



**Universitatea Tehnică
"Gheorghe Asachi" din Iași**

**Facultatea de Inginerie Chimică
și Protecția Mediului**



BIOREMEDIEREA RECUPERATIVĂ PRIN BIOSORBȚIE A FACTORILOR DE MEDIU POLUAȚI CU METALE

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Conducător științific:

Prof.univ.dr.ing. Maria Gavrilescu

Doctorand:

Ing. Loredana Brînză (căsătorită Țepeș)

UNIVERSITATEA TEHNICĂ „GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI
R E C T O R A T U L

Către

Vă facem cunoscut că în ziua de **31.10.2011**, la ora **12.30**, în Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

RECUPERATIVE BIOREMEDIATION THROUGH THE BIOSORPTION OF METALS FROM ENVIRONMENTAL COMPONENTS
(BIOREMEDIEREA RECUPERATIVĂ PRIN BIOSORBȚIE A FACTORILOR DE MEDIU POLUAȚI CU METALE)

elaborată de ing. **Loredana BRÎNZĂ (căs. ȚEPEȘ)** în vederea conferirii titlului științific de doctor

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|---|--------------------------|
| 1. Prof. univ. dr. ing. Ioan MĂMĂLIGĂ
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | - președinte |
| 2. Prof. univ. dr. ing. Maria GAVRILESCU
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | - conducător de doctorat |
| 3. Prof. univ. dr. chim. Viorica DULMAN
Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași | - referent oficial |
| 5. Prof. univ. dr. Gică GRĂDINARIU
Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară “Ion Ionescu de la Brad” Iași | - referent oficial |
| 6. Prof. univ. dr. ing. Valentin I. POPA
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | - referent oficial |

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

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

RECTOR,

Prof.univ.dr.ing.**ION GIURMA**



Secretar universitate,
Ing.Cristina Nagiț

Aceasta teza a fost realizată ca parte a



Bursei doctorale acordată de către Ministerul Educației, Cercetării și Tineretului prin Facultatea de Inginerie și Protecția Mediului, Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iasi, Romania



Bursei *Marie Curie Training Site* la Queen's University of Belfast, Belfast, Northern Ireland, UK: **EU Marie Curie Grant Reference Number HPMP-CT- 2001-00268**

și

Bursei *Marie Curie Individual Fellowship* la University of Leeds, Leeds, UK: **EU Marie Curie Grant Reference Number EVK2-CT-2000-57122.**

*Dedic aceasta lucrare Teodorei, lui Daniel;
Mamei mele, Maria; Tatalui meu, Gheorghe (P.M.)
și surorii mele, Otilia.*

Mulțumiri

Multumesc doamnei profesor universitar doctor inginer Maria Gavrilăscu pentru că mi-a oferit șansa de a avea aceasta experiența și pentru promovarea mea la Universitatea Queen's din Belfast, Irlanda de Nord și apoi la Universitatea Leeds, UK. Fără aceste oportunități nu aș fi ajuns să am o carieră internațională în această direcție până acum și, implicit șansa de a lucra la una dintre cele mai noi stații Synchrotron din lume (unde mă aflu acum).

Multumesc colegilor de la Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași: Dr. Adela Buburuzan, Dr. Oana Penciu, Dr. Cornel Cojocaru, Dr. Daniela Taleman (cas. Muller), Camelia Betianu, Lucian Pavel, Ilie Diana și Nelu pentru momentele frumoase petrecute în departament în timpul anilor de pregătire a doctoratului petrecuți la Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului.

Domnului profesor emerit Mathew J. Dring îi multumesc pentru bagajul de cunoștințe în domeniul fiziologiei. Sunt onorată pentru că am avut privilegiul de a lucra cu domnia sa.

Colegilor de la Institutul Queen's Marine Laboratory, Portaferry, UK: Dr. Lynn Brown, Dr. Nuala McQuaid, Dr. Charlota Nigard și domnul Maurice O'Connor le multumesc pentru ajutorul prietenesc care mi l-au acordat pe durata celor nouă luni a sederii mele în Portaferry.

În mod special aș dori să îi dedic recunoștința doamnei profesor universitar Liane G. Benning de la Universitatea Leeds, UK, pentru entuziasmul domniei sale și pentru că mi-a facilitat perfecționarea experienței mele în laborator, ca cercetător, dar și pentru suportul necesar dezvoltării personale pe parcursul sederii mele la Leeds.

Considerațiile mele colegilor de la Universitatea din Leeds: Dr. Dominique Tobler and Dr. Hong Phuc Vu pentru că au făcut plăcută experiența mea la Universitatea din Leeds.

O recunoștință nespusa aduc lui Dumnezeu, pentru că mi-a oferit sănătate, putere și determinare în finalizarea acestei teze.

Familiei mele: mama, Maria; tatăl, Gheorghe și sora, Otilia cărora le sunt profund recunoscătoare pentru sprijinul moral și spiritual acordat.

Multumesc sponsorilor care au făcut posibilă această cercetare.

Autoarea,

Iași, Octombrie, 2011

Declarație

Capitolul 2 cuprinde studiul actual al cunoașterii în domeniul biosorbției metalelor grele de către biomasa algală. Acesta analiză comprehensivă a fost realizată sub îndrumarea științifică a doamnei profesor Maria Gavrilăscu, folosind resursele disponibile la Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași, Universitatea Queen's din Belfast și Universitatea Leeds, în timpul activităților de cercetare din timpul acestui stagiu doctoral. Acest review a fost publicat în *Environmental Engineering and Management Journal*. Mulțumesc colaboratorilor care au făcut posibil utilizarea resurselor științifice.

Capitolul 5 reproduce parțial un articol publicat în *Environmental Engineering and Management Journal*:

Loredana Brinza*, **, Matthew Dring*, Maria Gavrilăscu**, Biosorption of Cu (2^{+}) ions from aqueous solution by - *Enteromorpha* sp.

* Queen's University Marine Laboratory, The Strand, Portaferry, Co. Down, BT22 1PF, Northern Ireland, United Kingdom

** "Gh. Asachi" Technical University of Iași, Faculty of Industrial Chemistry, Department of Environmental Engineering, Bd. D. Mangeron 71 A, 700050, Iași, Romania

Ideea originală aparține Loredanei Brinza și a fost pusă în practică în laboratorul Institutului Queen's University Marine Laboratory, Portaferry, Northern Ireland, United Kingdom. Colectarea, procesarea și interpretarea datelor a fost realizată de către Loredana Brinza, beneficiind de îndrumarea și sugestii utile din partea doamnei profesor Maria Gavrilăscu și domnului profesor emerit Mathew J. Dring.

O mare parte a conținutului **Capitolului 6** reprezintă o lucrare publicată în *Bioresource Technologies*:

Loredana Brinza^{1,3,4*}, Charlotta A. Nygård², Matthew J. Dring³, Liane G. Benning⁴ and Maria Gavrilăscu¹, Cadmium tolerance and adsorption by the marine brown alga *Fucus vesiculosus* from the Irish Sea and the Bothnian Sea.

¹ Gh. Asachi Technical University of Iași, Faculty of Industrial Chemistry, Department of Environmental Engineering, Bd. D. Mangeron 71 A, 700050, Iași, Romania

² Mid Sweden University, Department of Natural Sciences, 851 70 Sundsvall, Sweden

³ Queen's University, Marine Laboratory, 12 The Strand, Portaferry, BT22 1PF, Northern Ireland

⁴ University of Leeds, School of Earth and Environment, Leeds, LS2 9JT, United Kingdom

Rezultatele publicate în acest articol sunt obținute de către Loredana Brinza în urma cercetării experimentale efectuate în trei laboratoare de cercetare diferite cu sprijinul financiar al universităților amintite mai sus. Măsurătorile de fotosinteză și respirație la întuneric au fost efectuate de către Dr. Charlotta A. Nygård, care îi declară meritul corespunzător. Mulțumiri doamnelor profesor universitar Liane G. Benning și Maria Gavrilăscu pentru sprijinul acordat la realizarea articolului.

CUPRINS

DECLARATIE.....	V
MULTUMIRI.....	IX
ABSTRACT	XI
CUPRINS.....	XIII
LISTA FIGURILOR.....	XX
LISTA TABELOR.....	XXII
NOMENCLATURA	XXIII
ABREVIERI	XXIV

CAPITOLUL 1. INTRODUCERE	1
1.1. Motivatie.....	1
1.2. Scopuri si obiective	3
1.3. Experimente de laborator si modelare	4
1.4. Descrierea tezei	5

CAPITOLUL 2. SPECII DE MACRO SI MICROALGE CA BIOSORBENT PENTRU DEPOLUAREA FLUXURILOR LICHIDE POLUATE CU METALE GRELE.....	7
2.1. Introducere.....	7
2.2. Tipuri de alge folosite pentru biosorbtie	8
2.3. Mecanisme de adsorbtie a metalelor grele pe biomasa algala	10
2.3.1. Schimbul ioninc	11
2.3.2. Formare de complexi.....	11
2.3.3. Microprecipitare.....	11
2.3.4. Chelatizare	12
2.4. Factori care influenteaza biosorbtia.	12
2.4.1. Factori de process.....	12
2.4.2. Factori care tin de biomasa	13
2.4.3. Specierea metalelor in solutie	14
2.5. Modele de echilibru a biosorbtiei si evaluarea performantei biosorbtiei	18
2.6. Cinetica si termodinamica biosorbtiei metalelor grele pe biomasa algala.....	20
2.7. Imobilizarea biomasei algale.....	24
2.8. Desorbtia metalelor si regenerarea biosorbentului.....	27
2.8.1. Recuperarea metalelor adsorbite	28
2.8.2. Regenerarea biomasei.....	28
2.9. Avantajele si dezavantajele folosirii biomasei algale in depoluarea apei uzate	29
2.10. Biomasa algala pentru obtinerea sorbentilor folositi in depoluarea apelor uzate	30
2.11. Concluzii	31

CAPITOLUL 3. MATERIALE SI METODE	33
3.1. Introducere	33

3.2. Simulare geo-chimica	34
3.3.1. Geochemist's Workbench® 6.0	34
3.3. Biomasa algala	35
3.3.1. Provenienta si colectarea algelor.....	38
3.3.2. Tratarea algelor	38
3.3.3. Toleranta algelor - Masuratori de fotosinteza si respiratie.....	39
3.4. Metode de caracterizare	40
3.4.1. Metode de caracterizarea a biomasei.....	40
3.4.2. Metode de analiza	42
3.4.3. Metode de analiza a solutiilor lichide	42
3.5. Adsorbție/Desorbție	43
3.5.1. Experimente de adsorbție.....	43
3.6. Cinetica si termodinamica proceselor de adsorbție	44
3.6.1. Cinetica adsorbției	44
3.6.2. Izoterme de adsorbție.....	45
CAPITOLUL 4. MODELARE GEO-CHIMICA.....	49
4.1. Introducere	49
4.2. Metode	49
4.2.1. Geochemist's Workbench® 6.0	49
4.3. Rezultate si discutii.....	50
4.3.1. Specierea cadmiului	50
4.3.2. Specierea cobaltului	51
4.3.3. Specierea cuprului.....	53
4.3.4. Specierea zincului	54
4.3.5. Specierea plumbului	56
4.3.6. Specierea cromului.....	57
4.4. Concluzii	59
CAPITOLUL 5. STUDII DE BIOSORBȚIE A CUPRULUI PE SPECII DE ALGE ENTEROMORPHA SP.	61
5.1. Introducere	61
5.2. Materiale si metode	63
5.2.1. Biomasa algala	63
5.2.2. Experimente de adsorbție si desorbție	63
5.2.3. Eficienta biosorbției	65
5.2.4. Cinetica si termodinamica biosorbției	65
5.3. Rezultate si discutii.....	66
5.3.1. Biosorbția cuprului: echilibru reactiei, capacitatea de biosorbție, eficienta biosorbției si desorbția cuprului	66
5.3.2. Cinetica biosorbției cuprului: efectul concentratiei metalului si a pH-ului	68
5.3.3. Cinetica biosorbției cuprului : efectul sinergetic si competitiv al altor metale asupra biosorbției cuprului	72
5.3.4. Cinetica biosorbției cuprului: efectul tratarii algelor.....	74
5.4. Concluzii	75

CAPITOLUL 6. TOLERANTA LA CADMIU SI ADSORBTIA CADMIULUI PE ALGA MARINA *FUCUS VESICULOSUS* DIN MAREA IRLANDEI SI MAREA BALTICA.....77

6.1. Introducere.....	79
6.2. Materiale si metode.....	79
6.2.1. Prepararea biomasei si experimentele de adsorbtie	80
6.2.2. Masuratori de fotosinteza	81
6.2.3. Titrari potentiometrice cu rezolutie mare	83
6.2.4. Microscopie, spectroscopie si studii de difractie cu raze X.....	84
6.2.5. Modelare geo-chimica	84
6.3. Rezultate.....	84
6.3.1. Modelare geo-chimica	86
6.3.2. Cinetica retinetii cadmiului.....	88
6.3.3. Titrari potentiometrice cu rezolutie mare	89
6.3.4. Rezultate de la difractia cu raze X	90
6.3.5. Microscopia cu scanare si transmisie de electroni.....	92
6.3.6. Fotosinteza.....	95
6.4. Discutii	95
6.4.1. Retinerea cadmiului si caracterizarea suprafetelor algelor	95
6.4.2. Fotosinteza si morfologia celulelor algale.....	96
6.5. Concluzii	98

CAPITOLUL 7. BIOSORBTIA CADMIULUI, CUPRULUI SI A CROMULUI PE BIOMASA ALGALA USCATA DE TIP *FUCUS VESICULOSUS* SI *ASCOPHYLLUM NODOSUM*.....99

7.1 Introducere.....	99
7.2. Materiale si metode.....	99
7.2.1. Biomasa algala: colectare si caracterizare	99
7.2.2. Titrari potentiometrice	100
7.2.3. Rate de hidratare a biomasei uscate de tip <i>Fucus vesiculosus</i> si <i>Ascophyllum nodosum</i>	100
7.2.6. Biosorbtia cuprului si a cromului pe biomasa algala de tip <i>Fucus vesiculosus</i> – efectul concentratiei biomasei	101
7.3. Rezultate si discutii	102
7.3.1. Titrari potentiometrice	102
7.3.2. Teste de rehidratare a biomasei uscate <i>Fucus vesiculosus</i> si <i>Ascophyllum nodosum</i>	103
7.3.3. Biosorbtia cadmiului pe <i>Fucus vesiculosus</i> : efectul procesului de uscare a biomasei intre cicluri succesive de adsorbtie.....	104
7.3.4. Biosorbtia cadmiului pe <i>Fucus vesiculosus</i> : efectul marimii biomasei algale	105
7.3.5. Biosorbtia cuprului si a cadmiului pe biomasa uscata de tip <i>Fucus vesiculosus</i>	106
7.3.6. Biosorbtia cuprului si a cadmiului pe biomasa algala de tip <i>Ascophyllum nodosum</i>	108

7.4. Concluzii	109
CAPITOLUL 8. BIOSORBTIA CADMIULUI, CUPRULUI, COBALTULUI SI ZINCULUI PE BIOMASA ALGALA USCATA DE TIP: <i>FUCUS VESICULOSUS</i>, <i>ASCOPHYLLUM NODOSUM</i>, <i>LAMINARIA DIGITATA</i> SI <i>SARGASSUM MUTICUM</i> DIN SOLUTII MULTIIONICE	111
8.1. Introducere	111
8.2. Materiale si metode	112
8.3. Rezultate si discutii	113
8.3.1. Biosorbția metalelor pe biomasa algala uscata de tip: - <i>Fucus vesiculosus</i>	113
8.3.2. Biosorbția metalelor pe biomasa algala uscata de tip - <i>Ascophyllum nodosum</i>	116
8.3.3. Biosorbția metalelor pe biomasa algala uscata de tip - <i>Laminaria digitata</i>	118
8.3.4. Biosorbția metalelor pe biomasa algala uscata de tip - <i>Sargassum muticum</i>	120
8.4. Concluzii	122
CONCLUZII GENERALE.....	125
BIBLIOGRAFIE	128
ANEXA 1. SPECIEREA CADMIULUI IN FUNCTIE DE TEMPERATURA....	137
ANEXA 2. STUDII COMPARATIVE A BIOSORBTIEI CUPRULUI SI CROMULUI PE BIOMASA ALGALA DE TIP <i>FUCUS VESICULOSUS</i> SI <i>ASCOPHYLLUM NODOSUM</i>	140
ANEXA 3. STUDII COMPARATIVE DE BIOSORBTIE A CADMIULUI, COBALTULUI, CUPRULUI SI ZINCULUI PE BIOMASA ALGALA DE TIP: <i>ASCOPHYLLUM NODOSUM</i>, <i>LAMINARIA DIGITATA</i> SI <i>SARGASSUM MUTICUM</i>	142

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

Capitolul 1. Introducere

1.1. Motivatie

Cantitati enorme de metale sunt deversate in mediu ca o consecinta a activitatilor industriale (industria miniera, metalurgie, centrale termice si electrice), dar si surse non-antropogene precum: fenomene de eroziune si eruptii vulcanice.

Metalele sunt elemente esentiale pentru organismele vii care se gasesc atat in mediul aerob, cat si in cel anaerob. S-a dovedit insa ca, daca metalele se afla intr-o concentratie ridicata in anumite medii ele pot afecta direct sau indirect sanatatea oamenilor (prin intermediul lantului trofic, ingerare alimente, apa). Formarea unor specii metalice cu solubilitate redusa sau complexarea unor metale cu compusi organici (generand compusi mai toxici decat forma initiala) ingreuneaza uneori procesele de epurare a fluxurilor lichide.

Printre metodele conventionale de tratare si epurare a apelor uzate si poluate cu metale se numara: procese membranare (osmoza inversa, electroforeza); microfiltrarea, precipitarea chimica, schimbul ionic, adsorptia pe carbune activ. Dintre acestea, unele impun costuri relativ ridicate si pot genera cantitati mari de deseuri chimice, constituind un potential hazard pentru mediul inconjurator.

Bioremedierea este o strategie care foloseste microorganisme (bacterii, fungi si drojdii), alge, plante superioare in vederea depoluarii factorilor de mediu poluati cu metale. Prin aceasta strategie, poluantii pot fi retinuti partial sau total, imobilizati sau transformati in specii mai putin toxice. Aceasta strategie s-a dovedit a fi eficienta in special pentru restaurarea solurilor contaminate, apelor de suprafata si marine poluate in ultimele decade aplicandu-se in tarile dezvoltate dar si in cele in curs de dezvoltare.

Unul din meritele atractive ale bioremedierii este avantajul ca se bazeaza pe procese care au loc in mod natural in ecosistemele comune pe care specialistii le transpun in sisteme poluate in vederea bioremedierii. Folosind procedee naturale aceasta strategie se dovedeste a fi o solutie durabila printre metodele de depoluare a factorilor de mediu poluati cu metale. Alte avantaje sunt costul redus si prezenta unui risc minim asupra sanatatii publice. In plus, deoarece aplicarea acestei strategii se poate face in situu, dezechilibrele si perturbatiile mediului unde se aplica sunt minime. In timp ce alte metode conventionale necesita instalatii specifice si pot genera cantitati mari de deseuri toxice (de exemplu, formarea de precipitate sau adsorbanti uzati de natura chimica greu biodegradabili), bioremedierea se poate aplica la locul contaminat folosind echipamente simple. Pe langa toate acestea, bioremedierea prezinta si unele dezavantaje, printre care si acela ca trebuie tinut cont de natura poluantului si limitele impuse de factorii de mediu in corelatie cu adaptabilitatea si metabolismul organismelor, algelor si plantelor vii. Bioremedierea include procese de biosorptie, bioacumulare, bio-reducere, bio-oxidare, solubilizare, microprecipitare si bio-lixifiere.

Dintre toate aceste procese, autoarea a ales ca subiect principal pentru aceasta teza, biosorbtia metalelor pe alge marine.

Biosorbția este procesul prin care anumite tipuri de biomasa (activa sau inactiva din punct de vedere metabolic) poate reține și concentra metale din efluenți lichizi poluați cu metale. Biomasa, având această proprietate de a reține metale este considerată un substrat de natură chimică similar unui schimbător de ioni de natură biologică. Capacitatea de biosorbție s-a dovedit a fi o calitate a multor materiale biologice precum, bacterii, drojdii, fungi, alge și componente ale plantelor superioare. **Dintre acestea, algele s-au remarcat în mod deosebit ca potențiali biosorbți,** datorită faptului că sunt plante acvatice care au o structură extracelulară a talului compusă din radicali ce pot forma complecși, pot complexa sau interschimba ioni cu metale grele. Când se folosește biomasa activă din punct de vedere metabolic, procesul de bioacumulare poate suplimenta eficiența reținerii speciilor metalice. De specificat este faptul că cele două procese, biosorbția și bioacumularea, deși uneori succesive sunt, în esență diferite și necesită o abordare diferită din punct de vedere experimental.

Pionierii cercetării biosorbției metalelor grele pe biomasa algală și-au desfășurat studiile de cercetare la Universitatea McGill în Montreal. Ei au identificat numeroase tipuri de microorganisme și alge care s-au dovedit a fi foarte eficiente în concentrarea metalelor din apele uzate.

Unele tipuri de biomasa sunt considerate deseuri provenite de la procese industriale de fermentare (precum mușcăiuri din genul *Rhizopus* sau specia de bacterie *Bacillus subtilis*). Alte tipuri de biomasa, precum cea algală, are avantajul că poate fi recoltată direct de la sursa unde se găsește din abundență, uneori fiind considerată un impediment pentru transportul naval și activități sportive și recreative.

Un alt aspect important este posibilitatea recuperării biomasei saturate cu metale prin folosirea unor cantități minime de efluenți din care metalele pot fi recuperate (electrolitic, de exemplu), biomasa recuperată și eventual regenerată având avantajul folosirii în mai multe cicluri succesive de adsorbție și desorbție. Această abordare poate face ca procesele de biosorbție să fie economice și competitive, în particular pentru aplicațiile de depoluare a fluxurilor lichide sau apelor estuarine poluate.

În condițiile în care este necesară o cercetare continuă în domeniul eficientizării biosorbției pe biomasa algală, autoarea abordează ca subiect al acestei teze, studii de biosorbție a metalelor pe biomasa algală de tip macro în vederea folosirii acestora ca biosorbți cu potențial comercial.

1.2. Scopuri și obiective

În elaborarea tezei s-a urmărit atingerea a două scopuri.

Primul scop al tezei a fost evaluarea speciei metalelor în diferite sisteme (simple și complexe), folosind modelarea geochimică.

Acest scop a fost atins prin următoarele obiective:

- i. Folosirea de programe de modelare a sistemelor geo-chimice pentru a obține informații despre speciile metalelor în sisteme simple (efluenți poluați și ape de suprafață) și complexe (precum apa marină).

- ii. Modelarea speciilor metalice (precum Cu, Co, Zn si Cd) folosite in studiile de biosorbtie si compararea comportamentului acestora in sisteme aerobe vs. anaerobe;

Cel de-al doilea scop al tezei a fost realizarea unor studii experimentale de biosorbtie a metalelor folosind biomasa alga in vederea evaluarii potentialului acesteia de a obtine adsorbanti comerciali cu aplicabilitate in depoluarea apelor uzate si contaminate (precum sunt apele de suprafata, efuentii lichizi si ape marine sau estuarine).

Pentru realizarea acestui scop s-au fixat urmatoarele obiective:

- i. Studii asupra capacitatii biosorbitive a algelor marine verzi, *Enteromorpha sp.* pentru ionii de cupru si efectul competitiv a altor ioni prezenti in sistemul de adsorbtie. De asemenea s-a efectuat un studiu comparativ a biosorbției cuprului pe biomasa alga activa vs. inactiva din punct de vedere metabolic;
- ii. Studii de toleranta a algelor pentru cadmiu precum si studii privind capacitatea de adsorbtie a cadmiului pe alga marina, *Fucus vesiculosus* (activa metabolic), cu morfologii diferite salinitatii diferite a apei marine din care provine (respectiv, Marea Irlandei, salinitate 35‰ si Mare Baltica - Golful Botnic, salinitate 5‰);
- iii. Studii de biosorbtie a ionilor de cupru si crom pe biomasa uscata de tip *Fucus vesiculosus* si *Ascophyllum nodosum*, analizand efectul marimii si concentratiei biomasei si efectul tratarii biomasei intre doua cicluri succesive de adsorbtie si desorbtie.
- iv. Studii comparative asupra abilitatii biomasei algale uscate de tip *Fucus vesiculosus*, *Ascophyllum nodosum*, *Sargassum muticum* si *Laminaria digitata* (din Marea Irlandei) de a retine metale precum cadmiu, cupru, cobalt si zinc din solutii multiionice. Cinetica biosorbției in sisteme multiionice a fost, de asemenea, analizata folosind modele cinetice de ordinul pseudo-unu si doi pentru a obtine parametri cinetici (capacitati de adsorbtie teoretice si constante de reactie a procesului de sorbtie) dar si eventuale informatii mecanistice ale biosorbției.

1.3. Experimente de laborator si modelarea geo-chimica

Detalii amanuntite despre metodele experimentale si modelare geo-chimica sunt descrise in capitolul 3 al tezei, aici doar vor fi mentionate pe scurt.

Studiile de laborator au fost realizate in laboratoarele de cercetare ale urmatoarelor institute de cercetare: Laboratorul de Cercetare Marina din cadrul Universitatii Queen's, Belfast, Regatul Unit al Marii Britanii si a Irlandei de Nord; Institutul de Stiinta a Suprafetei Pamantului din cadrul Facultatii Mediului si a Pamantului de la Universitatea Leeds, Regatul Unit al Marii Britanii si a Irlandei

de Nord și la Facultatea de Chimie Industrială din cadrul Universității Tehnice "Gheorghe Asachi" din Iași, România.

Geochemist's Workbench® 6.0 s-a folosit pentru realizarea diagramelor de speciere a metalelor folosite în studiile experimentale în funcție de condițiile de proces precum: pH, temperatura, concentrația metalelor, potențialul redox. Acestea au permis alegerea condițiilor de proces pentru studiile experimentale (în special cu privire la pH și concentrația metalelor folosite), asigurând forma ionică a metalului în soluție și, totodată diferențiind tipurile de procese de sorbtie sau precipitare ce pot avea loc simultan în reactor.

Studiile de laborator au fost realizate folosind tehnici convenționale de caracterizare și analiză.

Pentru experimentele de adsorbție s-au folosit reactoare de tip discontinuu în care biomasa, fie activă fie inactivă din punct de vedere metabolic, a fost pusă în contact cu mediul lichid (simplu sau complex) poluat artificial cu metale. La intervale specifice de timp s-au prelevat probe de lichid, care au fost analizate cu tehnici și aparate corespunzătoare. Astfel, cinetica proceselor de biosorbție a putut fi de asemenea interpretată.

Pentru analiză și caracterizarea probelor implicate în testele de biosorbție s-au folosit următoarele tehnici:

- colorimetrie, spectrometrie și spectroscopie: ca aparate folosite pentru analiză metalelor în soluții lichide și care au ca bază funcțională aceste tehnici se pot enumera: spectrofotometrul UV-VIS, spectrometrul de absorbție atomică și spectrometrul optic de emisie cu inducție în plasmă;

- fazele solide, precum minerale/precipitate și biosorbenti algali au fost caracterizate din punct de vedere vizual, chimic și cristalografic cu tehnici de microscopie cu rezoluție înaltă, titrări potențimetrice cu rezoluție înaltă și difracție cu raze X. Ca aparate s-au folosit: Microscop de scanare electronică și de transmisie electronică, potențimetru titrator și difractometru cu raze X;

Au fost realizate măsurători de fotosinteză și respirație a algelor în stare activă metabolic cu un fluorometru și un electrod de oxigen pentru a măsura eficiența maximă a sistemului fotochimic.

Rezultatele au fost interpretate din punct de vedere cinetic folosind modele cinetice de ordinul pseudo-unu și pseudo-doi, iar rezultatele experimentelor termodinamice au fost interpretate folosind izoterme de adsorbție de tip Langmuir.

1.4. Descrierea tezei

Teza de doctorat este structurată în opt capitole. Capitolele 1, 2 și 3 descriu stadiul cunoașterii în domeniul temei de doctorat și au caracter informativ și descriptiv, iar capitolele 4 până la 8 conțin rezultate ale unor studii experimentale și de modelare originale ale autoarei. **Originalitatea studiilor se evidențiază în mod special prin diversitatea tipurilor de alge care au fost**

testate ca posibili biosorbenti naturali, la care se adauga polimorfismul unor specii de alge ca urmare a diferentelor conditiilor de mediu in care acestea habiteaza. Acesta abordare experimentală a fost realizată folosind metode de analiza si metodologii de studiu deja cunoscute.

Aceste capitole in care sunt prezentate rezultatele experimentale pot fi considerate articole si comunicari scurte de sine statatoare, unele dintre ele fiind deja publicate in jurnale de specialitate de prestigiu international, iar altele sunt in curs de publicare.

Capitolul 1 include o introducere si motivatia studierii biosorbției ca procedeu de bioremediere a factorilor de mediu poluati cu metale si in particular a capacitatilor biosorptive a unor specii de alge (verzi si brune) pentru diferite metale si conditii experimentale.

Capitolul 2 prezinta o idee de ansamblu a stadiului cunoasterii actuale in domeniul biosorbției metalelor pe biomasa alga.

Capitolul 3 ofera o prezentare generala a protocoalelor experimentale, metodelor, tehnicilor si aparatelor abordate si utilizate in cercetarea prezentata.

Capitolul 4 se adreseaza chimismului metalelor, in particular diagramelor de speciere a metalelor folosite in studiile experimentale.

Capitolul 5 contine date referitoare la experimentele initiate de autoare privitoare la testarea capacitatilor biosorptive a unor specii de alge verzi: *Enteromorpha intestinalis* si *Enteromorpha clathrata* in sistem monoionic cupric si comparativ in sistem multionic in prezenta simultana a cadmiului, cromului, plumbului si a zincului. Pe langa acestea , autoarea a studiat efectul pH-ului, concentratiei metalului si biomasei asupra capacitatii de adsorbție a biomasei algaie activa din punct de vedere metabolic. Studii comparative de biosorbție a biomasei algaie colectate din mediul marin precum si cultivata in apa de mare artificiala, dar si biomasa activa vs. inactiva din punct de vedere metabolic au fost incluse, deasemenea in acest capitol.

O abordare interdisciplinara (bio-geo-chimica si ingineriasca) a speciei de alge brune *Fucus vesiculosus* care a atras interesul specialistilor in domeniul ficologiei datorita polimorfismului acesteia, functie de salinitatea mediului in care se adapteaza, face subiectul **Capitolului 6**. Studii de toleranta la cadmiu a aceleiasi specii de alge din habitate diferite (Marea Irlandei si Marea Baltica) si studii de biosorbție a cadmiului de catre cele doua tipuri de alge sunt incluse in acest capitol.

Capitolul 7 contine studii de biosorbție a cuprului si cromului folosind de aceasta data exclusiv biomasa uscata preparata din speciile de alge brune: *Fucus vesiculosus* si *Ascophyllum nodosum* in vederea eliminarii compromisurilor ce tin de conditiile optime ale activitatii metabolice si parametri ce infuenteaza chimismul metalelor in solutie (de exemplu, pH). Intr-o abordare relativ tehnica a caracteristicilor biosorbentului de natura uscata s-a incercat studiul cineticii de

rehidratate a adsorbantilor, posibilitate reutilizării biomasei algale în două cicluri de sorbtie consecutive, influența măririi biosorbentului asupra capacității de reținere a metalelor cât și influența dozării biosorbentului în reactoare discontinue asupra eficienței reținerii metalelor din soluțiile lichide.

Ultimul capitol al tezei conține studii cinetice comparative de biosorbție a cadmiului, cuprului, cobaltului și zincului pe biomasa algă inactivă din punct de vedere metabolic de tip: *Fucus vesiculosus*, *Ascophyllum nodosum*, *Laminaria digitata* și *Sargassum muticum* în sisteme multionice.

În ultima parte a tezei sunt prezentate concluziile generale asupra cercetării originale realizate cât și sugestii importante pentru abordări viitoare în vederea completării acestei cercetări.

Capitolul 4. Modelarea geo-chimică

4.1. Introducere

Modelarea geo-chimică prezentată în această teză are ca scop identificarea speciilor ionice în soluție, precum și identificarea limitelor de stabilitate a precipitatelor ce se pot forma în studiile biosorbitive experimentale descrise în capitolele următoare. Astfel, folosind programul Geochemist's Workbench® 6.0, au fost realizate diagrame de speciere a speciilor metalice funcție de pH, concentrația metalelor, temperatura și potențial redox.

Deoarece pH-ul mediului este unul din factorii cei mai importanți care influențează specierea metalelor s-a decis realizarea diagramelor de speciere a metalelor în condiții variate de mediu și concentrații variate ale metalului în cauză. În acest rezumat se va prezenta doar cazul cadmiului.

Concentrația metalelor în soluție este un factor important deoarece determină indicele de saturare a soluției și limita de formare a precipitatelor, care de altfel reprezintă un alt procedeu de îndepărtare a metalelor din apele poluate. Desigur că de multe ori, precipitarea sau micro precipitarea sunt inevitabile în procesele de depoluare a apelor uzate cu concentrații mari de metale.

Potențialul redox al mediului poate influența toxicitatea unor metale, schimbând gradul acestora de toxicitate. Un exemplu în acest sens este cromul, care în forma redusă (Cr^{3+}) prezintă o toxicitate crescută în comparație cu celelalte specii ionice.

Considerând posibilitatea aplicării biomasei algale ca biosorbent pentru sisteme deschise dar și anaerobe s-a simulat specierea metalelor în condiții în care dioxidul de carbon este în echilibru cu mediu lichid dar și în condițiile lipsei acestuia.

Deoarece ecosistemele reale sunt sisteme complexe, se recomandă să se studieze în mod simplificat componentii interdependenți ale acestora, pentru început, examinându-se sisteme simple. Aceste studii individuale (i) vor contribui la cunoașterea fundamentală a efectelor sinergice și competitive ale componentelor sistemelor și a factorilor implicați în procesele complexe, și (ii) vor face posibilă optimizarea procesului din punct de vedere al eficienței acestuia.

Prin urmare, modelare geo-chimica efectuată în această teză conține diagrame de speciere a metalelor în condiții standard de temperatură și presiune, inițial în sisteme simple (apa distilată) dar și în sisteme complexe cum ar fi apa de mare (Capitolul 6).

4.2. Metode

4.2.1. Geochemist's Workbench® 6.0

Diagramele de speciere a cadmiului, cobaltului, cuprului și zincului în funcție de pH și concentrația metalului au fost realizate folosind programul de modelare geo-chimică Geochemist's Workbench® 6.0 (Bethke 2002). La calcularea diagramelor termodinamice s-au folosit condiții standard de temperatură și presiune, iar pentru sistemele deschise în care dioxidul de carbon din aer echilibrează soluția apoasă s-a folosit ca valoare a fugacității dioxidului de carbon 0.0035.

Modelarea geochimică a fost realizată utilizând cea mai nouă versiune a bazei de date "thermo2000.dat" disponibilă.

4.3. Rezultate și discuții

4.3.1. Specierea cadmiului

Cadmiul este unul dintre cele mai toxice metale grele.

Specierea cadmiului în condiții standard de temperatură și presiune și în prezența și absența dioxidului de carbon, conform modelării geochimice este prezentată în Figura 4.1.A.

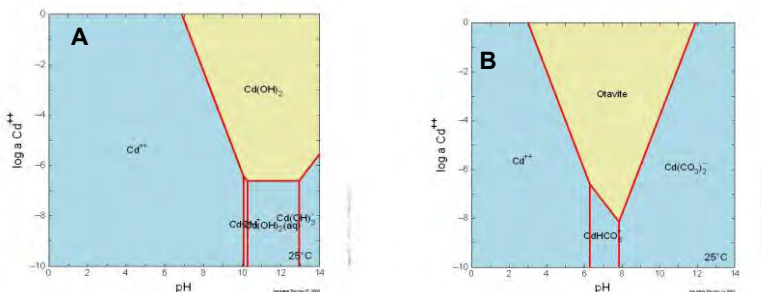


Figura 4. 1. Diagrame de speciere a cadmiului funcție de pH în absența dioxidului de carbon (A) și în echilibru cu dioxidul de carbon (B). Campurile albastre indică specii metalice în faza lichidă, iar campurile galbe indică prezența precipitatelor. Diagramele au fost realizate în condiții standard de presiune și temperatură (presiune 1 atm; temperatură, 25°C și fCO_2 , 0.0035) folosind programul Geochemist's Workbench® 6.0.

Prin compararea Figurii 4.1.A cu Figura 4.1.B se poate observa că, în ambele sisteme cadmiul poate precipita la concentrații de peste 0.01 - 0.001 μM formând micro și macro precipitate precum hidroxizi și carbonați ai cadmiului. În prezența dioxidului de carbon se observă că formarea carbonaților are loc pe un interval mai larg de pH și chiar la concentrații foarte reduse de cadmiu în soluție.

În aceeași manieră au fost studiate diagramele de speciere a cuprului, cobaltului, zincului și plumbului.

4.4. Concluzii

Folosirea programelor de modelare geo-chimică pentru a obține informații despre specierea metalelor în anumite condiții de proces s-a dovedit a fi o abordare foarte utilă pentru îmbunătățirea cunoștințelor referitoare la mecanismele de reținere a metalelor dar și pentru a decide asupra tipurilor proceselor de depoluare ce trebuie aplicate apelor uzate, în general. Este însă esențial să se verifice sursele de proveniență a parametrilor și constantelor care alcătuiesc baza de date folosită în modelare.

Rezultatele noastre au arătat clar faptul că, metale precum Cd, Co, Cu, Zn, Pb și Cr, preferă medii acide pentru a forma ioni liberi în soluție. La pH neutru și bazic, speciile ionice ale metalelor formează precipitate precum oxizi și/sau hidroxizi sau carbonați.

O altă tendință generală este favorizarea speciilor ionice în faza lichidă odată cu scăderea concentrației metalelor, sau cu alte cuvinte, creșterea indicelui de saturatie și formare de precipitate odată cu creșterea concentrației metalelor în soluție.

În plus, dacă sistemele de reacție folosite sunt deschise, dioxidul de carbon din aer aflându-se în echilibru cu soluția metalică, duce la precipitarea carbonaților, care este inevitabilă. Formarea de carbonați ca precipitați ajută procesul de îndepărtare a metalelor, însă uneori nu este dorit, datorită depunerii acestora pe reactoare sau conducte prin care efluenții sunt transportați. Este deci un aspect care trebuie luat în considerare atunci când se alege tipul de reactor (aerob sau anaerob) folosit pentru depoluarea fluxurilor lichide în care se aplică procesul de biosorbție.

Simularile geo-chimice realizate în vederea studierii efectului temperaturii asupra specierii metalelor au arătat că temperatura influențează în principal indicii de solubilitate a precipitatelor formate. În cele mai multe cazuri bazele de date conțin parametri și constante termodinamice care au fost obținute în experimente efectuate în condiții standard de temperatură, transpunerea acestora în condiții mai puțin obișnuite făcându-se prin operații matematice de extrapolare sau interpolare. De aceea este necesară verificarea surselor de proveniență a acestor parametri termodinamici, în special atunci când se dorește o simularea geo-chimică la temperaturi și presiuni extreme.

În plus, Brinza (2010), a realizat un studiu comparativ a datelor experimentale obținute de la un sistem de adsorbție exclusiv anorganic (adsorbția molibdenului și respectiv a vanadiului pe nanoparticule de oxihidroxizi de fier), iar rezultatele obținute în urma modelării acestor procese de adsorbție la diferite valori ale pH-ului au indicat faptul că, în cazul molibdenului simularea geo-chimică

a respectat foarte bine datele experimentale, iar in cazul vanadiului s-au gasit diferite intre date experimentale si cele rezultate in urma simularii procesului de adsorbție, datele fiind exprimate atat in termeni de capacitate de adsorbție, cat si eficienta epurarii. In final, aceasta discordanta intre rezultate a fost explicata doar partial de greseli in continutul bazei de date folosite (Brinza 2010).

Prin urmare este obligatoriu sa se verifice si sa se compare baze de date alternative, si sa se valideze continutul acestora in ceea ce priveste speciile ionice de interes (de exemplu, sursele bibliografice si constantele si parametrii termodinamici).

Capitolul 5. Biosorbția cuprului pe specii de alge marine verzi, *Enteromorpha* sp.

5.1. Introducere

Enteromorpha sp. este o alga verde care se gaseste atat in ape marine cat si in ape de suprafata. In plus se poate adapta la temperaturi de la 2 la 30°C. Aceste avantaje, au fost punctul de pornire in studierea acestei alge in vederea capacitatilor biosorbitive pentru ioni metalici.

In acest capitol, autoarea a studiat capacitatea de biosorbție a cuprului la pH 6 si 7 si eficienta indepartarii cuprului din solutii diluate, influenta mediului de cultura asupra capacitatii de retinere a cuprului, efectul competitiv al altor metale in procesul de biosorbție cat si posibilitatea de recuperare a metalului de pe biomasa uzata. Datele cinetice au fost modelate cu izoterma Langmuir.

5.3. Rezultate si discutii

Au fost calculate valori ale eficientei de indepartare a cuprului intre 45-70% pentru intervalul de concentratii folosit in experimentele de biosorbție la pH 7 si intre 50-73% pentru intervalul de concentratii folosit in experimentele de biosorbție la pH 6. Eficienta indepartarii cuprului din solutia ionica a scazut odata cu cresterea concentratiei cuprului in solutie (Tabelul 5.1), ceea ce sugereaza faptul ca gruparile functionale responsabile pentru legarea ionilor metalici au fost saturate.

In Tabelul 5.2 sunt incluse valorile parametrilor izotermei Langmuir obtinuti pentru biosorbția cuprului la pH 6 si 7. Capacitatea maxima de adsorbție a cuprului pe biomasa alga de tip *Enteromorpha* sp. la pH 6 a fost de 0.533 mg Cu g⁻¹ iar la pH 7 de 0.88 mg Cu g⁻¹ biomasa uscata. Aceste valori au fost calculate luand in considerare sorbtia ionilor de cupru intr-un interval de timp de 15 minute.

Tabelul 5.1. Eficiențele îndepărtării cuprului din soluții diluate folosind biomasa activă de tip *Enteromorpha sp.*

pH	$C_i \text{ Cu (mg L}^{-1}\text{)}$	$E, \%$
7	0.1	69.9
	0.77	62.4
	1.2	56.9
	1.6	45.1
6	0.24	72.8
	0.33	57.1
	0.66	49.1

Tabelul 5. 2. Parametri izotermei Langmuir pentru biosorbția cuprului pe biomasa activă metabolic de tip *Enteromorpha sp.* la pH 6 și 7

pH	Constantele Langmuir		
	$q_{\max}$		b
	(mg g^{-1})	(mmol g^{-1})	
6	0.533	0.0083	7.427
7	0.88	0.0138	2.919

5.3.3. Cinetica biosorbției cuprului: efectul sinergetic și competitiv al altor metale

Rezultate ale studiului asupra efectului sinergetic al biosorbției cuprului, cadmiului, cromului, plumbului și zincului pe biomasa algă de tip *Enteromorpha sp.* precum și o comparație între biosorbția cuprului în sistem monoionic vs. multiionic sunt prezentate în Figura 5.1.

La pH 7 *Enteromorpha sp.* reține selectiv ioni ai metalelor grele, afinitatea acestora pentru grupările funcționale de la suprafața algei fiind: $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cr}$. Cadmiul a fost reținut preponderent pe suprafața algelor. Zincul a fost adsorbit într-o primă etapă în proporție ridicată însă, după 10 minute acesta s-a desorbit. Același comportament l-a avut și cuprul, însă inițial a fost reținut în cantități de două ori mai mici decât zincul. Cromul și plumbul au fost adsorbiți în mod nesemnificativ (Figura 5.1.B).

Dacă se compară capacitatea de biosorbție a cuprului în sistem monoionic cu cea în sistem multiionic se poate observa că, efectul competitiv al cadmiului și zincului se manifestă după 10 minute de reacție, la finalul procesului de biosorbție diferența între capacitățile de biosorbție a cuprului în cele două sisteme fiind de cca. 67%.

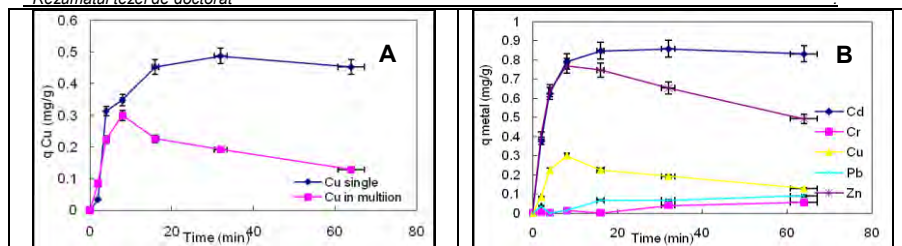


Figura 5.1. Profilurile cineticii biosorbției cuprului în sistem monoionic și multiionic pe biomasa algală de tip *Enteromorpha sp.* Condițiile de proces: reactor discontinuu; pH, 7; viteză de amestecare, 150 rpm; temperatură 22°C; timp de reacție, 64 minute; număr de replicare, 3)

5.3.4. Cinetica biosorbției cuprului: tratarea algelor

În vederea utilizării acestor specii de alge ca biosorbenti pentru reținerea metalelor, s-a realizat cultivarea acestora într-un mediu marin sintetic. Studiul comparativ de biosorbție a cuprului pe biomasa algală activă metabolic de tip *Enteromorpha sp.*, cultivată în prealabil în mediul marin natural și sintetic, arată că proprietățile biosorptive ale algelor nu au fost afectate de mediile de cultură folosite. Acest rezultat, confirmă încă o dată capacitatea mare de adaptabilitate a acestor alge verzi, *Enteromorpha sp.*.

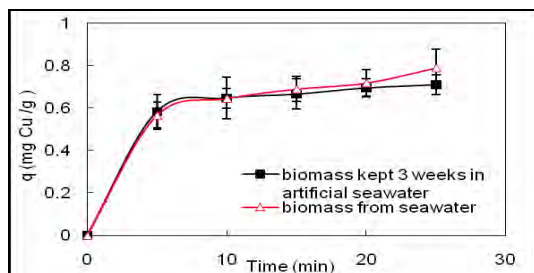


Figura 5.2. Biosorbția cuprului pe biomasa algală activă metabolic de tip *Enteromorpha sp.*, care a fost cultivată în prealabil în apa de mare naturală și sintetică. (Condiții de proces: concentrația biomasei 15 g L^{-1} biomasa vie sau $0.9 \pm 0.05 \text{ g L}^{-1}$ biomasa uscată; pH, 7; viteză de amestecare, 150 rpm; temperatură 22°C; timp de reacție, 25 minute; număr de replicare, 3)

În vederea îmbunătățirii performanțelor biosorptive au fost realizate studii de tratare a biomasei algale. Astfel ca, folosind un tratament chimic - spălarea biomasei cu soluție diluată de acid clorhidric (0.01 H Cl) și un tratament de natură fizică - uscarea biomasei, s-a constatat că biomasa uscată a avut cea mare

capacitate de biosorbție a ionilor de cupru iar tratamentul chimic a influențat negativ proprietățile biosorbitive ale algelor vii (Figura 5.3).

Scaderea capacității biosorbitive a biomasei tratate chimic poate fi explicată de faptul că soluția acidă a afectat funcțiile metabolice ale algelor.

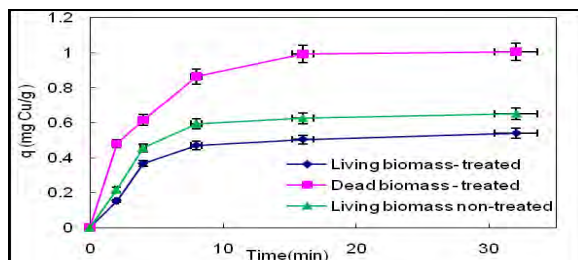


Figura 5.3. Influența tratării biomasei de tip *Enteromorpha sp* asupra capacității de biosorbție a cuprului. Condiții de proces: reactor discontinuu, 1L; concentrația inițială a cuprului, 1.5 mg L^{-1} ; concentrația biomasei, $1.33 \text{ g L}^{-1} (\pm 0.9) \text{ g L}^{-1}$ (masă uscată); pH, 7; viteza de amestecare, 150 rpm; temperatură, 22°C ; timp de reacție, 32 minute; număr de replicare, 2)

5.4. Concluzii

Evaluarea performanțelor biosorbitive a biomasei algale activă din punct de vedere metabolic de tip *Enteromorpha sp.* au condus la următoarele concluzii:

- pH-ul influențează capacitatea de adsorbție a cuprului: (pH-ul 7 favorizând sorbtia cuprului;
- odată cu creșterea concentrației metalului crește și capacitatea de reținere a metalului;
- mediul marin de cultură a algelor nu a influențat semnificativ capacitatea biomasei de a adsorbi ioni cuprici;
- biomasa uscată a exercitat o capacitate mai mare de reținere a cuprului comparativ cu biomasa netratată sau protonată cu soluții diluate de acid clorhidric;
- în soluții multiionice biosorbția cuprului este suprimată de prezența cadmiului și zincului, însă nu și de prezența cromului și plumbului.
- folosirea biomasei active din punct de vedere metabolic în cicluri succesive de adsorbție este limitată datorită fragilității talului;
- datorită adaptabilității sporite la salinități și temperaturi diferite, *Enteromorpha sp.*, s-au dovedit a fi specii de alge cu potențial relativ ridicat pentru îndepărtarea ionilor de cupru, cadmiu și zinc din apele marine, estuarine sau de suprafață.

Capitolul 6. Toleranta la cadmiu si adsorbtia cadmiului pe alga marina *Fucus vesiculosus* din Marea Irlandei si Marea Baltica

6.1. Introducere

Literatura in domeniul ficologiei, prezinta informatii cu privire la dimorfismul unor specii de alge ca urmare a adaptarii acestora la conditii diferite de mediu. Una dintre aceste specii de alge este *Fucus vesiculosus* (Bäck et al. 1992).

Scopul acestor studii este de a compara capacitatile biosorbitive a speciei de alge brune, *Fucus vesiculosus*, care a capatat morfologii diferite datorita mediilor marine cu salinitati diferite in care s-a adaptat: Golful Botnic din Marea Baltica unde salinitatea este de 5‰ si Marea Irlandei unde salinitatea este de 35‰. Totodata, datele privind capacitatile biosorbitive ale celor doua tipuri de alge in mediul original de provenienta au fost corelate cu masuratorile fotosintezei si respiratiei la intuneric care au oferit informatii despre gradul de toleranta a cadmiului.

Pe langa biosorbtia cadmiului pe cele doua tipuri de alge au mai fost derivate gradele de protonare a suprafetei algelor, s-a realizat o analiza microscopica a peretelui celular inainte si la finalul procesului de biosorbtie, precum si analiza cristalografica a precipitatelor formate pe suprafata algelor in conditiile in care concentratia cadmiului a atins limita de saturare.

6.3.2. Cinetica retinerii cadmiului

Pentru alga *Fucus vesiculosus* din Golful Botnic si pentru concentratii initiale ale cadmiului de 0.01, 0.1 si 1 mmol L⁻¹, s-au obtinut valori ale capacitatii de adsorbtie de 0.002, 0.018 si 0.230 mmol g⁻¹. Pentru alga *Fucus vesiculosus* din Marea Irlandei, la aceleasi valori ale concentratiei cadmiului in solutie s-au obtinut capacitati de biosorbtie cu trei ordine de magnitudine mai mici: 0.00007, 0.00044 si 0.00500 mmol g⁻¹.

Profilurile cinetice ale biosorbției cadmiului in functie de concentratia cadmiului pentru cele doua tipuri de alge brune sunt prezentate in Figura 6.2. Rezultatele arata faptul ca alga provenita din Golful Botnic are o capacitate mult mai mare de retinere a cadmiului in comparatie cu cea provenita din Marea Irlandei. In toate experimentele de biosorbtie s-a constatat ca echilibrul biosorbției a fost stabilit dupa doua ore de reactie, cea mai mare cantitate de cadmiu fiind adsorbita in prima ora de reactie (Figure 6.2 A – C). Cantitatea de cadmiu adsorbita pe biomasa alga este direct proportionala cu concentratia initiala a cadmiului in solutie.

Experimentele de adsorbtie realizate la o concentratie initiala a cadmiului de 10 mmol L⁻¹ au condus la formarea de precipitati si de aceea rezultatele acestora nu au fost considerate in interpretarile studiilor de biosorbtie.

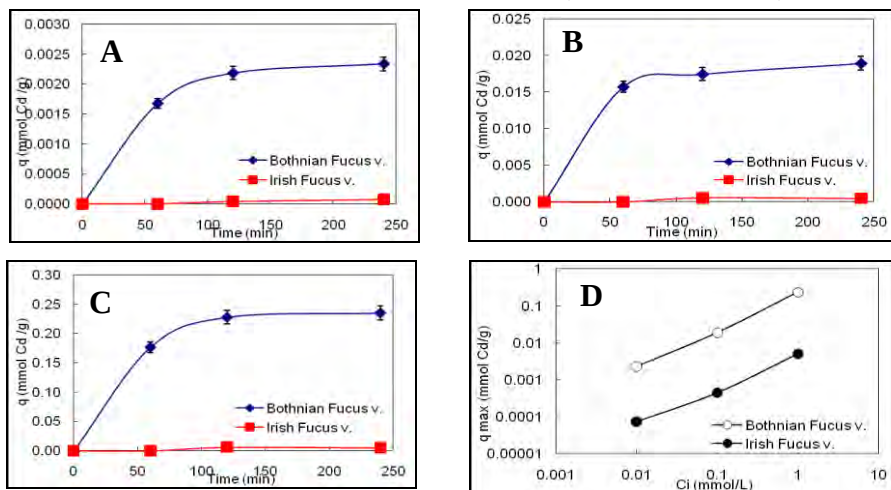


Figura 6.2. Biosorbția cadmiului pe *Fucus vesiculosus* (5 g biomasa uda; număr de replicare = 5) din Golful Botnic (salinitate 5‰) (linie albastră) și marea Irlandei (35‰) (linie roșie) în apa de mare la care s-a adăugat 0.01 mmol Cd L⁻¹(A), 0.1 mmol Cd L⁻¹(B), 1.0 mmol Cd L⁻¹(C). (D) reprezentare în coordonate logaritmice a capacităților de adsorbție a cadmiului funcție de concentrația inițială a cadmiului în sistemele de biosorbție. Condiții de proces: temperatura, 8 °C; amestecare pneumatică; pH – 8 și respectiv 8.2)

6.3.3. Titrări potentiometrice de înaltă rezoluție

Capacitatea de protonare și deprotonare a suprafeței algelor a fost măsurată folosind titrări potentiometrice.

Curbe de titrare reprezentative (titrare bazică) sunt prezentate în Figura 6.3. Din datele obținute privind diferența între volumele de bază necesare pentru a deprotona grupele funcționale de la suprafața algelor pe intervalul de pH 4-10 arată că *Fucus vesiculosus* din Golful Botnic are o capacitate de deprotonare mai mare decât *Fucus vesiculosus* din Marea Irlandei (Figura 6.2).

Folosind ecuația Gran's (descrisă în Naja et al., 2005a) și programul Origin 6.1 (Origin Lab, 2000) a fost posibilă calcularea capacității de schimb ionic (exprimată în me grupări funcționale protonate pe g biomasa uscată). Rezultatele au arătat că *Fucus vesiculosus* din Golful Botnic are un total de 0.5314 me grupări funcționale cu caracter acid pe g biomasa algala uscată, iar *Fucus vesiculosus* din marea Irlandei are un total de 0.2382 me grupări funcționale cu caracter acid pe g biomasa algala uscată (Tabelul 6.2).

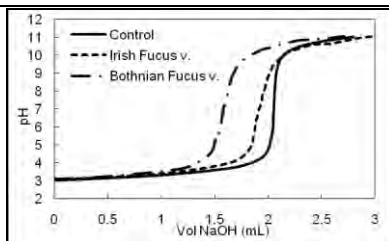


Figura 6.1. Curbele titrarilor potentiometrice a speciei de alge *Fucus vesiculosus* din Golful Botnic (linie punctata) si Marea Irlandei (linie discontinua) si experimentul de control (linie continua).

Prin interpretarea datelor obtinute la titrarile potentiometrice a fost posibila calcularea punctului de incarcare neta zero, constanta ce desemneaza valoarea pH-ului la care numarul de sarcini pozitive echivaleaza pe cel al sarcinilor negative. Astfel ca, pentru alga din Golful Botnic, aceasta constanta are valoarea 6.84, iar pentru cea din Marea Irlandei, 6.75. Aceste valori indica faptul ca in conditiile pH-ului proceselor de adsorbtie (>8), suprafetele algelor sunt incarcate negativ. Tinand cont de caracterul electro pozitiv al cadmiului, informatiile obtinute din datele potentiometrice ajuta la interpretarea mecanismului biosorbtiei.

6.3.5. Analize SEM/TEM

Studiile de microscopie de scanare si transmisie cu electroni (SEM si TEM) au ca scop analiza suprafetelor biomasei algale, dar si a diferentelor la nivel celular a celor doua alge, inaintea si la finalul utilizarii acestora in procesul de biosorbtie.

SEM a evidentiat diferente la nivelul talului algelor inaintea folosirii acestora in procesul de biosorbtie (Figura 6.3 A si C). Analiza microscopica a algelor colectate la finalul studiilor de biosorbtie (pentru experimentele in care s-a folosit $10 \text{ mmol Cd L}^{-1}$) a evidentiat formarea unui microprecipitat granular la suprafata biomasei. Desi prezent in ambele sisteme, acest precipitat a fost mai abundent in cazul algei din Marea Irlandeza (cu salinitate ridicata). Prin analiza de difractie cu raxe X (XRD), s-a constatat ca acest precipitat este carbonat de calciu. Pe langa acest precipitat care apare pe ambele tipuri de alge, s-a observat formarea unui precipitat cubic, insa numai pe suprafata algei din Marea Irlandeza, acesta fiind identificat de XRD ca fiind clorura de sodiu (prezenta caruia este explicata de salinitatea ridicata a mediului marin).

Analiza TEM a celulelor speciei de alge *Fucus vesiculosus* din Marea Irlandei (Figura 6.4. A si B) si din Golful Botnic (Figura 6.4. C – D), inaintea si la finalul testelor de biosorbtie a aratat ca:

- celulele suprafetei talului algelor din Golful Botnic au dimensiuni mai mici in comparatie cu celulele algelor din Marea Irlandei (Figura 6.4. A si C);
- algele din Golful Botnic prezinta niste incluziuni de natura organica in cantitate mai mare comparativ cu cele din Marea Irlandei. Aceste incluziuni pot fi globule fisoide care contin compusi de natura fenolica;

- expunerea algelor la concentrații reduse de cadmiu nu a influențat continutul globulelor fisoide (Figura 6.4 A–D).
- celulele algale la finalul studiilor de biosorbție, nu prezintă schimbări morfologice comparativ cu forma lor inițială.

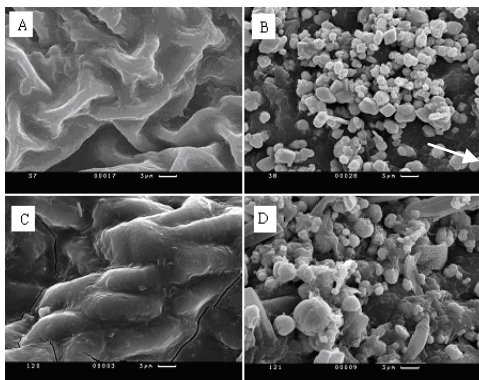


Figura 6.2. Imagini de microscopie de scanare cu electroni a algei din Marea Irlandei, A (înaintea testelor de biosorbție) și B (la finalul testelor de biosorbție), și din Golful Botnic, C (înaintea testelor de biosorbție) și D (la finalul testelor de biosorbție). Scara indică 3 μm.

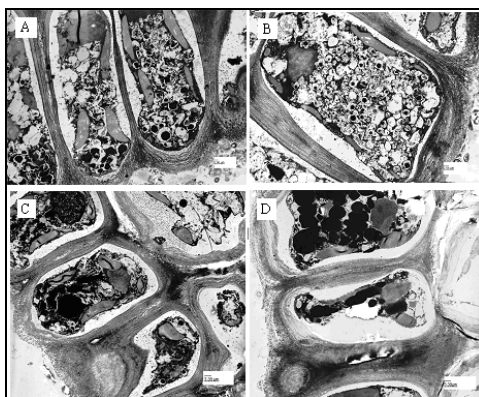


Figura 6.3. Imagini de microscopie cu transmisie de electroni (TEM) ale celulelor algelor *Fucus vesiculosus* din Marea Irlandei: (A) înaintea testelor de biosorbție și (B) la finalul testelor de biosorbție în care s-a folosit $0.1 \text{ mmol Cd L}^{-1}$; magnificare 3.90K și scara 2.56 μm, cât și ale celulelor algelor din Golful Botnic: (C) înaintea testelor de biosorbție și (D) la finalul testelor de biosorbție; magnificare 2.95K și scara 2.30 μm

6.5. Concluzii

Studiile de toleranță a algelor la diferite concentrații de cadmiu au arătat că specia de alge din Golful Botnic prezintă o sensibilitate mai crescută la cadmiu comparativ cu specia de alge din Marea Irlandei.

Capacitatea de biosorbție a algelor din Golful Botnic s-a dovedit a fi cu mult mai mare decât cea a algelor din Marea Irlandei. Această diferență poate fi explicată parțial de capacitatea de protonare a algelor, care este mai mare în cazul algelor din Golful Botnic. Se observă deci o corelare pozitivă între capacitatea de biosorbție, toleranța la cadmiu și capacitatea de protonare a suprafeței algelor. Astfel că, diferențele de salinitate ale mediului marin influențează nu numai morfologia, dar și capacitatea de biosorbție, protonare a algelor și limita de toleranță a cadmiului.

În final, rezultatele acestor studii au arătat că specia de alge colectată din Golful Botnic poate fi folosită cu succes în procedeele de bioremediere a apelor estuarine poluate cu cadmiu.

Capitolul 7. Biosorbția cadmiului, cuprului și cromului pe biomasa algală de tip *Fucus vesiculosus* și *Ascophyllum nodosum*

7.1. Introducere

În contextul adaptabilității aceleiași specii de alge la medii diferite dar și a folosirii algelor ca potențial biosorbent cu aplicații practice în bioremediere, în acest capitol autoarea își propune studierea capacităților biosorbitive a speciilor de alge marine *Fucus vesiculosus* și *Ascophyllum nodosum* colectate din Marea Irlandei (Brinza et al. 2005a; Brinza et al. 2005b; Brinza et al. 2009).

În literatura au fost găsite doar două studii de bioacumulare și adsorbție a metalelor pe biomasa algală de tip *Ascophyllum nodosum* (Mellor 2002; Sandau et al. 1996). Deși studiile de biosorbție folosind biomasa algală de tip *Fucus vesiculosus* sunt ceva mai numeroase (Ahmady-Asbchin and Mohammadi 2011; Chaudhuri et al. 2009; Mellor 2002; Sandau et al. 1996), s-a constatat că algele din Marea Irlandei nu au fost încă testate în vederea folosirii lor ca biosorbenti naturali pentru reținerea ionilor metalici.

Cu privire la folosirea biosorbentilor în cicluri repetate de adsorbție-desorbție, studiile din literatura au arătat că, pentru regenerarea biosorbentilor pot fi aplicate atât tratamente fizice cât și tratamente chimice. Ca exemple de tratamente chimice ar putea fi enumerate spălarea biomasei în soluții acide sau bazice (precum soluții diluate de acid clorhidric, azotic sau sulfuric sau hidroxid de sodiu) sau soluții cu capacitate de complexare a metalelor (spre exemplu, EDTA). Tratarea fizică a sorbentilor se manifestă prin operații de tăiere sau macinare a acestora (pentru creșterea suprafeței de contact, deci îmbunătățirea capacităților adsorbitive) sau operații de uscare sau activare termică.

Experimentele care fac subiectul acestui capitol au ca scop evaluarea capacității biosorbitive a celor două tipuri de alge. Astfel, în aceste studii de biosorbție s-a folosit numai biomasa inactivă din punct de vedere metabolic. De asemenea, au fost studiate: gradul de hidratare a biomasei uscate, efectul tratării algelor (prin uscare și maruntire), precum și proprietatea de protonare a suprafeței biosorbentilor de tip *Fucus vesiculosus* și *Ascophyllum nodosum*.

În general s-a acceptat termenul de activare termică a sorbentilor de natură anorganică (zeoliti și schimbatori de ioni) în cazul în care se folosesc temperaturi mai mari de 700°C (Chubar et al. 2004). Deoarece în studiile de față s-a realizat uscarea numai la valoarea de 60°C, vom utiliza doar termenul de uscare pentru tratamentul aplicat biomasei alge.

7.3.3. Biosorbția cadmiului pe biomasa algală de tip *Fucus vesiculosus*: influența uscării biomasei între două cicluri succesive de biosorbție.

În vederea utilizării biomasei alge în mai multe cicluri de adsorbție-desorbție s-au efectuat studii de adsorbție a cadmiului pe biomasa algală de tip *Fucus vesiculosus*, iar rezultatele cinetice sunt prezentate în Figura 7.4.

Comparând rezultatele celor două seturi experimentale, în ambele seturi de experimente se observă o tendință de descreștere a eficienței biosorbentului. În mod particular, în cazul uscării biomasei între cicluri succesive, performanța biosorbentului a scăzut cu 50% în cel de-al doilea ciclu de biosorbție comparativ cu performanța acestuia în primul ciclu, (Figura 7.4.A). O scădere și mai semnificativă (cu peste 70%) a performanței biomasei în cel de-al doilea ciclu a fost calculată în cazul în care biomasa regenerată chimică a fost re-introdusă fără uscare în cel de-al doilea ciclu (Figura 7.4.B).

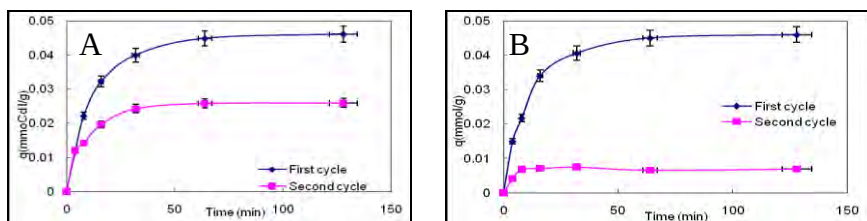


Figura 7.4. Biosorbția cadmiului pe biomasa algală uscată de tip *Fucus vesiculosus* în două cicluri succesive de biosorbție-desorbție: uscând biomasa între cele două cicluri succesive (A) și fără uscarea biomasei între cicluri succesive de biosorbție (B). Condiții de proces: reactor discontinuu; volumul reactorului, 1L; regim dinamic, 150, rpm; pH, 5; temperatura, 22°C; concentrația biomasei, 10 g L⁻¹; concentrația metalului, 0.5 mmol L⁻¹.

În concluzie se poate spune că procesul de uscare a biomasei a îmbunătățit cu până la 30% proprietățile biosorbitive ale biomasei. Pentru

aplicarea pe scara larga a acestui tratament se recomanda insa luarea in considerare a costurilor energetice impuse pentru uscarea biosorbentului (care uneori pot fi minimizate prin folosirea caldurii solare, acolo unde conditiile permit).

Desi rezultatele experimentelor noastre cu privire la reutilizarea biomasei in mai multe cicluri succesive de adsorbtie in cazul algei *Fucus vesiculosus* au relevat o tendinta de descrestere a eficientei biosorbentului, acestea nu trebuie considerate descurajatoare. Studii din literatura efectuate pe alte specii de alge marine, precum *Turbinaria conoides*, au aratat o tendinta opusa in aceasta directie: biosorbentul (dupa regenerare cu 0.1HCl) a fost folosit in 5 cicluri de adsorbtie-desorbtie (Senthilkumar et al. 2006).

7.4. Concluzii

Rezultatele titrarilor potentiometrice au aratat faptul ca proprietatile de protonare a biomasei algale de tip *Ascophillum nodosum* si *Fucus vesiculosus* au fost similare. Studiile de re-hidratare a biomasei algale uscate au aratat ca biomasa alga de tip *Fucus vesiculosus* are o capacitate de adsorbtie cu 12% mai mare decat cea a biomasei algale de tip *Ascophyllum nodosum*, aceasta din urma insa, rehidratandu-se de doua ori mai repede.

Experimentele cu privire la tratarea biomasei intre doua cicluri de adsorbtie-desorbtie au condus la concluzia ca eficienta biosorbentului poate fi imbunatatita cu pana la 30% in al doilea ciclu de sorbtie daca acesta, dupa regenerare este supus procesului de uscare.

Rezultatele studiului infuentei marimii biosorbentului asupra capacitatii de retinere a metalelor au condus la concluzia ca, odata cu maruntirea biomasei, aria suprafetei de contact creste si, prin urmare biosorbentul poate retine o cantitate mai mare de specii metalice. Rezultatele experimentelor in care s-a folosit biomasa sub forma de pudra au constituit o exceptie, probabil datorita unor erorilor de separare a supernatantului, dar acestea nu poate reprezenta o varianta aplicabilad in cauza dificultatilor care apar la separarea sistemului solid-lichid. Capacitatea de biosorbtie a cuprului pe biomasa inactiva de tip *Fucus vesiculosus* este de patru ori mai mare decat cea a cromului. In cazul biosorbentului de tip *Ascophyllum nodosum* rezultatele au aratat ca cuprul a fost retinut intr-o cantitate de zece ori mai mare comparativ cu cromul.

Studiul infuentei concentratiei biomasei algale asupra retinerii a aratat o crestere a capacitatii de adsorbtie a cuprului si cromului odata cu descresterea concentratiei biosorbentului. Aceste rezultate sugereaza faptul ca, in conditiile experimentale date, cantitatea speciilor ionice in solutie a fost limitata, iar biosorbentul a nu a atins stadiul de saturatie. Aceasta interpretare este sustinuta si de rezultatele obtinute din punct de vedere al eficientei indepartarii speciilor metalice.

Din punct de vedere cinetic, biosorbtia cuprului pe ambele specii de alge studiate a fost lenta, procesul de adsorbtie neatingind echilibrul in timpul de reactie ales. In schimb, in cazul cromului, biosorbtia a fost mai rapida, echilibrul reactiei fiind atins in primele 30 de minute de reactie.

Capitolul 8. Biosorbția cadmiului, cuprului, cobaltului și zincului pe biomasa algala de tip *Fucus vesiculosus*, *Ascophyllum nodosum*, *Laminaria digitata* și *Sargassum muticum* din soluții multiionice

8.1. Introducere

Pentru biosorbția metalelor grele au fost testate alge roșii (Rhodophyta), alge brune (Chromophyta) și alge verzi (Romera et al. 2007; Volesky and Holan 1995). Dintre acestea, cele mai eficiente din punct de vedere al biosorbției s-au dovedit a fi algele brune, datorită conținutului mare de celuloză, acid alginic, acid manuronic, acid gluconic și polizaharide (cu radicali de tip ester sulfat și carboxil) în peretele celular al talului (Ahmady-Asbchin et al. 2008; Ahmady-Asbchin and Mohammadi 2011; Brinza et al. 2005; Chaudhuri et al. 2009; Cordero 2004; Cossich et al. 2002; Davis et al. 2003; Davis et al. 2000; Hu et al. 1996; Kratochvil et al. 1995; Lodeiro et al. 2005; Romera et al. 2008).

Astfel ca în acest capitol autorul a ales patru tipuri de alge brune (*Fucus vesiculosus*, *Ascophyllum nodosum*, *Laminaria digitata* și *Sargassum muticum*), din apa Marii Irlandeze pentru a studia efectul sinergetic și competitiv al biosorbției cadmiului, cuprului, cobaltului și zincului.

În rezumatul tezei autoarea a ales să prezinte doar rezultatele experimentelor cinetice de biosorbție a celor patru metale pe *Laminaria digitata*.

8.3.3. Biosorbția metalelor pe *Laminaria digitata* inactiva metabolic

Experimentele cinetice de biosorbție pe biomasa algala de tip *Laminaria digitata* au arătat că, dintre cele patru metale ce alcătuiesc soluția multiionică, cea mai mare capacitate de adsorbție s-a evidențiat pentru cadmiu, cca. 0.09 mmol g^{-1} . Zincul și cuprul au fost adsorbiți aproximativ la fel ($0.073 \text{ mmol g}^{-1}$), iar cobaltul însă a fost reținut doar cu 5% mai puțin, $0.065 \text{ mmol g}^{-1}$.

În cazul algei *Laminaria digitata*, echilibrul biosorbției celor patru metale nu a fost atins pe durata experimentelor, însă cea mai mare cantitate de metale a fost reținută în primele 60 de minute de reacție.

Modelarea cinetică a indicat faptul că, în cazul tuturor celor patru specii metalice, modelul cinetic de ordin pseudo-doi a reprezentat cel mai bine datele experimentale; coeficienții de regresie fiind: 0.996 pentru cadmiu, cupru și cobalt și 0.989 pentru zinc (Tabelul 8.3). Deși valorile experimentale ale capacităților de adsorbție sunt relativ diferite: 0.09 mmol Cd/g ; 0.073 mmol Cu/g ; 0.073 mmol Zn/g și 0.067 mmol Co/g , în urma modelării, aceste valori s-au calculat a fi relativ echidistante: 0.103 mmol Cd/g ; 0.092 mmol Cu/g ; 0.086 mmol Zn/g și 0.074 mmol Co/g . Eficiența îndepărtării metalelor din soluții multiionice (Figura 8.1.B) a arătat aceeași tendință precum cea a capacităților de reținere a metalelor de către alge: cadmiul a fost îndepărtat preferențial din soluție, urmând zincul, cuprul și cobaltul.

Tabelul 8.3. Parametri cineticii de ordin pseudo – unu (PFO) si ordin pseudo -doi (PSO) a biosorbției cadmiului, zincului, cobaltului si cuprului pe *Laminaria digitata*

Metal	Model cinetic PFO			Model cinetic PSO		
	q (mmol metal/g alga uscata)	K (min^{-1})	R^2	q (mmol metal/g dry algae)	K ($\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2
Cd	0.0854 0.00371	0.04362 0.00537	0.982	0.10319 0.00286	0.44936 0.04771	0.996
Co	0.06177 0.0029	0.04772 0.0065	0.977	0.0739 0.002	0.70257 0.07468	0.996
Cu	0.072 0.00286	0.02973 0.00298	0.990	0.09186 0.00337	0.30583 0.0388	0.996
Zn	0.0697 0.00293	0.03838 0.0044	0.986	0.08649 0.00453	0.43857 0.08452	0.989

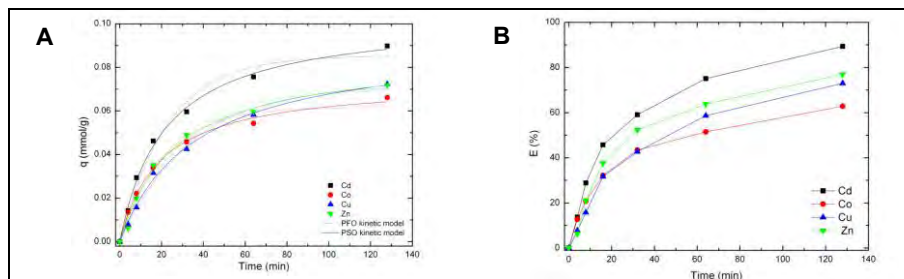


Figura 8.1. Biosorbția cadmiului, zincului, cobaltului și cuprului pe biomasa alga maro de tip *Laminaria digitata* din Marea Irlandeză, în termeni de: capacități de adsorbție (A) eficiența îndepărtării metalului (B). (Condiții de proces: reactor discontinuu, 1L; pH,5; temperatură 22 °C; viteză de amestecare, 150 rpm; timpul de reacție, 128 minute; concentrația biomasei, 10 gL⁻¹ (masa uscată) și concentrația metalelor, 1 mmolL⁻¹.)

Analizând și comparând valorile capacității de adsorbție a metalelor pe biomasa alga cu valorile eficiențelor îndepărtării metalelor din soluția multionică, precum și cu valoarea maximă posibilă a coeficientului de distribuție a metalelor, se poate spune că întreaga cantitate de cadmiu din sistem a fost preluată de grupele funcționale de la suprafața biomasei algale fără saturarea punctelor de legare.

Pe de altă parte, cuprul, cobaltul și zincul nu au condus la saturarea punctelor de legare disponibile pentru legarea acestor specii metalice (capacitatea de adsorbție fiind sub valoarea maximă calculată a coeficientului de distribuție) sau numărul acestora a fost limitat în comparație cu cantitatea ionilor speciilor metalice în soluție (eficiența îndepărtării fiind mai mică de 80%).

8.4. Concluzii

Rezultatele obținute în acest capitol, indică faptul că, dintre cele 4 metale studiate, cadmiu a exercitat cea mai mare afinitate pentru toate cele patru specii de alge, selectivitatea algelor pentru cele patru metale, fiind următoarea:

- ✓ $Cd > Zn > Co > Cu$ pentru *Fucus vesiculosus*;
- ✓ $Cd > Zn > Co > Cu$ pentru *Ascophyllum nodosum*;
- ✓ $Cd > Zn = Cu > Co$ pentru *Laminaria digitata*;
- ✓ $Cd > Cu > Zn > Co$ pentru *Sargassum muticum*.

Interpretările cinetice ale datelor experimentale indică faptul că biosorbția metalelor pe biomasa algala de tip *Ascophyllum nodosum* și *Laminaria digitata* nu a atins echilibrul, astfel că algele mai pot adsorbi specii metalice, prin urmare nu s-a atins echilibrul. În sens contrar, pentru biosorbția metalelor pe biomasa de tip *Sargassum muticum* și *Fucus vesiculosus* s-a atins echilibrul în primele 40 de minute de reacție, toate punctele de legare fiind ocupate.

La compararea eficiențelor de îndepărtare a celor patru metale de către cele patru specii de alge s-a observat că tot cadmiul a fost îndepărtat cel mai eficient din soluția multiionică, fiind urmat de zinc, cobalt și cupru, atunci când s-a folosit ca sorbenti biomasa algala de tip *Fucus vesiculosus* și *Ascophyllum nodosum*. Biomasa algala de tip *Laminaria digitata* și *Sargassum muticum* au reținut metalele în ordinea zinc, cupru și cobalt.

În general, ținându-se cont de condițiile experimentale, cel mai bine s-a remarcat *Laminaria digitata* ca biosorbent pentru cele patru metale studiate, fiind urmată de *Ascophyllum nodosum*, *Fucus vesiculosus* și *Sargassum muticum*.

Concluzii generale

Teza intitulată **Bioremedierea recuperativă prin biosorbție a factorilor de mediu poluați cu metale** conține studii de cercetare a capacității de biosorbție a metalelor pe biomasa algala cu aplicatie practică în depoluarea apelor uzate de suprafață, estuarine și apelor marine.

Abilitatea biomasei algale de a reține metale diferă în funcție de specia de alge, chimismul metalului în mediu lichid, efectul competitiv al altor compusi din sistemul poluat și factorii de proces (pH, temperatura, tipul de reactor etc.)

Prin natura diversității biomasei algale, aceste studii originale aduc o serie contribuții valoroase la cunoașterea actuală în domeniul biosorbției metalelor pe alge marine roșii și brune, active și inactive din punct de vedere metabolic cu implicații în realizarea unor generații noi de biosorbenti naturali pentru reținerea metalelor din medii lichide poluate.

Teza este structurată în două părți:

Prima parte prezintă o analiză comprehensivă a informațiilor din literatura de specialitate privind capacitatea micro- și macro- algelor marine de a fi folosite ca biosorbenti naturali pentru concentrarea metalelor din ape poluate.

A doua parte contine contributiile originale ale autoarei in testarea unor specii de alge noi in scopul realizarii unor adsorbenti naturali pentru concentrarea metalelor grele, precum si elemente de modelare a sistemelor geo-chimice care aduc informatii utile cu privire la chimismul metalelor, in functie de anumiți factori de proces (concentratia metalului, pH, temperatura si potential redox) favorizeaza cunoasterea mecanismelor de biosorbtie.

Obiectivele tezei sunt urmatoarele:

(i) studiul chimismului metalelor in diferite sisteme lichide folosind modelare geo-chimica, care mai apoi va permite interpretarea mecanismului de biosorbtie a speciilor metalice pe biomasa algala si care, de altfel, este un sprijin in alegerea corecta a proceselor de epurare sau tratare a apelor poluate.

(ii) abordari cinetice si termodinamice pentru determinarea capacitatilor de adsorbtie a algelor de a retine metale grele, variind diferite conditii de proces precum: specia de alge, tipul de alge (activa si inactiva din punct de vedere metabolic), pH, marimea biomasei algale, concentratia biomasei, concentratia metalelor, mediul de cultura, au fost studiate in vederea obtinerii unor biosorbenti naturali.

Rezultatele partii a doua sunt sintetizate dupa cum urmeaza:

Modelarea geo-chimica, ca metoda esentiala pentru evaluarea specierii metalelor grele in sisteme simple si complexe functie de pH, temperatura, potential redox si concentratie, au aratat ca:

- chimismul metalelor grele este influentat de pH-ul solutiei dar si potentialul redox al sistemului;
- in general, in medii acide metalele prefera forma ionica, astfel inlesnind procesele de (bio)sorbtie pe diferite substraturi cu caracter anionic.
- cresterea concentratiei metalelor asociata cu cresterea pH duce la formarea de precipitate cum ar fi oxizi si hidroxizi
- in concentratie mare si in prezenta dioxidului de carbon, metalele precipita sub forma de carbonati;
- potentialul redox al mediului, influenteaza speciile metalice, unora transformandu-le din specii cu toxicitate ridicata in specii mai putin toxice (cromul, de exemplu);
- temperatura influenteaza mai putin speciere metalelor in solutie, in special afectand indicii de solubilitate a precipitatelor formate.

Folosind programe de modelare a sistemelor apoase din punct de vedere geo-chimic este importanta verificarea bazelor de date pe care le contin aceste programe. Verificarea bazelor de date se refera nu numai la cea mai noua versiune a bazei de date, ci si verificarea originii si validitatii unor constante continute in baza de date pentru speciile metalice de interes. Deseori, pe seama unor experimente de laborator se obtin parametri precum: constante de disociere, indici de solubilitate specifice unor compusi in anumite conditii de proces, care mai apoi sunt prelucrate matematic (extrapolate sau interpolate) pentru a fi transpuse unor alte conditii. Aceste prelucrari matematice, precum si alte

presupuneri considerate pot introduce erori. De aceea, pentru siguranța interpretărilor științifice este recomandat să se verifice calitatea (corectitudinea) sursei de unde provin componentele bazei de date.

Urmatorul capitol prezintă primele încercări ale autoarei de a testa specii de alge marine verzi pentru a obține un adsorbant natural pentru reținerea metalelor grele din ape poluate. Studiile din acest capitol s-au focalizat în principal pe biosorbția cuprului pe alge marine de tip *Enteromorpha* sp. colectate din Marea Irlandei, variind următorii parametri: pH, concentrația metalului, mediul de cultură al algelor, tipul de alge: activ sau inactiv din punct de vedere metabolic. În plus, s-a evaluat posibilitatea re-folosirii biomasei în două cicluri de adsorbție succesive precum și efectul competitiv al altor specii metalice asupra biosorbției cuprului.

Din interpretarea rezultatelor acestor studii s-au desprins următoarele concluzii:

- cuprul a fost îndepărtat eficient (cca. 70%) de către alga *Enteromorpha* sp. din soluții cu concentrații relativ scăzute de metal, la pH 6 și 7;

- creșterea concentrației cuprului din soluție în procesul de biosorbție a dus la creșterea capacității de reținere a cuprului pe biomasa algală activă din punct de vedere metabolic, însă o scădere a gradului de epurare a soluției metalice, ceea ce sugerează o saturare a biomasei algale în condițiile experimentale alese;

- studiile privind reutilizarea biomasei active metabolic în cicluri succesive de sorbție și desorbție au arătat că folosirea biomasei în cel de-al doilea ciclu este limitată datorită fragilității talului, dar și a condițiilor de compromis între pH-ul relativ scăzut al mediului care favorizează formarea speciilor metalice libere și funcționarea optimă a metabolismului algelor;

- studiile competitive de biosorbție în sistem multiionic au arătat că biosorbția cuprului este puternic influențată (până la 80%) de prezența cadmiului și a zincului. Afinitatea metalelor studiate pentru grupele funcționale de la suprafața biomasei algale implicate în biosorbție este în ordinea: $Cd > Zn > Cu > Pb > Cr$;

- cu privire la tipul mediului de cultură în care algele verzi studiate au fost adaptate timp de 4 săptămâni înaintea experimentelor de biosorbție, rezultatele nu arată nici o diferență semnificativă în reținerea cuprului.

Algele verzi *Enteromorpha* sp., folosite în aceste studii au fost alese datorită faptului că se pot adapta ușor, atât în apele de suprafață cât și în apele marine, astfel încât facilitând aplicarea acestei strategii de bioremediere atât efluenților uzati, apelor de suprafață poluate cât și apelor estuarine și marine contaminate. În cele din urmă, rezultatele acestor experimente au arătat că *Enteromorpha* sp. a reținut cu 40% mai mult cupru în stare inactivă metabolic (uscata) comparativ cu algele vii. De aceea, autoarea recomandă necesitatea unor investigații suplimentare în această direcție.

În capitolul următor, cercetarea se focalizează pe un alt tip de alge marine: algele brune. Astfel, au fost considerate două tipuri de alge din două locații diferite care însă poartă același nume, *Fucus vesiculosus* dar au

morfologii diferite datorita diferentelor de salinitate a mediilor marine de unde provin. In acest context **s-a studiat capacitatea de retinere a cadmiului dar si limita de toleranta la cadmiu a algei *Fucus vesiculosus* din Marea Irlandei si Marea Baltica.** In toate experimentele s-a folosit biomasa activa din punct de vedere biologic in mediul original de provenienta al algei, la care s-a adaugat cadmiu in diferite concentratii (0.01M – 10M). Rezultatele au condus la urmatoarele concluzii:

- proprietatile chimice ale suprafetei biomasei vii sunt puternic infuentate de taria ionica a habitatului: alga provenita din Marea Irlandeza are o capacitate de protonare mai mare decat cea din Marea Baltica;

- capacitatea de retinere a cadmiului creste odata cu cresterea concentratiei cadmiului in apa marina, in intervalul de concentratie studiat, pentru ambele tipuri de alge;

- alga *Fucus vesiculosus* colectata din Marea Baltica s-a dovedit a retine mai mult cadmiu comparativ cu *Fucus vesiculosus* colectat din Marea Irlandei, in conditiile folosirii aceluasi interval de concentratie a cadmiului;

- in general, acest capitol scoate in evidenta faptul ca, pe langa morfologia algei, caracteristicile apei marine influenteaza capacitatea biosorbtiva, toleranta aceleiasi specii de alge la cadmiu dar si specierea cadmiului in solutie.

Penultimul capitol trateaza capacitatile biosobtive ale algelor brune ***Fucus vesiculosus* si *Ascophyllum nodosum* (in stare inactiva din punct de vedere metabolic), colectate exclusiv din Marea Irlandeza, in particular: incarcarea electro-chimica de suprafata; viteza de rehidratare a biomasei uscate si biosorbtia cuprului si a cromului variind concentratia si marimea biomasei, dar si efectul uscarii biomasei intre doua cicluri succesive de adsorbtie** **Aceste studii au condus la urmatoarele concluzii:**

- incarcarea chimica de suprafata a algelor uscate *Ascophyllum nodosum* si *Fucus vesiculosus* sunt similare, ceea ce sugereaza faptul ca mediul marin in care acestea habiteaza poate avea un impact semnificativ asupra algelor.

- *Fucus vesiculosus* are o capacitate mai mare (cu 12%) de rehidratare in comparatie cu *Ascophyllum nodosum*;

- biomasa uscata de tip *Ascophyllum nodosum* se hidrateaza de doua ori mai repede comparativ cu cea de tip *Fucus vesiculosus*;

- **pentru prima data s-a aratat ca, prin procesul de uscare a biomasei intre doua cicluri succesive de biosorbtie se imbunatatesc eficienta de indepartare a cadmiului din solutie cu circa 30%;**

- capacitatea de retinere a cadmiului creste odata cu cresterea ariei suprafetei biosorbentului;

- *Fucus vesiculosus* are capacitatea de a adsorbi de patru ori mai mult cupru decat cadmiu;

- *Ascophyllum nodosum* a adsorbit cu circa zece ori mai mult cupru in comparatie cu cromul;

- studiul efectului concentratiei biomasei asupra capacitatii de retinere a cuprului si cromului a evidentiat faptul ca eficienta biosorbtiei creste cu descresterea concentratiei biomasei;

- profilul cinetic al biosorbtiei evidentiaza faptul ca retinerea cuprului pe biomasa algale de tip *Fucus vesiculosus* si *Ascophyllum nodosum* nu atinge

echilibrul în intervalul de timp ales, iar în cazul cadmiului echilibrul biosorbției a fost atins în cca. 30 de minute de reacție.

Ultimul capitol conține aspecte cinetice ale efectelor sinergice și competitive a biosorbției cuprului, cadmiului, cobaltului și zincului pe patru specii de alge brune: ***Fucus vesiculosus***, ***Ascophyllum nodosum***, ***Laminaria digitata*** și ***Sargassum muticum***, în încercarea de a obține parametri cinetici (capacitate de reținere și viteze de reacție). Studiile au fost realizate pe biomasa uscată, iar rezultatele ajută la interpretarea mecanismului biosorbției din punct de vedere macroscopic.

- în toate cele patru sisteme de biosorbție, cadmiul a exercitat cea mai mare capacitate de reținere;

- afinitatea metalelor pentru speciile de alge studiate a fost:

- $Cd > Zn > Co > Cu$ pentru *Fucus vesiculosus*

- $Cd > Zn > Co > Cu$ pentru *Ascophyllum nodosum*

- $Cd > Zn = Cu > Co$ pentru *Laminaria digitata*

- $Cd > Cu > Zn > Co$ pentru *Sargassum muticum*

- profilele cinetice ale studiilor de biosorbție au evidențiat faptul că *Ascophyllum nodosum* și *Laminaria digitata* pot încă adsorbi metale după două ore de reacție, iar adsorbția celor patru metale pe biomasa algale de tip *Sargassum muticum* și *Fucus vesiculosus* a atins echilibrul în primele 40 de minute de reacție;

- pentru biosorbția cadmiului, cobaltului și a zincului pe biomasa algala de tip *Fucus vesiculosus* și a cadmiului, cobaltului, cuprului și zincului pe biomasa algala de tip *Ascophyllum nodosum* date experimentale au respectat modelul cinetic de ordinul pseudo-unu;

- cinetica biosorbției tuturor celor patru metale studiate pe biomasa algala de tip *Laminaria digitata* și *Sargassum muticum* împreună cu cinetica biosorbției cuprului pe biomasa algala de tip *Fucus vesiculosus* a respectat modelul de ordinul pseudo-doi.

Modelare cinetică, din care au derivat valori ale capacităților de reținere și viteze de reacție, a demonstrat că fiecare metal exercită un mecanism de reținere diferit pe fiecare tip de biomasa în parte. Astfel, reacții care au loc relativ repede și implică legături fizice de tip van der Waals, presupun mecanismele fizice de reacție, iar o sorbție lentă a metalelor poate implica realizarea unor legături chimice sau schimb ionic cu grupe funcționale de pe suprafața biomasei sau formare de complecși presupunând un mecanism de natură chimică.

În ansamblu, teza oferă o abordare macroscopică a proceselor de biosorbție a metalelor grele pe biomasa algala. Este însă foarte utilă o continuare a acestei cercetări însă folosind mai multe tehnici de înaltă rezoluție, precum: Spectroscopia de Adsorbție cu Raze X; Microscopia de Scanare și Transmisie cu Raze X; spectrometrie Raman și de transformare Fourier în Infraroș care împreună cu alte tehnici de caracterizare a suprafețelor biosorbentilor precum, titrați potențiometrice, instrumente de măsurare a ariei suprafețelor și ariei porilor pot oferi informații de nivel micro- sau chiar nanoscopic despre mecanismele biosorbției.

Bibliografie selectiva

- Ahmady-Asbchin S, Andr  s Y, G  rente C, Cloirec PL. 2008. Biosorption of Cu(II) from aqueous solution by *Fucus serratus*: Surface characterization and sorption mechanisms. *Bioresource Technology* 99(14):6150-6155.
- Ahmady-Asbchin S, Mohammadi M. 2011. Biosorption of Copper Ions by Marine Brown Alga *Fucus vesiculosus*. *Journal of Biological Environmental Science* 5(15):121-127.
- Bäck S, Collins JC, Russell G. 1992. Effects of salinity on growth of Baltic and Atlantic *Fucus vesiculosus*. *European Journal of Phycology* 27(1):39 - 47.
- Bethke CM. 2002. The Geochemist's Workbench - Release 4.0- A User's Guide to Rxn, Act2, React, and Gtplot: University of Illinois.
- Brinza L. 2010. Interactions of molybdenum and vanadium with iron nanoparticles. Leeds: The University of Leeds. 199 p.
- Brinza L, Brinza O, Gavrilescu M, Benning LG, Dring MJ. 2005. Heavy metals biosorption by marine brown algae: *Ascophyllum nodosum*, *Fucus vesiculosus*, *Sargassum muticum*, *Laminaria digitata*. In: Minho Uo, editor. Minho, Portugal.
- Chaudhuri A, Mitra M, Schwarz JG, Schiewer S. 2009. Copper, Zinc, Nickel, and Cobalt biosorption potential of *Fucus vesiculosus* (Phaeophyceae) and *Gracilaria tikvahiae* (Rhodophyta). *Water Practice & Technology*.
- Chubar N, Carvalho JR, Correia MJN. 2004. Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pre-treatment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 238(1-3):51-58.
- Cordero B, Lodeiro P., Herrero, R., Sastre de Vicente, M. E. 2004. Biosorption of cadmium by *Fucus spiralis*. *Environmental Chemistry* 1:180-187.
- Cossich ES, Tavares CRG, Ravagnani TMK. 2002. Biosorption of chromium (III) by *Sargassum sp.* biomass. *Electronic Journal of Biotechnology* 15:133-140.
- Davis TA, Volesky B, Mucci A. 2003. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research* 37:4311-4330.
- Davis TA, Volesky B, Vieira RHSF. 2000. *Sargassum* seaweed as biosorbent for heavy metals *Water Research* 34(17):4270-4278
- Hu S, Tang CH, Wu M. 1996. Cadmium accumulation by several seaweeds. *The Science of the Total Environment* 187(2):65-71.
- Kratochvil D, Fourest E, Volesky B. 1995. Biosorption of copper by *Sargassum fluitans* biomass in a fixed-bed column. *Biotechnology Letters* 17:777-782.
- Lodeiro P, Cordero B, Barriada JL, Herrero R, Sastre de Vicente ME. 2005. Biosorption of cadmium by biomass of brown marine macroalgae. *Bioresource Technology* 96(16):1796-1803.
- Mellor A. 2002. The uptake of metals by marine macroalgae [PhD Thesis]. Belfast: Queens University of Belfast. 172 p.

- Romera E, González F, Ballester A, Blázquez ML, Muñoz JA. 2007. Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae. *Bioresource Technology* 98(17):3344-3353.
- Romera E, González F, Ballester A, Blázquez ML, Muñoz JA. 2008. Biosorption of heavy metals by *Fucus spiralis*. *Bioresource Technology* 99(11):4684-4693.
- Sandau E, Sandau P, Pulz O, Zimmermann M. 1996. Heavy metal sorption by marine algae and algal by-products. *Acta Biotechnol* 16:103-119.
- Senthilkumar R, Vijayaraghavan K, Thilakavathi M, Iyer PVR, Velan M. 2006. Application of seaweeds for the removal of lead from aqueous solution. *Biochemical Engineering Journal* In Press, Corrected Proof.
- Volesky B, Holan ZR. 1995. Biosorption of heavy metals. *Biotechnology Progress* 11:235-250.

ARTICOLE ȘTIINȚIFICE: 15

a) în reviste cotate ISI: 8

1. Rob Raiswell, Hong Phuc Vu, Loredana Brinza, Liane Benning, (2010), The determination of Fe in ferrihydrite by ascorbic acid extraction: methodology, dissolution kinetics and loss of solubility with age and de-watering, *Chemical Geology*, Vol 278, Nos1-2, 70-79 doi:10.1016/j.chemgeo.2010.09.002
2. Vu Hong Phuc, Shaw Samuel, Brinza Loredana, Benning Liane G., (2010), The crystallization of hematite (α -Fe₂O₃) under alkaline condition: the effects of Pb" *Crystal Growth and Design* Vol 10, No 4, 1544–1551, doi: 10.1021/cg900782g
3. Loredana Brinza, Charlotta A. Nygard, Matthew J. Dring, Liane G. Benning, Maria Gavrilescu, (2009), Cadmium tolerance and adsorption by the marine brown alga *Fucus vesiculosus* from the Irish Sea and the Bothnian Sea, *Bioresource Technology*, Vol. 100, No 5, 1727-1733, doi:10.1016/j.biortech.2008.09.041
4. Loredana Brinza, Liane G. Benning, Peter J. Statham, (2008), Adsorption studies of Mo and V onto ferrihydrite, *Mineralogical Magazine*, Vol. 72, No1, 107–110; doi:10.1180/minmag.2008.072.1.385
5. Loredana Brinza, Matthew J. Dring, Maria Gavrilescu, (2007), Marine micro and macro algal species as biosorbents for heavy metals treatment - review, *Environmental Engineering and Management Journal*, Vol. 6, No. 3, 237-251
6. Simona Pintilie, Loredana Brinza, Camelia Betianu, Lucian Vasile Pavel, Florina Ungureanu, Maria Gavrilescu, (2007), Modelling and simulation of heavy metals transport in water and sediments, *Environmental Engineering and Management Journal*, Vol. 6, No. 2, 153-161
7. Loredana Brinza, Matthew J. Dring, Maria Gavrilescu, (2005), Biosorption of Cu (2+) ions from aqueous solution by - *Enteromorpha sp.*, *Environmental Engineering and Management Journal*, Vol.4, No.1, 41-51
8. Loredana Brinza, Maria Gavrilescu, (2003), pH Effect on the Biosorption of Cu (2+) from Aqueous Solution by *Saccharomyces Cerevisiae*, *Environmental Engineering and Management Journal*, Vol.2, No.3, 243-254

b) în reviste recenzate incluse în baze de date internaționale: 1

1. Loredana Brinza, Maria Gavrilescu, Studies of Heavy Metal Recovery by Biosorption, (2003), *Bulletin of the Polytechnic Institute of Iasi* Tomul XLVII (LII), fasc. 1B, Chemistry and Chemical Engineering, 250-256

c) în volume ale conferințelor internaționale: 5

1. Loredana Brinza, J. Fred W. Mosselmans, Paul F. Schofield, Paul D. Quinn and Mark E. Hodson (2011) Strontium incorporation into carbonate granules secreted by earthworms. *Mineralogical Magazine*, 75 581, - Abstract;
2. Loredana Brinza, Sam Shaw, Liane. G. Benning, (2008), The effect of molybdenum on the transformation kinetics of ferrihydrite to hematite: An in situ ED-XRD approach - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 72, No. 12S, A115 - Abstract;
3. Loredana Brinza, Liane. G. Benning, Peter. J. Statham, (2007), Characterisation of Mo and V interactions with ferrihydrite as an analogue for deep-sea hydrothermal plumes processes - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 71, No. 15S, A121 - Abstract
4. Loredana Brinza, Liane. G. Benning, Peter. J. Statham, (2007), The mechanism of molybdenum uptake by ferrihydrite and its fate during the transformation to hematite, - *Frontiers in Mineral Sciences*, June 2007 – Abstract;
5. Loredana Brinza, Matthew J. Dring, Maria Gavrilescu, (2005), Ability of different algal species to uptake heavy metals from wastewater, *The Phycologist*, No 68, Spring 2005, 30 – Abstract.

d) în evaluare: 3

1. Loredana Brinza, J. Fred W. Mosselmans, Paul F. Schofield, Paul D. Quinn and Mark E. Hodson, *Sr immobilization within earthworms biosynthesized calcium carbonate granules – mineralogical and X-ray adsorption spectroscopic approach*. Manuscript in preparation for *Geochimica et Cosmochimica Acta*.
2. Loredana Brinza, and Liane G. Benning, (2010), *The fate of Mo and V and the speciation of Mo during ferrihydrite transformation to hematite*, in preparation for *Geochimica et Cosmochimica Acta*
3. Loredana Brinza, Hong Phuc Vu, Samuel Shaw, Liane G. Benning, (2010), *The effect of molybdenum and vanadium on the crystallization of hematite from ferrihydrite at neutral pH*, in preparation for *Crystal Growth & Design*

COMUNICĂRI ȘTIINȚIFICE: 20

1. Loredana Brinza, J. Fred W. Mosselmans, Paul F. Schofield, Paul D. Quinn and Mark E. Hodson, Earthworms immobilise Sr within bio-synthesised calcium carbonate granules, Synchrotron Users Meeting 7-8 September 2011 - poster;
2. Loredana Brinza, J. Fred W. Mosselmans, Paul F. Schofield, Paul D. Quinn and Mark E. Hodson, Strontium incorporation into carbonate granules secreted by earthworms. *Mineralogical Magazine*, 75 581 Goldschmidt 2011 Conference, 14-19 August 2011, Prague - oral presentation;
3. Loredana Brinza, Liane G. Benning, Peter J. Statham, Mo and V adsorption onto ferrihydrite, 'Global Biogeochemical Cycles - A Leading View' Symposium, August 27-29, 2008, Leeds, United Kingdom – poster;

4. Loredana Brinza, Liane G. Benning, Peter J. Statham, Adsorption studies of Mo and V onto ferrihydrite, Geochemistry of the Earth's Surface (GES 8), August 18–22, 2008, Natural History Museum, London, United Kingdom – oral presentation
5. Loredana Brinza, Sam Shaw, Liane G. Benning, The effect of molybdenum on the transformation kinetics of ferrihydrite to hematite: An in situ ED-XRD approach (oral) Goldschmidt 2008 - "From sea to sky", July 13-18, 2008, Vancouver, Canada- oral presentation;
6. Loredana Brinza, Sam Shaw, Liane G. Benning, Peter J. Statham, *In situ* ED-XRD kinetic studies of ferrihydrite transformation to hematite; molybdenum effect and partitioning, Environmental Mineralogy Group of the Mineralogical Society Research in Progress Meeting, May 1, 2008, The Natural History Museum, London, United Kingdom –oral presentation;
7. Loredana Brinza, Maria Gavrilescu, Biotechnologies in environmental protection: soil remediation and water treatment biotechnologies applicable for heavy metals depollution. The Days of Faculty of Chemical Engineering and Environmental Protection; November 15-16, 2007, Iasi, Romania;
8. Loredana Brinza, Liane G. Benning, Peter J. Statham, Characterisation of Mo and V interactions with ferrihydrite as an analogue for deep-sea hydrothermal plumes processes, Goldschmidt 2007- "atoms to planet", August 20-24, Cologne, Germany; - poster
9. Loredana Brinza, Liane G. Benning, Peter J. Statham, The mechanism of molybdenum uptake by ferrihydrite and its fate during the transformation to hematite, Frontiers in Mineral Sciences, June 26-28, 2007, Cambridge, United Kingdom – oral presentation;
10. Otilia Brinza, Loredana Brinza, Liane G. Benning, Maria Gavrilescu, Studies regarding biosorption on heavy metals on marine algae, Conference of "Gh. Asachi" Technical University Iasi - November 15, 2005, Iasi, Romania – oral presentation;
11. Loredana Brinza, Maria Gavrilescu, Matthew Dring, Biosorption Cu (II) and Cr (VI) by dead *Fucus vesiculosus*, University of Minho, September 25, 2005, Portugal - short communication;
12. Loredana Brinza, Otilia Brinza, Maria Gavrilescu, Liane G. Benning, Matthew J. Dring, Heavy metals biosorption by marine brown algae: *Ascophyllum nodosum*, *Fucus vesiculosus*, *Sargassum muticum*, *Laminaria digitata*, , University of Minho, September 25, 2005, Portugal - short communication.
13. Loredana Brinza, Matthew J. Dring, Maria Gavrilescu, Ability of different algal species to take up heavy metals from wastewater, Annual Meeting of British Phycological Society, University of Birmingham, January 5-7, 2005, United Kingdom – poster;
14. Loredana Brinza, Matthew Dring, Maria Gavrilescu, Biosorption of Cu (2+) ions from aqueous solution by *Enteromorpha* sp, 2nd International Conference on Environmental Engineering and Management, Faculty of Industrial Chemistry, Department of Environmental Engineering Iasi, September 23-36, 2004, Iasi, Romania;
15. Loredana Brinza, Maria Gavrilescu, Studies on Heavy Metal Removal by Biosorption -, 3rd Conference of Faculty of Industrial Chemistry "90 Years of Chemical Engineering Education in Iasi", November 2002, Iasi, Romania – poster.

ALTE COMUNICARI: 5

1. Loredana Brinza, Marius Ciprian Zamfir, "Remediation of environmental factor- soil – polluted with heavy metals using biosorption" ***Students Communication Session of Environmental Engineering Department***, May 2003
2. Loredana Brinza, "Heavy Metal Recovery from Aqueous Solution by *Saccharomyces cerevisiae*", ***Students Communication Session of Environmental Engineering Department***, May 2003
3. Loredana Brinza, "Application of Anaerobic Reactors in Liquid Effluents Depollution", ***Students Communication Session of Environmental Engineering Department***, May 2002
4. Loredana Brinza Raluca Horga, Laura Bursuc, "Application of Physical Chemistry in Environmental Engineering", ***Students Communication Session of Physical Chemistry Department***, April 2000
5. Loredana Brinza "Nutrients Water Pollution: Eutrophication". ***Students Communication Session "2000 Earth Day" of Environmental Engineering Department***, May 2000

PARTICIPĂRI LA PROIECTE DE CERCETARE: 8

1. Science & Technology Facilities Council (STFC) grant No NT2092-1 for 3 days beam time at the Diamond Light Source, UK Synchrotron facility to carried our XAS experiments on "*Zn sequestration in earthworm excreted calcium carbonates granules*" at the beam line i18; May 2011 - principal investigator.
2. Science & Technology Facilities Council (STFC) grant No NT2000 for 3 days beam time at the Diamond Light Source, UK Synchrotron facility to carried our XAS experiments on "*Incorporation of Sr into earthworm secreted calcium carbonate*" at the beam line i18; February 2011 - team member;
3. AMASE (*Arctic Mars Analog Svalbard Expedition*) grant funded by NASA (National Aeronautics and Space Administration) and JPL (Jet Propulsion Lab) towards Prof. Liane G. Benning at the Earth and Biosphere Institute and School of Earth and Environment at the University of Leeds; 2009 – member based at Leeds.
4. UK Natural Environment Research Council '*Weathering Science Consortium*' NE/C004566/1 awarded to Prof. Liane G. Benning; 2008 - team member;
5. Emeritus Fellowship funded by Leverhulme Trust to Prof. Rob Raiswell; May-July 2009 - team member;
6. Awarded *BIOTRACS* Early-Stage Training (EST) Fellowships funded by the European Community under the Sixth Framework (FP6), Marie Curie Actions, contract number MEST-CT-2004-514262; 2005 – team member
7. Awarded Marie Curie Individual fellowship at the University of Leeds, Leeds, United Kingdom funded by the European Community under the Sixth Framework (FP6): EU Marie Curie Grant Reference Number EVK2-CT-2000-57122; 2005 - team member;
8. Awarded Marie Curie Training Site fellowship at the Queen's University of Belfast, Belfast, Northern Ireland, United Kingdom funded by the European Community under the Sixth Framework (FP6): EU Marie Curie Grant Reference Number HPMP-CT-2001-00268; 2004-2005 - team member.

REVIEWER pentru:

1. Journal of Environmental Management;
2. Environmental Engineering and Management Journal;
3. Bioresource Technology;
4. Archives of Microbiology;

CURSURI DE SPECIALIZARE:

- Managing People and Projects at **Staff and Departmental Development Unit**, University of Leeds, 21-22 April, 2010;
- Project Planning and Management at **Staff and Departmental Development Unit**, University of Leeds, 7-8 Feb 2008;
- The International Winter Training school "Fundamentals of Thermodynamics and Kinetic of Water/ Mineral Reactions", La Palma, Spain, 21-26 November 2007;
- SuperSTEM international summer school, Daresbury Laboratories, Sept 2006.

ALTE PUBLICATII:

1. Loredana Brinza, ***Interactions of molybdenum and vanadium with iron nanoparticles***, PhD Thesis at the University of Leeds, School of Earth and Environment, 199p, 2010,
on line at http://etheses.whiterose.ac.uk/1082/1/LBrinza_PhD_thesis.pdf