*. Agronomy, 12(11), art. no. 2730 (Q1, **FI 2022 = 3,7**).

6. Popovici, V., Bucur, L., **Calcan, S.I**., Cucolea, E.I., Costache, T., Rambu, D., Schroder, V., Gîrd, C.E., Gherghel, D., Vochita, G., D., Caraiane, A., Badea, V. (2022) *Elemental analysis and in vitro evaluation of antibacterial and antifungal activities of Usnea barbata (L.) Weber F.H. Wigg from Călimani Mountains, Romania.* Plants, 11(1), art. no. 32 (Q1, **FI 2022 = 5**).

7. Popovici, V., Bucur, L., Gîrd, C.E., **Calcan, S.I**., Cucolea, E.I., Costache, T., Rambu, D., Ungureanu-Iuga, M., Oroian, M., Mironeasa, S., Schroder, V., Ozon, E.A., Caraiane, A., Badea, V. (2022) *Advances in the characterization of Usnea barbata (L.) Weber F.H. Wigg from Călimani Mountains, Romania.* Applied Sciences, 12(9), art. no. 4234 (**FI 2022 = 2,7**).

8. Popovici, V., Bucur, L., Gîrd, C.E., Rambu, D., **Calcan, S.I**., Cucolea, E.I., Costache, T., Ungureanu-Iuga, M., Oroian, M., Mironeasa, S., Schroder, V., Ozon, E.A., Lupuliasa, D., Caraiane, A., Badea, V. (2022) *Antioxidant, cytotoxic, and rheological properties of canola oil extract of Usnea barbata (L.) Weber F.H. Wigg from Călimani Mountains, Romania.* Plants, 11(7), art. no. 854 (Q1, **FI 2022 = 5**).

9. Popovici, V., Bucur, L., Vochita, G., Gherghel, D., Mihai, C.T., Rambu, D., **Calcan, S.I**., Costache, T., Cucolea, E.I., Matei, E., Badea, F.C., Caraiane, A., Badea, V. (2021) *In vitro anticancer activity and oxidative stress biomarkers status determined by Usnea barbata (L.) F.H. Wigg dry extracts.* Antioxidants, 10(7), art, no. 1141 (Q1, **FI 2021 = 7,7**).

FACTOR DE IMPACT

1–4: **7,5**

5–9: **24,1**

TOTAL: 31,6

Prezentări orale (O)/postere (P) la conferințe/simpozioane internaționale:

1. Calcan, S.I., Răducanu, C.E., Pârvulescu, O.C., Ion, V.A., Răducanu, C.E., Egri, D., Dobre, T. *Valorisation of vine branches by slow pyrolysis*. 16th International Conference of Constructive Design and Technological Optimization in Machine Building Field (OPROTEH), 25-27 May 2021, Bacău, România (P).

2. Ion, V.A., Mot, A., Popa, V.I., **Calcan, S.I.**, Bădulescu, L., Jerca, O., Banita, C., Pârvulescu, O.C. (2021) *Physicochemical characterisation of vine waste used for producing biochar*. International Conference "Agriculture for Life, Life for Agriculture", 4-6 June 2021, București,

România (P).

3. Ion, V.A., Pârvulescu, O.C., Moț, A., Popa, V.I., **Calcan, S.I.,** Răducanu, C.E., Bădulescu, L., Grigoraș, C. (2021) *Valorization of greenhouse biomass waste using pyrolysis*. International Conference "Intelligent Valorisation of Agro-Industrial Wastes (INTELWASTES)", 7-8 October 2021, Chișinău, Republic of Moldova (P).

4. Calcan, S.I., Pârvulescu, O.C., Ion, V.A., Răducanu, C.E., Bădulescu, L., Roxana Madjar, R., Dobre, T., Egri, D., Moț, A., Iliescu, L.M., Jerca, I.O. *Production of biochar and its use as an amendment for acidic soils*. 17th International Conference of Constructive Design and Technological Optimization in Machine Building Field (OPROTEH), 25-27 May 2022, Bacău, România (P).

5. Ion, V.A., Moț, A., Popa, V.I., **Calcan, S.I.,** Bădulescu, L., Marin, S.M., Răducanu, C.E., Pârvulescu, O.C. *Pyrolysis of grape marc waste for producing biochar*. International Conference "Agriculture for Life, Life for Agriculture", 2-4 June 2022, Bucharest, România (P).

6. Pârvulescu, O.C., Ion, V.A., Răducanu, C.E., Egri, D., **Calcan, S.I.,** Orbeci, C., Dobre, T., Madjar, R., Bădulescu, L., Moț, A., Iliescu, L.M. *Effects of biochar on soil properties and pepper growth*. 22nd Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (RICCCE 22), 7-9 September 2022, Sinaia, România (P).

7. Răducanu, C.E., Pârvulescu, O.C., Ion, V.A., Dobre, T., Burghelea, A., Negrea, A., **Calcan, S.I.,** Egri, D. *Engineered biochar for environmental benefits*. 22nd Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (RICCCE 22), 7-9 September 2022, Sinaia, România (P).

8. Egri, D., Pârvulescu, O.C., Ion, V.A., Bădulescu, L., **Calcan, S.I**., Dobre, T., Răducanu, C.E., Mocanu, A., Løes, A.K., Cabell, J., Salifoglou, A., Maroulis, M., Matsia, S., Letelier-Gordo, C.O., Carboni, F.M. *Biochar amendment applied to improve crop growth and yield*. International Chemical Engineering and Material Symposium (SICHEM), 17-18 November 2022, Bucharest, România (P).

9. Popovici, V., Bucur, L., Gîrd, C.E., Rambu, D., **Calcan, S.I.,** Cucolea, E.I., Costache, T., Ungureanu-Iuga, M., Oroian, M., Mironeasa, S., Schroder, V., Ozon, E.A., Lupuliasa, D., Caraiane, A., Badea, V. *Valorization of autochthonous lichen Usnea barbata (L.) to obtain an enriched canola oil extract*. Conference Sustainable Food: Trends and Opportunities, online workshop, October 2023 (O).

10. Popovici, V., Bucur, L., **Calcan, S.I**., Gîrd, C.E., Ozon, E.A., Musuc, A.M., Morosan, E., Surdu, I. *Elemental analysis and heavy metals content of Usnea barbata (L.) Weber F.H. Wigg from Călimani Mountains*. 10th International Conference ESPERA, 23-24 November 2023 (P).

11. Calcan S.I., Pârvulescu O.C., Ion V.A., Dobre T. *Effects of biochar derived from vine residues on plant growth*. 20th International Conference of Constructive Design and Technological Optimization in Machine Building Field (OPROTEH), 21-23 May 2025, Bacău, Romania (O).

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. Abi Bianasari, A., Khaled, M. S., Hoang, T. D., Reza, M. S., Bakar, M. S. A., & Azad, A. K. (2024). Influence of combined catalysts on the catalytic pyrolysis process of biomass: A systematic literature review. *Energy Conversion and Management*, *309*, 118437.
2. Amalina, F., Abd Razak, A. S., Krishnan, S., Sulaiman, H., Zularisam, A. W., & Nasrullah, M. (2022). Biochar production techniques utilizing biomass waste-derived materials and environmental applications–A review. *Journal of Hazardous Materials Advances*, *7*, 100134.
3. Ansari, K. B., Kamal, B., Beg, S., Khan, M. A. W., Khan, M. S., Al Mesfer, M. K., & Danish, M. (2021). Recent developments in investigating reaction chemistry and transport effects in biomass fast pyrolysis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *150*, 111454.
4. Bahng, M. K., Mukarakate, C., Robichaud, D. J., & Nimlos, M. R. (2009). Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing: A review. *Analytica Chimica Acta*, *651*(2), 117-138.
5. Balat, M., Balat, M., Kırtay, E., & Balat, H. (2009). Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. *Energy Conversion and Management*, *50*(12), 3147-3157.
6. Bedia García-Matamoros, J., Peñas-Garzón, M., Gómez Avilés, A., Rodríguez Jiménez, J. J., & Belver Coldeira, C. (2018). A review on the synthesis and characterization of biomass-derived carbons for adsorption of emerging contaminants from water. C *(Journal of Carbon Research), 4*(4), 63.
7. Biswas, B., Pandey, N., Bisht, Y., Singh, R., Kumar, J., & Bhaskar, T. (2017). Pyrolysis of agricultural biomass residues: Comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk. *Bioresource Technology*, *237*, 57-63.
8. Bridgwater, A.V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, *38*, 68-94.
9. Bru, K., Blin, J., Julbe, A., Volle, G. (2007) Pyrolysis of metal impregnated biomass: An innovative catalytic way to produce gas fuel. *J. Anal. Appl. Pyrolysis, 78,* 291–300.
10. Calcan, S. I., Pârvulescu, O. C., Ion, V. A., Răducanu, C. E., Bădulescu, L., Dobre, T., Egri, D., Moț, A., Popa, V., & Crăciun, M. E. (2022a). Valorization of vine prunings by slow pyrolysis in a fixed-bed reactor. *Processes*, *10*(1), 37.
11. Calcan, S. I., Pârvulescu, O. C., Ion, V. A., Răducanu, C. E., Bădulescu, L., Madjar, R., Dobre, T., Egri, D., Moț, A., & Iliescu, L. M. (2022b). Effects of biochar on soil properties and tomato growth. *Agronomy*, *12*, 1824.
12. Calcan, S. I., Pârvulescu, O. C., Ion, V. A., Răducanu, C. E., Dobre, T., Vasilievici, G., & Burghelea, A. (2025). Vine residue-derived engineered biochar for environmental benefits. *U.P.B. Sci. Bull.* Series B, *87*(3), 135-148.
13. Çağlar, A., Demirbaş, A. (2002a) Hydrogen rich gas mixture from olive husk via pyrolysis. *Energ. Convers. Manage*., 43, 109–117.
14. Çağlar, A., Demirbaş, A. (2002b) Conversion of cotton cocoon shell to hydrogen rich gaseous products by pyrolysis. *Energ. Convers. Manage*., 43, 489–497.
15. Chen, W., Meng, J., Han, X., Lan, Y., & Zhang, W. (2019a). Past, present, and future of biochar. *Biochar*, *1*, 75-87.
16. Chen, X., Che, Q., Li, S., Liu, Z., Yang, H., Chen, Y., ... & Chen, H. (2019b). Recent developments in lignocellulosic biomass catalytic fast pyrolysis: Strategies for the optimization of bio-oil quality and yield. *Fuel Processing Technology*, *196*, 106180.

17. Collard, F. X., & Blin, J. (2014). A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *38*, 594-608.
18. Cusenza M.A., Longo S., Cellura M., Guarino F., Messineo A., Mistretta M., Volpe M. (2021). Environmental assessment of a waste-to-energy practice: The pyrolysis of agro-industrial biomass residues. *Sustainable Production and Consumption*, *28*, 866-876.
19. Demirbaş, A. (2002a) Gaseous products from biomass by pyrolysis and gasification: Effects of catalyst on hydrogen yield. *Energ. Convers. Manage., 43,* 897–909.
20. Demirbaş, A. (2002b) Partly chemical analysis of liquid fraction of flash pyrolysis products from biomass in the presence of sodium carbonate. *Energ. Convers. Manage., 43*, 1801–1809.
21. Demirbaş, A. (2006) Effect of temperature on pyrolysis products from four nut shells, *J. Anal. Appl. Pyrolysis, 76*, 285–289.
22. Di Blasi, C. (1998) Comparison of semi-global mechanisms for primary pyrolysis of lignocellulosic fuels. *J. Anal. Appl. Pyrolysis, 47*(1), 43–64.
23. Di Blasi, C. (2008). Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*, *34*(1), 47-90.
24. Dobre, T., Parvulescu, O. C., Ramos, I. R., Ceatră, L., Stroescu, M., Stoica, A., & Mirea, R. (2012). Global reaction kinetics and enthalpy in slow pyrolysis of vegetal materials. *Revista de Chimie*, *63*(1), 54-59.
25. Dobre, T., Pârvulescu, O. C., Iavorschi, G., Stoica, A., & Stroescu, M. (2010). Catalytic effects at pyrolysis of wheat grains impregnated with nickel salts. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, *8*(1), 1968–1992.
26. Dobre, T., Pârvulescu, O. C., Iavorschi, G., Stroescu, M., & Stoica, A. (2014). Volatile organic compounds removal from gas streams by adsorption onto activated carbon. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *53*(9), 3622-3628.
27. Dobre, T., Pârvulescu, O. C., Jacquemet, A., & Ion, V. A. (2016). Adsorption and thermal desorption of volatile organic compounds in a fixed bed–Experimental and modeling. *Chemical Engineering Communications*, *203*(12), 1554-1561.
28. Egri, D., Pârvulescu, O. C., Ion, V. A., Răducanu, C. E., Calcan, S. I., Bădulescu, L., Madjar, R., Orbeci, C., Dobre, T., Moț, A. et al. (2022) Vine pruning-derived biochar for agronomic benefits. *Agronomy*, *12*(11), 2730.
29. El Bari, H., Fanezoune, C. K., Dorneanu, B., Arellano-Garcia, H., Majozi, T., Elhenawy, Y., ... & Ashour, F. H. (2024). Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass: Recent advances and comprehensive overview. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *178*, 106390.
30. El Hanandeh, A., Mahdi, Z., & Imtiaz, M. S. (2021). Modelling of the adsorption of Pb, Cu and Ni ions from single and multi-component aqueous solutions by date seed derived biochar: Comparison of six machine learning approaches. *Environmental Research*, *192*, 110338.
31. Garcia, L., French, R., Czernik, S., Chornet, E. (2000) Catalytic steam reforming of bio-oils for the production of hydrogen: Effects of catalyst composition. *Applied Catalysis A: General, 201*, 225–239.
32. Ghosh, P., Sengupta, S., Singh, L., & Sahay, A. (2020). Life cycle assessment of waste-to-bioenergy processes: A review. *Bioreactors*, 105-122.
33. Gwenzi, W., Chaukura, N., Wenga, T., & Mtisi, M. (2021). Biochars as media for air pollution control systems: Contaminant removal, applications and future research directions. *Science of the Total Environment*, *753*, 142249.

34. Hameed, S., Sharma, A., Pareek, V., Wu, H., & Yu, Y. (2019). A review on biomass pyrolysis models: Kinetic, network and mechanistic models. *Biomass and Bioenergy*, *123*, 104-122.
35. Kan, T., Strezov, V., & Evans, T. J. (2016). Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *57*, 1126-1140.
36. Kechagiopoulos, P.N., Voutetakis, S.S., Lemonidou, A.A., Vasalos, I.A. (2006) Hydrogen production via steam reforming of the aqueous phase of bio-oil in a fixed bed reactor. *Energy&Fuels, 20*(5), 2155–2163.
37. Kechagiopoulos, P.N., Voutetakis, S.S., Lemonidou, A.A., Vasalos, I.A. (2007) Sustainable hydrogen production via reforming of ethylene glycol using a novel spouted bed reactor. *Catalysis Today, 127*(1–4), 246–255.
38. Khan, A., Szulejko, J. E., Samaddar, P., Kim, K. H., Liu, B., Maitlo, H. A., ... & Ok, Y. S. (2019). The potential of biochar as sorptive media for removal of hazardous benzene in air. *Chemical Engineering Journal*, *361*, 1576-1585.
39. Khan, M. B., Cui, X., Jilani, G., Tang, L., Lu, M., Cao, X., ... & He, Z. (2020). New insight into the impact of biochar during vermi-stabilization of divergent biowastes: Literature synthesis and research pursuits. *Chemosphere*, *238*, 124679.
40. Kimura, L. M., Santos, L. C., Vieira, P. F., Parreira, P. M., & Henrique, H. M. (2010). Biomass pyrolysis: Use of some agricultural wastes for alternative fuel production. In *Materials Science Forum* (vol. 660, pp. 259-264). Trans Tech Publications Ltd.
41. Lee X. J., Lee L. Y., Gan S., Thangalazhy-Gopakumar S., & Ng, H. K. (2017). Biochar potential evaluation of palm oil wastes through slow pyrolysis: Thermochemical characterization and pyrolytic kinetic studies. *Bioresource Technology*, *236*, 155-163.
42. Lee, J., Sarmah, A. K., & Kwon, E. E. (2019). Production and formation of biochar. In *Biochar from Biomass and Waste* (pp. 3-18). Elsevier.
43. Lehmann, J., & Joseph, S. (2015). Biochar for environmental management: an introduction. In *Biochar for Environmental Management* (pp. 1-13). Routledge.
44. Mlonka-Mędrala, A., Evangelopoulos, P., Sieradzka, M., Zajemska, M., & Magdziarz, A. (2021). Pyrolysis of agricultural waste biomass towards production of gas fuel and high-quality char: Experimental and numerical investigations. *Fuel*, *296*, 120611
45. Oliveira, F. R., Patel, A. K., Jaisi, D. P., Adhikari, S., Lu, H., & Khanal, S. K. (2017). Environmental application of biochar: Current status and perspectives. *Bioresource Technology*, *246*, 110-122.
46. Parihar, M.F., Kamil, M., Goyal, H.B., Gupta, A.K., Bhatnagar, A.K. (2007) An experimental study on pyrolysis of biomass. *Trans IChemE, 85*(B5), 458–465.
47. Pârvulescu, O. C., Dobre, T., Ceatră, L., Iavorschi, G., & Mirea, R. (2011) Characteristics of corn grains pyrolysis in a fixed bed reactor. *Revista de Chimie*, *62*(1), 89-94.
48. Pârvulescu, O. C., Gavrilă, A. I., Dobre, T., & Ceatră, L. (2016). Effects of process factors on slow pyrolysis of sorghum waste. *Revista de Chimie*, *67*(11), 2254-2257.
49. Qian, K., Kumar, A., Zhang, H., Bellmer, D., & Huhnke, R. (2015). Recent advances in utilization of biochar. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *42*, 1055-1064.
50. Rangabhashiyam, S., & Balasubramanian, P. (2019). The potential of lignocellulosic biomass precursors for biochar production: Performance, mechanism and wastewater application—A review. *Industrial Crops and Products*, *128*, 405-423.
51. Rehman, I., Riaz, M., Ali, S., Arif, M. S., Ali, S., Alyemeni, M. N., & Alsahli, A. A. (2021). Evaluating the effects of biochar with farmyard manure under optimal mineral fertilizing on tomato growth, soil organic C and biochemical quality in a low fertility soil. *Sustainability*, *13*(5), 2652.

52. Richardson, Y., Blin, J., Volle, G., Motuzas, J., Julbe, A. (2010) In situ generation of Ni metal nanoparticles as catalyst for H_2-rich syngas production from biomass gasification. *Applied Catalysis A: General, 382*, 220–230.
53. Tang Q., Chen Y., Yang H., Liu M., Xiao H., Wang S., Chen H., & Naqvi S. R. (2021). Machine learning prediction of pyrolytic gas yield and compositions with feature reduction methods: Effects of pyrolytic conditions and biomass characteristics. *Bioresource Technology*, *339*, 125581.
54. Tian, B., Wang, J., Qiao, Y., Huang, H., Xu, L., & Tian, Y. (2023). Understanding the pyrolysis synergy of biomass and coal blends based on volatile release, kinetics and char structure. *Biomass and Bioenergy*, *168*, 106687.
55. Tian, B., Xu, L., Jing, M., Liu, N., & Tian, Y. (2021). A comprehensive evaluation on pyrolysis behavior, kinetics, and primary volatile formation pathways of rice husk for application to catalytic valorization. *Fuel Processing Technology*, *214*, 106715.
56. Tomczyk, A., Sokołowska, Z., & Boguta, P. (2020). Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, *19*(1), 191-215.
57. Tripathi, N., Hills, C. D., Singh, R. S., & Atkinson, C. J. (2019). Biomass waste utilisation in low-carbon products: harnessing a major potential resource. *NPJ climate and atmospheric science*, *2*(1), 35.
58. Usino, D. O., Ylitervo, P., Moreno, A., Sipponen, M. H., & Richards, T. (2021). Primary interactions of biomass components during fast pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *159*, 105297.
59. Verma, M., Godbout, S., Brar, S. K., Solomatnikova, O., Lemay, S. P., & Larouche, J. P. (2012). Biofuels production from biomass by thermochemical conversion technologies. *International Journal of Chemical Engineering*, *2012*(1), 542426.
60. Wang, B., Gao, B., & Fang, J. (2017). Recent advances in engineered biochar productions and applications. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, *47*(22), 2158-2207.
61. Wang, Z., Wang, Q., Yang, X., Xia, S., Zheng, A., Zeng, K., ... & Werle, S. (2021). Comparative assessment of pretreatment options for biomass pyrolysis: Linking biomass compositions to resulting pyrolysis behaviors, kinetics, and product yields. *Energy & Fuels*, *35*(4), 3186-3196.
62. Wu, C., Yan, Y., Li, T., & Qi, W. (2007) Preparation of hydrogen through catalytic steam reforming of bio-oil. *Chinese Journal of Process Engineering*, *7*(6), 1114-1119.
63. Wu, W., Kawamoto, K., & Kuramochi, H. (2006). Hydrogen-rich synthesis gas production from waste wood via gasification and reforming technology for fuel cell application. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, *8*, 70-77.
64. Wu, C., Yan, Y., Li, T., Qi, W. (2007) Preparation of hydrogen through catalytic steam reforming of bio-oil. *Chinese Journal of Process Engineering, 7*, 1114–1119.
65. Wu, W., Yang, M., Feng, Q., McGrouther, K., Wang, H., Lu, H., & Chen, Y. (2012). Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment. *Biomass and Bioenergy*, *47*, 268-276.
66. Xu, C. Y., Li, Q. R., Geng, Z. C., Hu, F. N., & Zhao, S. W. (2020). Surface properties and suspension stability of low-temperature pyrolyzed biochar nanoparticles: Effects of solution chemistry and feedstock sources. *Chemosphere*, *259*, 127510.
67. Yaashikaa, P. R., Kumar, P. S., Varjani, S., & Saravanan, A. J. B. R. (2020). A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy. *Biotechnology Reports*, *28*, e00570.
68. Yang, F., Wang, W., Wu, Z., Peng, J., Xu, H., Ge, M., ... & Peñuelas, J. (2024). Fertilizer reduction and biochar amendment promote soil mineral-associated organic carbon,

bacterial activity, and enzyme activity in a jasmine garden in southeast China. *Science of the Total Environment*, *954*, 176300.
69. Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., & Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, *86*(12-13), 1781-1788.
70. Yang, H., Yan, R., Chen, H., Zheng, C., Lee, D. H., & Liang, D. T. (2006). In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: Hemicellulose, cellulose and lignin. *Energy & Fuels*, *20*(1), 388-393.
71. Yang, Y., Sun, C., Lin, B., & Huang, Q. (2020). Surface modified and activated waste bone char for rapid and efficient VOCs adsorption. *Chemosphere*, *256*, 127054.
72. Yi, W., Liu, L., Wang, D., Zhang, X., & Yu, G. (2025). Potential of biochar derived from sewage sludge and calcium sulfate as an amendment for acidic soils: Milk Chinese cabbage cultivation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *13*(2), 115641.
73. Yi, Z., Li, C., Lin, H., Zhang, S., Huang, Y., Li, B., ... & Hu, X. (2023). Pyrolysis of sawdust impregnated with bio-oil of the same origin: influence of organics in bio-oil on property of biochar. *Biomass and Bioenergy*, *178*, 106961.
74. Yin, R., Liu, R., Mei, Y., Fei, W., & Sun, X. (2013). Characterization of bio-oil and bio-char obtained from sweet sorghum bagasse fast pyrolysis with fractional condensers. *Fuel*, *112*, 96-104.
75. Yogalakshmi, K. N., Sivashanmugam, P., Kavitha, S., Kannah, Y., Varjani, S., AdishKumar, S., & Kumar, G. (2022). Lignocellulosic biomass-based pyrolysis: A comprehensive review. *Chemosphere*, *286*, 131824.
76. Yu, F., Ruan, R., Steele, P. (2008) Consecutive reaction model for the pyrolysis of corn cob. Trans. ASABE, 51, 1023–1028.
77. Yu, X., Wang, X., Sun, M., Liu, H., Liu, D., & Dai, J. (2024). Cadmium immobilization in soil using phosphate modified biochar derived from wheat straw. *Science of The Total Environment*, *926*, 171614.
78. Yuan, P., Wang, J., Pan, Y., Shen, B., & Wu, C. (2019). Review of biochar for the management of contaminated soil: Preparation, application and prospect. *Science of the Total Environment*, *659*, 473-490.
79. Yung, M.M., Jablonski, W.S., Magrini-Bair, K.A. (2009) Review of catalytic conditioning of biomass-derived syngas. Energy&Fuels, 23, 1874–1887.
80. Zanzi, R. (2001) *Pyrolysis of biomass*. Dissertation, Royal Institute of Technology, Stockholm.
81. Zhang, C., Liu, N., Zhang, T., Su, S., Li, R., Feng, J., & Wu, Y. (2025). Influence of biomass type and pyrolysis temperature on biochar characteristics for enhanced soil amendment. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *192*, 107257.
82. Zhang, K., Zhang, K., Li, Y., Kang, Q., Wang, Y., Wang, J., ... & Mao, J. (2023). Easily pyrolyzable biomass components significantly affect the physicochemical properties and water-holding capacity of the pyrolyzed biochar. *Agriculture*, *13*(11), 2053.
83. Zhao, Z., Wang, B., Theng, B. K., Lee, X., Zhang, X., Chen, M., & Xu, P. (2022). Removal performance, mechanisms, and influencing factors of biochar for air pollutants: A critical review. *Biochar*, *4*(1), 30.