

UNIVERSITATEA NAȚIONALĂ DE ȘTIINȚĂ ȘI TEHNOLOGIE "POLITEHNICA"
BUCUREȘTI

ȘCOALA DOCTORALĂ DE INGINERIE CHIMICĂ ȘI BIOTEHNOLOGII

FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICĂ ȘI BIOTEHNOLOGII

DEPARTAMENTUL DE BIORESURSE ȘI ȘTIINȚA POLIMERILOR

TEZĂ DE DOCTORAT

**Intensificarea proceselor cu ajutorul microundelor și
ultrasunetelor**

**Intensification of processes with the help of
microwaves and ultrasound**

Student doctorand: Ing. Daniela GHIMPEȚEANU

Conducător de doctorat: Prof.Dr.Ing. Ioan CĂLINESCU

Președinte	Prof.dr.ing. Vasile Lavric	de la	UNST POLITEHNICA București
Coordonator doctorat	Prof.dr.ing. Ioan Călinescu	de la	UNST POLITEHNICA București
Referent		de la	
Referent		de la	
Referent		de la	

BUCUREȘTI
- 2024 -

UNIVERSITATEA NAȚIONALĂ DE ȘTIINȚĂ ȘI TEHNOLOGIE "POLITEHNICA"
BUCUREȘTI

ȘCOALA DOCTORALĂ DE INGINERIE CHIMICĂ ȘI BIOTEHNOLOGII

FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICĂ ȘI BIOTEHNOLOGII
DEPARTAMENTUL DE BIORESURSE ȘI ȘTIINȚA POLIMERILOR

Intensificarea proceselor cu ajutorul microundelor și ultrasunetelor

Intensification of processes with the help of microwaves and ultrasound

Rezumat teză de doctorat

Autor:

Ing. Daniela GHIMPEȚEANU

Conducător de doctorat:

Prof. Dr. Ing. Ioan CĂLINESCU

CUPRINS

A.	OBIECTIVELE STUDIULUI EXPERIMENTAL	4
	PARTEA 1 - EFICIENȚA APLICATOARELOR DE MICROUNDRE, REZONANT, MULTIMOD ȘI MONOMOD.....	6
	1.1. Materialele utilizate	7
	1.2. Modelarea în COMSOL®	10
	1.3. Rezultate și discuții	11
	1.4. Concluzii parțiale	14
	PARTEA II - EFECTUL POZIȚIEI ȘI FORMEI REACTORULUI ASUPRA TRANSFERULUI DE ENERGIE ULTRASONICĂ ÎNTR-O BAIE CU UN SINGUR TRADUCTOR.....	16
	1.5. Materiale și metode.....	17
	1.6. Efectul geometriei vasului de sticlă scufundat în baia cu ultrasunete.....	21
	1.7. Efectul tipului de lichid din vasul de sticlă scufundat în baia cu ultrasunete.....	23
	1.8. Distribuția puterii ultrasunetelor (raporturile de putere specifice) disipate în vasele de sticlă scufundate în baia cu ultrasunete și în baia cu ultrasunete.....	24
	1.9. Corelația dintre evaluarea calorimetrică și iodometrică a energiei disipate în vasul de sticlă/baia cu ultrasunete	25
	1.10.Rezultate obținute la modelarea în Comsol	25
	1.11.Concluzii parțiale	27
	PARTEA III - INSTALAȚIA PENTRU UTILIZAREA COMBINATĂ A ULTRASUNETELOR ȘI MICROUNDRE ÎN VEDEREA INTENSIFICĂRII PROCESELOR FIZICO-CHIMICE	29
	1.12.Materiale și metode.....	30
	1.13.Setare experimentală.....	31
	1.14.Rezultate și discuții	32
	1.17.Concluzii parțiale	39
B.	CONCLUZII GENERALE	40
C.	PERSPECTIVE ALE DEZVOLTĂRII CERCETĂRIILOR.....	41
D.	CONTRIBUTII ORIGINALE	42
E.	DISEMINAREA REZULTATELOR.....	43
F.	BIBLIOGRAFIE:.....	45

A. OBIECTIVELE STUDIULUI EXPERIMENTAL

Au fost urmărite trei direcții de cercetare:

- **Eficiența aplicatoarelor de microunde, rezonant, multimod și monomod;**
- **Efectul poziției și formei reactorului asupra transferului de energie ultrasonică într-o baie cu un singur traductor;**
- **Realizarea și testarea unei instalații pentru utilizarea combinată a ultrasunetelor și microundelor în vederea intensificării proceselor fizico-chimice.**

Fiecare direcție de cercetare a avut obiectivele ei specifice:

- **Eficiența aplicatoarelor de microunde, rezonant, multimod și monomod**
 - Realizarea unui aplicator de microunde rezonant.
 - Testarea aplicatorului rezonant (eficiența transferului de energie și uniformitatea încălzirii) comparativ cu aplicatoare clasice (monomod sau multimod) pentru diferite lichide cu capacități de absorbție a energiei de microunde diferită.
 - Modelarea în Comsol a celor trei tipuri de aplicatoare și compararea rezultatelor experimentale cu cele din model.
- **Efectul poziției și formei reactorului asupra transferului de energie ultrasonică într-o baie cu un singur traductor**
 - Realizarea unei metodologii experimentale care să permită oricărui utilizator de baie de ultrasunete cu un singur traductor (cel mai răspândit echipament de ultrasunete din laboratoare) să găsească condițiile potrivite (tip de reactor și poziție) pentru a pune în evidență cel mai bine efectul ultrasunetelor și pentru a asigura reproductibilitatea experimentarilor.
 - Au fost studiate mai multe tipuri de vase de reacție și mai multe tipuri de lichide de cuplaj.
 - Transferul energiei de ultrasunete de la traductor la lichidul din reactor s-a urmărit calorimetric și chimic (cu KI) în cazul apei.
- **Realizarea și testarea unei instalații pentru utilizarea combinată a ultrasunetelor și microundelor în vederea intensificării proceselor fizico-chimice**
 - Realizarea unei instalații care permite efectuarea de experimente asistate concomitent de ultrasunete și de microunde. Reactorul are un sistem de răcire care permite tratarea mediului de

reactie cu microunde si cu ultrasunete in mod continuu dar cu menținerea temperaturii de reacție la valori prestabilite.

- Testarea instalației pentru stabilirea condițiilor de lucru astfel încât să fie posibilă menținerea temperaturii constante chiar dacă furnizarea de energie de US și de MW este continuă.

- Realizarea de experimentari pe instalație pentru a pune în evidență efectul separat sau combinat al US și MW.

Scopul cercetării efectuate a fost acela de a realiza o instalație care să permită intensificarea proceselor fizico-chimice prin utilizarea simultana de microunde și ultrasunete care pot fi aplicate în mod continuu, cu puteri semnificative dar cu un control bun al temperaturii. Ultrasunetele și microundele pot fi generate cu puteri și frecvențe diferite (pentru US: 20-5000 kHz, pentru MW: 2,43-2,47 GHz) ceea ce permite intensificarea unei game foarte largi de procese care necesită fie condiții blânde, fie condiții energice.

Astfel au fost determinați experimental câțiva parametri critici pentru aplicarea corectă a acestor două surse de energie în acest tip de reactor. Acestea includ poziția optimă a reactorului așa cum este definită prin determinarea calorimetrică a puterilor absorbite de US și MW și exemple reale de transformări (cum ar fi transesterificarea uleiului vegetal cu etanol) pentru a ilustra potențialul acestui sistem de a fi utilizat pentru intensificarea proceselor chimice.

Instalația pentru utilizarea combinată a ultrasunetelor și microundelor în vederea intensificării proceselor fizico-chimice este caracterizată prin aceea că asigură flexibilitatea structurală și funcțională prin următoarele ajustări posibile:

- Adaptarea instalației pentru intensificarea diferitelor tipuri de procese prin modificarea frecvenței ultrasunetelor furnizate în sistem;
- Modificarea temperaturii de reacție prin stabilirea puterilor de US și de MW furnizate în sistem și a temperaturii agentului de răcire;
- Furnizarea în mod continuu a puterilor de US și de MW pe durata procesului, cu menținerea temperaturii de reacție datorită unui sistem eficient de transfer termic;
- Modificarea distribuției puterilor de US în reactor și în lichidul de cuplaj prin modificarea poziției reactorului în baia de US;

PARTEA 1 - EFICIENȚA APLICATOARELOR DE MICROUND, REZONANT, MULTIMOD ȘI MONOMOD

În acest studiu sunt descrise performanțele unui nou aplicator de microunde bazat pe două concepte: rezonanța și focalizarea câmpului electromagnetic asupra țintei. La frecvența de rezonanță, cavitatea stochează energia de microunde - prin urmare, microundele nu sunt reflectate înapoi în ghidul de undă. Capacitatea de focalizare a aplicatorului este măsurată prin eficiența transferului de energie și uniformitatea încălzirii. Acest nou aplicator a fost testat pentru mai multe lichide cu parametri dielectricsi foarte diferiti și anume: apa, etilenglicol, acid acetic și 2-propanol iar performantele sale au fost comparate cu cele ale aplicatoarelor monomodale și multimodale.

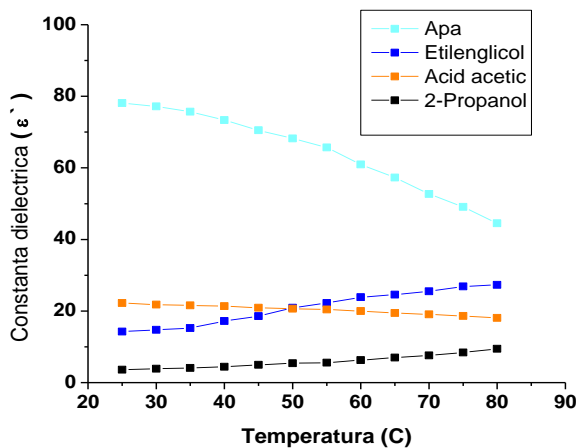
Utilizarea aplicatoarelor monomod presupune unele dezavantaje care trebuie cântărite cu atenție. Acestea sunt mai degrabă specifice produsului decât de uz general și, în funcționare, pot fi foarte sensibile (adică, dezactivarea rezonanței) la modificările proprietăților produsului, geometriei și poziției, probele tratate sunt foarte mici pentru a păstra avantajele aplicatorului monomod.

Aplicatoarele multimod sunt adesea folosite pentru prelucrarea materialelor în vrac sau a rețelelor de materiale ale căror dimensiuni generale sunt prea mari (mai mari decât lungimea de undă a frecvenței de operare) pentru a permite luarea în considerare a utilizării într-un cuptor monomod. Aceste aplicatoare, în cea mai simplă configurație a lor, iau forma unei cutii metalice care este excitată (condusă) la o frecvență mult peste frecvența sa fundamentală de tăiere. De exemplu, cuptorul cu microunde casnic are în mod obișnuit dimensiuni interne de ordinul 30 până la 40 cm, în timp ce lungimea de undă este de 12.2 cm. Dimensiunea mai mare corespunde unei frecvențe de tăiere de aproximativ 400 MHz în comparație cu frecvența de operare de 2.45 GHz [7]. Atunci când energia electromagnetică, generată extern, este alimentată prin anumite mijloace într-o cavitate cu dimensiuni specifice, ea induce un câmp electromagnetic rezonant intern care se extinde în întreaga cavitate [47]. Unele sarcini de lucru au o valoare atât de scăzută a factorului de pierdere, ϵ'' , încât densitatea de disipare a căldurii folosind aplicatoare monomod sau multimod este prea mică la intensitățile câmpului electric pe care le creează. În astfel de cazuri, prin utilizarea rezonanței, intensitatea câmpului poate fi crescută considerabil, dând o disipare satisfăcătoare a căldurii [48]. Cu excepția generării de plasmă, sistemele rezonante nu au fost utilizate pe scară largă în producția industrială din cauza dificultăților de control. Pe măsură ce proprietățile sarcinii

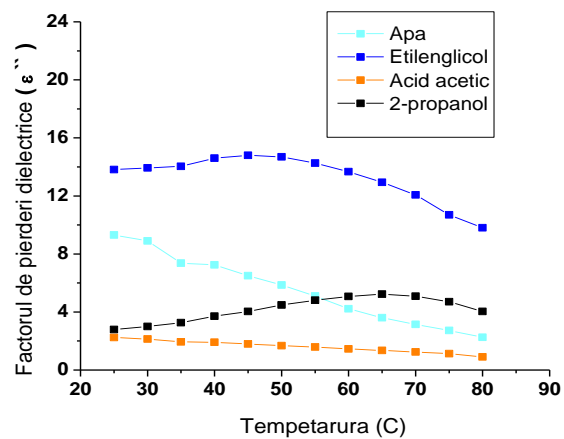
de lucru și alți parametri ai sistemului se modifică odată cu temperatura și uzura, atât frecvența de rezonanță a cavității, cât și frecvența generatorului se deplasează, iar transferul de putere scade. Reajustarea este necesară pentru a restabili condițiile corecte de funcționare. În cele mai multe cazuri, acest lucru este necesar atât de frecvent încât este necesar un control automat al frecvenței (AFC), pentru a aduce înapoi aplicatorul mai aproape de starea de rezonanță [49]. Totuși, un astfel de sistem implică componente foarte scumpe pentru controlul și adaptarea frecvenței microundelor în funcție de puterea reflectată. Ideea noastră a fost să proiectăm și să realizăm un aplicator care să nu se abată prea mult de la starea de rezonanță în timpul funcționării chiar dacă frecvența este menținută la fel. Pentru a compara eficiența acestui nou tip de aplicator, au fost efectuate teste de putere folosind acest nou aplicator rezonant și două aplicatoare de tip monomod și multimod.

1.1. Materialele utilizate

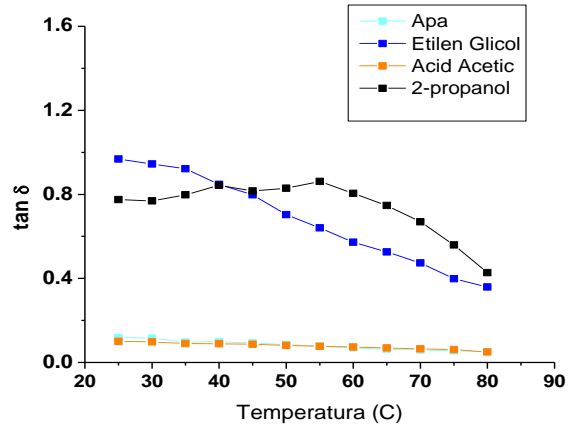
Experimentele au fost efectuate folosind lichide care au proprietăți dielectrice foarte diferite: apă distilată, etilenglicol (Chimopar, Romania, 2008), 2-propanol (Chemical, Romania, 1994) și acid acetic glacial (Chimreactiv, Romania, 2000). Dintre acestea, două lichide au valori mari ale tangentei de pierdere (etilen glicol și 2-propanol), în timp ce celelalte două au valori mai mici (apă și acid acetic). Fig. B-1 (a, b, c) prezintă proprietățile dielectrice ale acestor substanțe selectate în intervalul de temperatură 20-80°C, așa cum este documentat în literatură [50].



a) Constanta dielectrică (ε')



b) Factorul de pierderi dielectrice (ε'')



c) Factor de disipare ($\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$)

Fig. B-1 Proprietățile dielectrice [50]

Pentru experimentele selectate cu cele patru lichidele, s-au folosit diferite aplicatoare:

1. Aplicatorul monomod, cel furnizat de SAIREM ca parte a sistemului MINIFLOW 200 SS [51], fiind un aplicator care funcționează în modul TE₁₀ (Fig. B-2 și B-3 a).
2. Aplicatorul rezonant este un aplicator nou construit de noi (Fig. B-3 b), fiind un cub de aluminiu cu latura de 145.3 mm. În acest aplicator, microundele sunt furnizate de un adaptor coaxial de tranziție la ghidul de undă WR340.
3. Aplicatorul multimod este adaptat dintr-un cuptor clasic cu microunde, cu un volum de 18 L, în care a fost decupată o fantă pentru a monta adaptorul coaxial de tranziție la ghidul de undă WR340 (Fig. B-3 c).

În toate aceste aplicatoare câmpul cu microunde este furnizat de același generator de microunde în stare solidă (Fig. B-2, 6) prin intermediul unui cablu coaxial. Sistemul permite înregistrarea puterii absorbite și reflectate. În aplicatoarele monomod și rezonant se poate monta și un dispozitiv de tip sliding short-circuit (Fig. B-2 și 3, 4), care este o componentă utilizată pentru reglarea frecvenței de rezonanță.

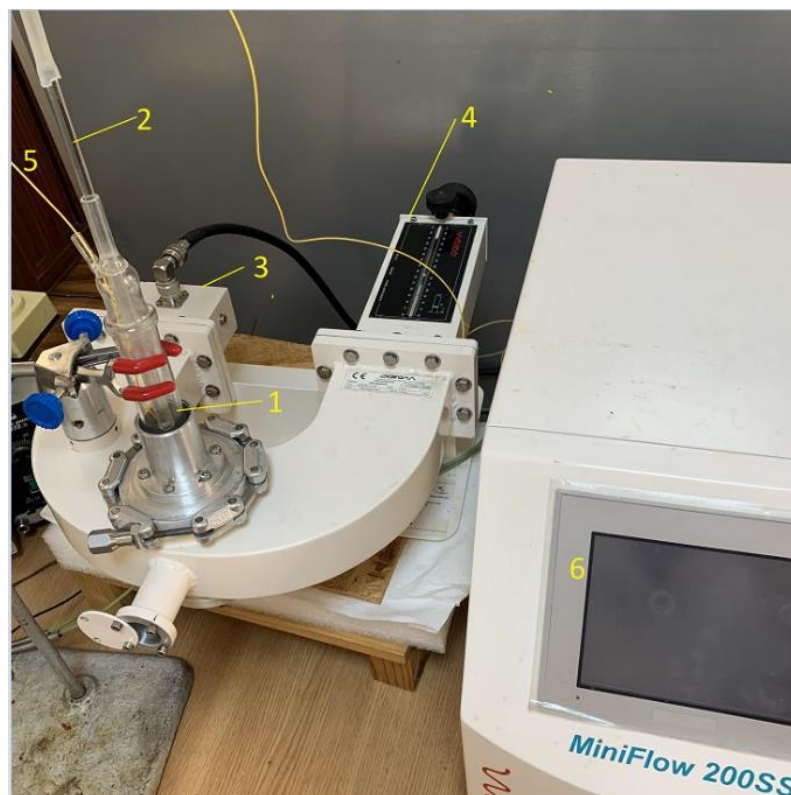


Fig. B-2 Mini-Flow 200SS utilizat cu cavitate de tip TE

1 – reactor; 2 – agitator; 3 - adaptor coaxial la ghid de undă; 4 – sliding short circuit ; 5 – fibra optica; 6 – Generator MW

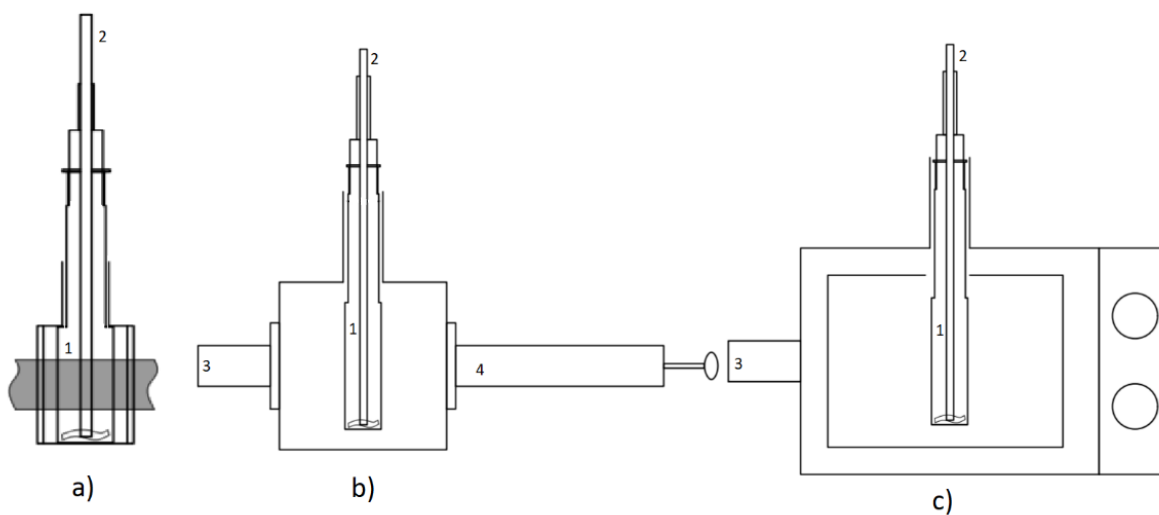


Fig. B-3 Aplicatoare cu microunde utilizate: a) monomod, tip TE, b) cavitate rezonanta, c) multimod

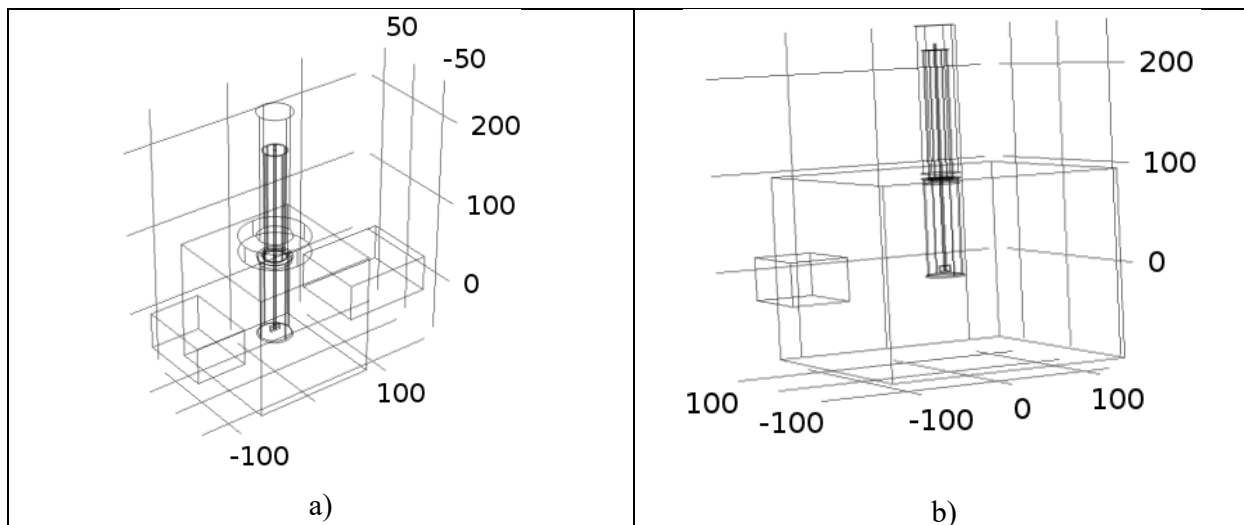
1 – reactor; 2 – agitator; 3 - adaptor coaxial la ghid de undă; 4 – sliding short circuit

Experimentele au fost efectuate folosind același volum în toate aplicatoarele (un vas cilindric cu un volum util de 100 mL, prevăzut cu un agitator mecanic). După poziționarea reactorului simetric față de ghidul de undă, se începe agitarea. Temperatura inițială a fost măsurată cu fibră optică, apoi generatorul SS MW a fost pornit și setat la o anumită putere timp de 60 de secunde. Când generatorul de microunde este oprit, a fost măsurată temperatura finală.

Determinările calorimetrice au fost efectuate pornind de la aceeași temperatură (25°C).

1.2. Modelarea în COMSOL®

Folosind blocurile de bază de la COMSOL® (Block, Cone, Cylinder and Sphere), împreună cu operația Booleană (Unire, Intersecție, Diferență, Compunere), cele trei aplicatoare au fost construite în funcție de caracteristicile lor geometrice (Fig. B-4). După acest prim pas, geometria fiecărui aplicator a fost plasată, astfel încât algoritmul de rezolvare să poată calcula cu precizie câmpul de unde electromagnetice. În acest scop, dimensiunea maximă a rețelei ar trebui să fie egală cu o zecime din lungimea de undă. Au fost introduse proprietățile dielectrice ale fiecăruia dintre cele patru lichide, conform datelor din literatură și s-a folosit fizica „Unde electromagnetice, domeniul frecvenței”, pentru a calcula distribuția câmpului în interiorul aplicatorului. Calculul a fost realizat conform studiului „Frequency Domain”, care utilizează implementarea „multifrontal massively parallel sparse direct solver” în COMSOL®, cu opțiunile implicite.



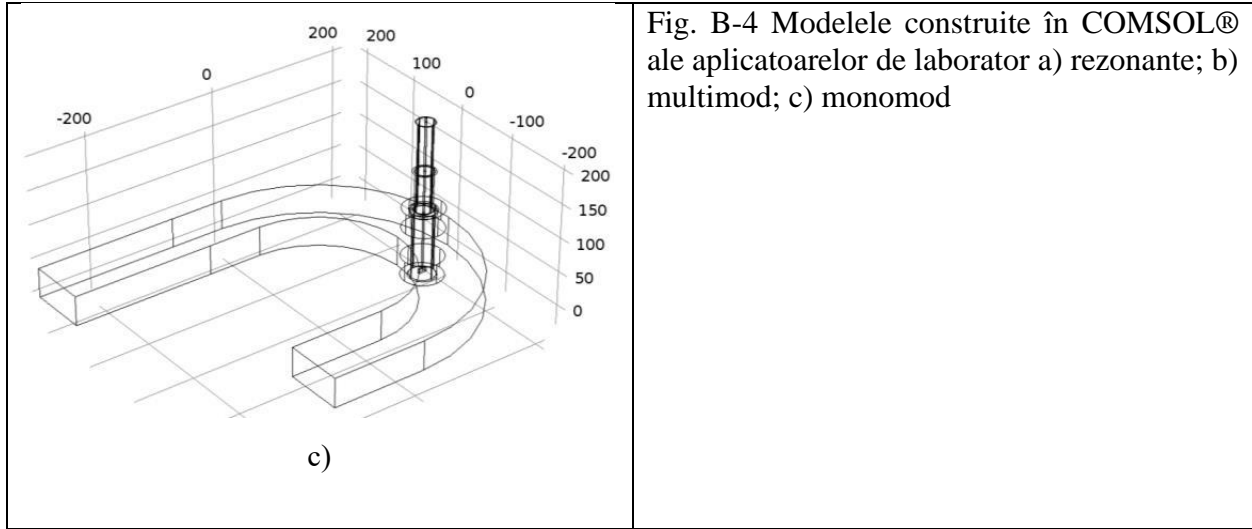


Fig. B-4 Modelele construite în COMSOL® ale aplicatoarelor de laborator a) rezonante; b) multimod; c) monomod

1.3.Rezultate și discuții

Eficiența transferului de energie (η_L) în lichidul care se preconizează a fi încălzit poate fi exprimată ca raportul dintre pierderile de putere din sarcină P_L și puterea totală pierdută, P . Pierdere totală de putere este exprimată ca sumă a pierderilor ohmice determinate de turbioane, curenți obținuți prin pierderea prin reflexie a undelor electromagnetice în interiorul pereților rezonatorului (P_R), pierderea de putere a sarcinii (P_L) și pierderea de putere a portului de cuplare (P_C) [5]:

$$P = P_R + P_L + P_C \tag{Ec 1}$$

$$\eta_L = \frac{P_L}{P} = \frac{Q}{Q_L} \tag{Ec 2}$$

Factorul Q este o măsură a eficienței stocării electromagnetice în aplicator. Este corelat cu mecanismele de pierdere existente și este dat de raportul dintre energia stocată și cea pierdută [5].

$$Q = \frac{\text{Energia stocata}}{\text{Energie pierduta} \cdot \text{Perioada de oscilatie}} \tag{Ec 3}$$

Pentru experimentele efectuate în această lucrare, pierderile de putere în sarcină (P_L) au fost calculate prin ecuația de mai jos, datorită valorii scăzute a creșterii temperaturii - ΔT (s-a folosit un timp scurt de iradiere), puterea pierdută fiind neglijată ($P_{lost} = P_R + P_C$)[5].

$$P_L = \frac{m \cdot C_p \cdot \Delta T}{T_{imp}} + P_{lost}$$

Ec 4

Unde:

m - masa lichidului din reactor, g;

Δt - diferența de temperatură, ($^{\circ}C$) înregistrată după timpul de lucru: 60 s

C_p - căldură specifică, ($J / g \cdot ^{\circ}C$);

T_{imp} - este timpul de încălzire cu microunde (e).

În tabelul B-1 sunt prezentate valorile obținute pentru pierderile de putere în sarcină, pentru cele trei tipuri de aplicatoare, când puterea furnizată de generatorul SS de microunde a fost de 25W. Rezultatele din tabel sunt în concordanță cu informațiile din literatură: cu cât tangenta de pierdere ($\tan \delta$) este mai mare, cu atât conversia energiei microundelor în căldură este mai bună [51]. În ceea ce privește tipul de aplicator, se poate observa că aplicatorul nostru rezonant se adaptează bine la toate lichidele utilizate (puterea reflectată este zero) și permite atingerea celor mai bune valori pentru eficiența transferului de energie.

Tabel B-1. Puterea absorbită pentru cele 4 lichide testate în cele 3 aplicatoare de microunde

Lichidele utilizate	Tipul de aplicator	P_L	Puterea reflectata	Eficiența transferului de energie
		W	W	
Etilenglicol	Multimod	20.11	0.29	0.81
	Rezonant	24.17	0.00	0.97
	Monomod	21.03	2.10	0.92
2-propanol	Multimod	21.29	1.72	0.91
	Rezonant	22.86	0.00	0.91
	Monomod	21.15	0.00	0.85
Apa	Multimod	18.14	1.02	0.76
	Rezonant	21.33	0.00	0.85
	Monomod	19.72	2.80	0.89
Acid Acetic	Multimod	16.61	5.00	0.83
	Rezonant	21.78	0.00	0.87
	Monomod	20.9	0.00	0.84

Un alt aspect foarte important al aplicatorului rezonant este uniformitatea încălzirii în reactor. Condițiile ideale sunt acelea în care lichidul din reactor este încălzit uniform în întregul său volum. Pentru a determina uniformitatea încălzirii, datele obținute în COMSOL® au fost prelucrate pentru modelarea acestor trei tipuri de aplicatoare. Uniformitatea încălzirii poate fi exprimată ca un indice de neregularitate definit ca raportul dintre abaterea standard și valoarea medie. Cu cât indicele de neregularitate este mai mic, cu atât încălzirea va fi mai uniformă în lichidul considerat. Fig. B-5 prezintă indicele de neregularitate pentru cele trei aplicatoare. Se poate observa că pe aplicatorul rezonant se obțin cele mai mici valori ale indicelui de neregularitate pentru toate lichidele studiate. În aplicatorul monomod și rezonant este posibil să se adapteze mai bine sarcina prin schimbarea poziției sliding short circuit-ului. Poziția optimă va depinde de proprietățile dielectrice ale lichidului din reactor. Deoarece aceste proprietăți variază în funcție de temperatură, avem curbe diferite pentru cele două temperaturi studiate (25 și 50°C).

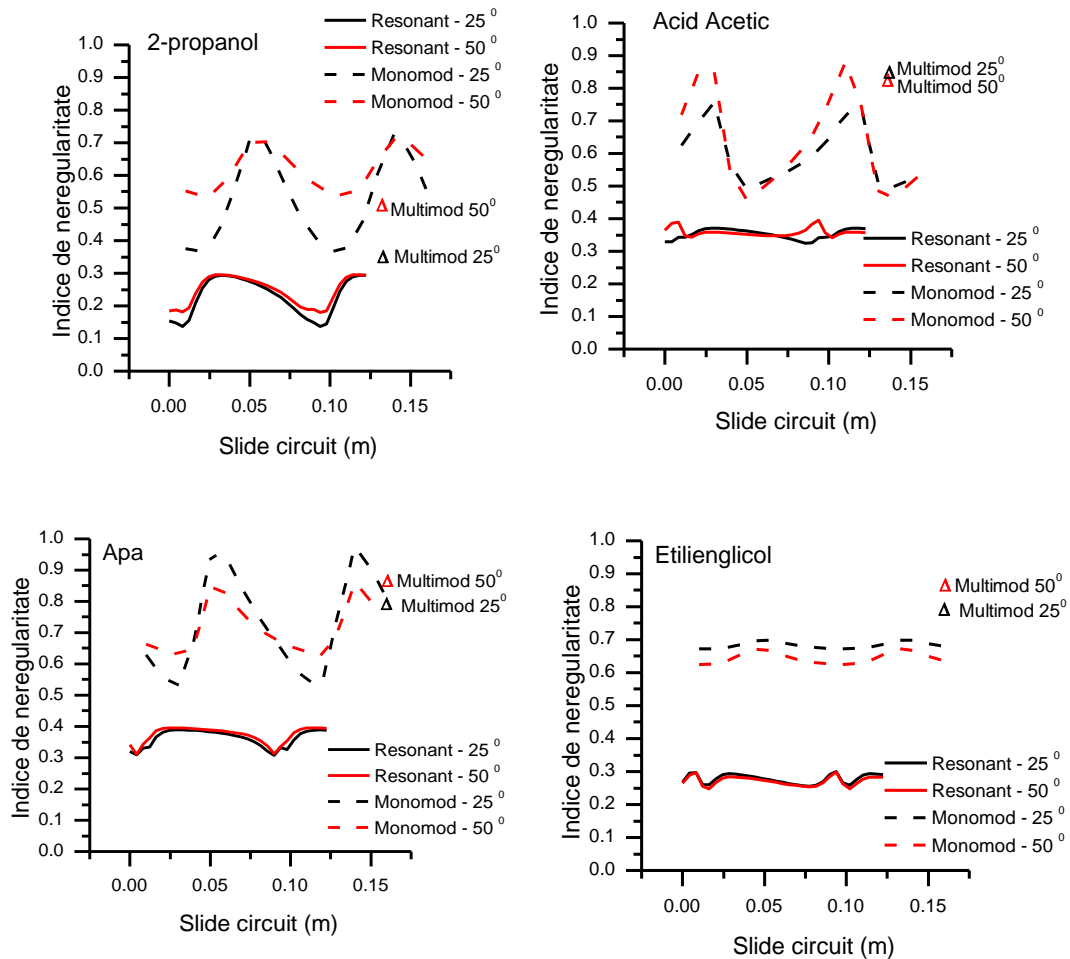


Fig. B-5 Indicele de neregularitate pentru lichidele studiate, la 25 și 50 °C - pentru aplicatoarele monomod și rezonante în funcție de poziția de Short circuit iar pentru aplicatorul multimod valoarea punctului – rezultate obținute în Comsol

1.4. Concluzii parțiale

Un nou tip de aplicator (aplicator rezonant, Fig. B-3) a fost proiectat, construit și testat în laboratorul nostru și comparat cu două tipuri de aplicatoare, monomod și multimod (disponibile în comerț). Evaluarea s-a făcut pe baza eficienței transferului de energie (determinată calorimetric) și a uniformității încălzirii (determinată prin modelare în COMSOL®).

Experimentele efectuate folosind aceste trei aplicatoare diferite de microunde: rezonant (construcție proprie), monomod și multimod aplicat la același reactor încărcat cu volum identic pentru patru lichide diferite: apă, etilenglicol, alcool izopropilic și acid acetic, au arătat că noul

nostru aplicatorul rezonant oferă caracteristici mai bune decât cele ale aplicatoarelor comerciale, în ceea ce privește uniformitatea încălzirii, precum și eficiența transferului de energie. Aceste caracteristici se datorează pierderilor reduse prin pereții cavității și posibilității de a atinge condiții critice de cuplare într-o mare varietate de probe și condiții de funcționare.

PARTEA II - EFECTUL POZIȚIEI ȘI FORMEI REACTORULUI ASUPRA TRANSFERULUI DE ENERGIE ULTRASONICĂ ÎNTR-O BAIE CU UN SINGUR TRADUCTOR

Utilizarea ultrasunetelor ca una dintre metodele de intensificare a proceselor poate fi privită ca o alternativă „verde” pentru procesele eficiente energetic [52]. Utilizarea ultrasunetelor la nivel de laborator se referă întotdeauna la reproductibilitatea experimentelor și, în cazul aplicațiilor industriale, proiectarea și dezvoltarea unor sisteme specifice [29, 53]. Într-o lucrare publicată în 1996 [54], Kimura și colaboratorii., au subliniat că: „Este adesea dificil de comparat rezultatele sonochimice raportate de la diferite laboratoare. Această dificultate este bine cunoscută ca problema reproductibilității în sonochimie”. Această problemă provine din natura ultrasunetelor ca sursă de energie pentru reacțiile chimice. Nu este comparabil, este o energie mecanică în natura sa și efectele sale asupra reacțiilor chimice se bazează în mare parte pe efectele cavitației, bulele se colapsează eliberând o cantitate enormă de energie, fenomen cunoscut sub numele de „punctul fierbinte”[55]. Recent a fost lansată o nouă idee, și anume că sonochimia poate apărea în absența cavitației [56].

Puterea ultrasunetelor transmisă sistemelor de reacție (reactoarelor) este diferită funcție de diferitele echipamente, iar energia absorbită de mediul de reacție depinde de mai mulți parametri: frecvența ultrasunetelor, temperatură, presiunea vaporilor, gaze dizolvate, fracțiune solidă în suspensie, plasarea vasului în relația cu sursele de ultrasunete etc. [40, 57]. Rezultatele reacțiilor sonochimice nu sunt mai ușor de interpretat, chiar și în prezența cavitației, cu atât mai mult în ce privește sistemele necavitante [56].

Sonochimia acoperă o gamă largă de aplicații, așa cum s-a arătat recent [58]. Atunci când este folosit ca instrument pentru intensificarea proceselor fizico-chimice la nivel de laborator, un indicator important este eficiența transferului de energie de la traductor, în întregul lichid de cuplare, către vasele de reacție.

În acest capitol ne propunem să oferim celor care folosesc o baie cu ultrasunete și un vas de reacție scufundat în ea câteva informații necesare pentru funcționarea corectă cu aceste

instrumente. Scopul nostru este de a determina cea mai potrivită formă a vasului de reacție (sticlă) și poziția sa adecvată în baia cu ultrasunete pentru a oferi efectul optim al sonicării. Acest lucru a fost realizat prin determinarea celei mai bune valori a densității energetice din vasul de reacție și a raportului dintre puterea specifică absorbită de lichidul vasului de reacție și puterea specifică absorbită de lichidul de cuplare al băii cu ultrasunete.

1.5. Materiale și metode

Materiale

Pentru toate experimentele a fost folosită o baie cu ultrasunete Bandelin Sonorex RK cu un singur traductor (putere maximă 80 W, frecvență de funcționare 37 kHz) umplută cu 1,2 L de apă. S-a folosit un suport de vas la comandă (Fig. B-6), cu un sistem mecanic capabil să miște vasul în plan vertical, pentru o imersiune precisă în baia cu ultrasunete.

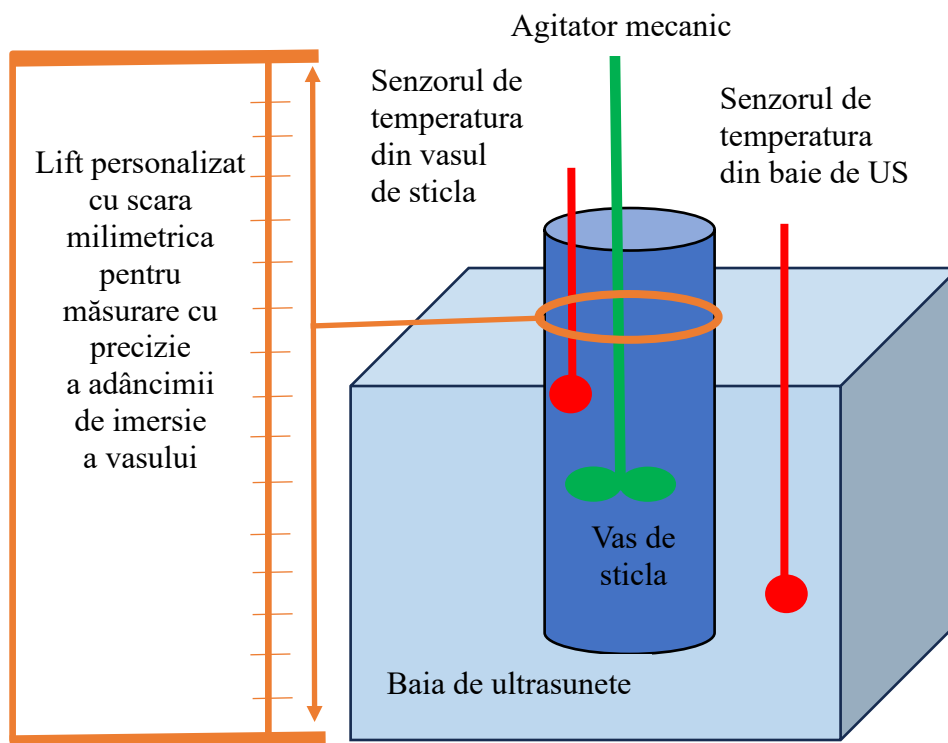


Fig. B-6. Schema instalației experimentale (pentru determinarea calorimetrică a transferului de energie de la lichidul de cuplare (apa) al rezervorului de la baia de US, la lichidul de lucru din reactorul de sticlă scufundat în baie)

Aparent, rezervorul băii cu ultrasunete are o formă cubică obișnuită. Forma reală este ușor diferită, partea superioară a acesteia este mai lată decât cea inferioară, dimensiunile reale sunt prezentate în Fig. B-7.

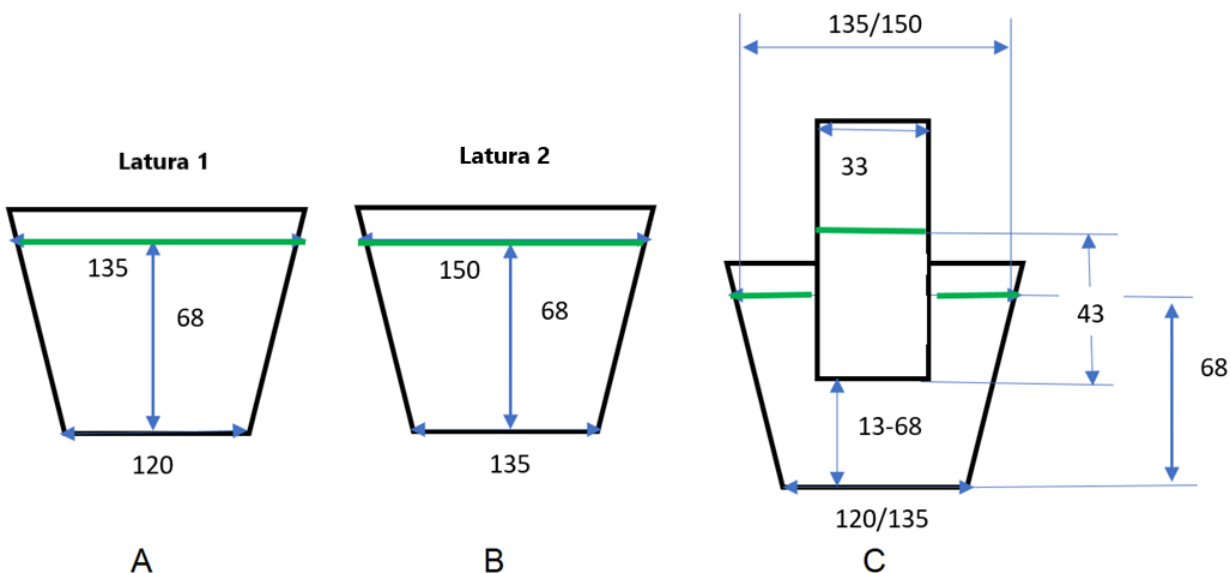


Fig. B-7. Geometria și dimensiunile băii cu ultrasunete. A – baie cu ultrasunete latura 1; B- baie cu ultrasunete – latura 2; C – poziția reactorului de sticlă în baia cu ultrasunete (linia verde arată nivelul lichidului de cuplare din rezervorul băii)

Lichidele utilizate în reactoarele de sticlă mai sus menționate au fost: apă distilată, etanol 96% (Merck) și ulei de floarea soarelui (rafinat, de calitate alimentară comercială). Senzorii de temperatură cu o precizie de 0,01 grade au fost utilizați pentru a monitoriza evoluția temperaturii în timpul lucrului experimental. Dozimetria cu iod I_3^- , a fost utilizată ca măsurare a eficienței ultrasonice în ceea ce privește eliberarea iodului din soluția de iodura de potasiu 0,1 M în apă distilată (doar atunci când apa a fost folosită ca lichid de lucru). Spectrofotometrul UV-VIS (Shimadzu UVmini-1240) a fost folosit pentru măsurători.

Folosind COMSOL Multiphysics®, geometriile băii cu ultrasunete și ale reactoarelor au fost implementate pentru a studia dependența energiei disipate de căldură în reactor în funcție de distanța acestuia față de fundul rezervorului băii cu ultrasunete.

Metode

Cele trei vase de reacție au fost scufundate la distanțe diferite de fundul băii cu ultrasunete. Pentru determinarea energiei ultrasonice care intră în vasele de reacție, s-a folosit metoda calorimetrică, pentru măsurarea creșterilor de temperatură s-a folosit un termocuplu scufundat în lichidul reactorului (măsurarea s-a făcut doar la sfârșitul iradierii cu ultrasunete, pentru a nu perturba câmpul acustic în timpul sonicării). Durata acestui experiment a fost limitată la 30 de secunde, pentru a crește temperatura reactorului cu doar unul, maximum două grade Celsius. Toate experimentele au fost efectuate după ce temperaturile din baie și din vasul de reacție au fost identice (omogenizarea temperaturii în reactor s-a făcut prin agitare, dar numai la sfârșitul sonicării). Utilizarea agitației mecanice în timpul sonicării a fost evitată deoarece mișcarea lichidului în baie poate perturba câmpul acustic prin împrăștierea undelor ultrasonice [64]. Pentru a evita orice posibilă interferență, nu au fost introduse agitatoare sau sonde de măsurare a temperaturii în reactor și rezervorul băii în timpul sonicării.

Metoda calorimetrică utilizată permite determinarea densității puterii ultrasonice în W/mL care este o măsură logică a energiei totale livrate sistemului cu ultrasunete, mai degrabă decât intensitatea puterii ultrasonice, care este puterea furnizată de la suprafața sursei de vibrație în W/cm^2 [59].

Diferite vase de sticlă umplute cu diferite lichide (apă distilată, 96% etanol și ulei de floarea soarelui) au fost scufundate treptat (în trepte de 5 mm) în baia cu ultrasunete folosind un elevator personalizat cu o scară milimetrică (Fig. B-6). Volumele de lichide din baie și din vasele scufundate au fost menținute constante pe parcursul tuturor determinărilor: 1200 mL în baie și 35 mL în vasele scufundate. Geometriile diferitelor condiții experimentale (variația nivelului de imersie, diferite tipuri de vase de sticlă) au fost utilizate ca date de intrare pentru simularea transferului de energie cu ultrasunete în mediul software Comsol Multiphysics®.

Toate experimentele au fost efectuate în triplicat, iar datele experimentale au fost prezentate ca valori medii cu limite de variație. Un experiment (apă în vasul de sticlă de tip Berzelius) a fost efectuat de două ori, o dată pentru determinarea calorimetrică a puterii absorbite și o dată pentru dozimetria chimică (I_3^-). A fost evaluată corelația dintre determinările calorimetrice și dozimetria I_3^- .

Corelația dintre determinările calorimetrice și dozimetria I_3^- a fost evaluată pentru vasul de tip Berzelius cu fund plat. Pentru determinările calorimetrice în lichidele vasului de sticlă au fost calculate puterile specifice cu următoarele relații:

$$E = m \cdot C_p \cdot \Delta T \quad \text{Ec 5}$$

E = energie în baia cu ultrasunete sau vasul de sticlă (kJ)

m = masa (Kg);

C_p = capacitatea termică specifică a lichidului utilizat (kJ/Kg· K);

ΔT = diferența de temperatură (° K).

$$SP = E / (\tau \cdot m) \cdot 1000 \quad \text{Ec 6}$$

SP = Putere specifică în baie sau vas de sticlă (W/Kg)

E = energia (kJ/Kg);

m = masa (Kg),

τ = timpul cu baia cu ultrasunete pornită la putere maximă (s);

În experimentările efectuate, timpul de tratament cu US a fost ales astfel încât creșterea de temperatura în vasul de sticlă să fie de maxim 2 grade Celsius (pentru a limita transferul termic către lichidul din baia de US). La acești timpuri de tratare cu US, creșterea de temperatură din baia de US este mică (de ordinul zecimilor de grad) și din acest motiv utilizarea ecuației (12) pentru determinarea energiei absorbite de lichidul din baie conduce la erori semnificative ($\pm 50\%$).

Din acest motiv, energia absorbită de lichidul de cuplare al băii a fost determinată a fi diferența dintre energia furnizată de transducer și energia termică captată de lichidul din vasul de sticlă:

$$E_{baie} = E_{transducer} - E_{reactor} \quad \text{Ec 7}$$

Pentru determinarea energiei furnizate de transducer au fost efectuate mai multe experimentari prealabile cu baia de US, fără vasul de sticla, în care s-a urmărit creșterea de

temperatură din baia de US (de cel puțin un grad °C) și energia electrică absorbită de la rețea, în acest fel s-a obținut un randament de transformare a energiei electrice de la rețea în energie termică de aprox. 53.2%. În fiecare experiment în parte s-a urmărit energia electrică primită de la rețea cu ajutorul unui wattmeter și astfel s-a determinat energia furnizată de transducer:

$$E_{\text{transducer}} = 0.532 \cdot E_{\text{energia din rețea}} \quad \text{Ec 8}$$

Raportul dintre puterea specifică din vasele de sticlă (SP reactor) și puterea specifică din baia cu ultrasunete (SP baie) este un indicator util al distribuției modelului de disipare a energiei cu ultrasunete în diferite scenarii de imersie.

$$PR = \text{SP reactor} / \text{SP baie} \quad \text{Ec 9}$$

PR = Raportul dintre puterea specifică din vasele de sticlă și puterea specifică din baia cu ultrasunete (nedimensională);

SP reactor = putere specifică în vasul de sticlă (W/mL);

SP baie = puterea specifică în baia cu ultrasunete (W/mL).

Concentrația de I_3^- a fost determinată spectrofotometric:

$$\text{Conc } \text{I}_3^- = \text{Abs}/e \cdot 1000 \text{ [mmol/L]} \quad \text{Ec 10}$$

Abs = absorbanta UV-VIS la 352 nm;

$$e = 26.2$$

1.6.Efectul geometriei vasului de sticlă scufundat în baia cu ultrasunete

Utilizând apa ca lichid de cuplaj în baia de US și în vasul de sticlă au fost determinate puterile specifice absorbite de lichidul din vasul de sticlă (rezultate prezentate în Fig. B-8).

În ceea ce privește tipul de vas utilizat, rezultatele sunt în concordanță cu datele de literatură [35, 64]: cel mai bun tip de vas de sticlă este cel cu fund plat (Berzelius beker).

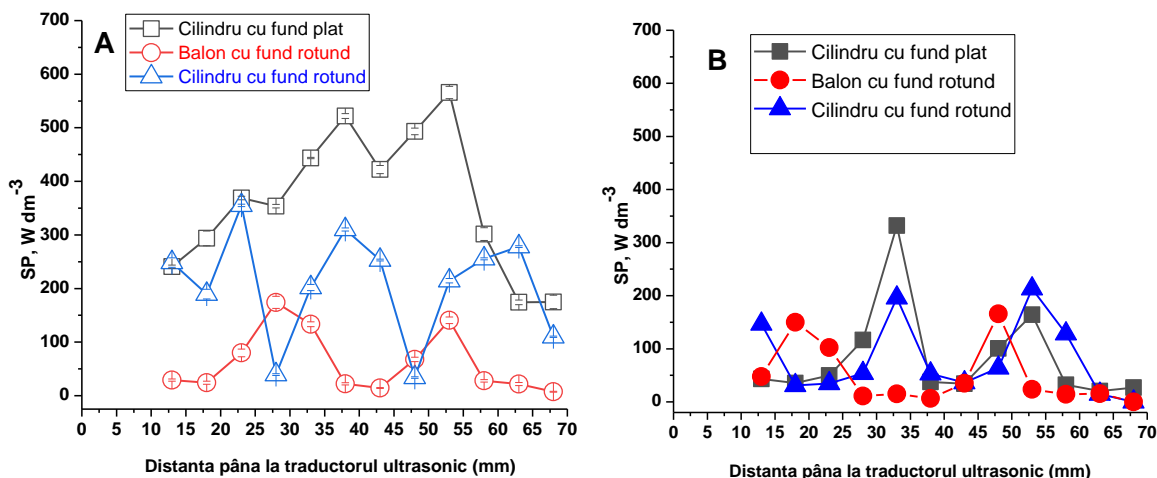


Fig. B-8 Putere specifică pentru diferite forme de vase de sticlă care conțin apă, în funcție de distanța până la traductorul ultrasonic. A – valori experimentale; B – Model COMSOL Multiphysics®

Puterea specifică absorbită de lichidul din vasele testate are o puternică dependență de poziția vasului, atunci când acesta este chiar la suprafața lichidului din baie, puterea specifică transferată lichidului din vas este foarte scăzută, pe măsura ce vasul de sticlă este scufundat în lichidul din baia de US, puterea specifică crește, dar neuniform existând distanțe la care este maximă.

Deși datele de literatură [64, 73, 74] indică o existență unui maxim la jumătate din lungimea de undă ultrasonică, $\lambda/2$, acest fapt este doar parțial adevărat. Acest lucru se datorează faptului că, într-o baie cu ultrasunete, câmpul undelor de presiune este rezultatul multor interferențe, care generează o structură complexă de noduri și ventre, nedistribuite precis la o distanță $\lambda/2$. Cilindrul cu fund plat și cilindrul cu fund rotund au prezentat 3 maxime, care sunt ușor deplasate față de valorile $\lambda/2$. În cazul balonului cu fund rotund, sunt identificate două maxime care, totuși, nu respectă multiplii de $\lambda/2$ în raport cu distanța față de traductor. Acest efect este datorat faptului că reflexia/interferența undelor acustice cu sticlă cu fund rotund este mai complexă decât cea cu fundul plat. Trebuie ținut cont și de faptul că lungimea de undă ultrasonică a lichidelor investigate este dependentă de frecvența și viteza sunetelor (ec. 18 și tabelul B-2):

$$\text{Lungime de undă} = \text{viteză}/\text{frecvență}$$

Ec 11

Tabel B-2 Viteza sunetului și lungimile de undă în mediile analizate

Lichid	Viteza sunetului (m/s)	Lungime de undă (cm)
Apă	1482	4.01
Etanol	1144	3.09
Ulei vegetal	1490	4.02

1.7.Efectul tipului de lichid din vasul de sticlă scufundat în baia cu ultrasunete

Atunci când se utilizează doar paharul Berzelius care conține același volum de apă, etanol sau ulei vegetal, se obțin rezultatele care sunt prezentate în Fig. B-9.

Conform acestor rezultate cele mai bune valori ale puterii specifice în vasul de sticlă se obțin atunci când această conține apa, în cazul etanolului valorile sunt mai mici cu 30-40 % iar în cazul uleiului de floarea soarelui valorile sunt mult mai mici. În cazul etanolului și al apei se identifică ușor distanțele la care puterea specifică este maximă.

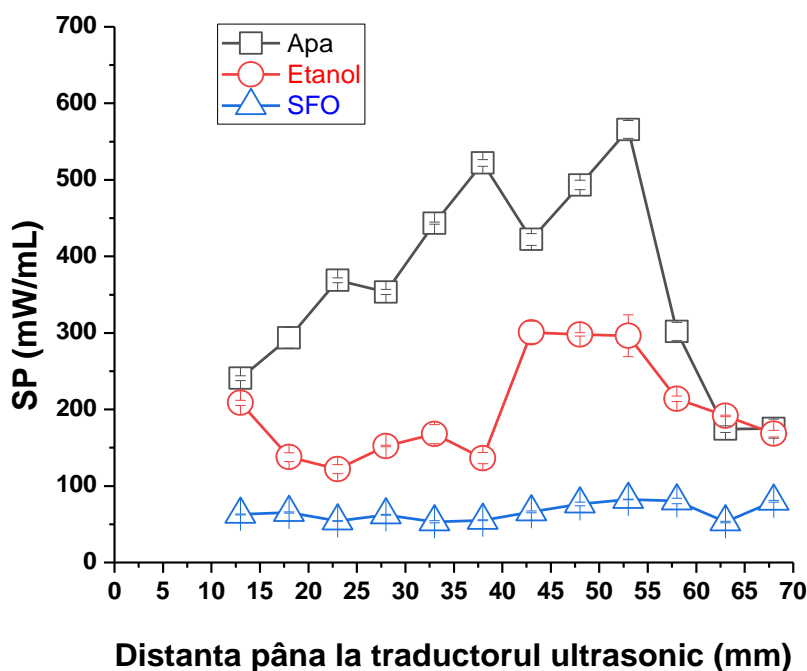


Fig. B-9 Putere specifică în paharul Berzelius în funcție de distanța până la traductorul ultrasonic pentru diferite tipuri de lichide.

1.8. Distribuția puterii ultrasunetelor (raporturile de putere specifice) disipate în vasele de sticlă scufundate în baia cu ultrasunete și în baia cu ultrasunete

Vasele de sticlă utilizate funcționează ca și concentratoare ale puterii de ultrasunete furnizate de transducer. În Fig. B-10 sunt prezentate raporturi de putere specifice (puterea specifică în vasul de sticlă la puterea specifică în baia cu ultrasunete) pentru diferite forme (geometrii) ale vaselor de sticlă și diferite lichide în funcție de distanța de imersare a vasului în baia de ultrasunete.

Se poate observa că cel mai potrivit tip de vas este cel cu fundul plat, aceasta concluzie este în conformitate cu datele de literatură [65]. În ceea ce privește lichidul din vasul de sticlă, cele mai bune rezultate se obțin în cazul utilizării apei. Diferențele dintre valorile maxime obținute și cele minime sunt foarte mari, ceea ce subliniază încă odată importanța poziției reactorului în baia de US.

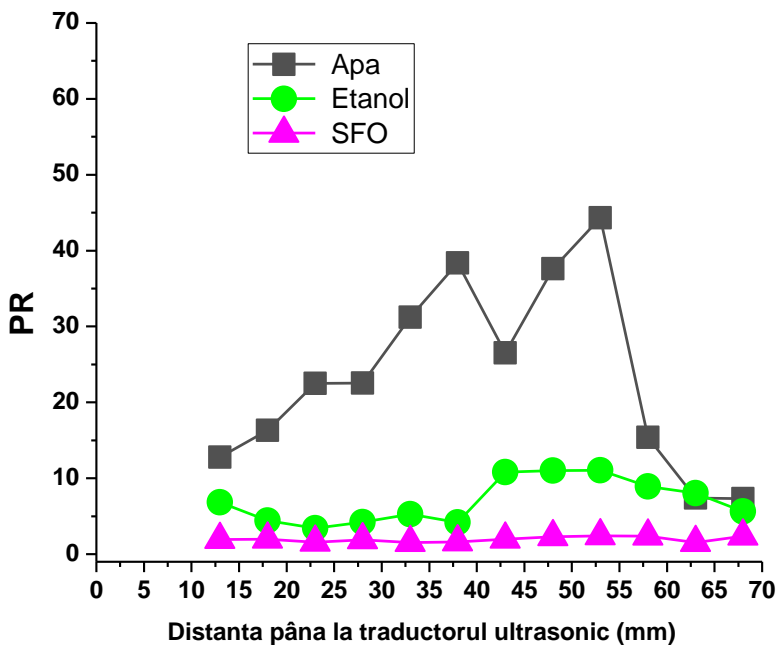


Fig. B-10 Raporturi de putere specifice (puterea specifică în vasul de sticlă (paharul Berzelius) la puterea specifică în baia cu ultrasunete) pentru diferite lichide

1.9. Corelația dintre evaluarea calorimetrică și iodometrică a energiei disipate în vasul de sticlă/baia cu ultrasunete

Pentru cazul paharului Berzelius cu fund plat care conține apă, au fost efectuate două seturi de experimentari: unul calorimetric și unul de dozimetrie chimică. Așa cum arată datele prezentate grafic în Fig. B-11, se poate observa o foarte bună concordanță între cele două seturi de experimentari. La distanța la care se obține cea mai bună valoare a energiei disipate termic se obține și cea mai bună valoare a concentrației de I_3^- formată. Această concluzie este în conformitate cu datele de literatură [64].

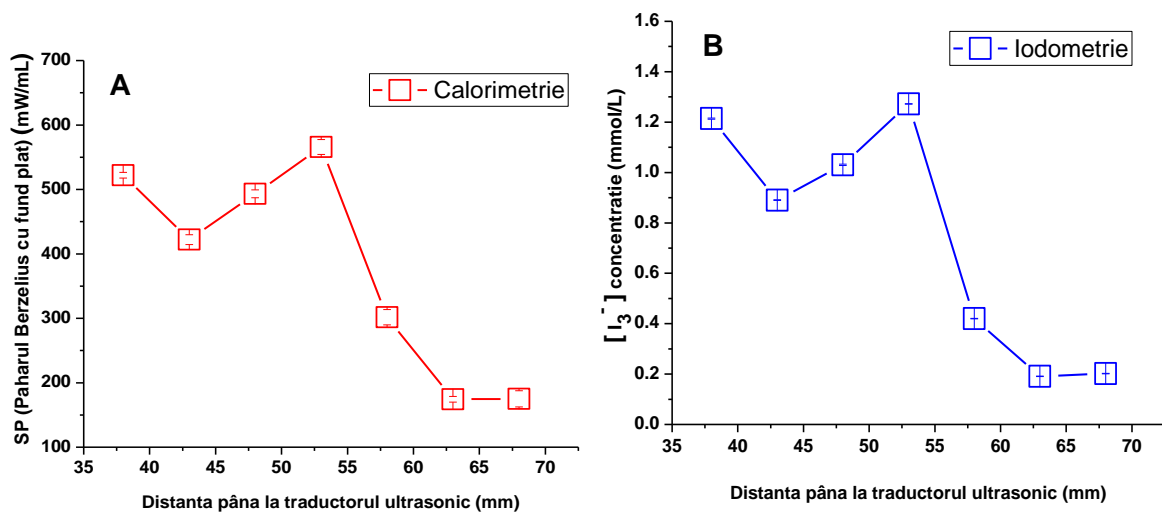


Fig. B-11 Corelația dintre calorimetrie (putere specifică) și iodometrie (concentrație de I_3^-) în paharul standard Berzelius cu fund plat în funcție de distanța de imersie a vasului în baia cu ultrasunete umplută cu apă distilată

Aceste rezultate confirmă dozimetria I_3^- ca metodă alternativă la calorimetrie atunci când se realizează/dorește stabilirea poziției optime a vaselor de sticlă în baia cu ultrasunete.

1.10. Rezultate obținute la modelarea în Comsol

Utilizând primitivele Comsol, au fost implementate elementele fundamentale ale experimentului pentru ilustrarea dependenței energiei disipate sub formă de căldură în reactor de înălțimea de scufundare a acestuia.

Simulările au fost efectuate pentru baia cu ultrasunete fără reactor, respectiv, cu reactor plasat central, deasupra traductorului, la înălțimi variabile, începând cu 13 mm, și terminând cu 68 mm

(înălțimea lichidului de transmisie din baie), cu pas de 5 mm. Pentru fiecare simulare, amplitudinea traductorului a fost ajustată astfel încât puterea introdusă în baie să fie 60 W.

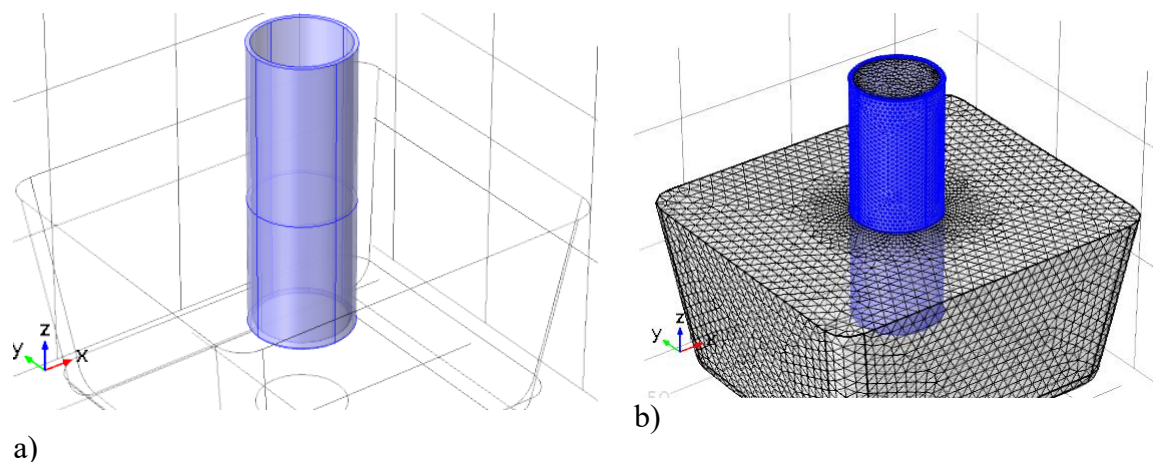


Fig. B-12 Reactor cilindric (diametru exterior 35 mm) cu baza plată – volum lichid 35 mL (a) și rețeaua de aproximare (b).

Rezultatele modelării sunt prezentate în Fig. B-12 b. Analizând rezultatele obținute la densitatea de putere determinată în diferite vase de reacție care conțin apă (Fig. B-8), se pot observa similitudini dar și diferențe între rezultatele experimentale și modelare. În ambele cazuri există maxime și minime, dar poziția și amplitudinea lor diferă. Explicațiile posibile sunt neregulile în geometria vaselor de sticlă (grosimea peretelui de sticlă nu este constantă și formele nu sunt perfecte) precum și faptul că modelul COMSOL nu ține cont de efectul de cavitație.

La analiza raportului densităților de putere (Reactor/baie US), vezi Fig. B-10, se poate observa că atât pentru datele experimentale, cât și pentru cele obținute în COMSOL, acest raport este supraunitar. Acest lucru se datorează distribuției diferite a câmpului de ultrasunete (intensitatea presiunii sonore, dB) existentă în reactor și în baia de ultrasunete. În reactor ponderea zonelor cu intensitate crescută este semnificativ mai mare decât în baia cu ultrasunete (vezi Fig. B-13).

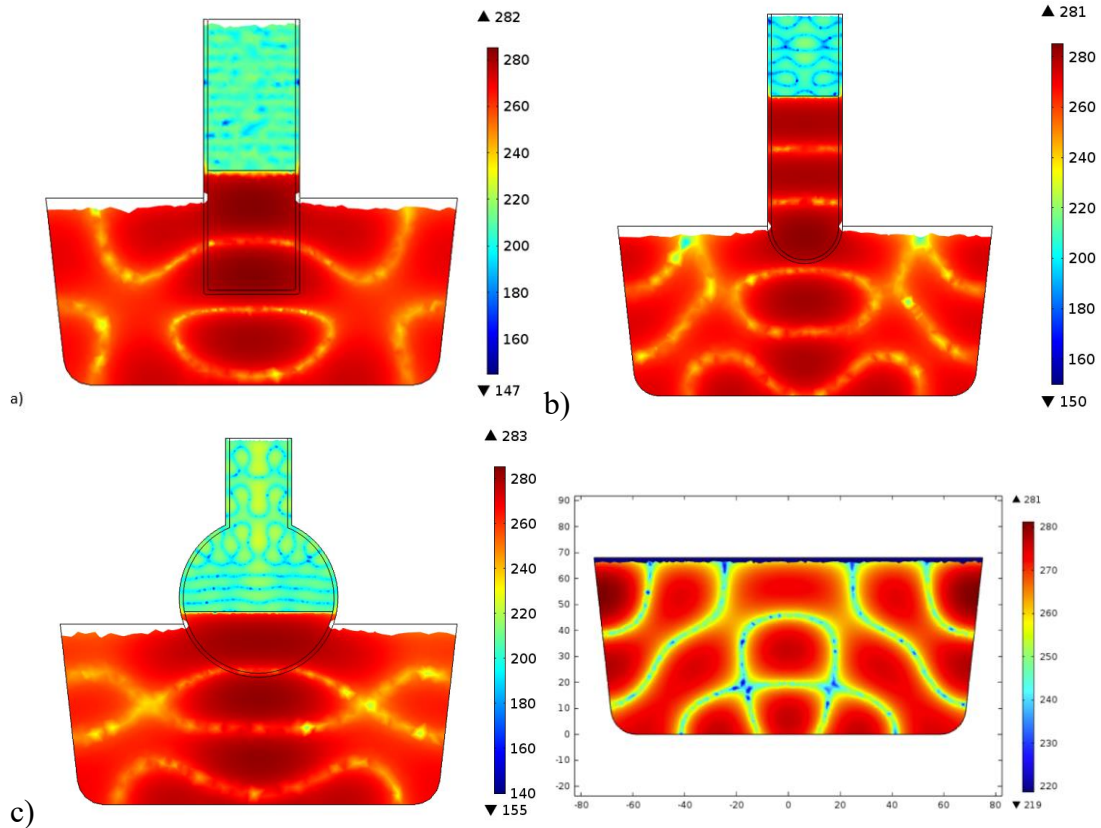


Fig. B-13 Intensitatea presiunii sonore în vase de sticlă poziționate la o distanță de traductorul ultrasonic la care densitatea de putere este maximă.

1.11. Concluzii parțiale

În acest capitol a fost realizată cu succes înregistrarea puterii ultrasonice care intră într-un vas de reacție dintr-o baie ultrasonică cu un singur traductor.

Au fost folosite trei tipuri de vase de sticlă (un vas cilindric cu fundul plat, un vas sferic și un vas cilindric cu fund rotund) plasate la distanțe diferite de traductor, direct deasupra acestuia. În vasul de sticlă au fost utilizate trei lichide diferite: apă, etanol 96% și ulei vegetal. Energia ultrasonică transmisă lichidului de reacție în vasele de sticlă a fost determinată atât calorimetric, cât și chimic.

S-a realizat și modelarea în COMSOL a interacțiunilor dintre traductor, lichidul din baia de US, vasul de sticlă și lichidul din vasul de sticlă. Cercetarea actuală și-a propus să stabilească o metodă de lucru care să ne permită să determinăm cea mai bună formă și poziție a vaselor de sticlă

utilizate ca reactoare în diverse aplicații în sonochimie. Metoda de evaluare recomandată este cea calorimetrică, confirmată prin dozimetrie chimică în cazul apei. Măsurătorile calorimetrice pot fi aplicate indiferent de tipul de lichid din reactor. Această metodă este ușor de aplicat în orice laborator și permite stabilirea atât a condițiilor, cât și a reproductibilității experimentelor în care efectul de sonicare este cel mai bun. Metoda de modelare în COMSOL are limitările sale datorită incapacității sale de a modela fenomenul de cavitație.

În lipsa determinărilor calorimetrice pentru o aplicație studiată, există riscul ca rezultatele să nu fie reproductibile (dacă nu se respectă utilizarea aceluiași tip de vas de reacție și aceleași poziții în baia de US). De asemenea, efectul ultrasonic nu va fi cuantificat cu atenție deoarece la diferite poziții ale reactorului, puterea ultrasonică specifică absorbită de lichidul din acesta poate varia în limite foarte largi. Rezultatele obținute sunt în concordanță cu alte date din literatură, dar le completează prin faptul că studiile au fost efectuate pe o gamă mai mare de distanțe între traductorul ultrasonic și vasul de sticlă.

PARTEA III - INSTALAȚIA PENTRU UTILIZAREA COMBINATĂ A ULTRASUNETELOR ȘI MICROUNDDELOR ÎN VEDEREA INTENSIFICĂRII PROCESELOR FIZICO-CHIMICE

Ultrasunetele (US) și Microundele (MW) sunt metode eficiente pentru intensificarea proceselor. Utilizarea lor combinată în același reactor poate duce la rezultate remarcabile. Recent a existat o renaștere a interesului în acest domeniu pentru noile aplicații sintetice care utilizează reactoare bazate pe tehnologiile existente. Descriem aici un nou tip de aparat în care energia termică este eliminată continuu din sistem, făcând posibilă utilizarea unei puteri mari și constante de ultrasunete și de microunde pe tot parcursul procesului. Instalația constă dintr-un reactor de sticlă amplasat într-un aplicator monomod care este scufundat în același timp într-un dispozitiv cu ultrasunete care poate fi operat la frecvențe și puteri diferite. Un lichid, transparent la microunde, a fost folosit pentru a cupla energia ultrasonică la reactor și pentru a elimina căldura generată. Software-ul Comsol a fost folosit pentru a obține informații despre distribuția energiei ultrasonice și a microundelor între lichidul reactorului și fluidul de cuplare. Performanța reactorului a fost evaluată utilizând conversia p-nitrofenolului în 4-nitrocatecol ca dozimetru chimic și o reacție de transesterificare.

Scopul acestei lucrări este de a determina experimental câțiva parametri critici pentru aplicarea corectă a acestor două surse de energie în acest reactor recent proiectat. Acestea includ poziția optimă a reactorului așa cum este definită prin determinarea calorimetrică a puterilor absorbite US și MW și exemple reale de transformări (cum ar fi transesterificarea uleiului vegetal cu etanol) pentru a ilustra potențialul acestui sistem de a fi utilizat pentru intensificarea proceselor chimice.

Abordarea cu un singur reactor așa cum este descrisă de Leonelli și Mason [44] a fost aleasă de grupul nostru pentru a construi un nou tip de reactor combinat US cu MW și multifrecvență. Cu toate acestea, proiectarea echipamentului nostru diferă semnificativ de cele descrise în publicațiile recente deoarece:

- Echipamentul este complet controlabil atât din punct de vedere al surselor de energie de US cât și MW.

- Poate fi operat la frecvențe de ultrasunete diferite (20, 580, 864 și 1146 kHz).

- Generatorul MW este solid state (nu magnetron) permițând o reglare bine controlată a puterii (de la 0 la 200 W) care nu este posibilă cu magnetron pentru MW. În plus, frecvența poate fi ajustată în intervalul de la 2.43 până la 2.47 GHz.

- Cavitatarea MW este monomod nu multimodală, permițând un tratament mai uniform al amestecurilor de reacție.

- Poate fi folosit continuu la o temperatură constantă a reactorului indiferent de puterile de MW sau US folosite deoarece reactorul este scufundat parțial în lichidul băii de US care este răcit continuu prin intermediul unei mantale prin care poate circula un lichid de răcire.

1.12. Materiale și metode

Experimentele au fost efectuate folosind dodecan ca fluid de cuplare și răcire (>95%), 4-nitrofenol (standard analitic), etanol (absolut), toate de la Sigma-Aldrich și ulei comestibil de floarea soarelui. Echipamentul este prezentat în Fig. B-17 și face obiectul unei cereri de brevet [87]. Este alcătuit dintr-un singur reactor de sticlă cu un volum de 100 ml (1) echipat cu un agitator mecanic și trei termocuple tip K, T1 în reactor cu T2 și T3 care monitorizează temperaturile de intrare și de ieșire ale fluidului de cuplare. Fluidul de cuplare este răcit de o manta de lichid circulant, iar reactorul este parțial scufundat în fluidul de cuplare pentru a controla temperatura de reacție. Reactorul poate primi în același timp microunde și ultrasunete prin lichidul de cuplare (4). Puterea ultrasonică este furnizată printr-un traductor multifrecvență (5), de la un generator de frecvență (7) și un amplificator de putere (6). Energia cu microunde este furnizată de la un generator MW în stare solidă (12) printr-un aplicator monomod (2) cu un volum de 282 mL (componentele sistemului Sairem - Miniflow 200 SS).

- 1- Reactor cu agitare mecanica
- 2- Cavitate monomod de MW de tip TE
- 3- Bobine Chok
- 4- Baie de US care contine lichidul de cuplaj
- 5- Generatorul de US multifrecventa
- 6- Amplificator de semnal
- 7- Generator de frecventa
- 8- Pompa peristaltica
- 9- Schimbator de caldura
- 10- Criostat
- 11- Sistem de multiplexare si inregistrare temperaturi
- T1-T3- Termocuple
12. Generator de MW de tip solid-state

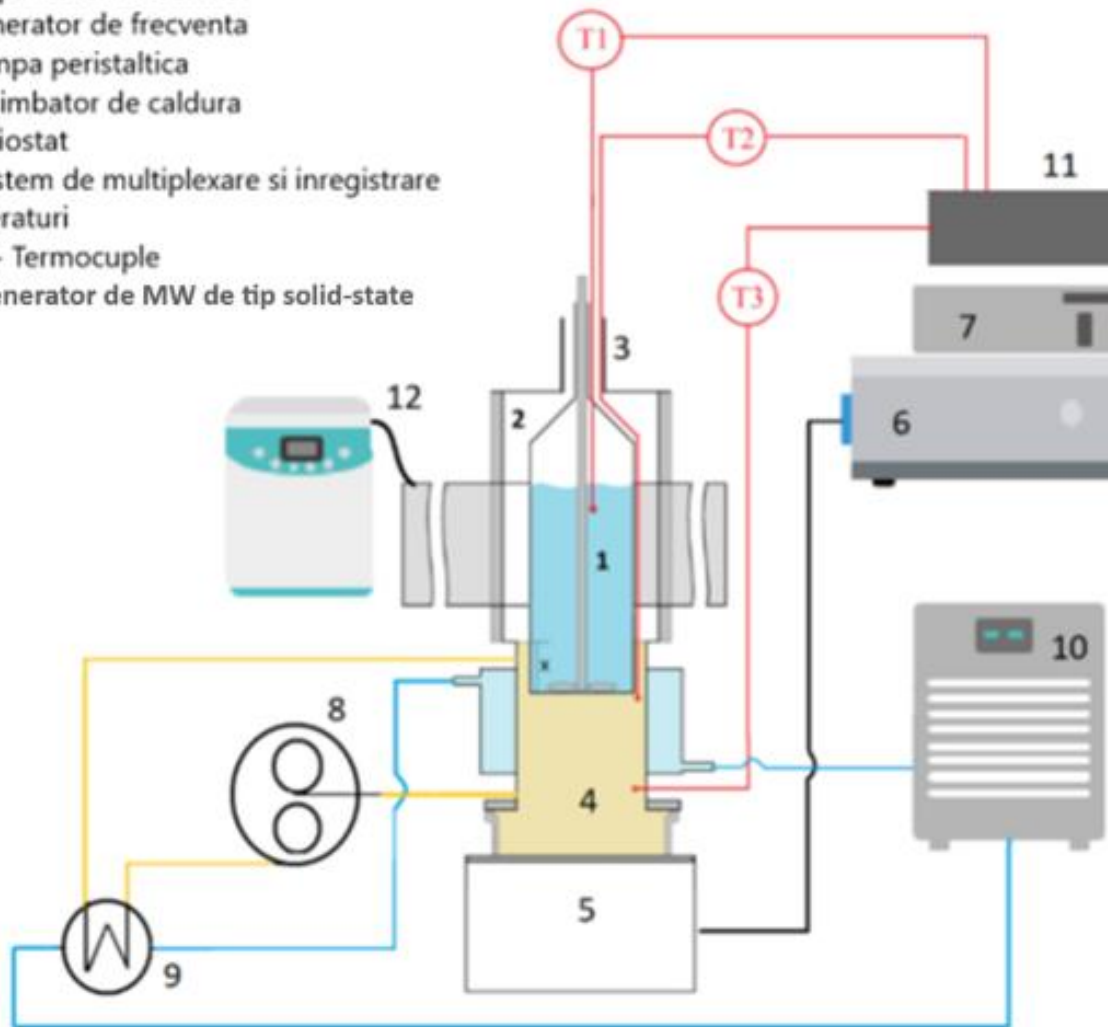


Fig. B-14 . Instalare hibridă cu ultrasunete și microunde

1.13. Setare experimentală

Reactorul este încărcat cu amestecul de reacție fără catalizator sau orice alt component cheie. Toate sistemele de generare cu ultrasunete și microunde sunt pornite la nivelurile de putere dorite, cu lichid de cuplare și sisteme de recirculare a lichidului de răcire. Prin ajustarea echilibrului termic al sistemului se poate stabili la temperatura de reacție dorită (50°C în cazul nostru pentru ambele reacții studiate), se adaugă catalizatorul sau componenta cheie, iar procesul este monitorizat prin

eșantionare și analiză la intervale de timp prestabilite. Reacția de control (convențională) a fost efectuată sub încălzire convențională la 50°C. În cazul degradării p-nitrofenolului (PNP), s-a folosit o soluție cu o concentrație de 100 micromoli/L, cu pH corectat la 5 cu HCl 1N. Degradarea PNP a fost urmată de monitorizarea concentrației acestuia prin metoda spectrofotometrică.

1.14. Rezultate și discuții

1.14.1. Poziția optimă a reactorului în cadrul instalației

Pentru a determina poziția optimă a reactorului de sticlă în cadrul acestei instalații în ceea ce privește aportul de energie cu ultrasunete și microunde împreună cu retragerea eficientă a căldurii de către fluidul de cuplare a fost utilizat software-ul Comsol. Această modelare a sugerat că reactorul ar trebui să fie scufundat în fluidul de cuplare (dodecan) la 20 mm și acest lucru a fost folosit pe tot parcursul experimentelor. S-a constatat că pierderea de MW este, de asemenea, scăzută și mai mică decât limitele Directivei UE 2013/35, care prevede o limită mult mai mare de 50 W/m² [88].

Tabel B-3 Randamentul de absorbție a energiei de MW și nivelul de pierderi de MW, funcție de adâncimea de pătrundere a reactorului în lichidul de cuplaj

Adâncimea de pătrundere, mm	Randamentul de absorbție a energiei de MW, %	Pierderi de MW la partea superioara a șocului reactiv, W/m ²
0	85	0.01
5	83	0.06
10	90	0.02
15	94	0.01
20	96	0.005
25	97.9	0.004
30	98	0.002
35	97.8	0.001
40	94	0.0015

Analiza acestor date ne arată că există o poziție optimă a reactorului cu amestecare perfectă în baia de US (între 10 și 40 mm), astfel încât atât randamentul de absorbție a energiei de MW să fie în limite foarte bune (peste 90%).

În continuare s-a realizat simularea în Comsol a aceluiași sistem format din baie de US (ce conține alcani C13-C18) și reactor, ce conține apă pentru a pune în evidență efectul poziției reactorului asupra distribuției puterilor absorbite de lichidul de cuplaj și de lichidul din reactor la tratarea cu US de 24 kHz. Din analiza datelor prezentate în tabelul B-4, se observă ca puterea de US absorbită de lichidul din reactor se modifică în funcție de adâncimea de scufundare a reactorului, acest fapt constituie un avantaj important demonstrând flexibilitatea instalației. Datele din tabelul B-4 mai arată că reactorul se poate constitui într-un concentrator de putere, funcție de poziția sa, în cea mai bună poziție intensitatea câmpului de US în reactor este cu 11 dB mai mare în reactor fata de valoarea calculată în baia de US.

Tabel B-4 Intensitatea câmpului US și fracția de căldura disipată în baia de US și în reactor la tratarea cu US cu frecvența de 24 kHz.

Adâncime scufundare reactor, mm	Fracție din căldura totală disipată		Intensitatea câmpului de US, dB			
	Lichid de cuplaj- baia de US	Lichid în Reactor	Lichid de cuplaj- baie de US		Lichid în Reactor	
			maxim	mediu	maxim	mediu
0	0.802	0.198	276.28	269.67	278.8	272.54
10	0.399	0.601	274.15	266.06	283.34	277.3
20	0.767	0.233	279.21	268.95	280.09	272.79
30	0.856	0.144	275.75	267.88	274.99	266.95
40	0.602	0.398	275.83	266.51	279.73	270.9

1.15.Determinarea calorimetrică a puterilor absorbite din US și MW

Determinarea calorimetrică a puterii de ultrasunete absorbită de lichid în reactorul de sticlă și separat de fluidul de cuplare a fost efectuată folosind procedurile descrise în literatură [89, 90]. S-a adăugat apă distilată (100 mL) în reactor și dodecan (150 mL) în baia de ultrasunete. US și MW au fost pornite pentru o perioadă scurtă de timp (10-30s). Prin măsurarea creșterii temperaturii în fluidul de cuplare (T2) și respectiv în lichidul de reactor (T3), s-au determinat valorile calorimetrice ale puterilor disipate în lichidul din reactor și în fluidul de cuplare. Măsurătorile au fost efectuate pentru traductorul multifrecvență din US de la Meinhardt Ultrasonics (580; 864 și 1146 kHz) și dispozitivul de 24 kHz de la REUS. Poziția reactorului în fluidul de cuplare a fost la

o adâncime de 20 mm. Valorile obținute pentru puterea absorbită în reactorul propriu-zis (1) și în fluidul de cuplare din baia US (4) la frecvențe diferite sunt prezentate în tabelele B-5 și B-6.

Tabel B-5 Măsurarea calorimetrică a puterii de ultrasunete pentru traductorul multifrecvență

Amplitudine	Puterea, W					
	580 kHz		864 kHz		1146 kHz	
	Baia de US	Reactor	Baia de US	Reactor	Baia de US	Reactor
5	3.7	5.3	4.2	4.9	3.9	5.3
6	7.5	8.8	7.0	8.4	10.2	10.0
7	11.7	13.2	12.3	12.6	16.1	13.0

Tabel B-6 Măsurarea calorimetrică a puterii de ultrasunete pentru traductorul de 24 kHz

% din puterea maximă (tensiune de alimentare)	Puterea, W	
	Baia de US	Reactor
15 (100V)	5.0	1.9
20 (120V)	10.0	5.0
30 (140V)	19.3	11.6

Un avantaj important al acestei instalații este că energia cu microunde și/sau ultrasunete poate fi furnizată și controlată continuu, în așa fel încât amestecul de reacție să nu depășească o temperatură prescrisă. Acest lucru este posibil deoarece căldura absorbită în reactor este transferată către lichidul de cuplare și acesta, la rândul său, către lichidul de răcire care curge prin manta (după cum se poate vedea în Fig B-17).

Dodecanul este un lichid de cuplare excelent deoarece combină două proprietăți remarcabile: este un solvent nepolar care are o constantă dielectrică foarte mică ($\epsilon=2,01$) [91] și este aproape transparent în domeniul microundelor. De asemenea, nu este afectat de sonicare într-un interval larg de temperatură [89]. Acest lucru îl face pe deplin potrivit pentru utilizare ca lichid de răcire pentru îndepărtarea excesului de căldură din cavitatea cuptorului cu microunde, pe lângă cuplarea ultrasunetelor cu reactorul [92].

Energia cu microunde a fost aplicată folosind aceeași configurație ca și pentru energia ultrasonică. Puterea absorbită de lichidul din reactor a fost aproape aceeași cu puterea furnizată de generatorul MW (confirmând eficiența de absorbție a energiei microundelor de peste 96%). În plus, temperatura în baia de ultrasunete nu a crescut. Acest lucru arată că aplicatorul MW este bine reglat, nu există putere MW reflectată și că fluidul de cuplare a fost bine ales deoarece nu a absorbit energie MW.

Atunci când este utilizat în configurația hibridă (aplicat simultan US și MW) s-a observat un simplu efect aditiv al puterilor absorbite.

1.16.Determinarea eficacității Reactorului Hibrid

Măsurarea degradării p-nitrofenolului

Degradarea p-nitrofenolului (PNP) este una dintre metodele utilizate pentru a măsura eficiența generării de specii de radicali activi (în special radicali OH) prin cavitație în timpul sonochimiei [92-94].

Modul de lucru în aceasta serie de experimentari a fost următorul: s-a utilizat configurația din Fig. B-16 B, în baia de US a fost utilizat drept lichid de cuplaj amestecul de alcani C13-C18; în reactor s-a adăugat apa distilată 96 mL și s-a pornit sistemul (MW și/sau US) cu reglarea corespunzătoare a temperaturii agentului de răcire astfel încât temperatura în reactor să se stabilizeze la 50 °C; după ce temperatura s-a stabilizat se adăuga în reactor 4 mL de soluție de PNP și se începe experimentul; la intervale de 10 minute se prelevează probe de câte 2mL care se analizează spectrofotometric pentru determinarea concentrației de PNP (Ct). Se determină astfel eficiența de degradare a PNP la diferiți timpi de reacție:

$$Ef(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100, \%$$

Ec 12

S-au efectuat un set de experimentari, la aceeași temperatură de 50 °C, folosind diferite forme de încălzire: convențională, doar cu MW, doar cu US sau combinate MW și US. Rezultatele sunt prezentate în tabelul B-9.

S-a determinat și un factor de intensificare a procesului raportând eficiența de degradare obținută în anumite condiții (MW și/sau US) la eficiența de degradare obținută la încălzirea convențională.

Analiza acestor date ne arată că PNP este foarte stabil la încălzirea convențională (degradare foarte mică), este destul de stabil la încălzirea doar cu MW (degradare sub 8.3%) și că ultrasunetele îl pot degrada destul de eficient. Cu cât frecvența ultrasunetelor crește, cu atât eficiența de degradare crește și ea. În experimentările în care s-au utilizat combinat US și MW eficiența degradării este sensibil mai mare decât în cazul utilizării doar a US iar factorii de intensificare ating valori sensibil mai mari. Cele mai bune condiții fiind cele în care s-au utilizat MW și US de frecvența 580 kHz.

Tabel B-7. Eficiența de degradare a PNP, funcție de modul de tratament. Concentrația inițială de PNP (C0) $2.8 \cdot 10^{-5}$ mmoli/mL; temperatura 50 °C.

Metoda de intensificare			Timp, min	Eficiență degradare PNP, %	Factor de intensificare
MW	US				
Putere, W	Frecvența	Putere, W			
-	-	-	30	0.25	-
			50	0.3	-
10	-	-	30	6.5	26.0
			50	8.3	27.7
-	580	13.2	30	18.5	74.0
			50	28.2	94.0
-	864	12.6	30	20.2	80.8
			50	31.5	105.0
-	1146	13.0	30	24.3	97.2
			50	38.8	129.3
10	580	13.2	30	30.9	123.6
			50	41.3	137.7
10	864	12.6	30	30.0	120.0
			50	41.3	137.7
10	1146	13.0	30	23	92.0
			50	35.2	117.3

Figura B-18, arată eficiența de degradare a PNP în diferite condiții în Reactorul Hibrid: convențional, numai cu microunde (10W), numai US (12-13W) și combinat MW și US la frecvențe diferite. Nu s-ar anticipa niciun efect al agitarii normale sau al MW-ului singur plus agitare asupra descompunerii PNP în absența ultrasunetelor. Cu toate acestea, MW și agitarea produc o degradare mică (mai puțin de 0.9 %). Dacă acest lucru se datorează formării radicalilor hidroxi sub microunde încălzirea este neclară, s-ar putea spune chiar puțin probabilă, deoarece la aceeași temperatură, doar cu agitare, PNP prezintă, în esență, o degradare zero în cadrul erorii experimentale. În 2015 a existat un raport „Procesul de tip Fenton” asistat de microunde, dar aceasta a fost o reacție catalizată, spre deosebire de cea studiată aici [95]. Rezultatele obținute numai cu ultrasunete sunt cele așteptate în ceea ce privește frecvența și puterea de ultrasunete cu o frecvență crescândă care duce la o degradare mai eficientă, adică în concordanță cu datele din literatură [96].

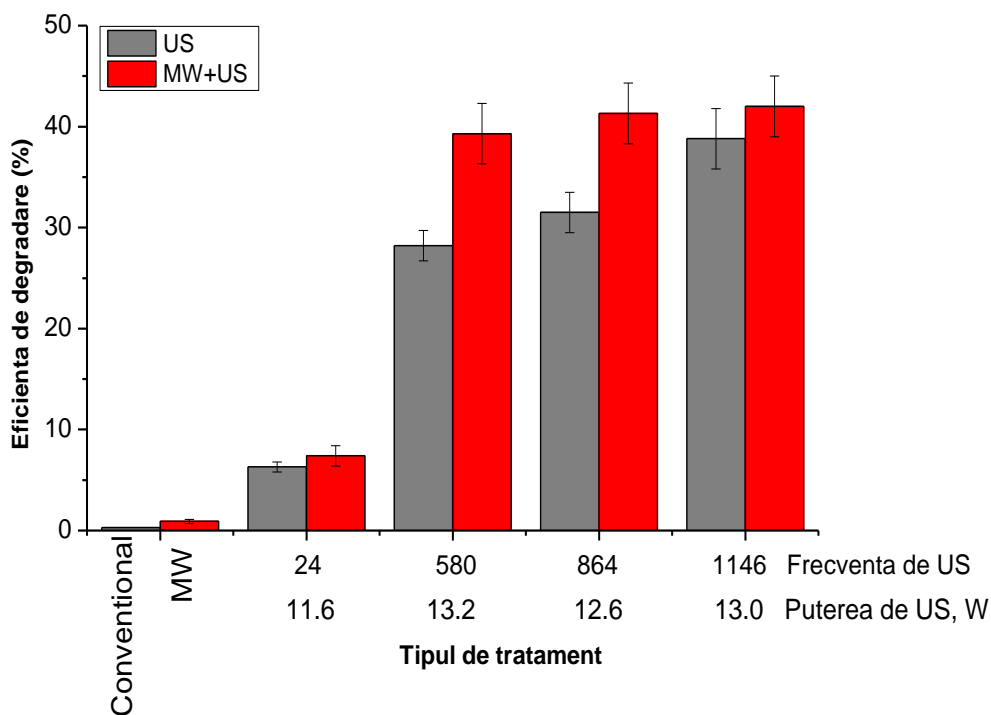


Fig. B-15 Eficiența de degradare a PNP în funcție de condițiile de tratament (timp de reacție 50 min)

În experimentele în care sunt utilizate combinate MW și US, produc cele mai interesante rezultate, deoarece se poate observa că MW a crescut semnificativ degradarea PNP în comparație

cu utilizarea doar a ultrasunetelor. Credem că aceasta ar putea fi prima dovadă chimică clară pentru un sinergism al US+MW.

Efectele combinate ale US și MW asupra transesterificării

Transesterificarea uleiului vegetal cu etanol, sub cataliză acidă eterogenă, prezintă un mare interes în producția de biocombustibili și a fost bine documentată și reprezintă o provocare în ceea ce privește optimizarea procesului [97, 98]. Energia ultrasonică poate emulsiona reactanții pentru a reduce necesarul de catalizator, raportul alcool-ulei, timpul de reacție și temperatura de reacție [99].

Uleiul de floarea soarelui (52.5 ml) și etanol (17.5 ml) au fost introduse în reactorul hibrid și supuse unei serii de experimente care implică separat iradiere US și MW și în fiecare caz s-au adăugat 3g de Amberlite IR 120 (forma H, corespunzând la 0.1 mol H⁺/L), dar numai când temperatura a fost stabilizată. Amestecul ulei/etanol a fost analizat prin GC-FID conform metodei standard EN 14103 pentru biodiesel [100]. Rezultatele, pentru frecvența ultrasunetelor de 24 kHz, sunt prezentate în figura B-19 de mai jos:

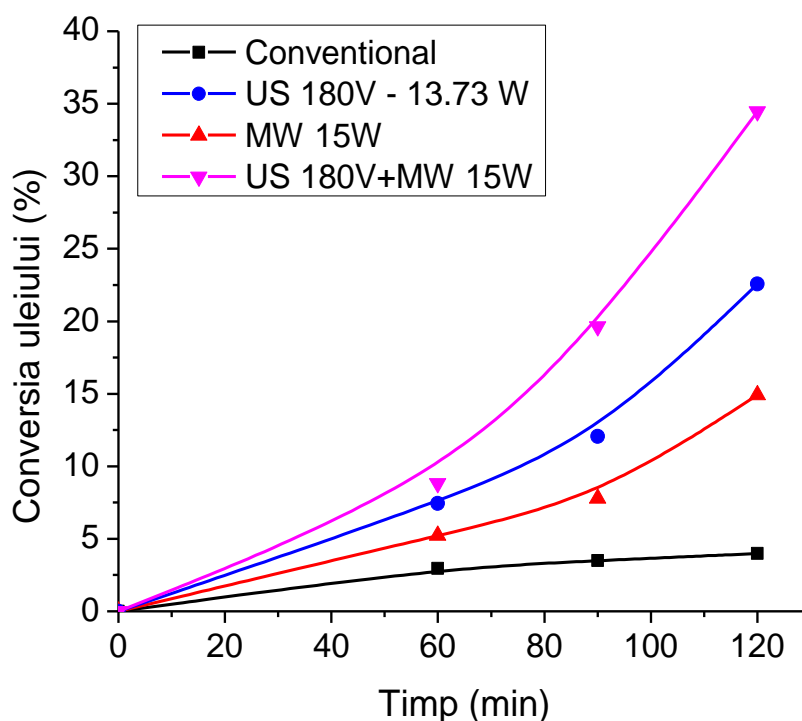


Fig. B-16 Transesterificarea uleiului de floarea soarelui cu etanol peste Amberlite IR 120

Încă o dată rezultatele obținute sunt cele mai interesante atunci când utilizăm combinat US și MW. Se poate observa că există un efect sinergetic ridicat pentru această reacție de transesterificare, care ea însăși este cunoscută a fi lentă în cazul catalizei acide normale [101].

1.17. Concluzii parțiale

A fost proiectată, construită și caracterizată o nouă instalație combinată (hibridă) cu ultrasunete și microunde. Acest nou sistem menține o temperatură scăzută în mediul de reacție chiar și atunci când se utilizează densități mari de putere (de ordinul a 1-2 W/mL), ceea ce este extrem de important pentru:

- extragerea principiilor active valoroase din plante;
- reducerea degradării compușilor termolabili;
- intensificarea proceselor cu ultrasunete și microunde în soluție.

În plus, efectele sinergetice asupra degradării p-nitrofenolului și transesterificarea uleiului de floarea soarelui sub cataliza acidă eterogenă arată sinergismul acestui dispozitiv hibrid cu ultrasunete și microunde.

B. CONCLUZII GENERALE

În prezenta lucrare de doctorat a fost urmărite trei direcții de cercetare:

- Eficiența aplicatoarelor de microunde, rezonant, multimod și monomod;
- Efectul poziției și formei reactorului asupra transferului de energie ultrasonică într-o baie cu un singur traductor;
- Realizarea și testarea unei instalații pentru utilizarea combinată a ultrasunetelor și microundelor în vederea intensificării proceselor fizico-chimice.

Concluzile generale pentru aceste trei direcții de cercetare sunt:

- A fost proiectat, construit și testat un nou tip de aplicator (aplicatorul rezonant). Experimentele realizate prin comparație cu alte 2 aplicatoare disponibile în comerț (monomod și multimod) au arătat că aplicatorul rezonant oferă caracteristici mai bune decât cele ale aplicatoarelor comerciale, în ceea ce privește uniformitatea încălzirii, precum și eficiența transferului de energie.

- A fost studiat efectul poziției și formei reactorului asupra transferului de energie ultrasonică într-o baie cu un singur traductor, prin masuratori calorimetrice și confirmata prin dozimetrie chimică experimentele cu apă. S-a obținut o foarte bună concordanță între cele două tipuri de experimentari, rezultând ca cel mai potrivit reactor este paharul Berzelius, cu fundul plat. În ceea ce privește lichidul din vasul de sticlă, cele mai bune rezultate se obțin în cazul utilizării apei. Diferențele dintre valorile maxime obținute și cele minime sunt foarte mari, ceea ce subliniază încă odată importanța poziției reactorului în baia de ultrasunete.

- A fost proiectată, construită și caracterizată o nouă instalație ce permite utilizarea combinată (hibridă) de ultrasunete și de microunde. Efectele sinergetice asupra degradării p-nitrofenolului și transesterificării uleiului de floarea soarelui sub cataliza acidă eterogenă arată calitatea acestui dispozitiv hibrid cu ultrasunete și microunde.

C. PERSPECTIVE ALE DEZVOLTARII CERCETARILOR

Perspectivile dezvoltarii cercetarilor pot fi descrise pentru fiecare directie de cercetare in parte:

- Pentru aplicatorul monomod realizat si testat se va urmari dezvoltarea acestui tip de aplicator prin conecatarea unui sistem automat de mentinere a rezonantei care poate utiliza fie modificarea frecventei generatorului de microunde fie un adaptor automat de impedanta;
- Pentru studiul referitor la eficienta transferului de energie intr-o baie de ultrasunete se va populariza aceasta metoda printr-un articol publicat in regim open-space;
- Pentru instalatia ce permite utilizarea combinata a ultrasunetelor si microundelor se va urmari dezvoltarea de noi aplicatii ce utilizeaza un astfel de reactor si dezvoltarea acestui sistem prin utilizarea unui generator de US de tip cup-horn care sa permita un control mai bun al energiei de ultrasunete furnizata in sistem.

D. CONTRIBUTII ORIGINALE

- Realizarea și testarea unui aplicator de microunde rezonant în vederea eficientizării transferului de energie și uniformitatea încălzirii.
- Realizarea unei metodologii experimentale care să permită oricărui utilizator de baie de ultrasunete cu un singur traductor (cel mai răspândit echipament de ultrasunete din laboratoare) să găsească condițiile potrivite (tip de reactor și poziție) pentru a pune în evidență cel mai bine efectul ultrasunetelor și pentru a asigura reproductibilitatea experimentărilor.
- Realizarea unei instalații care permite efectuarea de experimente asistate concomitent de ultrasunete și de microunde. Reactorul are un sistem de răcire care permite menținerea iradierii cu ultrasunete și cu microunde cu putere constantă.
- Brevetarea instalației pentru utilizarea combinată a ultrasunetelor și microundelor în vederea intensificării proceselor fizico-chimice la OSIM. 2020, RO134747A0.

E. DISEMINAREA REZULTATELOR

Articole publicate

1. Calinescu, I., Vinatoru, M., **Ghimpeteanu, D.**, Lavric, V., Mason, T.J., A new reactor for process intensification involving the simultaneous application of adjustable ultrasound and microwave radiation, *Ultrasonics Sonochemistry*, 2021, 77, p. 105701, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105701>, IF = 9.336
2. **Ghimpeteanu, D.**, Lavric, V., Calinescu, I., Vinatoru, M., Patrascu, M., Efficiency of microwave applicators: rezonant, multimod and monomod, *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, Vol. 83, Iss. 2, 2021
3. Vasile, S., Calinescu, I., Vinatoru, M., Popa, I., **Ghimpeteanu, D.**, Mason, T.J., The efficient extraction of β -carotene from sea buckthorn berries with FAEE using a combination ultrasounds and microwaves, *Agronomy*, 2024, 14, (3), 416; <https://doi.org/10.3390/agronomy14030416>; IF 3,95

Brevet acordat

1. Calinescu, I., **Ghimpeteanu, D.**, Vinatoru, M., Lavric, V., Ignat, N., Instalație pentru utilizarea combinată a ultrasunetelor și microundelor în vederea intensificării proceselor fizico-chimice RO134747A0 (51) B01J 19/10, B01J 19/12, publicat in BOPI nr. 2/2021

Participari la conferinte

1. **Ghimpeteanu, D.**, Lavric, V., Calinescu I., Patrascu, M., Calorimetric determination of microwave energy absorption in - rezonant or multimod applicators in a continuous-flow reactor, 21st Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, 4-7 September 2019, Constanța, Romania.
2. **Ghimpeteanu, D.**, Lavric, V., Calinescu I., Patrascu, M., Intensification of physico-chemical processes using microwaves by calorimetric determination of microwave energy absorption in rezonant or multimodal applicators in a continuous flow reactor, Chemistry Conference for Young Scientists (Chemcys 2020), 19-21.02.2020, Blankenberge, Belgium.

3. **Ghimpețeanu, D.**, Calinescu, I., Vinatoru, M., Temperature measurement in the ultrasonic bath, 4th International Caparica Conference on Ultrasonic based Applications: from analysis to synthesis, 20-23 July 2020, Caparica, Portugal.

4. **Ghimpețeanu, D.**, Lavric, V., Calinescu, I., Vinatoru, M., The effect of the position and shape of the reaction vessel on the transfer of ultrasonic energy from the coupling fluid to the reaction mixture, Materials, Methods &, Technologies, 14-26 August 2020 in Burgas, Bulgaria.

F. BIBLIOGRAFIE:

1. Gupta, M. and E.W.W. Leong, *Microwaves and metals*. 2008: John Wiley & Sons.
2. Stankiewicz, A.I. and J.A. Moulijn, *Process intensification: transforming chemical engineering*. Chemical engineering progress,, 2000. **96**(1): p. 22-34.
3. Sturm, G., et al., *Design principles of microwave applicators for small-scale process equipment*. Chemical Engineering Processing: Process Intensification, 2010. **49**(9): p. 912-922.
4. Wang, W.Z., C.; Sun, J.; Wang, X.; Zhao, X.; Mao, Y.; Li, X.; Song, Z., *Quantitative measurement of energy utilization efficiency and study of influence factors in typical microwave heating process*. Energy, 2015. **87**: p. 678-685.
5. Link, G. and V. Ramopoulos, *Simple analytical approach for industrial microwave applicator design*. Chemical Engineering Processing-Process Intensification, 2018. **125**: p. 334-342.
6. Houšová, J. and K. Hoke, *Microwave heating—the influence of oven and load parameters on the power absorbed in the heated load*. Czech journal of food sciences, 2002. **20**(3): p. 117-124.
7. *Microwave Processing of Materials*, ed. N.R. Council. 1994, Washington, DC: The National Academies Press. 164.
8. Michael P Mingos, D., *Tilden Lecture. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry*. Chemical society reviews, 1991. **20**(1): p. 1-47.
9. Wang, W., et al., *Quantitative measurement of energy utilization efficiency and study of influence factors in typical microwave heating process*. 2015. **87**: p. 678-685.
10. Kappe, O.S., A.; Dallinger, D.; Mannhold, R.; Kubinyi, H.; Folkers, G., *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry*. Second ed. 2012: Wiley-VCH Verlag GmbH&Co.
11. Kaatze, U.J., *Fundamentals of microwaves*. Radiation physics chemistry - A European Journal, 1995. **45**(4): p. 539-548.
12. H. Iovu, I.C., D. Martin, *Materiale polimerice. Noi procedee de sinteza si aplicatii*. Editura Printech, 1998. **Cod ISBN 973-9402-58-5.- MANUAL**.
13. Beseaga, M.F.O., *Ghiduri de unda*. Universitatea Tehnică a Moldovei, 2011: p. 282-285.
14. Erle, U., P. Pesheck, and M. Lorence, *Development of Packaging and Products for Use in Microwave Ovens*. 2020: Elsevier Science.
15. Stefanidis, G.D., et al., *A helicopter view of microwave application to chemical processes: reactions, separations, and equipment concepts*. Reviews in chemical engineering, 2014. **30**(3): p. 233-259.
16. Elisabetta Zerazion, R.R., Erika Ferrari, Paolo Veronesi, Cristina Leonelli, Monica Saladinic and Anna Maria Ferrara, *Phytochemical compounds or their synthetic counterparts? A detailed comparison of the quantitative environmental assessment for the synthesis and extraction of curcumin*. The Royal Society of Chemistry 2016. **18**: p. 1807–1818
17. www.scientia.ro, <https://www.scientia.ro/tehnologie/39-cum-functioneaza-lucrurile/8374-cum-functioneaza-cuptorul-cu-microunde-de-ce-nu-e-eficient-in-cazul-alimentelor-inghetate.html>. 2024.
18. Kappe, C.O., D. Dallinger, and S.S. Murphree, *Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists: Strategies, Instruments, and Protocols*. 2008: Wiley.
19. Monzó-Cabrera, J., J.L. Pedreño-Molina, and A. Toledo, *Feedback control procedure for energy efficiency optimization of microwave-heating ovens*. Measurement, 2009. **42**(8): p. 1257-1262.
20. Buffler, C.R., *Microwave cooking and processing: engineering fundamentals for the food scientist*. 1993.
21. Mudgett, R., *Microwave Properties and Heating Characteristics of Foods*. Food Technol., 1992. **27**: p. 153-157.
22. Sellman, J.D., *Microwave technology In: COLLISON R. (ed.): Catering for tomorrow*. Horton Publ. Ltd., Bradford, 1991.

23. Gruneberg, M., *Untersuchungen und Modellbildung zur Mikrowellenerwärmung von Lebensmitteln im Mikrowellenherd. [Dissertation.]*. Technische Hochschule Karlsruhe, 1994.
24. Sun, J., W. Wang, and Q. Yue, *Review on microwave-matter interaction fundamentals and efficient microwave-associated heating strategies*. *Materials*, 2016. **9**(4): p. 231.
25. Ripley, E.B. and J.A. Oberhaus, *Melting and Heat Treating Metals Using Microwave Heating-The potential of microwave metal processing techniques for a wide variety of metals and alloys is*. *Industrial heating*, 2005. **72**(5): p. 65-70.
26. Rybakov, K.I., E.A. Olevsky, and E.V. Krikun, *Microwave sintering: fundamentals and modeling*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013. **96**(4): p. 1003-1020.
27. Mason, T.J. and J.P. Lorimer, *Sonochemistry: theory, applications and uses of ultrasound in chemistry*. Ellis Horwood, 1988.
28. Suslick, K.S., *Sonochemistry*. *Science*, 1990. **247**(4949): p. 1439-1445.
29. Yao, Y., Y. Pan, and S. Liu, *Power ultrasound and its applications: A state-of-the-art review*. *Ultrasonics sonochemistry*, 2020. **62**: p. 104722.
30. Dong, Z., et al., *Continuous Ultrasonic Reactors: Design, Mechanism and Application*. 2020. **13**(2): p. 344.
31. Asakura, Y., et al., *Development of a large sonochemical reactor at a high frequency*. *Chemical Engineering Journal*, 2008. **139**(2): p. 339-343.
32. Francony, A. and C. Petrier, *Sonochemical degradation of carbon tetrachloride in aqueous solution at two frequencies: 20 kHz and 500 kHz*. *Ultrasonics Sonochemistry*, 1996. **3**(2): p. S77-S82.
33. Gamboa-Santos, J., et al., *Air-borne ultrasound application in the convective drying of strawberry*. *Journal of Food Engineering*, 2014. **128**: p. 132-139.
34. Cruz, L., et al., *Air-borne ultrasonic application in the drying of grape skin: Kinetic and quality considerations*. *Journal of Food Engineering*, 2016. **168**: p. 251-258.
35. Kulkarni, V.M. and V.K. Rathod, *Mapping of an ultrasonic bath for ultrasound assisted extraction of mangiferin from *Mangifera indica* leaves*. *Ultrasonics sonochemistry*, 2014. **21**(2): p. 606-611.
36. Kiani, H., D.-W. Sun, and Z. Zhang, *The effect of ultrasound irradiation on the convective heat transfer rate during immersion cooling of a stationary sphere*. *Ultrasonics sonochemistry*, 2012. **19**(6): p. 1238-1245.
37. [www.nuclear-power.com, https://www.nuclear-power.com/nuclear-engineering/heat-transfer/introduction-to-heat-transfer/characteristic-numbers/what-is-nusselt-number/](https://www.nuclear-power.com/nuclear-engineering/heat-transfer/introduction-to-heat-transfer/characteristic-numbers/what-is-nusselt-number/). 2024.
38. Chen, Y., et al., *Influence of ultrasound to convectional heat transfer with fouling of cooling water*. *Applied Thermal Engineering*, 2016. **100**: p. 340-347.
39. Nguyen, D.D., et al., *A new approach involving a multi transducer ultrasonic system for cleaning turbine engines' oil filters under practical conditions*. *Ultrasonics*, 2016. **71**: p. 256-263.
40. Kimura, T., et al., *Standardization of ultrasonic power for sonochemical reaction*. 1996. **3**(3): p. S157-S161.
41. Ebrahimi, A., M. Mokhtari-Dizaji, and T. Toliyat, *Correlation between iodide dosimetry and terephthalic acid dosimetry to evaluate the reactive radical production due to the acoustic cavitation activity*. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2013. **20**(1): p. 366-372.
42. Gude, V.G., *Synergism of microwaves and ultrasound for advanced biorefineries*. *Resource-Efficient Technologies*, 2015. **1**(2): p. 116-125.
43. Cravotto, G. and P. Cintas, *The combined use of microwaves and ultrasound: improved tools in process chemistry and organic synthesis*. *Chemistry—A European Journal*, 2007. **13**(7): p. 1902-1909.
44. Leonelli, C. and T.J. Mason, *Microwave and ultrasonic processing: Now a realistic option for industry*. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 2010. **49**(9): p. 885-900.

45. Chemat, F., et al., *An original microwave-ultrasound combined reactor suitable for organic synthesis: application to pyrolysis and esterification*. Journal of microwave power electromagnetic energy, 1996. **31**(1): p. 19-22.
46. Munoz-Almagro, N., et al., *Hybrid high-intensity ultrasound and microwave treatment: A review on its effect on quality and bioactivity of foods*. Ultrasonics Sonochemistry, 2021. **80**: p. 105835.
47. Hauck, H.S., *Design considerations for microwave oven cavities*. IEEE Transactions on Industry General Applications, 1970(1): p. 74-80.
48. Meredith, R.J., *Engineers' handbook of industrial microwave heating*. 1998, London: The Institution of Electrical Engineers.
49. Kimura, H., et al., *Development of a resonant-type microwave reactor and its application to the synthesis of positron emission tomography radiopharmaceuticals*. Journal of Labelled Compounds Radiopharmaceuticals, 2014. **57**(12): p. 680-686.
50. Horikoshi, S., et al., *Microwave frequency effects on dielectric properties of some common solvents and on microwave-assisted syntheses: 2-Allylphenol and the C12-C2-C12 Gemini surfactant*. Radiation Physics Chemistry, 2012. **81**(12): p. 1885-1895.
51. Becht, S., et al., *An industrial view of process intensification*. Chemical Engineering Processing: Process Intensification, 2009. **48**(1): p. 329-332.
52. Stankiewicz, A.I. and J.A. Moulijn, *Process intensification: transforming chemical engineering*. Chemical engineering progress, 2000. **96**(1): p. 22-34.
53. Chemat, F., et al., *Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. A review*. Ultrasonics sonochemistry, 2017. **34**: p. 540-560.
54. Kimura, T., et al., *Standardization of ultrasonic power for sonochemical reaction*. Ultrasonics Sonochemistry, 1996. **3**(3): p. S157-S161.
55. Fitzgerald, M.E., V. Griffing, and J. Sullivan, *Chemical effects of ultrasonics—`hot spot' chemistry*. The Journal of Chemical Physics, 1956. **25**(5): p. 926-933.
56. Vinatoru, M. and T.J. Mason, *Can sonochemistry take place in the absence of cavitation?—A complementary view of how ultrasound can interact with materials*. Ultrasonics Sonochemistry, 2019. **52**: p. 2-5.
57. Sharma, C., et al., *Energy dissipation study of ultrasound bath to identify suitable zone for better performance of the bath*. Materials Today: Proceedings, 2022. **57**: p. 2412-2416.
58. Mason, T.J. and M. Vinatoru, *Sonochemistry: Fundamentals and Evolution*. 2023: Walter de Gruyter GmbH & Co KG.
59. Mason, T.J. and J.P. Lorimer, *Applied sonochemistry: the uses of power ultrasound in chemistry and processing*. Vol. 10. 2002: Wiley-Vch Weinheim.
60. Weissler, A., H.W. Cooper, and S. Snyder, *Chemical effect of ultrasonic waves: oxidation of potassium iodide solution by carbon tetrachloride*. Journal of the American Chemical society, 1950. **72**(4): p. 1769-1775.
61. Gogate, P.R., et al., *Cavitation reactors: efficiency assessment using a model reaction*. AIChE journal, 2001. **47**(11): p. 2526-2538.
62. Nascentes, C.C., et al., *Use of ultrasonic baths for analytical applications: a new approach for optimisation conditions*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2001. **12**: p. 57-63.
63. Parag R. Gogate, P.A.T., Parag M. Kanthale, and Aniruddha B. Pandit, *Mapping of Sonochemical Reactors: Review, Analysis, and Experimental Verification*. AIChE Journal, 2002. **48**: p. 1542-1560.
64. Gogate, P.R., et al., *Mapping of sonochemical reactors: review, analysis, and experimental verification*. AIChE Journal, 2002. **48**(7): p. 1542-1560.

65. Rao, P.R. and V.K. Rathod, *Mapping study of an ultrasonic bath for the extraction of andrographolide from Andrographis paniculata using ultrasound*. Industrial Crops Products, 2015. **66**: p. 312-318.
66. Martin, C. and A. Law, *Design of thermistor probes for measurement of ultrasound intensity distributions*. Ultrasonics, 1983. **21**(2): p. 85-90.
67. Fry, W.J. and R.B. Fry, *Determination of absolute sound levels and acoustic absorption coefficients by thermocouple probes—experiment*. The Journal of the Acoustical Society of America, 1954. **26**(3): p. 311-317.
68. Zhou, Y., et al., *Measurement of high intensity focused ultrasound fields by a fiber optic probe hydrophone*. The Journal of the Acoustical Society of America, 2006. **120**(2): p. 676-685.
69. Canney, M.S., et al., *Acoustic characterization of high intensity focused ultrasound fields: A combined measurement and modeling approach*. The Journal of the Acoustical Society of America, 2008. **124**(4): p. 2406-2420.
70. Crawford, A., *The measurement of cavitation*. Ultrasonics, 1964. **2**(3): p. 120-123.
71. Krefling, D., R. Mettin, and W. Lauterborn, *High-speed observation of acoustic cavitation erosion in multibubble systems*. Ultrasonics Sonochemistry, 2004. **11**(3-4): p. 119-123.
72. Kikuchi, T. and T. Uchida. *Calorimetric method for measuring high ultrasonic power using water as a heating material*. in *Journal of Physics: Conference Series*. 2011. IOP Publishing.
73. Pugin, B., *Qualitative characterization of ultrasound reactors for heterogeneous sonochemistry*. Ultrasonics, 1987. **25**(1): p. 49-55.
74. Romdhane, M., et al., *Experimental study of the ultrasound attenuation in chemical reactors*. Ultrasonics sonochemistry, 1997. **4**(3): p. 235-243.
75. Mason, T. and J.L. Luche, *Ultrasound as a New Tool for Synthetic Chemists*. 1996. p. 317-381.
76. Deshayes, S., et al., *Microwave activation in phase transfer catalysis*. Tetrahedron, 1999. **55**(36): p. 10851-10870.
77. Loupy, A., *Microwaves in Organic Synthesis*. 2002, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH&Co.
78. Maeda, M. and H. Amemiya, *Chemical effects under simultaneous irradiation by microwaves and ultrasound*. New journal of chemistry, 1995. **19**(10): p. 1023-1028.
79. Leonelli, C. and T.J. Mason, *Microwave and ultrasonic processing: Now a realistic option for industry*. Chemical Engineering Processing: Process Intensification, 2010. **49**(9): p. 885-900.
80. Vinatoru, M.C., I., *Microwave and ultrasounds together – A challenge*. AMPERE 2019 - 17th International Conference on Microwave and High Frequency Heating, 2019: p. 105-112.
81. Yan, J., et al., *Efficient production of biodiesel from ionic liquid catalyzed esterification using ultrasonic-microwave combined intensification*. Chemical Engineering Processing-Process Intensification, 2020. **149**: p. 107870.
82. Habinshuti, I., T.-H. Mu, and M. Zhang, *Ultrasound microwave-assisted enzymatic production and characterisation of antioxidant peptides from sweet potato protein*. Ultrasonics Sonochemistry, 2020. **69**: p. 105262.
83. Zuliani, A., et al., *Improving the electrocatalytic performance of sustainable Co/carbon materials for the oxygen evolution reaction by ultrasound and microwave assisted synthesis*. Sustainable Energy & Fuels, 2021. **5**(3): p. 720-731.
84. Moran, M.J., et al., *Tuneable copper catalysed transfer hydrogenation of nitrobenzenes to aniline or azo derivatives*. Advanced Synthesis Catalysis, 2020. **362**(13): p. 2689-2700.
85. Wilber, W.D. and D.B. Shuping, *Tubular choked waveguide applicator*. US9642194B2, 2015.
86. Van de Voort, F., et al., *A practical thermocouple for temperature measurement in microwave ovens*. Canadian Institute of Food Science Technology Journal, 1987. **20**(4): p. 279-284.
87. Calinescu, I., et al., *Installation for the combined use of ultrasound and microwaves in order to intensify the physico-chemical processes*, in *OSIM*. 2020, UPB: Romania.

88. *Directive 2013/35/EU of the European Parliament and of the Council*. 2013.
89. Löning, J.-M., C. Horst, and U. Hoffmann, *Investigations on the energy conversion in sonochemical processes*. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2002. **9**(3): p. 169-179.
90. Plattes, M., C. Köhler, and T. Gallé, *Disequilibrium calorimetry for determination of ultrasonic power in sonochemistry*. *MethodsX*, 2017. **4**: p. 274-278.
91. https://www.engineeringtoolbox.com/liquid-dielectric-constants-d_1263.html, *Liquids - Dielectric Constants*. 07.11.2023.
92. Grant, E. and B.J. Halstead, *Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating*. *Chemical society reviews*, 1998. **27**(3): p. 213-224.
93. Kotronarou, A., G. Mills, and M.R. Hoffmann, *Ultrasonic irradiation of p-nitrophenol in aqueous solution*. *The journal of physical chemistry*, 1991. **95**(9): p. 3630-3638.
94. Pradhan, A.A. and P.R. Gogate, *Degradation of p-nitrophenol using acoustic cavitation and Fenton chemistry*. *Journal of hazardous materials*, 2010. **173**(1-3): p. 517-522.
95. Pan, W., et al., *Degradation of p-nitrophenol using CuO/Al₂O₃ as a Fenton-like catalyst under microwave irradiation*. *RSC advances*, 2015. **5**(34): p. 27043-27051.
96. Barbier, P.F. and C. Petrier, *Study at 20 kHz and 500 kHz of the ultrasound-ozone advanced oxidation system: 4-nitrophenol degradation*. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 1996. **1**(2): p. 154-159.
97. Melero, J.A., J. Iglesias, and G. Morales, *Heterogeneous acid catalysts for biodiesel production: current status and future challenges*. *Green Chemistry*, 2009. **11**(9): p. 1285-1308.
98. Brunschwig, C., W. Moussavou, and J. Blin, *Use of bioethanol for biodiesel production*. *Progress in Energy Combustion Science*, 2012. **38**(2): p. 283-301.
99. Ramachandran, K., et al., *Recent developments for biodiesel production by ultrasonic assist transesterification using different heterogeneous catalyst: A review*. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 2013. **22**: p. 410-418.
100. En, V., *Liquid Petroleum Products—Fatty Acid Methyl Esters (FAME) for Use in Diesel Engines and Heating Applications—Requirements and Test Methods*. European Committee for Standardization: Brussels, Belgium, 2018: p. 14538.
101. Cabral, N.M., et al., *Solid acid resin Amberlyst 45 as a catalyst for the transesterification of vegetable oil*. *Frontiers in chemistry*, 2020. **8**: p. 305.