



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
„GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI
Școala Doctorală a Facultății de
Inginerie Chimică și Protecția Mediului



***PROCESE FIZICO-CHIMICE ȘI BIOLOGICE APLICATE
PENTRU DECONTAMINAREA
UNOR MEDII POLUATE CU COMPUȘI ORGANICI
Rezumatul tezei de doctorat***

Conducători științifici:

Prof.univ.dr.ing. Maria Gavrilescu

Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi din Iași, Romania

Prof.univ.dr.ing. Madalena Alves

Universitatea Minho, Braga, Portugalia

***Doctorand
ing. Laura Carmen Fasolă (căs. Apostol)***

IAȘI – 2011



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMFOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



OPSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI"
DIN IAȘI

Proiectul „**Burse Doctorale - O Investiție în Inteligență (BRAIN)**”, POSDRU/6/1.5/S/9, ID 6681, este un proiect strategic care are ca obiectiv general „Îmbunătățirea formării viitorilor cercetători în cadrul ciclului 3 al învățământului superior - studiile universitare de doctorat - cu impact asupra creșterii atractivității și motivației pentru cariera în cercetare”.

Proiect finanțat în perioada 2008 - 2011

Finanțare proiect: 14.424.856,15 RON

Beneficiar: Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași

Partener: Universitatea “Vasile Alecsandri” din Bacău

Director proiect: Prof. univ. dr. ing. Carmen TEODOSIU

Responsabil proiect partener: Prof. univ. dr. ing. Gabriel LAZĂR

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

Către

Vă facem cunoscut că în ziua de **28.10.2011**, 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:

„PHYSICO-CHEMICAL AND BIOLOGICAL PROCESSES APPLIED FOR THE DECONTAMINATION OF ENVIRONMENTAL COMPONENTS POLLUTED WITH ORGANIC COMPOUNDS”
(Procese fizico-chimice și biologice aplicate pentru decontaminarea unor medii poluate cu compuși organici)

elaborată de inginer **Laura Carmen FASOLĂ** (căsătorită **APOSTOL**), în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

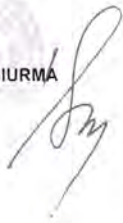
- | | |
|--|-------------------------------|
| 1. Prof.univ.dr.ing. Nicolae Hurduc,
Universitatea Tehnică "Gh. Asachi", Iași | președinte |
| 2. Prof.univ.dr.ing. Maria Gavrilăscu,
Universitatea Tehnică "Gh. Asachi", Iași | conducător de doctorat |
| 3. Prof.univ.dr. Madalena Alves,
Universitatea Minho, Portugalia | conducător de doctorat |
| 4. Prof.univ.dr.ing. Gabriela Elena Băhrim,
Universitatea „Dunărea de Jos”, Galați | referent oficial |
| 5. Prof.univ.dr. Eveline Popovici,
Universitatea "Alexandru Ioan Cuza", Iași | referent oficial |
| 6. Conf.dr.ing. Irina Volf,
Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi", 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,

Ing. Cristina **NAGIȚ**





MULȚUMIRI

Doresc să adresez mulțumirile cuvenite tuturor celor care au sprijinit și favorizat realizarea acestei lucrări.

Deosebită recunoștință datorez doamnei prof.univ.dr.ing. Maria GĂVRILESCU, coordonatoarea științifică a acestei teze și doamnei prof. univ.dr.ing. Maria Madalena dos Santos ALVES, în calitate de coordonator în cotutelă, cărora doresc să le aduc mulțumiri pentru încrederea, îndrumarea, observațiile constructive, răbdarea și amabilitatea domniilor lor care au constituit un suport real și major în elaborarea tezei de doctorat.

Datorită îndrumării științifice realizate cu profesionalism de doamna prof.univ.dr.ing. Maria Gavrilescu, distinsă personalitate recunoscută în domeniul Ingineriei Mediului și a condițiilor adecvate necesare desfășurării stagiului de cercetare, asigurate de doamna prof. univ.dr.ing. Maria Madalena dos Santos Alves, de la Universitatea Minho din Portugalia, care mi-a permis să - mi dezvolt cunoștințele în cadrul Institutului de Biotehnologie și Bioinginerie, Centrul de Inginerie Biologică, rezultatele activității profesionale au fost concretizate prin elaborarea actualei teze de doctorat.

Mulțumesc distinșilor referenți din componența Comisiei de evaluare și susținere a tezei de doctorat prezidate de domnul prof.univ.dr.ing. Nicolae Hurdac, doamnei prof.univ.dr.ing. Gabriela Elena Bahrim de la Universitatea „Dunarea de Jos”, Galați, doamnei prof.univ.dr. Eveline Popovici de la Universitatea „Alexandru Ioan Cuza”, Iași și doamnei conf.dr.ing. Irina Volf de la Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi”, Iași, pentru răbdarea cu care au analizat lucrarea de față precum și pentru sugestiile formulate.

Considerațiile mele se îndreaptă în mod deosebit către profesorii și întregul colectiv din cadrul Departamentului de Ingineria și Managementul Mediului al Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului pentru formarea mea profesională precum și pentru criticile constructive, sugestiile și sfaturile primite în perioada de pregătire a acestei teze.

Aprecieri mele sincere prietenilor și colegilor din Centrul de Inginerie Biologică, Institutului de Biotehnologie și Bioinginerie de la Universitatea Minho din Portugalia, în special Luciane și lui Raquel pentru prietenia și sprijinul acordat în perioada pe care am petrecut-o în Braga.

Mulțumesc actualilor și foștilor colegi care au contribuit la inițierea și dezvoltarea cunoștințelor mele, prietenilor care m-au sprijinit și încurajat pe parcursul acestor ani și în mod deosebit dr.ing. Anca Căliman și colegei mele din cadrul proiectului BRAIN ID 6681, Raluca.

Aș dori, de asemenea, să mulțumesc doamnei Prof.dr.ing. Carmen Teodosiu, directorul proiectului „Burse Doctorale - O Investiție în Inteligență (BRAIN)”, POSDRU, ID 6681, finanțat de Fondul Social European și de Guvernul României, pentru oportunitatea oferită. Recunoaștința mea sinceră membrilor proiectului ID-595 pentru asigurarea mediului necesar din laborator.

În mod categoric, finalizarea tezei de doctorat nu ar fi fost posibilă fără ajutorul și sprijinul familiei căreia le voi fi veșnic recunoscătoare.

Mulțumesc în mod deosebit părinților, surorii și soțului meu pentru dragostea, înțelegerea, sprijinul și încurajări lor de-a lungul întregii vieți.

Iași, Octombrie 2011

CUPRINS

INTORDUCERE.....	1
 CAPITOLUL 1	
PROCESE FIZICO-CHIMICE ȘI BIOLOGICE APLICATE PENTRU DECONTAMINAREA UNOR MEDII POLUATE CU COMPUȘI ORGANICI - STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRII	7
1.1. POLUAREA MEDIULUI.....	7
1.1.1. Principalele categorii de poluare a mediului.....	8
1.1.2. Poluarea mediului cu compuși persistenți.....	9
1.2. COLORANȚII ÎN MEDIU.....	11
1.2.1. Clase de coloranți.....	11
1.2.2. Poluarea mediului cu coloranți.....	15
1.3. METODE APLICATE PENTRU ÎNDEPĂRTAREA COLORANȚILOR DIN SOLUȚII APOASE.....	16
1.3.1. Metode fizice.....	17
1.3.1.1. Cinetica procesului de sorbție.....	18
1.3.1.2. Izoterme de sorbție.....	19
1.3.2. Metode biologice.....	21
1.3.3. Metode chimice de degradare.....	24
1.3.3.1. Factorii care influențează fotodegradarea eterogenă.....	27
1.3.3.2. Reactoare catalitice.....	29
1.3.4. Avantajele și dezavantajele proceselor aplicate pentru îndepărtarea coloranților	32
1.3.5. Concluzii.....	33
 CAPITOLUL 2	
ERITROZINA B ÎN MEDIU.....	35
2.1. ERITROZINA B (E 127), UN COLORANT UTILIZAT ÎN UE.....	35
2.1.1. Introducere.....	35
2.1.2. Scurtă descriere a procesului de sinteză și analiză.....	37
2.1.3. Stabilitate, reactivitate și soarta în mediu.....	37
2.1.4. Utilizare și toxicitate.....	38
2.1.5. Discuții și evaluare.....	42
2.2. ÎNDEPĂRTAREA ERITROZINEI B DIN MEDIU	43
2.2.1. Biosorbția.....	43
2.2.2. Biodegradarea.....	45
2.2.3. Fotodegradarea.....	47
2.2.4. Concluzii.....	48

CAPITOLUL 3.	
SORBȚIA COLORANTULUI XANTENIC ERITROZINA B	
FOLOSIND DEȘEURI AGRICOLE PRECUM	
COJI DE SEMINȚE DE DOVLEAC ȘI TECI DE FASOLE.....	49

3.1. INTRODUCERE.....	49
------------------------------	-----------

3.2. MATERIALE ȘI METODE.....	50
--------------------------------------	-----------

3.2.1. Materiale.....	51
3.2.2. Studiul procesului de sorbȚiei în sistem discontinuu	53
3.2.3. Studiul desorbȚiei.....	54
3.2.4. Metode de analiză.....	54

3.3. REZULTATE ȘI DISCUȚII.....	56
--	-----------

3.3.1. Caracterizarea cojilor de seminȚe de dovleac și a tecilor de fasole înainte și după sorbȚia colorantului.....	56
3.3.1.1. Analiza SEM aplicată pentru cojilor de seminȚe de dovleac (PSH) și tecile de fasole (BH).....	57
3.3.1.2. Analiza FTIR pentru cojile de seminȚe de dovleac și tecile de fasole	60
3.3.1.3. Determinarea punctului de încărcare izoelectric (pHpzc).....	64
3.3.2. AdsorbȚia Eritrozinei B pe PSH și BH.....	65
3.3.2.1. Efectul pH-lui initial al soluȚiei asupra îndepărtării colorantului	66
3.3.2.2. Efectul concentraȚiei sorbenȚilor asupra eficienȚei procesului.....	67
3.3.2.3. Efectul timpului de contact și a concentraȚiei iniȚiale a colorantului asupra reȚinerii acestuia pe sorbenȚi.....	68
3.3.3. Studiul de echilibru al procesului de sorbȚiei	70
3.3.4. Studiul cinetic al procesului de sorbȚie.....	76
3.3.5. Parametrii termodinamici.....	84
3.3.6. Studiul procesului de desorbȚie	85
3.3.7. Mecanismul procesului de sorbȚie	89
3.3.8. Concluzii.....	91

CAPITOLUL 4.	
STUDIUL DECOLORĂRII PRIN METODE BIOLOGICE ANAEROBE	
A ERITROZINEI B, FOLOSIND NĂMOL GRANULAR.....	95

4.1. INTRODUCERE.....	95
------------------------------	-----------

4.2. MATERIALE ȘI METODE.....	96
--------------------------------------	-----------

4.2.1. Materiale	97
4.2.2. Decolorarea soluȚiei de colorant de către biomasa granulară.....	98
4.2.3. Reducerea în sistem biologic a Eritrozinei B.....	99
4.2.4. AbsorbȚia Eritrozinei B pe biomasă.....	99
4.2.5. Reducerea chimică a Eritrozinei B.....	100
4.2.6. Analiza.....	100

4.3. RESULTATE ȘI DISCUȚII	101
4.3.1. Decolorarea soluțiilor de colorant de către biomasa granulară	101
4.3.2. Reducerea în sistem biologic a Eritrozinei B	103
4.3.2.1. Efectul concentrației biomasei	103
4.3.2.2. Efectul concentrației colorantului	105
4.3.2.3. Efectul substratului	106
4.3.2.4. Efectul inducției cu colorant	106
4.3.2.5. Cărbunele active ca mediator redox	107
4.3.2.6. Efectul pH-ului asupra procesului de biodegradare a Ery B	109
4.3.2.7. Efectul nanoparticulelor feromagnetice asupra decolorării soluției de Eritrozina B	110
4.3.2.8. Absorbția Eritrozinei B pe biomasă	110
4.3.3. Reducerea chimică a Eritrozinei B	112
4.3.4. Biodegradarea Reactivului Red 120	113
4.3.5. Concluzii	115
 CAPITOLUL 5.	
STUDII PRIVIND TRANSFORMAREA FOTOCATALITICĂ A ERITROZINEI B	117
 5.1. INTRODUCERE	117
 5.2. MATERIALE ȘI METODE	118
5.2.1. Materiale	118
5.2.2. Procedura experimentală	119
 5.3. RESULTATE ȘI DISCUȚII	123
5.3.1. Analiza SEM a TiO_2	123
5.3.2. Factorii care influențează oxidarea fotocatalitică a Eritrozinei B	126
5.3.2.1. Efectul tipului de catalizator	126
5.3.2.2. Efectul radiației UV, a TiO_2 și a radiației UV în prezența TiO_2 asupra decolorării soluției de colorant	126
5.3.2.3. Efectul concentrației catalizatorului	127
5.3.2.4. Efectul concentrației poluantului	128
5.3.2.5. Efectul pH-ului inițial	129
5.3.2.6. Efectul acceptorului de sarcină – H_2O_2	130
5.3.3. Reutilizarea catalizatorului TiO_2	132
5.3.4. Analiza CCO_{Cr} și TOC a soluției de Eritrozina B în procesul de oxidare catalitică eterogenă	133
5.3.5. Degradarea Eritrozinei B în regim continuu și discontinuu	135
5.3.6. Teste ecotoxicologice	136
5.3.7. Separarea produșilor secundari din amestecul de reacție	137
5.3.8. Concluzii	140

CAPITOLUL 6.

EVALUAREA ȘI COMPARAREA PROCESELOR FIZICO-CHIMICE ȘI BIOLOGICE APLICAT PENTRU DECONTAMINAREA SOLUȚIILOR APOASE POLUATE CU ERITROZINA B.....	141
6.1. INTRODUCERE.....	141
6.2. ANALIZA PROCESELOR DE SORBȚIEI, BIODEGRADARE ȘI FOTODEGRADARE A ERITROZINEI B.....	143
6.3. EVALUAREA ȘI COMPARAREA PROCESELOR DE ÎNDEPĂRTARE A ERITROZINEI B DIN SOLUȚII APOASE.....	144
6.4. CONCLUZII.....	149
CONCLUZII GENERALE.....	149
BIBLIOGRAFIE.....	155
ANEXA 1.....	175
ANEXA 2.....	181
ANEXA 3.....	184

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

INTRODUCERE

Prevenirea și controlul poluării continuă să reprezinte o problemă pentru întreaga umanitate, care devine stringentă în situația în care proprietățile poluanților induc acestora caracter persistent și refractar. Dintre poluanții organici, coloranții sintetici reprezintă o problema majoră, din cauza faptului că sunt dificil de îndepărtat din mediu, iar principalii compuși chimici care constituie materii prime pentru sinteza celor mai buni coloranți sunt toxici. Situația este valabilă chiar și în cazul coloranților sintetici alimentari, cum sunt coloranții xantenici, la baza sintezei cărora stau compuși extrași din gudron de carbune și petrol (sursa principală de hidrocarburi aromatice policiclice), ca de exemplu anilina și anhidrida ftalica.

Coloranții xantenici sunt frecvent aplicați în calitate de compuși luminescenți. Deși unii dintre ei sunt dovediți a fi toxici și cancerigeni, reprezentanți ai acestei clase de coloranților sunt folosiți în industria alimentară, a băuturilor etc. De exemplu, toate formele sub care este utilizată Eritrozina B (combinații de coloranți și de săruri, care sunt insolubile și utilizate în alimente cu umiditate scăzută) au permisiunea, din partea Agenției Naționale a Medicamentului (ANM) din România, respectiv The Food and Drug Administration (FDA) în Statele Unite ale Americii, de a fi folosite în alimente și medicamente, în cantități ce ating anual aproximativ 441.500 kg colorant. În plus, față de considerațiile legate de afecțiuni ale diferitelor organe, cancer, malformații congenitale și reacții alergice, amestecuri de coloranți provoacă hiperactivitate și alte probleme comportamentale la copii.

Aproape fiecare proces ce se realizează în industria coloranților implică o soluție apoasă ce conține colorant, în care materialele sunt imersate sau spălate. Pe baza acestor argumente s-a considerat oportună studierea diverselor procese ce pot fi aplicate pentru îndepărtarea Eritrozinei B din diferite componente ale mediului (în particular soluții apoase), cu scopul de a evalua eficiența acestora și de a alege cel mai potrivit și fezabil proces, având la bază datele necesare pentru proiectarea acestora și criteriile necesare pentru transpunerea la scară.

În acest context, *colorantul Eritrozina B a fost ales pentru acest studiu deoarece:*

- *este un reprezentant important al coloranților de tip xantenici, care*
- *are multe aplicații practice, deși*
- *prezintă efecte toxice și cancerigene ce au fost dovedite prin numeroase rapoarte de specialitate, dar pentru care*
- *nu există suficiente cercetări cu privire la soarta acestuia în mediu.*

Există numeroase metode propuse și aplicate pentru îndepărtarea coloranților din componentele de mediu, a căror performanță depinde de numeroși factori: tipul de colorant, aspectele economice, aspecte din perspectiva protecției mediu și efecte secundare (de exemplu, generarea de nămol, formarea produșilor secundari, care uneori pot fi toxici). În unele situații, majoritatea proceselor convenționale, aplicate pentru reducerea poluării datorate prezenței în mediu a coloranților, nu sunt eficiente. Astfel, apare necesitatea reconsiderării și aplicării unor metode alternative de îndepărtare a coloranților din efluenții rezultați din diverse activități.

Procesele biologice aplicate pentru îndepărtarea coloranților și a altor compuși organici sunt acceptate din punctul de vedere al protecției mediului. Tipul procesului (aerob sau anaerob) și condițiile de operare, care includ pH-ul, temperatura și permeabilitatea peretelui celular pot afecta procesul de biodegradare a coloranților. Parametrii specifici, care afectează degradabilitatea coloranților, cum ar fi: clasa din care face parte compusul și tipul de colorant, compușii rezultați în urma procesului de reducere, concentrația colorantului, grupările adiționale ale coloranților și aditivii organici corespunzători, pot de asemenea afecta procesul de biodegradare a coloranților.

Sorbția reprezintă o alternativă eficientă pentru eliminarea coloranților, în comparație cu alte procese convenționale, mai ales în situația în care procesele de degradare biologică nu sunt eficiente din cauza toxicității coloranților sau a intermediarilor formați. Deși procesul de sorbție poate asigura o eficiență mare a reținerii poluantului, costurile ridicate ale cărbunelui activ duc la creșterea costurilor de operare a procesului.

O alternativă pentru reducerea costurilor cu sorbenții este utilizarea biosorbenților ieftini, cum ar fi deșeurile agricole (pleavă de grâu, coji de soia, coji de fasole etc.). Un inconvenient al procesului de sorbție îl reprezintă faptul că moleculele de colorant sunt transferate din fază lichidă în fază solidă, generând o poluare secundară, în cazul în care sorbenții nu pot fi valorificați în următoarea etapă.

Procesele de fotodegradare catalitică oferă o soluție completă pentru îndepărtarea și fragmentarea poluanților cum sunt coloranții, obținându-se o eficiență mai mare în îndepărtarea acestora din soluțiile apoase.

Fotocataliza în prezența semiconductorilor este una dintre tehnicile care are un potențial mare în controlul poluării fluxurilor lichide cu conținut mare de poluanți organici și care prezintă câteva avantaje față de procesele de oxidare convenționale, cum ar fi: utilizarea radiației solare sau UV nu necesită folosirea altor compuși chimici, procesul se poate realiza la temperatura camerei și se poate realiza mineralizarea completă a poluanților organici.

În acest context **obiectivul principal** al tezei de doctorat este aplicarea a trei procese:

- **sorbția, utilizând deșeuri agricole,**
- **biodegradarea, în condiții anaerobe,**
- **foto-degradarea, catalitică heterogenă**

pentru îndepărtarea Eritrozinei B din soluții apoase și compararea proceselor din punctul de vedere al eficienței decolorării, al vitezei de reacție și a altor mărimi specifice care sunt implicate în proiectarea și aplicarea lor.

În capitolul 1, **Procese fizico-chimice și biologice aplicate pentru decontaminarea unor medii poluate cu compuși organici - stadiul actual al cercetării** (*Physico-chemical and biological processes applied for the decontamination of the environment polluted with organic compounds - State of the art*) sunt surprinse aspecte de actualitate cu privire la studiile și cercetările prezentate în literatura de specialitate referitoare la îndepărtarea coloranților organici din componentele de mediu, punctându-se efectele și impactul generat de prezența acestora, precum și modul în care aceștia pot ajunge în componentele de mediu și în lanțul trofic. În acest context, de o mare importanță sunt studiile și cercetările ce privesc metodele și tehnicile de eliminare a acestor compuși din componentele de mediu poluate cu compuși organici persistenți, în particular, coloranți.

În capitolul al 2-lea, **Eritrozina B în mediu** (*Erythrosine B in environment*), este justificată alegerea Eritrozinei B ca poluant prin faptul că, deși este folosită drept colorant pentru produse destinate consumului alimentar, s-a dovedit că acest colorant (cunoscut sub numele de aditiv E127) are efecte secundare semnificative, în special în relația cu unele efecte mutagene. În acest context poluantul ales pentru acest studiu este prezentat din punct de vedere fizico-chimic (structură, compoziție), sinteză, utilizare, limite și efecte asupra organismelor vii. De asemenea este punctat faptul că există relativ puține studii în literatura de specialitate privind eliminarea Eritrozinei B din sistemele apoase.

În acest context, teza de doctorat oferă un suport științific important în vederea aplicării unor variante eficiente de îndepărtare a colorantului din soluții apoase, care pot fi utilizate și în cazul altor compuși organici similari.

În partea a 2-a a lucrării sunt prezentate **contribuțiile originale, ca rezultat al realizării următoarelor obiective specifice ale tezei de doctorat:**

- *studiul comportării Eritrozinei în diverse condiții de mediu, examinarea factorilor care determină caracterul poluant al acesteia și elaborarea unei*

baze științifice de evaluare a posibilităților de eliminare a acesteia din componentele de mediu;

- cercetări privind îndepărtarea Eritrozinei din soluți apoase prin imobilizare, aplicând tehnica adsorbției folosind deșeuri vegetale agricole (sorbenți - coji de semințe de dovleac și teci de fasole) și stabilirea mărimilor de proiectare pentru sisteme la scară mare, pe baza studiilor de echilibru, cinetice și termodinamice;

- cercetări privind posibilitățile de decolorare a soluțiilor apoase ce conțin Eritrozina B în prezența nămolului granular în condiții anaerobe;

- cercetări privind degradarea fotocatalitică a Eritrozinei B în sistem eterogen, în regim de operare discontinuă și continuă.

În capitolul al 3-lea, **"Sorbția colorantului xantenic Eritrozinei B folosind deșeuri agricole precum coji de semințe de dovleac și teci de fasole (Sorption of the Xanthene Dye Erythrosine B on Agro Wastes Bean Hull and Pumpkin Seeds Hull)** sunt prezentate rezultatele care vizează tratarea efluenților lichizi ce conțin Eritrozină prin adsorbție.

Studiile au fost realizate în sistem discontinuu, la diferite concentrații ale colorantului în soluție apoasă (10-400 mg/L), pentru diferite cantități de sorbent (5-50g/L), pentru valori ale pH-ului cuprinse între 4-10.

Cercetările au vizat realizarea următoarelor obiective:

- studiul influenței unor factori asupra procesului de adsorbție/desorbție al Eritrozinei B pe cele două tipuri de sorbent: *coji de semințe de dovleac (PSH) și teci de fasole (BH)*;
- studii privind echilibrul adsorbției;
- studii cinetice;
- mecanismul sorbției.

Modelele izotermelor de echilibru au fost aplicate pentru descrierea matematică a echilibrului sorbției, permițând în același timp determinarea constantelor izotermelor de sorbție și, în principal a capacității maxime de adsorbție. De asemenea au fost aplicate modele cinetice și de transfer de masă pentru corelarea datelor experimentale obținute, cu scopul examinării mecanismului sorbției și a treptei determinantă de proces. Sorbenții au fost caracterizați din punctul de vedere al compoziției chimice, texturii suprafeței (prin microscopie electronică cu scanare, SEM) și grupelor funcționale de la suprafață (prin spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier, FT-IR).

Capitoul 4 al tezei, **Studiul decolorării prin metode biologice a Eritrozinei B, folosind nămol granular anaerob (Study of The Biological Decolorization of Erythrosine B by Anaerobic Granular Sludge)** abordează o alternativă de îndepărtare a colorantului din soluții apoase bazată pe biosorbție și biodegradare.

Cercetarea din cadrul acestui capitol reprezintă prima abordare de acest fel pe plan mondial în privința biodegradării Eritrozinei și a fost realizată în laboratoarele Institutului de Biotehnologie și Bioinginerie, Centrul de Inginerie Biologică a Universității Minho, Portugalia.

În prima etapă s-a realizat un screening al capacității de biodegradare a nămolului activ în condiții anaerobe pentru diferite clase de coloranți de tip azoic și xantenic. S-a studiat efectul unor parametri ai procesului: concentrația biomasei, tipul donorului de electroni (VFA, glucoza, lactoza); timpul de contact; pH; concentrația colorantului în soluția inițială supusă decolorării. După stabilirea condițiilor optime de operare s-au realizat teste cinetice în scopul aplicării modelului Michaelis–Menten. Deoarece treapta limitativă de viteză s-a dovedit a fi transferul de electroni de la donorul primar (CO-substrat) la acceptorul final (colorant) s-a testat efectul unor mediatori redox asupra eficienței procesului, cum ar fi cărbunele activ și nanoparticule feromagnetice. În plus, a fost estimată eficiența procesului de reducere chimică a Eritrozinei B în mediu neutru și sorbția colorantului utilizând biomasă activă, autoclavată și inhibată.

Capitolul 5, ***Studii privind transformarea fotocatalitică a Eritrozinei B (Studies on The Photocatalytic Transformation of Erythrosine B)*** cuprinde descrierea procesului chimic aplicat pentru îndepărtarea Eritrozinei B din soluții apoase. Pentru a evalua toxicitatea colorantului și a produșilor secundari rezultați în urma fotodegradării s-a evaluat efectul următorilor parametri asupra eficienței degradării: tipul și concentrația catalizatorului, pH-ul inițial al soluției, concentrația colorantului, tipul agentului oxidant și tipul de reactor și proces (discontinuu-continuu).

Studiile privind influența parametrilor menționați au fost realizate în sistem eterogen, conținând soluție de colorant și pulbere de catalizator. De asemenea s-au efectuat studii cinetice și au fost aplicate modele cinetice specifice cum ar fi ecuația Langmuir – Hinshelwood, pentru corelarea parametrilor cinetici. Folosind analizele spectrometrice și cromatografice s-a propus un mecanism de degradare al Eritrozinei în procesul de fotodegradare catalitică.

În capitolul 6, ***Evaluarea și compararea proceselor fizico-chimice și biologice aplicate pentru decontaminarea soluțiilor apoase poluate cu Eritrozina B (Evaluation and Comparison of Physico-Chemical and Biological Processes Applied for the Decontamination of Aqueous Solutions Polluted With Erythrosine B)*** s-a realizat o analiză comparativă a celor trei tipuri de procese: fizico-chimic-biologic, aplicate pentru îndepărtarea Eritrozinei B din soluții apoase, atât din punctul de vedere al eficienței, cât și al valorilor unor parametri de care depinde procesul. La baza comparării

proceselor studiate, pentru a elimina Eritrozina B din soluție apoasă, au stat în principal mărimi de proces necesare în asigurarea aplicabilității acestora și anume: viteza de reacție și cantitatea de colorant ce poate fi îndepărtată.

Teza de doctorat aduce contribuții esențiale în domeniul controlului poluării și decontaminării componentelor de mediu prin procese fizico-chimice și biologice eficiente din punctul de vedere al performanței și costurilor implicate.

Rezultatelor originale obținute în a doua parte a tezei au demonstrat că Eritrozina B este un compus periculos, care a inhibat activitatea nămolului granular, dar care poate fi îndepărtată prin sorbție pe deșeuri agricole și fotodegradare, în prezența unui catalizator.

Teza de doctorat are o întindere de 180 pagini și cuprinde 6 capitole, concluzii generale și bibliografie.

Lucrarea a fost realizată în regim de cotutelă, împreună cu Universitatea Minho, Braga, Portugalia, în cadrul Institutului de Biotehnologie și Bioinginerie, Centrul de Inginerie Biologică a universității menționate, sub coordonarea doamnei Profesor *Maria Madalena dos Santos Alves*.

CAPITOLUL 2. ERITROZINA B ÎN MEDIU

2.1. ERITROZINA B (E 127), UN COLORANT TOXIC UTILIZAT ÎN UE

Eritrozina este un colorant xantenic cu formula chimică $C_{20}H_6I_4Na_2O_5$ (H_2O). Compusul este solubil în apă și solvenți organici. Colorantul cu masă molară de $879.86 \text{ g mol}^{-1}$ este sintetizat prin reacția iodului cu fluoresceina. Numele complet din punct de vedere chimic este 2- disodiu-(2,4,5,7- tetraiodo-6-oxido-3-oxoxanten-9-il)benzoat.

Formula structurală a Eritrozinei B este prezentată în Fig. 2.1. Pentru acest compus se folosesc cel puțin 78 sinonime, cele mai folosite fiind: CI Food Red 14, FD & C Red No. 3, C.I. 45430 și E127. Eritrozina B este un compus prezent sub formă de pulbere sau granule de culoare roșie, cu un coeficient de partiție octanol – apă de 4.95 la 25°C (Molinspiration, 2007).

Autoritatea Europeană pentru Siguranța Alimentară (AESA) (European Food Safety Authority (EFSA)) (2011) a stabilit cantitatea de compus acceptată a fi ingerată în cazul unui adult la valoarea de $0,0031 \text{ mg kg masă corporală}^{-1}\text{zi}^{-1}$, doza maximă admisibilă fiind stabilită la $0,01 \text{ mg kg masă corporală}^{-1}\text{zi}^{-1}$. Comitetul și panourile științifice din cadrul AESA cu privire la aditivii și nutrienții utilizați în alimente consideră că nu există riscuri cu privire la

expunerea la Eritrozina prin alte căi (de ex. pastă de dinți, medicamente). În cazul studiilor realizate *in vivo* și *in vitro* Eritrozina B manifestă efect genotoxic și este cancerigen pentru animale. Unele studii au dovedit faptul că Eritrozina B are caracter cancerigen secundar, fiind considerat un produs chimic care își exercită caracterul cancerigen pe cale indirectă și, prin urmare, exceptate de la amendamentul Delaney. Cu toate acestea, Agenția Națională a Medicamentului (ANM) din Statele Unite a concluzionat că în urma studiilor sponsorizate de industrie Eritrozina B nu s-a dovedit a fi un agent cancerigen secundar.

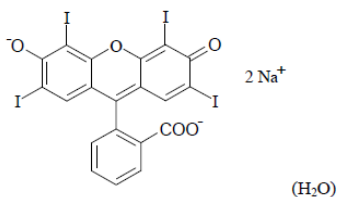


Fig. 2.1. Structura chimică a Eritrozinei B

2.2. ÎNDEPĂRTAREA ERITROZINEI B DIN MEDIU

Eritrozina B sau FD & C Red No. 3 este încă listată ca pigment permanent pentru utilizarea în medicamente și produselor alimentare, cum ar fi produse de patiserie, cireșe, produse lactate, deserturi, suplimente alimentare, jeleuri, gemuri. Adsorbție este redusă în cazul coloranților acizi și reactivi, dar în cazul coloranților bazici cantitatea adsorbită este mai mare, iar pentru coloranții de dispersie, cantitatea de colorant adsorbită din mediu este medie sau mare (Joshi și Purwar, 2004; Hlihor și colab., 2009a).

Cantitatea de coloranți acizi de tipul Eritrozinei B poate rămâne în soluții apoase în proporție de min. 5-20% din concentrația inițială. În general, coloranții foarte solubili în apă (de exemplu, coloranții reactivi, acizi și alți coloranți anionici) sunt mai dificil de eliminat prin tehnici convenționale decât coloranții puțin solubili (de exemplu, cei indantrenici). Ryvolova și colab. (2007) și Ramakrishnan și colab. (2011) au constatat că, în produsele alimentare și în medicamente, cantitatea de coloranți poate fi între 0,3 și 0,03 mg mL⁻¹ și, prin urmare, o concentrație mare de colorant rămâne ca deșeu în efluentul lichid, acesta necesitând tratarea ca atare, în conformitate cu normativele în vigoare.

Din acest motiv este necesar ca efluenții lichizi ce conțin Eritrozina B să fie supuși tratării prin diferite procedee, de natură fizico-chimică sau biologică.

CONCLUZII

Eritrozina B a fost obiectul aplicării unor metode diferite de decolorare a soluțiilor apoase care conțin colorant. Sorbție s-a demonstrat a fi eficientă în îndepărtare acesteia, în prezența cărbunelui activ low-cost fabricat din deșeurile agricole, dar acest tratament crește costurile de operare.

Din cauza toxicității Eritrozinei B procesele aerobe de biodegradare s-au dovedit a fi ineficiente. Având în vedere acest lucru, degradarea Eritrozina B ar putea fi efectuate printr-un proces de fotodegradare folosind un catalizator adecvat, în scopul reducerii costurile de operare (cu timpul de iradiere).

CAPITOLUL 3.

SORBȚIA COLORANTULUI XANTENIC ERITROZINA B FOLOSIND DEȘEURI AGRICOLE PRECUM COJI DE SEMINȚE DE DOVLEAC ȘI TECI DE FASOLE

3.1. INTRODUCERE

Procesul de sorbție este adesea una dintre metodele eficiente pentru a înlătura coloranții din mediu lichid (Özacar și Sengil, 2005). Utilizarea adsorbanților ieftini (*low-cost*), ușor de obținut, de înaltă eficiență și prietenoși cu mediul a fost investigat ca o alternativă ideală la metodele actuale costisitoare de îndepărtare a coloranților din mediu (Tan și colab., 2010; Apostol și colab., 2009a).

În acest capitol **deșeuri agricole, precum coji de semințe de dovleac (PSH) și tecile de fasole (BH), au fost folosite pentru prima dată ca potențiali biosorbenți pentru îndepărtarea coloranților xantenici, cum este Eritrozina B, din soluții apoase.** Acești sorbenți au fost aleși pentru studiu datorită disponibilității lor în cantități mari la nivel local și a costului lor scăzut. Fasolea și dovleacul sunt cultivate pe scară largă în diferite părți ale lumii și, în special, în Europa. **Avantajele** folosirii acestor materiale sunt: în primul rând pot fi considerați sorbenți eficienți și economici în rezolvarea problemei poluării datorate, în particular prezenței coloranților în mediu; în al doilea rând este realizată valorificarea eficientă a deșeurilor agricole.

Pe plan mondial există puține studii și cercetări privind decolorarea soluțiilor de Eritrozina prin sorbție, iar majoritatea folosesc cărbunele activ. Numărul lucrărilor științifice care prezintă adsorbția Eritrozinei B folosind sorbenți ieftini, de exemplu de tipul biomasei reprezentată de deșeuri agricole este sub cinci.

În acest context, rezultatele obținute constituie o bază științifică valoroasă pentru elaborarea de noi studii și cercetări și valorificarea într-o

manieră durabilă a deșeurilor. Avantajele acestei metode se referă la faptul că efluentul rezultat nu conține compuși ce sunt considerați poluanți, iar sorbenții se pot regenera și, în final valorifica prin digestie anaerobă sau incinerare.

3.2. MATERIALE ȘI METODE

3.2.1. Materiale

Adsorbatul

Colorantul acid utilizat în acest studiu, Eritrozina B (Ery B), a fost achiziționat de la Sigma-Aldrich. A fost preparată o soluție stoc de 1000 mg L⁻¹ prin dizolvarea în 500 mL apă distilată a unei cantități precise de Eritrozina B.

Adsorbenții

Deșeurile agricole folosite în prezentul studiu au fost colectate de la o fermă locală. Dovleacul, *Cucurbita pepo* L., este o plantă erbacee, monoică, anuală care face parte din familia *Cucurbitaceae*.

Phaseolus vulgaris L. este o plantă erbacee anuală clasificată din punct de vedere botanic ca dicotiledonat. Înainte de a fi utilizați ca sorbenți, deșeurile au fost spălate de câteva ori cu apă distilată pentru a se îndepărta orice murdărie aderentă și uscate la 40°C pentru 24h, timp necesar atingerii unei mase constante. Materialele uscate au fost mărunțite cu ajutorul unei mori de laborator, Retsch GM 200.

Nu s-au efectuat alte tratamente fizice sau chimice înaintea utilizării acestora ca sorbenți. În final, sorbenții au fost sistați și clasificați.

3.2.2. Studiul procesului de sorbției în sistem discontinuu

Experimentele în sistem discontinuu au fost realizate în flacoane Erlenmayer de 250 mL conținând 50 mL soluție de Eritrozina B de diferite concentrații (10 - 400 mg L⁻¹) și cantități de sorbent diferite (10 - 30 g L⁻¹). Flacoanele au fost incubate la diferite temperaturi (la temperatura camerei de 25±1°C și la 20 - 50°C) într-un agitator termic (IKA KS 4000 IC) la 150 rpm pentru 24h, perioadă necesară pentru atingerea echilibrului. Experimentele au fost realizate în duplicat și la pH-ul natural al soluției (pH = 5.6).

Au fost testați principalii factori ce influențează procesul de sorbție: concentrația inițială de colorant, concentrația sorbenților, pH-ul inițial al soluției, temperatura de lucru și timpul de contact.

3.2.3. Studiul desorbției

După fiecare ciclu de sorbție materialele au fost spălate ușor cu apă distilată pentru a îndepărta orice exces de soluție de colorant. Pentru testele de desorbție au fost utilizate diferite soluții: acizi, baze și solvenți organici. Acid sulfuric (0.2 M), acid clorhidric (0.2 M), acid acetic (1 M), clorură de sodiu (1

M), apă distilată și apă distilată pH 10 (ajustată cu NaOH) au fost folosite pentru desorbția a 20 mg L⁻¹ Ery B; acetonă 50%, izopropanol 40%, etanol 40% și apă distilată pH 11 (ajustată cu NaOH), au fost folosite pentru desorbția a 50 mg L⁻¹ Ery B.

Cercetările au vizat realizarea următoarelor obiective:

- studiul influenței unor factori asupra procesului de adsorbție/desorbție al Eritrozinei B pe cele două tipuri de sorbenți: coji de semințe de dovleac (PSH) și teci de fasole (BH);
- studii privind echilibrul adsorbției;
- studii cinetice;
- mecanismul sorbției.

3.3. REZULTATE ȘI DISCUȚII

3.3.1. Caracterizarea cojilor de semințe de dovleac și a tecilor de fasole înainte și după sorbția colorantului

S-a urmărit caracterizarea adsorbenților din punctul de vedere al compoziției chimice, al texturii suprafeței (prin microscopie electronică cu scanare, SEM) și al grupelor funcționale de la suprafață (prin spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier, FT-IR). De asemenea s-a determinat punctul izoelectric prin tehnica imersiei și respectiv titrării potențimetrice.

3.3.1.1. Analiza SEM aplicată pentru cojilor de semințe de dovleac (PSH) și a tecilor de fasole (BH)

Analiza SEM (Leica Cambridge S360 Scanning Electron Microscope (SEM), Universitatea Minho, Guimarães, Portugalia) pentru cojile de semințe de dovleac (PSH) și tecile de fasole (BH) au fost realizate pentru probe obținute înainte și după sorbția colorantului. PSH prezintă un număr considerabil de pori eterogeni, de dimensiuni mari și mijlocii, caz în care există o posibilitate mare ca moleculele de colorant să poată fi adsorbite și reținute pe suprafața acestora. BH prezintă o structură poroasă cu pori de dimensiuni mari. Suprafețele sorbenților după procesul de sorbție arată că moleculele de colorant au acoperit suprafețele acestora, în cazul ambilor sorbenți. Sorbția a fost realizată în monostrat, morfologia sorbenților fiind modificată foarte puțin.

3.3.1.2. Analiza FTIR pentru cojile de semințe de dovleac (PSH) și tecile de fasole (BH)

Analiza FTIR a colorantului și a sorbenților înainte și după sorbție a fost efectuată cu Spectrometru MB 104 BOMEN, cu o rezoluție de 4 cm⁻¹ și o viteză de scanare de 21 min⁻¹. Analiza FTIR a fost realizată în scopul stabilirii grupelor funcționale implicate în procesul de adsorbție a colorantului. În procesul de sorbție a Ery B pe BH au fost identificate patru benzi de adsorbție

noi la 1223, 1367, 1420 și 1508 cm^{-1} și o diminuare mai mică a benzii de la 1453 cm^{-1} . Noile picuri de la 1736, 1628 și 876 cm^{-1} în cazul BH au fost deplasate la 1722, 1655 și 895 cm^{-1} (Fig. 3.5A). Aceste modificări nu au fost observate în proba martor reprezentată de amestecul adsorbant - colorant (Fig. 3.5B), sugerând implicarea grupurile respective în procesul de sorbție.

Spectrul probelor de PSH sugerează implicarea unor grupări în procesul de sorbție (Figs. 3.6A și 3.6B). Din spectrele FTIR au fost observate apariția a noi picuri la 1227, 1416 și 1506 cm^{-1} și unele deplasări ale altor picuri. Noile picuri apărute în cazul ambilor sorbenți au valori apropiate și pot corespunde legăturilor C-O-H (1223 și 1227 cm^{-1}), C-O (1420-1416 cm^{-1}) și C=C (1508 and 1506 cm^{-1}). Spectrele FTIR a adsorbanților indică faptul că aceștia au structură asemănătoare.

3.3.1.3. Determinarea punctului de încărcare izoelectric (pH_{pzc})

Punctul izoelectric s-a determinat prin tehnica imersiei și a titrării potențimetrice (Fig. 3.7 și Figs. 3.8a și 3.8b). Din diferitele curbe obținute pentru masele specificate, pH_{pzc} este identificat ca fiind punctul de intersecție al curbele de titrare corespunzătoare variației pH-ului pentru diferite concentrații de material (Fiol și Villaescusa, 2008).

Punctul izoelectric determinat pentru PSH și BH are valoarea 6.2 și respectiv 4.6. Datele obținute indică faptul că suprafețele PSH și BH sunt în mare parte acide, caz în care sorbenții sunt încărcăți pozitiv, acest lucru ar putea fi o proprietate favorabil pentru adsorbția Eritrozinei B la $\text{pH} < 6$.

3.3.2. Adsorbția Eritrozine B pe PSH și BH

Experimente au fost efectuate pentru a investiga influența a diferiți parametri: pH-ul inițial al soluției, masa de sorbent, timpul de contact și concentrația inițială de colorantului, cu scopul de a determina cele mai bune valori ale parametrilor și pentru a obține eficiențe mari în îndepărtarea Eritrozinei B prin procesul de sorbție.

3.3.2.1. Efectul pH-ului inițial al soluției asupra îndepărtării colorantului

Datele experimentale au arătat faptul că pH-ul soluției exercită o influență puternică asupra îndepărtării colorantului din soluție datorită influenței proprietăților suprafeței sorbenților și, totodată datorită ionizării și disocierii moleculelor de colorant. Pentru a analiza efectul pH-ului asupra capacității de sorbție a PSH și BH, experimentele au fost realizate pentru diferite valori inițiale de pH cuprinse între 4 și 10 (Fig. 3.9).

Din Figs. 3.9a și 3.9b se poate observa că pH-ul influențează cantitatea de colorant reținută pe sorbenți și totodată eficiența procesului. Cantitatea minimă de Ery B sorbită a fost determinată la pH 10, valoarea care a crescut la 0,81 mg g^{-1} pentru PSH și respective 0.72 mg g^{-1} pentru BH, cu scăderea pH

până la valoare 5. Aceasta se poate datora atracției electrostatice puternice dintre suprafața sorbenților încărcată pozitiv și colorantul anionic. Gruparea COO^- prezentă în structura colorantului joacă rolul principal în creșterea eficienței procesului de sorbție. În condiții acide suprafața sorbenților se încarcă pozitiv datorită creșterii concentrației H^+ , forțele de atracției electrostatice devenind mai puternice (Jaikumar și colab., 2009).

3.3.2.2. Efectul concentrației sorbenților în mediul lichid asupra eficienței procesului

În scopul cercetării influenței concentrației sorbenților asupra eficienței sorbției colorantului, experimentele au fost realizate utilizând o concentrație inițială de 20 mg L^{-1} Ery B, concentrația sorbentului variind între 5 și 50 g L^{-1} .

Fig. 3.10 prezintă rezultatele obținute la echilibru pentru sorbția Eritrozinei în prezența a diferite concentrații de sorbenți. Se poate observa că procentul de colorant îndepărtat variază puțin începând cu valoare de 20 g L^{-1} PSH și BH. Creșterea eficienței procesului de sorbție cu creșterea concentrației inițiale de sorbent poate fi atribuită creșterii suprafeței specifice și totodată a numărului de centri de sorbție disponibili (Malakootian și colab., 2011).

Pentru cantități de sorbent mai mari de $0,5 \text{ g}$ se realizează un echilibru între concentrația soluției de colorant de la suprafața sorbentului și concentrația de colorant din soluție (Jaikumar și colab., 2009). Acest rezultat poate fi explicat prin modificări ale gradientului de concentrație între colorantul ce se găsește în soluție și suprafața sorbentului (Wawrzekiewicz și Hubicki, 2010).

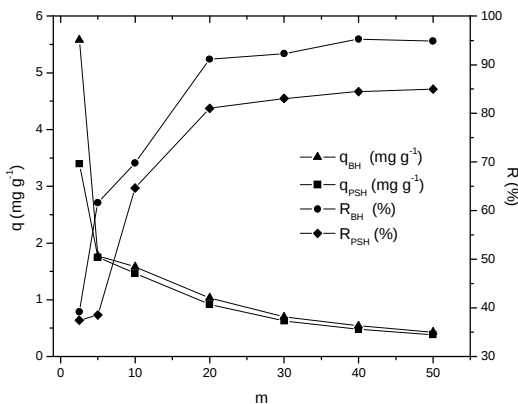


Fig. 3.10. Efectul concentrației sorbenților asupra îndepărtării Eritrozinei B ($C_i = 20 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 5.6$)

3.3.3. Studiul echilibrul procesului sorbției

Studiile privind echilibrul sorbției Eritrozinei B, utilizând drept sorbenți cele două deșeuri agricole s-au realizat folosind soluții de Eritrozina B cu concentrații cuprinse între 20 - 400 mg L⁻¹. Fig. 3.13 prezintă izotermele de sorbție obținut pentru sisteme PSH - Ery B și BH - Ery B, la temperaturi diferite. Izotermele de sorbție descriu relația de echilibru dintre concentrațiile soluțiilor de Ery B și sorbent. Datele obținute din experimentele de sorbție sunt de obicei corelate prin aplicarea modelelor unor izoterme de echilibru, care ajută la înțelegerea mecanismului de reacție. În studiul de față rezultatele au fost analizate utilizând-se patru modele de izoterme: Langmuir, Freundlich, Temkin și Dubinin - Radushkevich.

Constantele izotermelor și coeficienții de regresie pentru sorbția Ery B sunt prezentate în Tabelele 3.5 - 3.8. Procesul de sorbție a Ery B este descris bine de către toate modelele de izoterme testate cu valori ale R² cuprinse între 0.99 și 0.91. Pentru ambii sorbenți valoarea determinată pentru cantitatea de colorant reținută crește odată cu creșterea temperaturii. Acest lucru confirmă faptul că procesul de sorbție este endoterm atât pentru PSH cât și pentru BH, rezultatele fiind în concordanță cu datele obținute de Ho și McKay (1998), Acemioğlu (2004) și Patil și colab. (2011) în studiile lor.

Valoarea factorului de separare, R_L determinat în cazul aplicării izotermelor Langmuir are valori mai mici decât unitatea, indicând faptul că sorbția este favorabilă în cazul utilizării ambilor sorbenți. Capacitatea de sorbție pentru Ery B este cuprinsă între 5 mg g⁻¹ și 20,5 mg g⁻¹ pentru PSH și respectiv 5,7 mg g⁻¹ și 8,3 mg g⁻¹ pentru BH. Aceste valori sunt apropiate de datele obținute de Hameed și El-Khaiary (2008) pentru sorbția colorantului cationic Metilen blue pe un alt tip de PSH în jurul valorii de 30°C, și anume 10.13 mg g⁻¹. Diferența poate fi explicată prin structura diferită a coloranților și sarcina ionilor de colorant. Valorile calculate pentru parametrii b_T sunt negative pentru temperatură de 20°C, 30°C și 40°C, și pozitivă pentru 50°C, ceea ce arată că în stratul de adsorbție se manifestă fenomene de repulsie la temperaturi mai mici. Rezultate asemănătoare au fost raportate de Arami și colab. (2008) și Nandi și colab. (2009).

Valoarea lui K_T crește cu creșterea temperaturii, ceea ce sugerează faptul că sorbția Ery B pe suprafața PSH și a BH este un proces ce implică interacțiuni de natură fizică (Gupta și Suhas, 2009; Boparai și colab., 2011). Pentru materialele naturale nemodificate PSH și BH este foarte probabil ca centrul de adsorbție să fie neechivalenți din punct de vedere energetic (Abdel-Ghani și colab., 2008).

În acest studiu valorile scăzute ale constantelor obținute din ecuația Temkin indică o interacțiune slabă între sorbent și colorant în conformitate cu valorile ce apar în cazul în care mecanismul ce guvernează procesul este schimbul ionic (Wambu și colab., 2011; Itodo și Itodo, 2010).

Din reprezentarea izotermelor Dubinin-Radushkevich coeficienții de corelație menționați au confirmat dependența liniară a $\ln q_e$ vs. ϵ^2 (Fig. 3.17). Energia liberă de adsorbție, E_{DR} calculată din ecuația izotermei Dubinin-Radushkevich oferă informații suplimentare despre mecanismul de adsorbție. Valorile calculate pentru E_{DR} în cazul ambele sisteme se dovedesc a fi în intervalul 8-16 kJ mol⁻¹, ceea ce sugerează că mecanismul responsabil pentru procesul de adsorbție pentru ambele sisteme, Ery B – PSH și Ery B - BH este schimbul ionic (Klimaviciute și colab., 2010). Odată cu creșterea temperaturii la 50°C, valoarea de E_{DR} crește pentru PSH de la 9,1 kJ / mol la 12 kJ / mol.

Valoarea E_{DR} pentru BH scade de la 10,7 kJ / mol până la 9.21 kJ / mol. Valorile constantelor n_F obținute din ecuația izotermei Freundlich, susțin ipoteza implicării schimbului ionic în procesul de sorbție ($n_F > 1$).

Tabelul 1. Datele obținute în urma aplicării izotermelor de sorbție în următoarele condiții testate: t=50°C, pH 5.6, Cs=20 g/L

<i>Modelul izotermei</i>	<i>Parametrii izotermei</i>			<i>R₂</i>
Langmuir		$q_{max}(\text{mg g}^{-1})$	$K_L(\text{L mg}^{-1})$	
	PSH	20.5634	0.1894	0.991
	BH	8.362	0.1289	0.987
Freundlich		n	$K_F(\text{L g}^{-1})$	
	PSH	1.56	1.3162	0.982
	BH	1.23	1.3016	0.982
Temkin		$b_T(\text{J mol}^{-1})$	$K_T(\text{L mg}^{-1})$	
	PSH	0.68	3.6882	0.983
	BH	0.861	1.1907	0.942
Dubinin Radushkevich		$q_m(\text{mg g}^{-1})$	β	
	PSH	156.1	0.0031	0.946
	BH	187.2	0.0058	0.981

3.3.4. Studiul cinetic al procesului de sorbție

Sorbția colorantului a fost studiată pentru ambii sorbenți ca funcție de timpul de contact pentru a determina timpul necesar pentru a se atinge echilibru. Rezultatele arată că valoarea cantității de colorant adsorbită a crescut odată cu creșterea concentrației Eritrozinei B pentru intervalul studiat.

Inițial, procesul de sorbție este rapid și devine progresiv mai lent odată cu creșterea timp de contact. Pentru concentrații ale Eritrozinei B între 10 mg L⁻¹ și 30 mg L⁻¹ procesul atinge un echilibru aparent în 4 ore. Pentru concentrații mai mari de colorant (50 mg L⁻¹ și 100 mg L⁻¹) timpul de echilibru crește cu aproximativ 1 oră în cazul PSH, în timp ce pentru BH echilibrul este atins 2 ore mai târziu. Acest lucru se datorează, probabil, vitezei de difuzie a moleculelor de colorant în macro- și microporii sorbanților și grupărilor

funcționale diferite de pe suprafața acestora care poate reacționa cu colorantul (de Oliveira Brito și colab., 2009).

Procesele de adsorbție la interfața lichid-solid sunt mai frecvent afectate de difuzia prin stratul limită, de transfer de masă extern, și de difuzia intraparticulă. Pentru a stabili etapa care controlează procesul de adsorbție au fost folosite pentru analiza datelor patru modele cinetice.

Modelul cinetic de ordin pseudo-unu, Lagergren și modelul cinetic de ordin pseudo-doi, Ho au fost folosite pe scară largă pentru a prezice cinetica procesului de sorbție. Ecuație cinetică de ordin pseudo-unu, se aplică în general pentru faza inițială a proceselor de adsorbție în timp ce ecuația cinetică de ordin pseudo-doi prezice comportamentul pe întregul domeniu de adsorbție. Aceste două modele au fost folosite în acest studiu pentru a se evalua datele experimentale, valorile rezultatelor obținute pentru q_e în cazul modelului cinetic de ordin pseudo-doi sunt mai apropiate de rezultatele experimentale decât valorile lui q_e obținute în urma aplicării modelului Lagergren (Tabelele 3.9 - 3.14). Valorile mai ridicate pentru R^2 , obținut pentru modelul cinetic de ordin pseudo-doi indică faptul că datele de adsorbție sunt bine reprezentate de acest model.

Relația de liniaritate obținută în cazul concentrației inițiale de Eritrozina B, reprezentate funcție de constantele vitezelor de reacție sugerează că mecanismele precum schimbul ionic și adsorbție fizică joacă un rol important în procesul de adsorbție (Hameed și El - Khaiary, 2008) (Fig. 3.24).

Un alt model simplificat, Elovich, a fost testat pentru că numai una sau două ecuații nu poate oferi informații clare cu privire la mecanismul procesului de sorbție a Eritrozinei B pe PSH și BH. Constantele cinetice obținute în urma aplicării ecuației Elovich sunt prezentate în Tabelul 3.15. Pentru sistemul PSH-Eritrozina B, valoarea coeficientului α scade cu creșterea concentrației de colorant. În cazul BH, coeficientul α are valori mai ridicate la concentrații mari de colorant, ceea ce indică formarea unui număr mare de legături între adsorbânți și colorantul acid Eritrozina B, în timp ce coeficientul β rămâne constantă.

Modelul cinetic de ordin pseudo-unu, Lagergren și modelul cinetic de ordin pseudo-doi, Ho nu pot identifica mecanismul de difuzie. Astfel, rezultatele cinetice au fost analizate prin utilizarea modelului de difuzie intraparticlă. Ecuația Weber și Moris citată de Căliman și Gavrilescu (2008) a fost folosit pentru a investiga mecanismul de difuzie intraparticlă (Fig. 3.26). O linie dreaptă cu panta q_i reprezentată funcție de $t^{0.5}$ furnizează valoarea constantelor K_i și C , rezultate atunci când mecanismul de sorbție urmează procesul de difuzie intraparticlă. Abaterile de la origine a drepte sugerează că difuzia prin pori nu este singurul mecanism ce guvernează procesul. După cum se observă din Fig. 3.26, reprezentările nu urmează o linie dreaptă pe întreg intervalul de timp studiat, ceea ce înseamnă că mai mult de un proces

influențează procesul de adsorbție a colorantului prin diferite dimensiuni ale porilor. Un comportament similar a fost raportat pentru albastru de metilen în cazul sorbției acestuia pe fibra de palmier (Cheung și colab., 2007; Hameed, 2009). Secțiunile cu două și respectiv trei părți obținută pentru PSH și respectiv BH (pentru concentrație mai mare de 10 mg L⁻¹), au fost atribuite etapelor doi/trei din procesul de difuzie interparticulă ce au loc în timpul procesului de sorbție. Pantele din secțiunile liniare a graficelor sunt prezentate în Tabelul 3.16.

La începutul procesului de sorbție există o regiune liniară ce reprezintă acoperirea rapidă a suprafeței sorbenților, urmată de o a doua regiune liniară reprezentând difuzia prin porilor, și în cele din urmă o regiune liniară orizontală reprezintă echilibrul. Prima parte a fost atribuită difuziei colorantului acid din soluție la suprafața externă a adsorbantului, sau de difuzia prin stratul limită a moleculelor de solvat. Partea a doua descrie faza de adsorbție treptată, în cazul în care difuzia intraparticlă este etapa determinantă a vitezei procesului de adsorbție. Partea a treia a fost atribuită etapei finale, cea de echilibru pentru care difuzia intraparticlă scade în intensitate, datorită concentrației de colorant extrem de scăzut în soluție sau a faptului că viteza de adsorbție ar putea fi limitată de dimensiunea moleculelor adsorbite, de concentrația adsorbatului și de afinitatea acestuia, de coeficientul de difuzie, sau de distribuția mărimii porilor în sorbent (Cheung și colab., 2007). Acest lucru este confirmat pentru PSH și BH, deoarece $K_{i2} < K_{i1}$, respectiv $K_{i3} < K_{i2} < K_{i1}$, și, de asemenea, se poate spune că la modul general procesul de adsorbție a fost controlat de difuzia intraparticlă prin pori (macro și mezoporii).

Tabelul 2. Datele obținute în urma aplicării modelelor cinetice de sorbție obținute pentru următoarele condiții: C_{Er} = 30 ppm; t =25°C, pH 5,6, C_s =20 g/L

Modelul cinetic	Parametrii cinetici			R²
Lagergren modelul cinetic de ordin pseudo-unu		Q_e (mg g ⁻¹)	k_1 (h ⁻¹)	
	PSH	0.691	0.377	0.978
	BH	0.965	0.647	0.962
Ho's modelul cinetic de ordin pseudo-doi		Q_e (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	
	PSH	1.169	2.657	0.999
	BH	1.27	1.382	0.999
Modelul Elovich		A (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	B (g mg ⁻¹)	
	PSH	4.682	7.219	0.953
	BH	17.671	7.945	0.953
Modelul difuziei intraparticulă		K_i (mg g ⁻¹ min ^{1/2})	C_i (mg L ⁻¹)	
	PSH	0.4312	0.4019	0.988
	BH	1.1821	0.1792	0.994

Ținând cont de valoarea lui R^2 obținută pentru cele patru modele cinetice aplicate (între 0.99 și 0,89) se poate concluda prin faptul că procesul de sorbție este descris cel mai bine de modelul cinetic de ordin pseudo-doi, Ho, care sugerează că mecanismul implicat în proces este schimbul ionic și interacțiunile de natură fizică. Mecanismul de sorbție a Eritrozinei B fost în principal dependent de difuzia intraparticlă dar există deasemenea o dependență de dimensiunea porilor prin care are loc difuzia colorantului, acest fenomen realizându-se prin pori de diferite dimensiuni (macropori, mezopori și micropori).

3.3.6. Studiul procesului de desorbție

Studiile de desorbție sunt adesea utile pentru elucidarea naturii procesului de sorbție, la evaluarea posibilității de reutilizare a sorbentului și recuperare a colorantului. Sorbenții saturați cu poluanți pot fi utilizați drept combustibil sau în producerea de beton și asfalt. Rezultatele arată că doar o cantitate mică de colorant poate fi desorbită pentru toate soluțiile utilizate inițial, fapt care reflectă o interacțiune puternică între suprafața deșeurilor și moleculele de colorant (Al-Bayati, 2010), cu excepția apei la pH 10, în cazul în care procentul este în jurul valorii de 17% pentru ambii sorbenți. Pentru testul de regenerare a sorbenților au fost alese patru soluții pentru a testa eficiența acestora în procesul de sorbție – desorbție a Ery B pe PSH și BH, în trei cicluri. Izopropanolul s-a dovedit a fi cel mai eficient solvent pentru desorbția Ery B de pe PSH. În cazul acetonei eficiența procesului de sorbție este mai mare pentru cele trei cicluri decât pentru alte soluții utilizate (Fig. 3.30).

În cazul BH, etanolul și izopropanolul s-au dovedit a fi eluenți mai eficienți la desorbția colorantului (Fig. 3.30). Acetona și etanolul mențin un procent constant, în jurul valorii de 50-60%, pentru toate cele trei cicluri ale proceselor de sorbție- desorbție (Fig. 3.30). Acest lucru duce la constatarea că sorbenții studiați au structură similară, dar prezența a diferiți compuși în BH îmbunătățesc procesul de sorbție-desorbție pentru acest adsorbant. Eficiența etanolului și izopropanolului în desorbția Eritrozinei B din PSH și BH ar putea fi atribuite în principal proprietăților colorantului.

Chiar dacă desorbția Eritrozinei B a arătat că aceasta poate fi recuperată folosind etanol și izopropanol, **metoda nu este economică** deoarece acești compuși au prețuri destul de ridicate. De asemenea **metoda nu este prietenoasă din punct de vedere a protecției mediului**, deoarece cei mai buni solvenți utilizați pentru acest proces sunt compuși organici volatili ce poluează atmosfera.

O **alternativă** pentru a închide ciclul de viață al sorbenților rezultați (coji de semințe de dovleac și teci de fasole) ce conțin Eritrozina B este integrarea lor în procesul de digestie anaerobă alături de alte deșeuri vegetale sau incinerarea cu recuperare de energie.

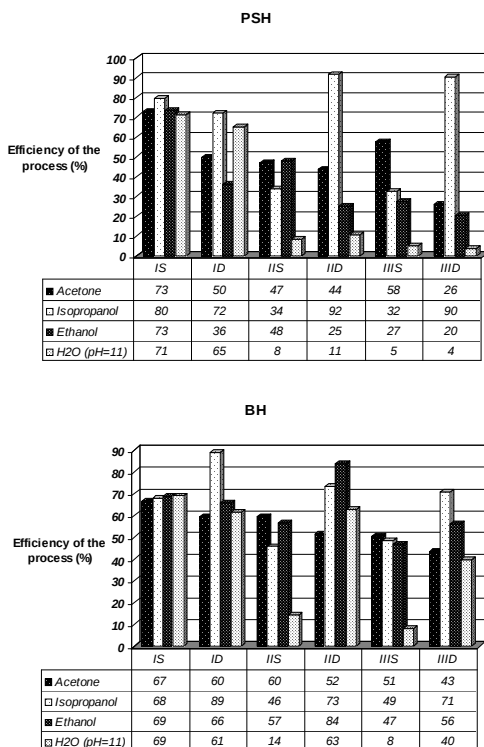


Fig. 3.30. Eficiența procentuală în cazul sorbției-desorbției Eritrozinei B utilizând acetonă, izopropanol, etanol și H₂O ajustată la pH 11

3.3.7. Mecanismul procesului de sorbție

Structura suprafeței deșeurilor agricole induce o complexitate procesului de sorbție a Ery B pe PSH și BH. Studiul cinetic al procesului de sorbție indică faptul că, inițial, procesul poate fi reprezentat de fenomenul de acoperire rapidă a suprafeței sorbenților datorită dependenței liniare liniare ce ilustrează acest aspect, urmată de o a doua dependență, corespunzătoare difuziei prin pori și în final echilibrul este ilustrat prin regiunea corespunzătoare liniei orizontale.

Procesul de sorbție este în general susținut de interacțiuni de tip fizic, ionic și chimic. Studiile SEM și FTIR pot furniza informații importante privind natura procesului de sorbție a coloranților. Analiza SEM a PSH și BH înainte și după procesul de sorbție indică faptul că moleculele de colorant acoperă suprafața sorbenților (Fig. 3.31).

Analiza FTIR indică implicarea a diferite grupări funcționale de pe suprafața sorbenților în procesul de înglobare a moleculelor de colorant de către materialul vegetal cum ar fi: gruparea OH^- atribuită acizilor fenolici ce intră în structura deșeurilor agricole (acid p-hidroxil benzoic, acid oleic sau acid limnoleic), NH , C=O (grupări carboxil în formă protonată sau grupări esterice corespunzătoare benzii de la 1736 cm^{-1} pentru BH și respectiv 1734 cm^{-1} pentru PSH), banda corespunzătoare amidelor primare este inițial reprezentat de gruparea C=O centrată la 1628 cm^{-1} și 1641 cm^{-1} pentru BH și respectiv PSH, această grupare fiind inclusă în structura aminoacizilor și a proteinelor care alcătuiesc peretele acestora (triptofan, lizină, izoliucină, arginină, betaină, tirozină). Picurile corespunzătoare valorilor de 1441 cm^{-1} și 1425 cm^{-1} pot fi atribuite legăturilor COO^- a grupărilor carboxilate și banda cuprinsă între $1100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ este datorată perzenței legăturii C-O caracteristică polizaharidelor (lignină, celuloză, hemiceluloză, pectină).

Prezența grupărilor fosfat și sulfat (P-OH și P-O-C și respectiv S=O) este indicată de picurile corespunzătoare regiunii $1150\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ și respectiv $800\text{--}850\text{ cm}^{-1}$. Ery B poate interacționa cu diferite grupări funcționale ce intră în structura PSH și BH. Reținerea colorantului de către PSH și BH se realizează predominant prin interacțiunea corespunzătoare schimbului ionic, centrul de reactivitate maximă corespunde benzii de la 1655 cm^{-1} , reprezentat de gruparea COO^-Na^+ de pe nucleul benzoic fără iod. În cazul folosirii tecilor de fasole, deoarece banda corespunzătoare valorii de 1450 cm^{-1} pentru C=C de pe nucleul aromatic apărut în cazul sistemului Ery B – BH este diminuată foarte mult în urma procesului de sorbție, ceea ce sugerează o orientare orizontală a moleculelor de colorant. Deplasarea benzii de la 3442 cm^{-1} , corespunzătoare grupării OH la valori mai mici sugerează o implicare mai redusă a acesteia în procesul de sorbție. Cojile de semințe de dovleac participă la procesul de sorbție a Eritrozinei prin grupările corespunzătoare benzilor de la $1045,54$ la 1055 cm^{-1} , reprezentate de C=O , C-O și C-N prin schimb ionic. Celelalte deplasări ale benzilor din spectrul sistemului PSH-Ery B după procesul de sorbție se datorează interacțiunilor de natură fizică (legături de hidrogen, forțe van der Waals) ce se realizează între sorbent și moleculele de colorant.

Legăturile ce se pot forma între moleculele de Eritrozină și grupările funcționale de la suprafața sorbenților se pot datora (Fig. 3.3):

- interacțiunilor chimice dintre grupările colorantului cum ar fi COO^- și C-O și componentele peretelui celular a deșeurilor agricole;
- interacțiunilor electrostatice dintre moleculele de Eritrozină și centrii bogați în electroni de pe suprafața peretelui celular a materialului vegetal, și
- interacțiunilor fizice slabe cum ar fi legături de hidrogen și forțe van der Waals dintre grupările hidrofobe ale moleculelor de Eritrozină (de ex. nucleul aromatic) și polizaharidele din structura sorbenților, după cum a fost propus de

Blackburn (2004) și de Das și colab. (2006) pentru sorbția Rodaminei B pe biomasă vegetală de *Rhizopus oryzae*.

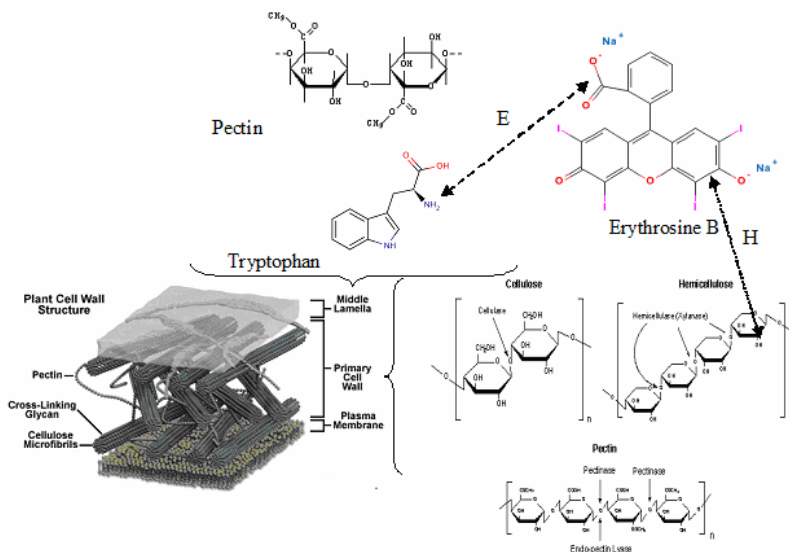


Fig. 3.31. Interacțiunile ce se pot realiza între Eritrozina B și componentele peretelui celular a deșeurilor vegetale: E - interacțiunilor electrostatice dintre COO⁻ și Eritrozina și NH₂ din peretele din mijloc ce conține proteine; H - legături de hidrogen între grupările hidroxil de pe peretele celular primar și secundar a sorbenților și nucleul aromatic a Eritrozinei

CONCLUZII

Studiile și cercetările au confirmat faptul că cele două tipuri de deșeuri agricole – respectiv cojile de semințe de dovleac (PSH) și tecile de fasole (BH) pot fi utilizate ca sorbenți în procesul de îndepărtare a Eritrozinei din soluții apoase. Rezultatele au fost evaluate considerând eficiența adsorbției/desorbției, capacitatea de sorbție, timpul de contact, date ce pot fi utilizate ulterior în procesul de proiectare și transpunere la scară.

Eficiența reținerii este dependentă de concentrația inițială a colorantului în soluția apoasă și timpul de contact. Procesul este favorizat de valori ale pH~5, cantitatea de sorbent fiind de 20 g L⁻¹.

Modelele izotermelor de echilibru de tip Langmuir, Freundlich, Temkin și Dubinin-Radushkevich au fost aplicate pentru descrierea matematică a echilibrului sorbției, permițând în același timp determinarea constantelor izotermelor de sorbție și în principal a capacității maxime de adsorbție.

Datele de echilibru confirmă capacitatea celor două tipuri de deșeuri agricole de a acționa ca sorbenți, prin trei tipuri de mecanisme: schimb ionic, interacțiuni de tip electrostatic, legături de hidrogen și forțe de tip van der Waals. De asemenea au fost aplicate modelele cinetice și de transfer de masă pentru datele experimentale obținute cu scopul examinării mecanismului sorbției și stabilirii treptei determinantă de proces. Capacitatea de reținere a colorantului este controlată de transferul de masă extern, la începutul procesului, iar difuziunea intraparticulă controlează procesul în faza finală a sorbției. Modificările ce au loc la suprafața sorbenților după procesul de sorbție și a spectrelor IR au fost studiate în scopul elucidării mecanismului sorbției, dovedind implicarea grupelor C-O-H, C-O și C=C de pe suprafața sorbentului în procesul de sorbție. De asemenea, valorile punctului izoelectric (6,2 pentru PSH) și (4,6 pentru BH) sunt o indicație a caracterului acid al suprafeței sorbenților care favorizează interacțiunile de natură electrostatică cu speciile încărcate negativ. Analiza termodinamică demonstrează faptul că adsorbția este un proces endoterm și spontan, precum și afinitatea colorantului pentru sorbent, implicând în același timp generarea unei dezordini sporite în timpul schimbărilor morfologiei suprafeței ca urmare a interacțiunilor sorbent-colorant. PSH și BH reprezintă sorbenți eficienți pentru îndepărtarea Eritrozina B din soluții apoase, pe un domeniu larg de concentrații a acestora (5 - 400 mg/L Ery B), în sistem discontinuu.

CAPITOLUL 4.

STUDIUL DECOLORĂRII PRIN METODE BIOLOGICE ANAEROBE A ERITROZINEI B, FOLOSIND NĂMOL GRANULAR

4.1. INTRODUCERE

O alternativă la metodele fizico-chimice este metoda biologică, dovedită a fi relativ ieftină și care, în general este preferată în decolorarea fluxurilor lichide cu conținut de coloranți (van der Zee și Villaverde, 2005). Metoda anaerobă oferă, în general, eficiență ridicată în eliminarea coloranților, în comparație cu procesele aerobe, cazul în care eficiența procesului este mai scăzută deoarece oxigenul este un acceptor de electroni mai eficient, având, prin urmare, preferință mai mare pentru electroni decât pentru coloranți (dos Santos și colab., 2004).

Sistemele compuse din populații microbiene mixte ating un grad mai mare de biodegradare și de mineralizare ca urmare a activităților metabolice

sinergice ale comunității microbiene și au avantaje considerabile în comparație cu situația în care se utilizează culturi pure (Apostol și colab., 2008). Într-un consorțiu microbian, tulpinile individuale pot ataca molecula de colorant la poziții diferite sau pot utiliza metaboliții produși de tulpini co-existente pentru a descompune în continuare fragmentele de colorant rezultate (Saratale și colab., 2011).

Scopul acestui studiu îl reprezintă **investigarea procesului de decolorare a soluțiilor apoase care conțin colorantul xantenic, Eritrozina B, în condiții anaerobe, utilizând nămol granular non-aclimatizat.**

Acesta este prima lucrare privind reducerea enzimatică a coloranților care fac parte din clasa xantenelor de către o cultură mixtă. A fost studiat efectul diferiților parametri ce pot influența procesul de decolorare biologică a Ery B:

- i) concentrația biomasei;
- ii) natura sursei de carbon (VFA (acid acetic, acid propionic, acid butiric), glucoză și lactoză);
- iii) inducția activității biomasei de către colorant;
- v) pH – ul;
- vi) concentrația colorantului.

Cercetarea din cadrul acestui program experimental reprezintă prima abordare de acest fel pe plan mondial în privința biodegradării Eritrozinei și a fost realizată în laboratoarele Institutului de Biotehnologie și Bioinginerie, Centrul de Inginerie Biologică a Universității Minho din Portugalia.

4.2. MATERIALE ȘI METODE

Cercetărilor efectuate în această secțiune aduc informații fundamentale și originale privind eliminarea Eritrozinei B din soluții apoase de către biomasa mixtă în condiții anaerobe.

S-a investigat influența unor parametri care pot contribui la îmbunătățirea eficienței procesului și s-a prezentat posibilitatea implicării a două procese în îndepărtarea colorantului de către biomasa mixtă. Studiul privind efectul Eritrozinei B asupra culturii mixte reprezentată de nămolul granular a fost evaluat aplicându-se modelul cinetic Michaelis-Menten.

4.2.1. Materiale

Coloranți

Colorantul utilizat în acest studiu, Eritrozina B (Ery B), este un colorant acid din clasa xantenelor (CI 45430, conținut de colorant 95%). Pentru a compara biodegradabilitatea acestuia cu cea a coloranților din alte clase, a fost

ales pentru biodegradare, în condiții similare, colorantul azoic Reactive Red 120 (RR 120, conținut de colorant 50 -70%).

Alte chimicale

Cărbune activat ANoritROX0.8 (pelete de 0.8 mm diametru și lungime de 5 mm) a fost folosit ca atare drept material de bază (proba AC₀). În scopul obținerii unor probele de AC cu suprafața cu compoziție chimică diferită au fost pregătite probe prin oxidare chimică (AC_{HNO3} și AC_{O2}) sau tratament termic (AC_{N2} și AC_{H2}) menținând-se proprietățile texturale originală. Aceste materiale au fost caracterizate la Facultatea de Inginerie de la Universitatea din Porto, așa cum este descris de către Pereira și colab. (2010). Substanțele folosite ca sursă de carbon, macronutrienți și produsele chimice pentru pregătirea nanoparticulelor feromagnetice au fost achiziționate de la Sigma și Fluka.

Biomasa de nămol granular

Nămolul granular non-aclimatizat a fost colectat de la stația de epurare a fabricii de bere “Central de Cervejas,” Vialonga, Portugalia.

Înainte de utilizare nămolul granular a fost spălat ușor pentru a îndepărta materia anorganică aderentă. Conținutul de suspensii solide volatile a biomasei determinat este de 0,0943 g VSS g⁻¹.

Prepararea nanoparticulelor feromagnetice

Nanoparticulele feromagnetice Fe₃O₄ (FP) au fost sintetizate conform protocolului descris de Berger și colab. (1999). Principiul care stă la baza preparării particulelor de metal este co-precipitarea prin amestecarea sărurilor de Fe (II) și Fe (III) într-o soluție bazică de (NH₄OH). Mărima particulelor feromagnetice este de 109 nm și a fost determinată prin tehnica Dynamic Light Scattering (DLS).

4.2.2. Decolorarea colorantului de către biomasa granulară

Pentru decolorarea biologică anaerobă a coloranților, testele au fost efectuate în recipiente din sticlă cu volumul de 120 mL cu dop din cauciuc. Analizele au fost efectuate cu 50 mL de mediu și 0.94 g L⁻¹ VSS biomasă. Mediul care conține biomasă, substratul și macronutrienții a fost realizat în soluție tampon la un pH de 7 ± 0,2 cu NaHCO₃ (2,5 g L⁻¹). Spațiul gazos din flacoane a fost înlocuit cu N₂:CO₂ (80%:20%) pentru a preincuba nămol pentru 1 sau 3 zile la 37°C, într-un agitator rotativ la 120 rpm. Ca macronutrienți au fost folosiți 2,8 g L⁻¹ NH₄Cl, 2,5 g L⁻¹ KH₂PO₄, 1 g L⁻¹ MgSO₄ • 7H₂O și 0,06 g L⁻¹ CaCl₂. Au fost testate trei substraturi diferite, necesare ca sursă de electroni pentru reducerea colorantului (2 g COD L⁻¹): glucoză, lactoză, și acizi grași volatili (VFAs: acid acetic, butiric și propionic; 01:10:10). După perioada de

pre-incubare, o cantitate stabilită de colorant a fost adăugat cu o seringă din soluția stoc la până la o concentrație finală dorită. Flacoanele au fost incubate la 37°C într-un agitator rotativ la 120 rpm.

4.2.6. Analiza

Modificările concentrației de colorant au fost monitorizate spectrofotometric într-un Cititor de Plăci cu 96 de Posturi (ELISA BIO-TEK, Izasa). Probele au fost prelevate la intervale stabilite, (300 μ L) și centrifugate la 1500 rpm timp de 10 min pentru a îndepărta biomasa, AC și/sau FP și diluate, cu aceeași soluție tampon utilizată în reacție, pentru a obține valori ale absorbantei mai mici ca unitate (UA), ca urmare a absorbantei ridicate a colorantului, chiar și la concentrații scăzute. Spectrele în domeniu 300 - 900 nm au fost înregistrate și concentrația de colorant a fost calculată la $\lambda_{\max}$. Constanta vitezei de reacție de ordinul întâi a fost calculată utilizând softul OriginPro 6.1, prin aplicarea ecuației Eq. (4.2):

$$C_t = C_o + C_i e^{-kt} \quad (4.2)$$

în care: C_t este concentrația colorantului la momentul t , C_o , concentrația de pornire a Eritrozinei; C_i , concentrația la timpul inițial de reacție; k , constanta vitezei de reacție (h^{-1}) și t este timpul experimental acumulat.

Analizele HPLC au fost efectuate într-un HPLC (JASCO AS-2057 Plus), echipat cu un detector DAD.

4.3. REZULTATE ȘI DISCUȚII

4.3.1. Decolorarea soluțiilor de colorant de către biomasa granulară

Toți coloranții azoici care au fost testați, au fost degradați de biomasa granulară cu eficiențe diferite. Degradarea coloranților este dependentă nu numai de mărimea moleculei de colorant, dar și de mulți alți parametri, cum ar fi structura moleculară, pKa și potențialul redox a colorantului și, de asemenea, factorii independenți de colorant, cum ar fi condițiile de reacție și conținutul enzimatic implicat în reacție.

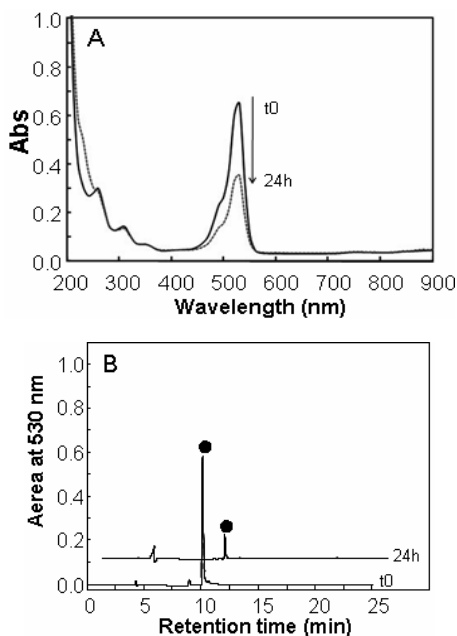
Coloranții din clasa xantenelor testați s-au dovedit a fi mai recalcitranți, obținându-se o eficiență scăzută a procesului de decolorare de doar 20% pentru Eritrozina B și respectiv de 7% pentru Eozina Y.

4.3.2. Reducerea biologică a Eritrozinei B

În scopul stabilirii influenței diferiților parametri în procesul de decolorare anaerobă a Eritrozinei B de către biomasa granulară, au fost testate concentrația inițială de colorant, donorul de electroni, inducția biomasei, pH-ul inițial al soluției și prezența mediatorilor redox.

Decolorarea soluțiilor ce conțin Ery B a fost studiată pentru diferite concentrații inițiale de nămol. Spectrele UV-vizibil cu 1,89 g VSS L⁻¹ de biomasă arată o scădere a maximumului de absorbție corespunzător Eritrozinei cu 46%. În spectrul înregistrat după 24 de ore de la începerea procesului nu se observă formarea unor noi picuri care să corespundă formării unor noi produși (Fig. 4.2a). În cromatograma HPLC, s-a obținut o scădere a intensității picului la timpul de retenție (RT) de 10,1 min, corespunzător Eritrozinei B și unei eficiențe a procesului de decolorare de 70% (Fig. 4.2b).

Relația dintre concentrația biomasei, viteza reacției de decolorare și eficiența procesului este prezentată în Fig. 4.2c. Așa cum se poate observa, decolorarea este dependentă de concentrația de biomasă, eficiența procesului de îndepărtare a colorantului crește cu creșterea cantității de biomasă până la valoarea de ~ 70%, corespunzătoare concentrației de 3,77 g VSS L⁻¹. Constanta vitezei reacției de decolorare crește de asemenea odată cu creșterea concentrației biomasei de la 0,94 – 1,89 g VSS L⁻¹, pentru valori mai mari aceasta rămâne constantă (~1,5 h⁻¹). Aceste rezultate sugerează că procesul de biodegradare implică două fenomene, degradare enzimatică a Eritrozinei și adsorbția acesteia de către biomasă. După centrifugare granulele au rămas colorate (Fig. 4.4).



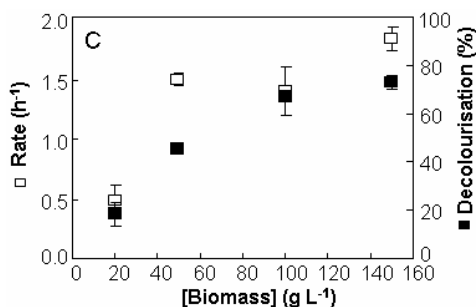


Fig. 4.2. Decolorarea biologică a soluțiilor ce conțin Eritrozina B (0,3 mM) utilizând 3,77 g VSS L⁻¹ biomasă monitorizată spectrofotometric (a) sau HPLC (b) ●, R_t a colorantului = 10,1 min; c) eficiența (■) și viteza de reacție (□) a procesului de decolorarea a Eritrozinei B la diferite concentrații ale biomasii

4.3.2.2. Efectul concentrației colorantului asupra biodegradării

Tendențele cineticii procesului au fost interpretate în conformitate cu modelul cinetic convențional Michaelis-Menten (Chang și colab., 2001). În ceea ce privește cinetica, valorile constantei vitezei de reacție de ordinul întâi cresc cu creșterea concentrației de colorare până la o valoare de 0,4 mM de Ery B. Începând cu această valoare se observă o scădere a valorii acestui parametru. Constanta vitezei de reacție maximă pentru Ery B a fost de $1,08 \pm 0,09 \text{ h}^{-1}$. Cinetica de degradare a Ery B pentru 3,77 g VSS L⁻¹ de biomasă a fost studiată la concentrații inițiale diferite de colorant (Fig. 4.3).

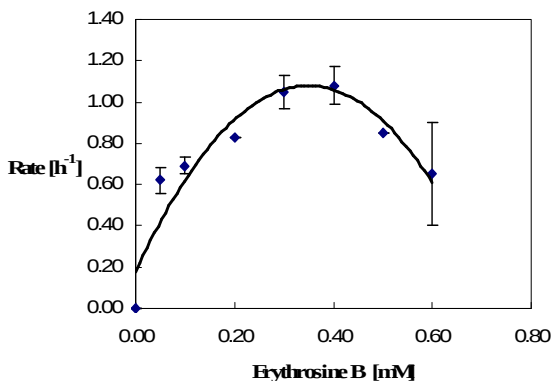


Fig. 4.3. Viteza de reacție a procesului de decolorarea a Eritrozinei B în prezența a 3,77 g VSS L⁻¹ biomasă pentru diferite concentrații de colorant

În procesele anaerobe, coloranții sunt folosiți ca sursă finală de electroni, iar co-substratul, ca donori de electroni. La concentrații mai mari de colorant este posibil ca bacteriile să poată utiliza colorantul în calitate de co-substrat și astfel poate să apară o competiție între cele două componente (Eritrozina B și VFA (acid acetic, propionic, butiric)) fenomenul conducând astfel la inhibarea procesului. O altă posibilitate poate fi dată de toxicitatea colorantului în cazul prezenței unor concentrații mari. Inhibarea activității microbiene a fost, de asemenea, raportată de către alți cercetători în studii privind degradarea coloranților din clasa azo (Pereira și colab., 2009) și a coloranți din clasa antrachinonă (Adebiyi și colab., 2011).

În cadrul acestui studiu este prezent un sistem complex, nămol granular, care poate fi implicat în procesul de degradare a colorantului prin mai multe specii de microorganisme și totodată prin mai multe tipuri de enzime.

4.3.2.5. Cărbunele activ ca mediator redox

În general, transferul de electroni de la un donator de electroni primar (co-substrat), la un acceptor de electroni final (colorant), acționează ca etapă determinantă a vitezei procesului, în cazul reducerii coloranților azo, în procesele de degradare anaerobe (Van der Zee și colab., 2003). Cărbunele activ, considerat drept catalizator insolubil, s-a dovedit a fi o bună alternativă pentru înlocuirea celor solubili, cu avantajul de a putea fi recuperat și refolosit (Van der Zee și colab., 2003; Pereira și colab., 2010).

Rezultatele originale obținute în urma procesului de decolorare biologică a soluțiilor apoase ce conțin Eritrozina B, în prezența a $0,1 \text{ g L}^{-1}$ și $0,5 \text{ g L}^{-1}$ AC comercial (AC_0) și a AC modificate structural, sunt prezentate în Tabelul 4.4 și Tabelul 4.5. Deși s-au obținut eficiențe ale procesului de decolorare a Ery B similare, în prezența a $0,94 \text{ g VSS L}^{-1}$ biomasă, atât în procesul realizat cu mediator ($0,1 \text{ g L}^{-1} \text{ AC}_0$) cât și în absența lui, valorile obținute pentru viteza de reacție s-au dublat, ceea ce sugerează că degradarea colorantului se datorează și activității enzimactice a microorganismelor din componența nămolului granular. Folorind o concentrație mai mare de biomasă, $3,77 \text{ gVSS L}^{-1}$, eficiența și vitezele de reacție ale procesului de degradare au fost independente de prezența AC_0 . Este de remarcat faptul că, utilizarea unei concentrații de 5 ori mai mare de mediator redox nu a condus la creșterea vitezei de reacție, variația parametrului influențând doar eficiența procesului de decolorare, în special în prezența a $0,94 \text{ g VSS L}^{-1}$ de biomasă (aproape dublu), datorită fenomenului de adsorbție. Într-adevăr, în testele de adsorbție numai cu AC_0 comercial, s-a obținut o creștere de aproximativ 5 ori a eficienței procesului de decolorare datorită adsorbției pe material, în cazul creșterii concentrației de AC_0 de la $0,1$ la $0,5 \text{ g L}^{-1}$.

Tabelul 4.4. Eficiența și viteza procesului de decolorare biologică a Eritrozinei B (0,3 mM) în prezența unor concentrații diferite de AC₀ (0,1 și 0,5 g L⁻¹) și biomasă (0,94 g VSS L⁻¹ și 3,77 g VSS L⁻¹ corespunzător la 20 g L⁻¹ și respectiv 100 g L⁻¹)

<i>Condiții</i>	<i>Concentrație (g L⁻¹)</i>		<i>Eficiența procesului (%)</i>	<i>Viteza de reacție (h⁻¹)</i>
AC	0.1		10 ± 3	0.34 ± 0.18
	0.5		46 ± 1	0.59 ± 0.04
Biomasă	20		20 ± 4	0.36 ± 0.05
	100		66 ± 1	1.36 ± 0.20
AC + Biomasă	0.1	20	26 ± 3	0.61 ± 0.01
	0.5	20	56 ± 3	0.63 ± 0.15
	0.1	100	72 ± 3	1.44 ± 0.32
	0.5	100	80 ± 2	1.30 ± 0.21

4.3.2.6. Efectul pH-ului asupra procesului de biodegradare a Ery B

Efectul pH-ului asupra degradării Ery B a fost testat la valori ale acestuia de 6,0 și 7,0, în prezența și în absența de cărbunelui activ (AC₀). Domeniul de pH ideal pentru digestia anaerobă este foarte îngust, între 6,8 și 7,2. Viteza de creștere în metanogeneză este redusă foarte mult la valori ale pH-ului mai mici decât 6,6 (Mosey și Fernandes, 1989). Deși pH-ul optim al metanogenezei este în jurul valorii de 7,0, pH-ul optim de hidroliză și acidogeneză a fost raportat în intervalul de pH 5,5 și 6,5 (Yu și colab., 2002; Kim și colab., 2004). Din aceste motive, au fost testate doar două valori de pH 6,0 și 7,0. În testele realizate în absența AC, procentul de decolorare a fost de 3 ori mai mare la pH 6,0 (36 ± 3%), în comparație cu decolorarea la pH 7,0 (13 ± 4%) (Tabelul 4.7).

Table 4.7. Efectul pH-lui asupra procesului de biodegradare a Eritrozinei B (0,3 mM) în prezența și absența a 0,1 g L⁻¹ AC pentru 0,94 g VSS L⁻¹ biomasă

<i>Condiții</i>	<i>Viteza de reacție (h⁻¹)</i>	<i>Eficiența procesului (%)</i>
pH 6	0.85 ± 0.11	36 ± 3
pH 7	0.42 ± 0.05	13 ± 4
pH 6 + AC ₀	0.88 ± 0.14	37 ± 4
pH 7 + AC ₀	0.61 ± 0.01	26 ± 3

Diminuarea valorii pH-ului a dublat, de asemenea, valoarea vitezei de reacție: 0,85 ± 0,11 h⁻¹ și 0,42 ± 0,05 h⁻¹ la pH 6,0 și respectiv la pH 7,0. Prezența AC în soluție nu a afectat în mod semnificativ procesul din punct de vedere al eficienței acestuia sau al vitezei de reacție la pH 6,0. Contrar, la pH 7,0 în prezența mediatorului s-a obținut o creștere a valorilor ambilor parametri

monitorizați. Chiar și în aceste condiții rezultatele au fost nefavorabile în comparație cu datele obținute în cazul experimentelor realizate la valori mai mici ale pH-ului.

4.3.2.8. Adsorbția Eritrozinei B pe biomasă

În testele realizate cu biomasă viabilă, fără sursă de carbon și fără adaos de substanțe nutritive, procentul de îndepărtare a Ery B a fost mai mic decât în experimentele realizate în prezența nutrienților: $47 \pm 5\%$ și respectiv $68 \pm 1\%$ (Tabelul 4.9). Rezultatul sugerează prezența a două fenomene, decolorarea soluției datorându-se atât adsorbției cât și degradării enzimactice. Aceasta se justifică prin faptul că în cazul testelor realizate fără adaos de surse de carbon și de electroni, nămolul granular poate folosi rezervele de energie pentru îndepărtarea colorantului în proporție de 47%.

Tabelul 4.9. Eficiența procesului de decolorarea a soluțiilor apoase ce conțin 0,3 mM Eritrozina B în experimente realizate în prezența a 3,77 g VSS L⁻¹ biomasă viabilă și respectiv nonviabilă

	<i>Co-substrat</i>	<i>Decolorare (%)</i>
Biomasă activă	-	47±5
	+	68±1
Biomasă autoclavată	+	69±1
Biomasă inhibată	+	90±1

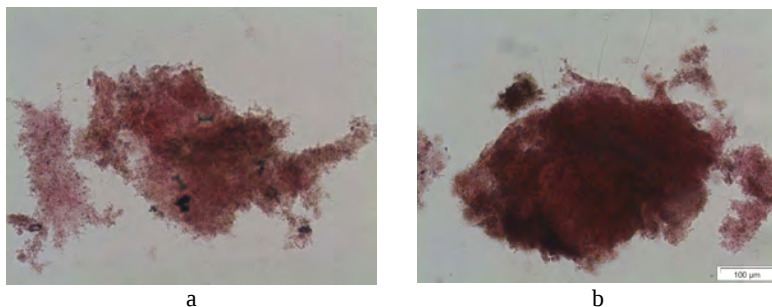


Fig. 4.4. Imagini microscopice (100 μm) a biomasei (a) activă și (b) inhibată după procesul de decolorarea a soluțiilor cu conținut de Eritrozina B

În experimentele realizate cu biomasă neviabilă, autoclavată, gradul de îndepărtare a colorantului este același ca și în cazul utilizării biomasei viabile. Acest rezultat poate duce la concluzia că îndepărtarea colorantului se datorează numai adsorbției acestuia de către celule, ceea ce este în contradicție cu rezultatele anterioare. Totuși, trebuie să se ia în considerare faptul că procesul de autoclavare poate conduce la modificări la nivelul membranelor peretelui

celular a microorganismelor și, de asemenea, a morfologiei granulelor, fenomene ce facilitează adsorbția colorantului, în comparație cu utilizarea biomasei viabile, condiții în care celulele sunt nemodificate.

Interesant este faptul că, în cazul în care biomasa a fost inhibată cu glutaraldehidă și formaldehidă, eficiența procesului a fost mult mai mare, ajungându-se la $90 \pm 1\%$. Procesul de inhibare poate cauza schimbări în membrana celulelor, cum ar fi încărcarea suprafeței peretelui celular, care poate afecta adsorbția colorantului și, de asemenea degradarea lui.

4.3.4. Biodegradarea Reactivului Red 120

În scopul testării capacității nămolului granular de a biodegrada o altă categorie de coloranți, și anume coloranții din clasa azo, s-a folosit drept model colorantul Reactivul Red 120. Decolorarea colorantului Reactiv Red 120, a urmat de asemenea, o reacție de ordinul întâi, viteza de reacție a crescut cu creșterea concentrației de colorant, valoarea maximă obținută fiind atinsă la o concentrație inițială de 0,6 mM, pentru concentrații mai mari având loc inhibarea procesului (Fig. 4.6). Acest fenomen a fost observat, de asemenea în prezența coloranților din clasa xantenelor, dar inhibarea a început la valori mai mici a concentrației inițiale de Ery B (0,4 mM). Comparând vitezele de reacție maxime, în cazul colorantului xantenic valoarea acesteia a fost de ~ 6 ori mai mare, dar eficiența procesului de biodegradare a fost mai mare în cazul colorantului azo (80% față de 25 %).

CONCLUZII

Studiile au arătat că toți coloranții azo testați sunt degradați printr-un mecanism de tip reductiv, de către biomasa reprezentată de nămolul granular, în condiții anaerobe, dar gradul de transformare depinde, în principal, de structura colorantului (eficiența degradării este cuprinsă între 50 - 70%).

Studiile privind biodegradarea Eritrozinei B au fost realizate la diferite concentrații inițiale ale nămolului granular. Analiza cromatografică HPLC a indicat o diminuare a picului corespunzător Eritrozinei, după un timp de contact de 24 ore. De asemenea spectrul UV indică o decolorare a soluției inițiale fără a se identifica noi picuri în spectrul Vis. Studiile realizate au condus la concluzia că decolorarea soluției de Eritrozină B în prezența nămolului granular anaerob este consecința a două procese: degradarea enzimatică și biosorbția, respectiv bioacumularea.

Din punct de vedere cinetic, viteza reacției de ordinul I crește odată cu creșterea concentrației inițiale a colorantului, până la valoarea de $1,08 \text{ h}^{-1}$, în cazul în care se folosește nămol activ cu concentrația de $3,77 \text{ g VSSL}^{-1}$ și 0,4 mM Ery B. După această valoare, viteza reacției scade, comportarea fiind pusă pe seama efectului inhibitor al Eritrozinei B, la concentrații mari în sistemul eterogen nămol-soluție Ery B. Aceasta este o dovadă în plus a efectului toxic pe

care Eritrozina B îl poate induce organismelor vii. Sistemul este complex întrucât implică o cultură mixtă de microorganisme și, prin urmare un sistem enzimatic de asemenea complex.

Un rol important în biodegradarea anaerobă a Eritrozinei B este atribuit donorului de electroni. Viteza de decolorare se dublează în prezența mediatorilor pentru donorul de electroni de tipul AC_0 , dar la concentrații mici ale biomasei, echivalente cu $0,94 \text{ g VSSL}^{-1}$ și $0,1 \text{ g/L } AC_0$. Creșterea cantității de cărbune activ, considerat a fi cel mai eficient mediator pentru reacțiile redox implicate în procesul de biodegradare nu intensifică semnificativ viteza procesului. Procesul de biodegradare este mai intens în cazul coloranților azo, comparativ cu cei xantenici, ca o consecință a mecanismelor diferite implicate în biodegradare și din cauza efectului inhibitor al Eritrozinei B asupra unora dintre bacteriile din cultura mixtă a nămolului granular.

Cercetările efectuate pentru decolorarea soluțiilor apoase ce conțin Eritrozina B prin biodegradare anaerobă în prezența nămolului granular au arătat că procesul se datorează *biodegradării* printr-o reacție redox, a cărei viteză poate fi intensificată în prezența unor mediatorii ai transferului de electroni și *biosorbției*, ca urmare a interacțiunilor între grupele funcționale ale suprafeței granulelor de nămol și colorant.

CAPITOLUL 5.

STUDII PRIVIND TRANSFORMAREA FOTOCATALITICĂ A ERITROZINEI B

5.1. INTRODUCERE

Procesele fotocatalitice au fost folosite cu succes în îndepărtarea poluanților organici din clase diferite (pesticide, compuși din produse farmaceutice și de îngrijire personală, compuși halogenați, coloranți), în cazul în care biodegradarea acestor poluanți recalcitranti s-a demonstrat a fi o metodă ineficientă, datorită toxicității compușilor (Perreira și colab., 2009).

Fotocataliza eterogenă are un avantaj semnificativ față de alte procese utilizate în tratarea efluenților lichizi. Majoritatea cercetătorilor au raportat că procesul poate induce degradarea coloranților, dar rareori poate fi atinsă mineralizarea completă într-un mod economic și prietenos din punct de vedere al mediului (Kumar, 2010).

Din cauza efectelor nedorite ale Eritrozinei B (Ery B) asupra diferitelor componente de mediu, care au fost demonstrate prin numeroase cercetări de specialitate, colorantul a fost ales ca poluant pentru studiul actual, în scopul evaluării eficienței procesului de fotodegradare eterogenă asupra îndepărtării

acestui din soluțiile apoase și de evaluare a toxicității produșilor secundari rezultați. Această clasă de compuși are o structură chimică complexă, demonstrându-se faptul că sunt toxici pentru culturi mixte de microorganisme (de exemplu nămol granular) (Capitolul IV).

În scopul unei investigații mai detaliate a **degradării fotocatalitice a Eritrozinei B**, și totodată a **evaluării toxicității produșilor secundari rezultați**, s-a urmărit influența radiațiilor UV în prezența catalizatorului Aerioxide TiO₂ P25, asupra soluțiilor apoase cu conținut de Ery B.

S-a evaluat **influența a diferiți parametri** (tipul catalizatorului, pH-ul inițial al soluției, concentrația catalizatorului, concentrația inițială de colorant, prezența acceptorului de sarcină - H₂O₂ și tipul de reactor) asupra eficienței de îndepărtare a colorantului. A fost realizată analiza SEM cuplată cu EDX pentru catalizatorul TiO₂, înainte și după fotodegradarea colorantului. De asemenea au fost efectuate **teste de toxicitate** realizate în scopul evaluării efectelor colorantului și a produșilor de fotodegradare corespunzători asupra cresonului (*Lepidium sativum* sp.).

5.2. MATERIALE ȘI METODE

În această secțiune este prezentată procedura experimentală. Sunt prezentate materialele și reactoarele utilizate pentru fotodegradarea Eritrozinei B, în prezența TiO₂.

Cercetările efectuate în acest capitol aduc informații fundamentale privind eliminarea Eritrozinei B din soluții apoase prin fotodegradare catalitică și sunt prezentate efectele produșilor de degradare asupra germinării culturii de *Lepidium sativum* sp. În prezentul studiu se identifică deasemenea cinetica reacției de fotodegradare a Eritrozinei B.

5.2.1. Materiale

Colorantul xantic Eritrozina B a fost ales pentru acest studiu deoarece, deși s-a demonstrat că prezintă efecte toxice și cancerigene asupra organismelor vii, este încă utilizat în diferite industrii, chiar și alimentară și farmaceutică.

Experimentele privind oxidarea fotocatalitică a Eritrozinei B au fost realizate în prezența a diferiți semiconductori utilizați drept catalizatori, cum ar fi: TiO₂ P-25, TiO₂-rutil, ZrO și Sb₂O₃ achiziționați de la Sigma-Aldrich și Merck. Semiconductorul Aerioxide TiO₂ P25 Degusa utilizat în acest studiu a fost achiziționat de la firma Aerosil.

5.2.2. Procedura experimentală

Experimentele au fost efectuate într-o celulă Pyrex închisă, cu o capacitate de 500 mL, (diametrul de 9 cm, înălțimea de 12 cm), prevăzute cu orificiu de barbotare a aerului (Fig. 5.1) (Căliman și colab., 2006; Poullos și

colab., 2006). Cantități specifice de probe au fost prelevate la diferite intervale de timp și filtrate printr-un filtru de 0,2 μM, pentru a elimina particulele de catalizator din soluție. În scopul evaluării eficienței procesului din punct de vedere a eliminării culorii soluției, au fost monitorizate modificările concentrației de colorant prin evaluarea absorbantei soluției de colorant la lungimea de undă caracteristică a Eritrozinei B ($\lambda_{\max}=524$ nm) și în domeniu 200 – 700 nm utilizând un spectrofotometru T60 UV-VIS. Soluții de H₂SO₄ 0,1 N și respectiv NaOH 0,1 N au fost folosite pentru a varia pH-ul soluției. Valorile pH-ul soluției au fost monitorizate, cu un pH-metru Hanna, reacțiile fiind efectuate la temperatura camerei (~ 25°C).

Viteza reacției de degradare fotocatalitică pentru degradarea compușilor organici este descrisă prin cinetica de ordinul întâi. Procesul de degradare fotocatalitic poate fi descris cu ajutorul ecuației Langmuir – Hinshelwood (L - H). Aceasta poate fi aplicată pentru procesul de oxidare catalitică eterogenă ce are la bază formarea de electronii și protoni prin activarea acestora de către catalizator în prezența radiației luminoase. Expresia ecuației Langmuir-Hinshelwood este dată de Eq. (5.2):

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r k_a C} \quad (5.2)$$

în care: r este viteza de reacție a oxidării reactantului ($\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$), K_R este constanta specifică vitezei de reacție pentru oxidarea reactantului ($\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$), k_a este constanta de echilibru pentru reactant (mg L^{-1}), C este concentrația colorantului.

Atunci când concentrația soluției de poluant, C_0 , este de ordinul milimolilor ecuație poate fi simplificată la o ecuația aparentă de ordinul întâi (Eq. 5.3):

$$\ln(C_0/C) = kKt = k_{app}t \quad \text{sau} \quad C = C_0 \exp(k_{app}t) \quad (5.3)$$

Reprezentarea grafică $\ln C_0/C$ în funcție de timp reprezintă o linie dreaptă, a cărei pantă, prin regresie liniară este egală cu viteza aparentă a reacției de ordinul întâi, K_{app} .

În scopul comparării procesului de fotodegradare a Eritrozinei B în două tipuri diferite de reactor: reactor cu agitare în regim turbulent cu catalizator în suspensie și reactor cu strat fix, s-a folosit 300 mg L⁻¹ Ery B la pH-ul natural al soluției (~6). Reactorul fotocatalitic cu strat fix (Fig. 5.2) a fost descris de Harrelkas și colab. (2008). Acesta este alcătuit dintr-o placă de aluminiu așezată înclinat la 37°, cu o zonă de lucru de 30 x 30 cm² (Alinsafi și colab., 2007). Reactorul, după cum este descris de Harrelkas și colab. (2008), constă

într-o suprafață de aluminiu care a fost inactivată prin acoperire cu un strat subtire de PTFE (PTFE AL, Samaro, Villeurbanne, Franța) pe suprafața căruia este așezată o pânză de celuloza ce conține TiO_2 Tiona PC 500 (18 g m^{-2}), zeolit UOP 2000 (2 g m^{-2}) și SiO_2 Snowtex 50 (20 g m^{-2}).

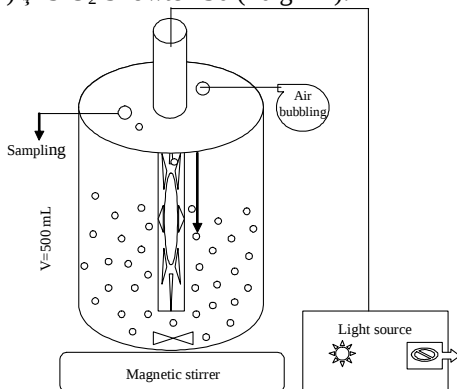


Fig. 5.1. Reprezentarea schematică a reactorului utilizat pentru testele realizate în regim turbulent cu catalizator în suspensie: reactor ($V=500 \text{ mL}$); pompa pentru barbotarea aerului; agitator magnetic; lampă Osram Dulux S 9W/78 UV-A

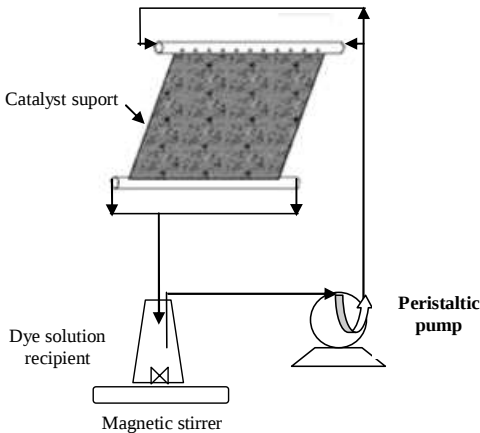


Fig. 5.2. Reprezentarea schematică a reactorului în strat fix (adaptat după Harrelkas și colab. (2008))

Teste de toxicitate

Protocolul experimental pentru realizarea testelor de toxicitate au fost efectuate în conformitate cu standardele în vigoare (), folosind o plantă dicotiledonată, și anume cressonul (*Lepidium sativum* L.). Această metodă

permite evaluarea efectelor substanțelor conținute în reziduuri aplicat pe sol pentru plante în stadiul de germinare și de creștere.

Testele de toxicitate au fost efectuate în triplicat, folosind pentru germinare 20 de semințe pe fiecare placă Petri. 3 mL de soluție cu concentrațiile de 25 mg L⁻¹ și 50 mg L⁻¹ Ery B, precum și soluții cu conținut de produsele de degradare secundare corespunzătoare au fost utilizate pentru a uda suportul de hârtie pentru semințe.

Separarea produșilor secundari din amestecul de reacție

În scopul de a identifica compușii secundari rezultați în urma oxidării catalitice a Eritrozinei B s-a supus procesului timp de 6 h o concentrație inițială de 500 mg L⁻¹ Ery B, în prezența a 5 g L⁻¹ TiO₂. Soluția finală a fost purificată pe coloană cromatografică folosind silica - gel cu dimensiunea de 60.70-230 μm.

Soluția rezultată a fost filtrată utilizând un filtru de 0.2 μm, în scopul eliminării particulele de catalizator. În prima fază, soluția filtrată ce conține produșii de degradare a fost supusă tehnicii de separare lichid-lichid, folosind metoda de extracție cu acetat de etil (Iovu și Nicolescu, 2009). Următorul pas a constat într-o extracție solid-lichid pe silica-gel.

A fost realizat screening-ul produșilor prin cromatografie în strat subțire (TLC), și au fost testați mai mulți solvenți, în scopul pregătirii probei pentru analiza RMN (Tataru și Vâță, 1999; Iovu și Nicolescu, 2009). Vizualizarea a fost efectuată în UV scurt și lung. Probele au fost păstrate la întuneric, la 4°C din momentul colectării până la analize.

5.3. REZULTATE ȘI DISCUȚII

5.3.2. Factorii care influențează oxidarea fotocatalitică a Eritrozinei B

În degradare fotocatalitică a coloranților există o serie de parametri care pot afecta procesul: pH-ul soluției, concentrația de catalizator, concentrația colorantului, acceptorul de sarcină. Pentru studiul acestor parametri s-a utilizat un reactor cu agitare în regim turbulent cu catalizator în suspensie.

5.3.2.1. Efectul tipului de catalizator

Experimentele de oxidare fotocatalitică a Eritrozinei B s-au realizat în prezența a diferiți catalizatori. Rezultatele obținute folosind 50 mg L⁻¹ soluție de colorant și 0,5 g L⁻¹ TiO₂ P-25, TiO₂-rutil, ZrO și respectiv Sb₂O₃, sunt prezentate în Fig. 5.5, în care cantitatea de moleculă organică prezentă în soluție este reprezentată în funcție de timpul de iradiere. Cele mai bune rezultate s-au obținut în cazul utilizării TiO₂ P-25. În condițiile experimentale realizate, în prezența a 0,5 g L⁻¹ TiO₂ P-25, soluția cu concentrația inițială de 50 mg L⁻¹ Eritrozina B a fost complet decolorată după 60 de minute, în timp ce în

prezența celorlalți catalizatori, TiO_2 -rutilici, ZrO și Sb_2O_3 , degradarea s-a dovedit a fi un proces foarte lent, având în vedere faptul că după 120 de minute de iradiere, aproximativ 70% din concentrația inițială de colorare a rămas în soluție.

5.3.2.2. Efectul radiației UV, a TiO_2 și a radiației UV în prezența TiO_2 asupra decolorării soluției de colorant

Pentru a se asigura că degradarea colorantului se datorează procesului de oxidare fotocatalitică, au fost efectuate teste de control. Experimentele au fost realizate folosind sisteme diferite în absența radiației luminoase și în prezența radiației UV fără catalizatori.

Experimentele efectuate la întuneric, cu sau fără catalizator, au arătat faptul că după 180 min de reacție concentrația colorantului în soluție rămâne aproape constantă. Experimentele efectuate în condiții de iluminare (UV), în absența TiO_2 au arătat deasemenea faptul că nu se înregistrează decolorarea semnificativă a soluției apoase de Eritrozina B în aceste condiții (Fig. 5.6).

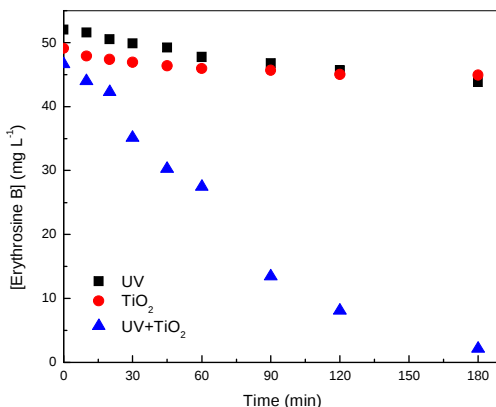


Fig. 5.6. Influența radiației UV și a procesului de sorbție de către catalizator asupra decolorării soluției de Eritrozina B

Efectul sinergic al proceselor, de adsorbție și de degradare fotocatalitică realizate în prezența UV- TiO_2 au demonstrat faptul că degradarea Eritrozinei B nu se datorează fotonului sub iradiere UV, ci procesului de oxidare catalitică. După 90 min de iradiere a sistemului Ery B- TiO_2 , degradarea atinge o eficiență de 90%.

5.3.2.4. Efectul concentrației poluantului asupra eficienței fotodegradării

Degradarea fotocatalitică a unor concentrații diferite de Ery B a fost investigată în prezența TiO_2 în suspensie în funcție de timpul de iradiere (Fig. 5.9). Datele experimentale obținute pentru decolorarea soluției au fost evaluate aplicând modelul Langmuir-Hinshelwood, conform Eq. 5.2 așa cum se arată în Fig. 5.10.

Viteza reacției de oxidare catalitică a colorantului a fost investigată variind concentrația de poluant între 30 mg L^{-1} și 300 mg L^{-1} . S-a observat că viteza de degradare scade de la 0.9 la $0.01 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Acest lucru se poate datora faptului că pentru aceeași concentrație de catalizator numărul de centri activi rămâne constant, cantitatea de molecule de colorant adsorbită pe suprafața catalizatorului TiO_2 crește, iar numărul radicalilor eliberați scade (Fig. 5.10).

În cazul în care s-a folosit o concentrație mai mare de colorant și o cantitate mai mare de oxigen (furnizată prin barbotarea aerului pe lângă agitarea soluției) aplicând ecuația Langmuir-Hinshelwood, datele experimentale au fost bine reprezentate, obținându-se valori ale lui R^2 cuprinse între $0,97 - 0,99$, ceea ce indică faptul că reacția urmează cinetica de ordin întâi.

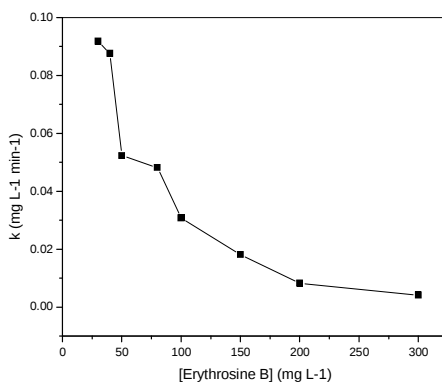


Fig. 5.10. Variația vitezei de degradare pentru Eritrozina B în prezența TiO_2 P25 ($0,5 \text{ g L}^{-1}$)

5.3.3. Reutilizarea catalizatorului TiO_2

Separarea și recuperarea catalizatorului utilizat sub formă de suspensie, după procesul de oxidare catalitică a soluției apoase cu conținut de colorant,

este foarte dificil de realizat fiind una dintre problemele majore în procesul de fotodegradare.

Viabilitatea TiO_2 în urma reciclării a fost testată după realizarea procesului de adsorbție și degradare. Au fost efectuate patru cicluri pentru o concentrație inițială de colorant de 50 mg L^{-1} și 1 g L^{-1} de TiO_2 .

Catalizatorul - TiO_2 - a fost filtrat și uscat la temperatura camerei și reutilizat pentru următorul ciclu. Fig. 5.18 descrie eficiența procentuală a raportului concentrație de colorant la momentul t raportată la concentrația de colorant inițială, în funcție de timpul de iradiere. Ciclurile următoare au fost evaluate pentru același timp de reacție utilizat în cadrul primului ciclu (90 min).

Activitatea catalizatorului a scăzut începând cu al doilea ciclu, cu aproximativ 15% față de ciclul următor, rata de degradare fiind cu aproximativ 38% mai mică decât pentru primul ciclu. Al patrulea ciclu a indicat faptul că activitatea TiO_2 este redusă la jumătate. Acest lucru se poate datora prezenței produselor formate și acumulate pe suprafața TiO_2 . Rezultatele arată că reutilizarea catalizatorului este posibilă, chiar dacă oxidarea incompletă a colorantului poate conduce la „otrăvirea” catalizatorului din cauza prezenței produșilor intermediari.

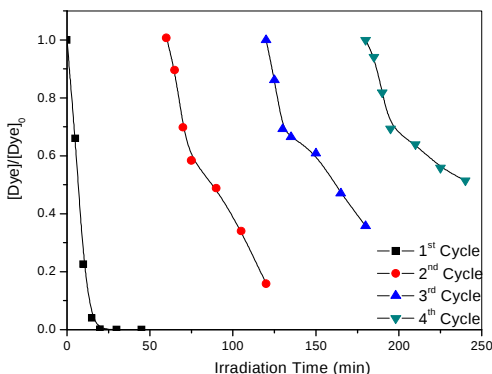


Fig. 5.18. Variația eficienței procesului de decolorare în funcție de timpul de iradiere pentru cicluri successive (Timp de iradiere = 90 min)

5.3.4. Analiza CCO_{Cr} și TOC a soluției de Eritrozina B în procesul de oxidare catalitică eterogenă

Degradarea completă a compușilor organici hazardoși la CO_2 este de o importanță semnificativă pentru mediu. Prin urmare, gradul de mineralizare a Eritrozinei B în timpul iradierii UV a soluției de colorant, în prezența TiO_2 , a fost evaluat prin monitorizarea consumului chimic de oxigen (CCO_{Cr}) și a concentrației carbonului organic total (TOC).

Variația concentrației Eritrozinei B a fost monitorizată cu ajutorul spectrofotometrului UV-Vis T60 (Fig. 5.29). Monitorizarea adsorbanței colorantului în domeniu 200 - 700 nm în timpul degradării fotocatalitice, la intervale diferite de timp de iradiere a indicat faptul că odată cu timpul de iradiere adsorbanța maximă în spectrul UV-Vis a scăzut rapid (în 30 min). Acest lucru indică faptul că grupurile cromofore ale colorantului sunt cele mai vizate în procesul de oxidare. Monitorizarea soluției de Eritrozina B în domeniul UV a arătat formarea unui nou pic în jurul valorii de 224 nm, valoare care reprezintă un indicator al prezenței compușilor aromatici în soluție.

Reducerea valorii CCO_{Cr} -lui și a TOC-lui reflectă gradul de degradare/mineralizare a unei specii organice, monitorizarea valorilor acestor parametri fiind studiate în condiții optimizate pentru o concentrație inițială de Eritrozina B de 50 mg L^{-1} (concentrația catalizatorului TiO_2 P-25 = $0,5 \text{ g L}^{-1}$, $pH_i = 5,78$) (Fig. 5.20).

Procentul de COD și TOC a fost în jurul valorii de 30%, după 2 ore de iradiere. Se poate observa că după decolorarea completă a soluției ce conține Ery B (30 min) transformarea produșilor secundari a continuat, dar procesul este foarte lent.

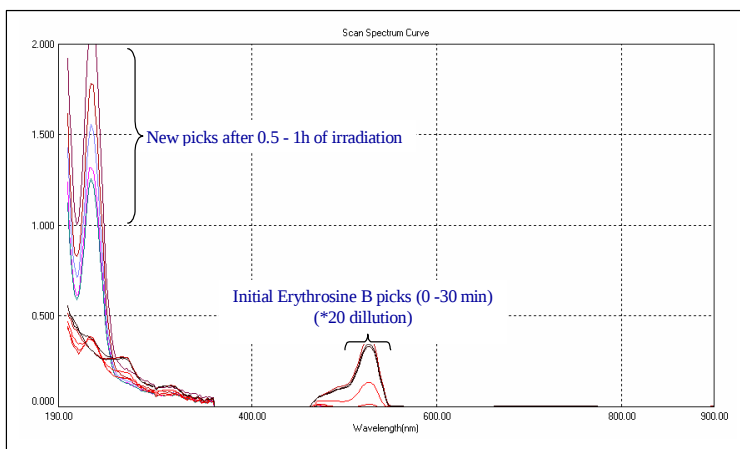


Fig. 5.19. Spectrul UV-Vis a soluției de Eritrozina B în timpul procesului de fotodegradare în prezența TiO_2

5.3.6. Teste ecotoxice

Testele de toxicitate au fost realizate cu scopul de a evalua efectele colorantului și a produșilor secundari corespunzători rezultați în urma oxidării fotochimice a acestuia utilizând un test de determinare a toxicității acut indirect asupra plantelor dicotiledonate cum este *Lepidium sativum* sp. Pentru a

determina gradul în care dezvoltarea plantei este afectată de prezența Ery B și a produșilor secundari de degradare rezultați au fost monitorizate numărul de semințe germinate, cantitatea de biomasă, lungimea tulpinii și a rădăcină. Tabelul 5.3 prezintă rezultatele obținute în testele de toxicitate. Se poate observa că soluția de Ery B a afectat în mod deosebit dezvoltarea rădăcinilor plantei. Prezența produșilor secundari în soluția apoasă conduce la o dezvoltare mai mare a cresonului (*Lepidium sativum* sp.) din punct de vedere a rădăcinii și tulpinii.

Tabelul 5.3. Influența soluției de Eritrozina B și a produșilor de degradare corespunzători asupra *Lepidium sativum* sp.

Substanța testată	Lungimea tulpinii (mm)	Lungimea rădăcinii (mm)	Biomasa (g)		
			Tulpină	Rădăcină	Total
Martor	16.0333 ± 0.55	34.9833 ± 1.06	0.1009 ± 0.007	0.0316 ± 0.017	0.3674 ± 0.04
Ery B₁ (25 mg L ⁻¹)	15.0667 ± 0.93	17.6333 ± 1.53	0.1086 ± 0.008	0.0332 ± 0.006	0.3239 ± 0.02
Ery B₂ (50 mg L ⁻¹)	10.35 ± 0.46	5.9333 ± 0.48	0.0848 ± 0.006	0.0142 ± 0.002	0.1717 ± 0.146
Prođuși secundari (25 mg L ⁻¹)	18.2833 ± 3.41	32.9833 ± 9.07	0.1182 ± 0.021	0.0563 ± 0.011	0.3806 ± 0.06
Prođuși secundari (50 mg L ⁻¹)	18.8833 ± 2.53	32.3333 ± 2.23	0.1238 ± 0.014	0.0556 ± 0.006	0.3718 ± 0.03

5.3.7. Mecanismul posibil de degradare a Eritrozinei B

Prin procedeul de extracție lichid-lichid, aplicat soluției rezultate în urma procesului de oxidare fotocatalitică a 500 mg L⁻¹ Ery B, au fost izolați doi compuși. P1 este un compus de culoare galben deschis, cu o structură cristalină, solubil în acetonă. Cromatograma TLC a indicat faptul că produsul P1 nu este un compus pur. Proba P2 este un compus ce se prezintă sub formă de pulbere, de culoare albă. Pentru analiza TLC acesta a fost supus testării unor eluați diferiți: cloroform, eter etilic, acetonă, acetat de etil și hexan. Amestecul de n-hexan cu acetat de etil s-a dovedit a fi cel mai bun pentru migrarea compusului pe placa de silica-gel. Din păcate, analiza RMN a probelor P1 și P2 nu a fost favorabilă din cauza sensibilității acestei metode, astfel nu s-au obținut informații care să ajute la identificarea compușilor secundari izolați.

Deoarece datele obținute din analizele efectuate în acest studiu nu permit o evaluare adecvată a produselor formate, a fost efectuată o analiză a literaturii de specialitate privind mecanismul de degradare existent pentru coloranții xantenici, în scopul de a propune o cale de degradare pentru

Eritrozina B. În literatura de specialitate producții secundari rezultați în cazul degradării Eritrozinei B sunt identificați prin metode cromatografice GC/MS. În studiul realizat de Jain și colab. (2005) din degradarea electrochimică a Eritrozinei B s-au identificat 2 produși secundari: benzoatul de sodiu ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-\text{Na}^+$) și acetofenona ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C(O)CH}_3$). Studiul condus de Mai și colab. (2007) cu privire la produsele intermediare și de reacție a 2,4,6-triiodoresorcinol, formate în timpul sintezei aditivului FD & C Red No. 3 (Eritrozina B), și mecanismul de degradare a Rodaminei B, în prezența H_2O_2 având la bază producții identificați prin tehnica GC/MS, realizat de He și colab. (2009) și respectiv Mehrdad și Hashemzadeh (2009) precum și rezultatele obținute din analiza UV-Vis și TLC pentru caracterizarea produșilor secundari izolați, au condus la propunerea unui posibil mecanism de degradare a colorantului xantenic Eritrozina B.

CONCLUZII

În cadrul experimentelor de oxidare fotocatalitică eterogenă a Eritrozinei B s-a evaluat influența unor factori precum tipul și concentrația catalizatorului, pH-ul, concentrația colorantului, tipul agentului oxidant și tipul de reactor și proces (discontinuu-continuu) asupra eficienței degradării. Studiile ce privesc influența tipului de semiconductor realizate folosind TiO_2 – P25 (anatase), TiO_2 – Rutil, ZrO și Sb_2O_3 , au dus la concluzia că TiO_2 – P25 este cel mai eficient catalizator, soluția de Ery B fiind complet decolorată după 30 min (comparativ cu 30% folosind TiO_2 - Rutil, ZrO și Sb_2O_3).

Experimentele au arătat faptul că, un factor important pentru eficiența procesului este concentrația catalizatorului, astfel încât s-a constatat că la o concentrație a TiO_2 -P25 de 0,5 mg/L se atinge o eficiență a degradării de 100%. O creștere a concentrației catalizatorului ar fi favorabilă din punctul de vedere al numărului centrilor activi implicați în proces, dar în același timp duce la creșterea turbidității soluției, iar intensitatea luminii care pătrunde în mediul de reacție este diminuată.

Viteza procesului de degradare fotocatalitică a fost studiată pentru diferite concentrații ale colorantului cuprinse între 30 și 300 mg/L. S-a constatat că reacția de degradare este caracterizată de o cinetică de ordinul I. În privința influenței pH-ului asupra fotodegradării Eritrozinei B, cercetările au dus la concluzia că, în domeniul de pH 5-9 studiat pentru decolorarea unei soluții apoase ce conține 50 mg/L Ery B, cele mai bune rezultate au fost obținute la valoarea de pH 5. Activitatea fotolitică crește odată cu mărirea cantității de H_2O_2 până la o valoare de 200 mg L^{-1} . Creșterea de 10 ori a concentrației oxidantului (de la 25 mg/L la 200 mg/L) conduce la dublarea vitezei de reacție (de la 0,06 mg $\text{L}^{-1} \text{ mm}^{-1}$ la 0,14 mg $\text{L}^{-1} \text{ mm}^{-1}$). Rezultatele se explică prin faptul că excesul de radical hidroxil poate duce la accelerarea procesului de decolorare.

Unul din avantajele acestui proces constă în posibilitatea reciclării catalizatorului (circa 4 cicluri). În urma degradării Eritrozinei B se reduce cantitatea de compuși organici (exprimată prin indicatorul *Consumul Chimic de Oxigen*, COD și *Carbonul Organic Total*, TOC) cu cca. 30 %, deși decolorarea este totală. Prin urmare, în faza lichidă se vor găsi intermediari organici rezultați în procesul de degradare fotochimică.

Întrucât literatura de specialitate menționează faptul că în procesul de fotodegradare pot apărea compuși cu toxicitate mai mare decât compusul inițial supus fotodegradării, s-au realizat teste de ecotoxicitate pentru compușii rezultați în soluția apoasă la finalul procesului de fotodegradare. În acest scop s-au utilizat culturi de *Lepidium sativum* sp., pentru care s-au analizat numărul de semințe germinate, cantitatea de biomasă formată, lungimea rădăcinilor, cu scopul de a determina gradul de germinare. Probele efectuate în prezența soluțiilor apoase de Eritrozina au indicat faptul că sunt afectate în special rădăcinile plantelor. Testele efectuate cu soluția ce conține compușii de degradare au evidențiat un efect stimulator asupra culturii.

Folosind datele furnizate de analiza UV-Vis și TLC s-a propus un posibil mecanism de degradare al Eritrozinei B prin procesul de oxidare fotocatalitică eterogenă.

CAPITOLUL 6.

EVALUAREA ȘI COMPARAREA PROCESELOR FIZICO-CHIMICE ȘI BIOLOGICE APLICATE PENTRU DECONTAMINAREA SOLUȚIILOR APOASE POLUATE CU ERITROZINA B

6.1. INTRODUCERE

Fiecare proces aplicat pentru îndepărtarea coloranților din efluenți lichizi are propriile sale constrângeri din punct de vedere al costurilor, al fezabilității, al practicabilității, al stabilității, al impactului asupra mediului, al dificultății de funcționare, al necesităților de pre-tratare și al potențialilor produși toxici ce se pot forma. Chiar dacă un proces este raportat a fi de succes în decolorarea unui efluent specific, același lucru poate să nu fie valabil în cazul unui alt tip de soluție ce conține coloranți din alte clase. Deasemenea, utilizarea unui singur proces poate să nu fie eficientă în decolorarea completă a efluentului poluat. Compararea diferitelor procese utilizate pentru îndepărtarea coloranților din soluția apoasă este mare interes în scopul stabilirii condițiilor de operare pentru obținerea performanței maxime în îndepărtarea compușilor din soluție, și obținerii de informații esențiale necesare pentru combinarea proceselor (Hsing și colab., 2007). Eliminarea economică a coloranților din

soluții apoase prezentate în diferite industrii reprezintă un element important. Deși numeroase studii dezvoltate s-au dovedit a fi un succes în îndepărtarea contaminanților, costurile de operare reprezintă un punct slab al acestora. Metodele ce au la bază procese biologice aplicate în decolorarea efluenților lichizi au devenit de mare interes deoarece aspectul economic este un avantaj al acestora (Anjaneyulu și colab., 2005). Pentru a evalua aplicabilitatea fiecărei metode, este necesar, în primul rând, compararea performanțelor acestora. Din acest motiv, studiul comparativ al diferitelor procese studiate este prezentat în termeni de eficiență în îndepărtarea Eritrozinei B din soluție apoasă. Timpul de contact necesar pentru a ajunge la echilibru și viteza procesului sunt, de asemenea luate în considerare. Având la bază informații cu privire la cele mai bune condițiile de operare (pH, temperatura, doza necesară), această comparație este utilă în evaluarea eficacității fiecărui proces de îndepărtare a coloranților xantenici din soluții apoase.

6.3. EVALUAREA ȘI COMPARAREA PROCESELOR DE ÎNDEPĂRTARE A ERITROZINEI B DIN SOLUȚII APOASE

În scopul comparării influenței timpului de contact asupra eficienței proceselor de sorbție, biodegradare și fotodegradare a Eritrozinei B s-a reprezentat grafic variația C_t/C_0 funcție de timp (min) (Fig. 6.1).

Viteza de decolorarea a soluției apoase ce conține Ery B este diferită pentru fiecare sistem, pentru primele 60 de min de reacție, ordinea relativă a fost evaluată astfel sorbție> fotodegradare>> biodegradare (Fig. 6.2).

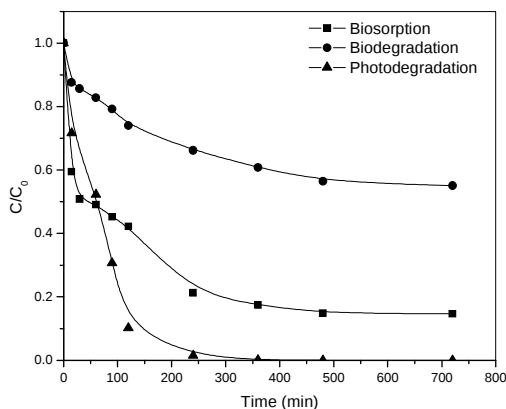


Fig. 6.1. C_t/C_0 vs. Timp (min) pentru sorbția, biodegradarea și fotodegradarea Eritrozinei B ($C_i = 100 \text{ mg L}^{-1}$)

Rezultatele confirmă faptul că:

- sorbenții utilizați - PSH și BH - au capacitate de sorbție mare și pot fi aplicați pentru îndepărtarea colorantului xantic Eritrozina B, procesul fiind fezabil și rentabil;
- biodegradarea anaerobă a Eritrozinei B este un proces lent și este limitată de toxicitatea colorantului;
- oxidarea fotocatalitică a Eritrozinei B este, de asemenea, un proces eficient, deoarece este relativ rapid, compușii rezultați nefiind toxici.

CONCLUZII

Metodele de decolorare a soluțiilor apoase descrise în acest studiu au avantaje și inconveniente, și selectarea lor va depinde de caracteristicile soluției cum ar fi clasa din care fac parte și concentrația de colorant, pH-ul, timpul de contact, costurile de operare și alți parametri operaționali.

Analiza comparativă a celor trei tipuri de procese: fizice-chimice-biologice, aplicate pentru îndepărtarea Eritrozinei B din soluții apoase s-a realizat din punct de vedere al eficienței procesului, cât și al valorilor unor parametri de care depinde acesta.

Analiza din punct de vedere calitativ arată că viteza de decolorare descreește în ordinea:

sorbție > fotodegradare > biodegradare.

Metodele de îndepărtare a Eritrozinei B din soluție propuse și studiate pot fi îmbunătățite prin aplicarea unei metode sau a combinației metodelor, în funcție de caracteristicile efluentului.

CONCLUZII GENERALE

Teza de doctorat intitulată *Procese fizico-chimice și biologice aplicate pentru decontaminarea componentelor de mediu poluate cu compuși organici (Physico-Chemical and Biological Processes Applied for the Decontamination of the Environment Polluted with Organic Compounds)* tratează o problemă actuală, care implică rezolvarea unor aspecte teoretice și de ordin practic.

Teza de doctorat a fost elaborată pe baza unui program experimental întocmit judicios și are ca obiectiv fundamental aplicarea unor procese fizice (sorbția), chimice (fotodegradarea catalitică) și biologice (biodegradarea și biosorbția) pentru îndepărtarea din mediu a unui compus organic persistent – colorantul xantic Eritrozina B.

Poluantul a fost selectat din două considerente:

- deși este folosit ca aditiv alimentar s-a dovedit că este un compus cancerigen, iar prezența sa în soluții apoase generează probleme legate în principal de bioacumularea în lanțul trofic;

- în literatura de specialitate există foarte puține lucrări care abordează problematica imobilizării sau/și biodegradării Eritrozinei B, prin urmare studiile și cercetările realizate au un grad sporit de noutate și originalitate.

Pentru realizarea lucrării s-au aplicat metode convenționale și avansate de investigare bazate pe spectroscopia UV-VIS, FTIR, SEM-EDX sau unele tehnici de lucru perfecționate pentru cercetările efectuate în sistemele biologice (ca de exemplu utilizarea unor mediatori redox tratați după rețete originale sau sintetizarea și folosirea nanoparticulelor pe bază de Fe pentru intensificarea proceselor redox în biodegradarea anaerobă cu nămol granular).

Se utilizează și se propune valorificarea unor deșeuri agricole vegetale (cojile de semințe de dovleac și tecile de fasole) ca sorbenți ieftini și eficienți care pot fi reciclate sau direcționate în vederea valorificării prin digestie anaerobă sau incinerare. Deși este posibilă desorbția colorantului (cu o eficiență maximă de 50%) nu se optează pentru această variantă, care folosește solvenți organici, deoarece este neeconomică și cu impact negativ asupra mediului.

În urma studiilor de echilibru și cinetice, s-a determinat capacitatea maximă de reținere a colorantului de către sorbenți, timpul de contact și modelul cinetic, care sunt elementele fundamentale în proiectarea sistemelor de sorbție. De asemenea, s-a propus și un mecanism de adsorbție a Eritrozinei B pe sorbenții utilizați în programul experimental.

S-a studiat posibilitatea aplicării unui proces biologic care combină biosorbția și biodegradarea în condiții anaerobe a Eritrozinei B. Testele preliminare au dovedit faptul că biodegradarea în condiții aerobe nu poate fi realizată practic, din cauza competiției dintre colorant și oxigen în procesul redox. Procesul de biodegradare anaerobă în prezența și în absența unor mediatori redox, pentru o gamă largă de concentrații ale colorantului în soluție apoasă, din punctul de vedere al factorilor de influență și a modelului cinetic, propunând un mecanism al procesului bazat pe biosorbție și biodegradare. Procesul de biodegradare este mai intens în cazul coloranților azo, comparativ cu cei xantenici, ca o consecință a mecanismelor diferite implicate în biodegradare și din cauza efectului inhibitor al Eritrozinei B asupra unora dintre bacteriile din cultura mixtă din nămolul granular.

Cercetările efectuate pentru decolorarea soluțiilor apoase ce conțin Eritrozina B prin biodegradare anaerobă în prezența nămolului granular au arătat că procesul are două componente: *biodegradarea* printr-o reacție redox, a cărei viteză poate fi intensificată în prezența unor mediatori ai transferului de electroni; *biosorbție*, ca urmare a interacțiunilor între grupele funcționale ale suprafeței granulelor de nămol și colorant.

Pentru a extinde gama unor posibile oferte tehnologice privind îndepărtarea colorantului din soluții apoase, s-a studiat posibilitatea degradării colorantului prin procesul de oxidare fotocatalitică eterogenă. În procesele de degradare s-a utilizat drept catalizator $\text{TiO}_2\text{-P25}$, acesta fiind selectat în cadrul

experimentelor preliminare dintr-o gamă de patru catalizatori ($\text{TiO}_2\text{-P25}$, $\text{TiO}_2\text{-Rutile}$, Sr_2O_3 , ZrO), S-a studiat influența unor factori (timpul de iradidere, concentrația colorantului, concentrația catalizatorului, pH-ul, prezența acceptorului de sarcină, modelul de operare-dicontinuu sau continuu) asupra eficienței fotodegradării.

În condiție de lucru alese, pe baza studiilor efectuate în cadrul unui program experimental destinat acestui scop, decolorarea soluției apoase este completă, deși analizele privind conținutul total de compuși organici (exprimate prin consumul chimic de oxigen, COD și carbonul organic total, TOC) au arătat că nu se realizează mineralizarea completă.

Testele ecotoxicologice efectuate folosind culturi de *Lepidium satirem* sp. au evidențiat efectul biostimulator al compușilor de degradare rezultați. Pe baza studiilor realizate s-a propus un mecanism de fotodegradare a Eritrozinei B. Procesul de fotodegradare a fost caracterizat din punct de vedere cinetic, studiile realizate permițând obținerea unor date utile în proiectarea unui sistem de fotodegradare, atât în modul de operare discontinuu cât și continuu.

Teza de doctorat conține în mare proporție studii și cercetări originale (peste 70% din conținutul acesteia), valoarea științifică a tezei este probată convingător, principalele argumente fiind următoarele:

- se studiază în premieră **îndepărtarea Eritrozinei B din soluții apoase prin sorbție pe deșeuri agricole**, propunându-se un mecanism al procesului și oferind date de proiectare și transpunere la scară a procesului;

- se studiază în premieră **biosorbția și biodegradarea Eritrozinei B în condiții anaerobe în prezența nămolului granular**, propunându-se un mecanism al procesului și oferindu-se un pachet de date cinetice și de proiectare;

- se studiază în premieră **fotodegradarea Eritrozinei B în sistem eterogen, în modelul de operare continuu**, stabilindu-se date de proiectare și mecanismul de fotodegradare la decolorarea soluției.

- se compară și se ierarhizează procesele studiate în premieră pentru imobilizarea și degradarea Eritrozinei B, care și-au probat fezabilitatea pe durata întregului studiu, din punctul de vedere al eficienței, propunându-se și combinații ale proceselor.

Teza de doctorat este primul studiu de acest fel, atât din punctul de vedere al poluantului studiat, cât și din punctul de vedere al modului de abordare a cercetării, în sensul că este **primul studiul care abordează comparativ trei tipuri de procese pentru îndepărtarea unui poluant din mediu** stabilind date cinetice, de proiectare și transpunere la scară.

Programul experimental pentru studiile de fotodegradare în sistem continuu și biodegradare anaerobă/biosorbție s-au realizat în laboratoarele Institutului de Biotehnologie și Bioinginerie, Centrul de Inginerie Biologică a Universității Minho, Portugalia.

Rezultatelor cercetărilor efectuate pe parcursul elaborării tezei de doctorat au fost publicate în reviste de specialitate (5 lucrări apărute și 3 în curs de publicare în reviste cotate ISI, 8 în reviste B+ acreditate CNCIS sau incluse în baze de date internaționale), în volume ale conferințelor (5) sau comunicate la manifestări științifice de profil (5 naționale, 7 internaționale).

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- Apostol L.C.,** Pereira L., Pereira R., Alves M.M., Gavrilesu M., (2011), Study on the Effect of Ferromagnetic Nanoparticles on Dyes Biodegradation, *Bulletin of the Polytechnic Institute of Iași, Section Chemistry and Chemical Engineering*, Tome 57(2), 21 – 28.
- Apostol L.C.,** Gavrilesu M., (2010a), Bean husk used for Erythrosine B removal, *Proceedings of The 14th International Symposium on Cellulose Chemistry and Technology*, 208-213.
- Apostol L.C.,** Căliman F.C., Gavrilesu M., (2010a), Influence of some parameters on sorption of Erythrosine B onto soil, *Buletinul Institutului Politehnic din Iasi, Sectia Chimie si Inginerie Chimică*, Tomul LVI (LX), Fasc. 2, 47-56.
- Apostol L.C.,** Pereira L., Alves M., Gavrilesu M., (2010b), Agro Waste Used as Natural Sorbents for Acid Red 51 Uptakes, *Proceedings of The 3rd International Conference on Advanced Materials and Systems*, 351-356.
- Apostol L.C.,** Gavrilesu M., (2009a), Application of natural materials as sorbents for persistent organic pollutants, *Environmental Engineering and Management Journal*, 8, 243-252.
- Apostol L.C.,** Gavrilesu M., (2009b), Role of microorganisms in organic compounds degradation, *Buletinul Institutului Politehnic din Iasi, Sectia Chimie si Inginerie Chimică*, Tomul LVI (LX), Fasc. 1, 49-64.
- Apostol L.C.,** Caliman F.C., Bulgariu L., Bulgariu D., Gavrilesu M., (2009a), Influence of soil particle size onto sorption of tartrazine from aqueous solutions, *Environmental Engineering and Management Journal*, 8, 1081-1087.
- Apostol L.C.,** Hlihor R.M., Smaranda C., Pavel V.L., Robu B.M., Caliman F.C., Gavrilesu M., (2009b), Life Cycle Impact Assessment of Pesticides: Current Issues and Perspectives, *Buletinul Institutului Politehnic din Iasi, Sectia Chimie si Inginerie Chimică*, Tomul LV (LIX), Fasc. 2, 67 – 83.
- Apostol L.C.,** Căliman A.F., Smaranda C., Gavrilesu M., (2008), Chlorophenols degradation – an overview, *Buletinul Institutului Politehnic din Iasi, Sectia Chimie si Inginerie Chimică*, Tomul LIV (LVIII), Fasc. 2, 37-48.
- Betianu C., Gavrilesu M., (2006), Environmental behaviour and assessment of persistent organic pollutants, *Environmental Engineering and Management Journal*, 5, 213-241.
- Caliman F.A., Antoniadis A., Poulous I., Macoveanu M., (2006), Kinetic study on heterogeneous photocatalytic degradation of Reactive Orange 16 into a slurry reactor, *Environmental Engineering and Management Journal*, 5, 649 – 659.
- Caliman A.F., Cojocar C., Antoniadis A., Poulous I., (2007a), Optimized photocatalytic degradation of Alcian Blue 8 GX in the presence of TiO₂ suspensions, *Journal of Hazardous Materials*, 144, 265 – 273.

- Caliman A.F., Betianu C., Robu B.M., Gavrilescu M., Pouliaus I., (2007b), Study concerning the influence of oxidizing agents on heterogeneous photocatalytic degradation of organic pollutants, *Environmental Engineering and Management Journal*, **6**, 483 – 489.
- Caliman A.F., Gavrilescu M., (2008), Sorption of cationic dyes from aqueous solution onto natural clay, Equilibrium and kinetic study, *Environmental Engineering and Management Journal*, **7**, 301-308.
- Caliman F.A., Gavrilescu M., (2009), Pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting agents in the environment – a review, *Clean – Soil Air Water*, **37**, 277-303.
- Caliman F.A., **Apostol L.C.**, Bulgariu D., Bulgariu L., Gavrilescu M., (2009a), Sorption of Acid Yellow 23 from aqueous solutions onto soil, *Afinidad*, **66**, 465-473.
- Caliman F.A., **Apostol L.C.**, Bulgariu D., Bulgariu L., Gavrilescu M., (2009b), Study regarding the sorption of erythrosine from aqueous solution onto soil, *Environmental Engineering and Management Journal*, **8**, 1339-1346.
- Gavrilescu M., Chisti Y., (2005), Biotechnology, a sustainable alternative for chemical industry, *Biotechnology Advances*, **23**, 471–499.
- Gavrilescu M., (2009), Behaviour of persistent pollutants and risks associated with their presence in the environment – integrated studies, *Environmental Engineering and Management Journal*, **8**, 1517-1531.
- Harrelkas F., Paulo A., Alves M.M., El Khadir L., Zahra O., Pons M.N., van der Zee F.P., (2008), Photocatalytic and combined anaerobic–photocatalytic treatment of textile dyes, *Chemosphere*, **72**, 1816–1822.
- Hlihor R.M., **Apostol L.C.**, Smaranda C., Pavel V.L., Căliman F.C., Robu B.M., Gavrilescu M., (2009a), Bioavailability processes for contaminants in soils and their use in risk assessment, *Environmental Engineering and Management Journal*, **8**, 1199-1206.
- Hlihor R.M., **Apostol L.C.**, Smaranda C., Pavel V.L., Robu B.M., Căliman F.C., Gavrilescu M., (2009b), Overview on chromium occurrence in the environment and its remediation, *Buletinul Institutului Politehnic din Iasi, Sectia Chimie si Inginerie Chimică*, Tomul **LV (LIX)**, Fasc. **3**, 19-34.
- Pereira L., Pereira R., Pereira M.F.R., Van der Zee F.P., Cervantes F.J., Alves M.M., (2010), Thermal Modification of Activated Carbon Surface Chemistry Improves its Capacity as Redox Mediator for Azo Dye Reduction, *Journal Hazardous Materials*, **183**, 931–939.
- Pereira L., Coelho A.V., Viegas C.A., dos Santos M.M.C., Robalo M.P., Martins L.O., (2009), Enzymatic biotransformation of the azo dye Sudan Orange G with bacterial CotA-laccase, *Journal of Biotechnology*, **139**, 68–77.
- Pereira L., Alves M., (2012), Dyes – Environmental Impact and Remediation, In: *Environmental Protection Strategies for Sustainable Development*, Malik A., Grohmann E. (Eds.), Springer Science, New York.
- Pouliaus I., Kositzi M., Pitarakis K., Beltsios S., Oikonomou I., (2006), Photocatalytic oxidation of methomyl in the presence of semiconducting oxides, *International Journal of Environment and Pollution*, **28**, 33 – 44.
- Smaranda C., **Apostol L.C.**, Gavrilescu M., (2011), Evaluation of the sorption process for Acid Orange 7 and Erythrosine B in soil using various kinetic models, *Bulletin of the Polytechnic Institute of Iași, Section Chemistry and Chemical Engineering*, Tome **57**, 65 – 78.

- Smaranda C., **Apostol L.C.**, Petraru M., Caliman F.A., Gavrilescu M., (2010), Comparative studies concerning the behaviour of organic pollutants in Iasi area soil, *Lucrări științifice Seria Agronomie - Solul, apa și protecția mediului*, 5, 143-146, ISSN 1454-7414.
- Van der Zee F.P., Cervantes F.J., (2009), Impact and application of electron shuttles on the redox (bio)transformation of contaminants: a review, *Biotechnol. Adv.*, 27, 256–277.

Activitatea științifică

I. Lucrări publicate în reviste ISI

1. Bio(sorbent) based remediation in environmental pollution control, (2011), **Laura Carmen Apostol**, Raluca Maria Hlihor, Maria Gavrilescu, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, under evaluation.
2. Biological degradation of xanthene dyes by anaerobic granular biomass, (2011), **Laura Carmen Apostol**, Luciana Pereira, Raquel Pereira, Maria Gavrilescu, Maria Madalena Alves, *Biodegradation*, under evaluation.
3. Sorption of Acid Red 51 from aqueous solution onto soil, (2011), Florentina Anca Caliman, Petru Bulai, **Laura Carmen Apostol**, Corneliu Cojocaru, Dumitru Bulgariu, Maria Gavrilescu, *Journal of Environmental Management*, under evaluation.
4. Sorption of Acid Yellow 23 from aqueous solutions onto soil, (2009), Florentine Anca Caliman, **Laura Carmen Apostol**, Dumitru Bulgariu, Laura Bulgariu, Maria Gavrilescu, *AFINIDAD*, 66, 465-473.
5. Application of natural materials as sorbents for persistent organic pollutants, (2009), **Laura Carmen Apostol**, Maria Gavrilescu, *Environmental Engineering and Management Journal*, 8(2), 243-252.
6. Bioavailability processes for contaminants in soils and their use in risk assessment, (2009), Raluca Maria Hlihor, **Laura Carmen Apostol**, Camelia Smaranda, Vasile Lucian Pavel, Florentina Anca Căliman, Brîndușa Mihaela Robu, Maria Gavrilescu, *Environmental Engineering and Management Journal*, 8(5), 1199-1206.
7. Influence of soil particle size onto sorption of tartrazine from aqueous solutions, (2009), **Laura Carmen Apostol**, Florentina Anca Caliman, Laura Bulgariu, Dumitru Bulgariu, Maria Gavrilescu, *Environmental Engineering and Management Journal*, 8(5), 1081-1087.
8. Study regarding the sorption of erythrosine from aqueous solution onto soil, (2009), Florentina Anca Căliman, **Laura Carmen Apostol**, Laura Bulgariu, Dumitru Bulgariu, Maria Gavrilescu, *Environmental Engineering and Management Journal*, 8(6), 1339-1346.

II. Lucrări publicate în reviste cotate CNCSIS (B+)

1. Study on the Effect of Ferromagnetic Nanoparticles on Dyes Biodegradation, (2011), **Laura Carmen Apostol**, Luciana Pereira, Raquel Pereira, M. Madalena Alves, Maria Gavrilescu, *Bulletin of the Polytechnic Institute of Iași, Section Chemistry and Chemical Engineering*, Tome 57(2), 21 – 28.
2. Evaluation of the sorption process for Acid Orange 7 and Erythrosine B in soil using various kinetic models, (2011), Camelia Smaranda, **Laura Carmen Apostol**,

Maria Gavrilescu, *Bulletin of the Polytechnic Institute of Iași, Section Chemistry and Chemical Engineering*, Tome 57(1), 65 – 78.

3. Comparative studies concerning the behaviour of organic pollutants in Iasi area soil, (2010), Camelia Smaranda, **Laura Carmen Apostol**, Madalina Petraru, Florentina Anca Caliman, Maria Gavrilescu, *Lucrări științifice - Vol. 53, Nr. 2/2010, seria Agronomie - Solul, apa și protecția mediului*, 143-146, ISSN 1454-7414.

4. Influence of some parameters on sorption of Erythrosine B onto soil, (2010), **Laura Carmen Apostol**, Florentina Anca Căliman, Maria Gavrilescu, *Buletinul Institutului Politehnic din Iași, Secția Chimie și Inginerie Chimică*, Tomul LVI (LX), Fasc. 2, 47-56.

5. Overview on chromium occurrence in the environment and its remediation, (2009), Raluca Maria Hlihor, **Laura Carmen Apostol**, Vasile Lucian Pavel, Camelia Smaranda, Brîndușa Mihaela Robu, Florentina Anca Căliman, Maria Gavrilescu, *Buletinul Institutului Politehnic din Iași, Secția Chimie și Inginerie Chimică*, Tomul LV (LIX), Fasc. 3, 19-34.

6. Life Cycle Impact Assessment of Pesticides: Current Issues and Perspectives, (2009), **Laura Carmen Apostol**, Raluca Maria Hlihor, Camelia Smaranda, Vasile Lucian Pavel, Brîndușa Mihaela Robu, Florentina Anca Caliman, Maria Gavrilescu, *Buletinul Institutului Politehnic din Iași, Secția Chimie și Inginerie Chimică*, Tomul LV (LIX), Fasc. 2, 67 – 83.

7. Role of microorganisms in organic compounds degradation, (2009), Laura Carmen Apostol, Maria Gavrilescu, *Buletinul Institutului Politehnic din Iași, Secția Chimie și Inginerie Chimică*, Tomul LVI (LX), Fasc. 1, 49-64.

8. Chlorophenols degradation – an overview, **Laura Carmen Apostol**, Florentina Anca Căliman, Camelia Smaranda, Maria Gavrilescu, (2008), *Buletinul Institutului Politehnic din Iași, Secția Chimie și Inginerie Chimică*, Tomul LIV (LVIII), Fasc. 2, 37-48.

III. Participari la Conferințe Naționale

1. Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Ediția a VII-a, "90 de ani de la nașterea Academicianului CRISTOFOR SIMIONESCU", Universitatea Tehnică Gh. Asachi, Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, 17-19 noiembrie 2010, Iași – ROMANIA.

Prezentarea posterului cu titlul:

Evaluation of the sorption process for Acid Orange 7 and Erythrosine B in soil using various kinetic models, autori: Camelia Smaranda, **Laura Carmen Apostol**, Maria Gavrilescu.

2. Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Ediția a VI-a, "Noi frontiere în Chimie și Inginerie Chimică" Iași, 18-20 noiembrie 2009.

Prezentarea posterului cu titlul:

Influence of some parameters on sorption of Erythrosine B onto soil, autori: **Laura Carmen Apostol**, Florentina Anca Căliman, Maria Gavrilescu.

3. Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Ediția a V –a, Materiale și Procese Inovative, Iași, 19-21 Noiembrie 2008

Prezentarea posterelor cu titlul:

1. *Studiul sorbtiei pentaclorofenolului folosind o argila naturala ca sorbent*, autori: Laura Carmen Apostol, Camelia Smaranda, Anca Florentina Caliman, Igor Cretescu, Maria Gavrilescu.
2. *Factors influencing the sorption of anionic azo dye tartrazine from aqueous solutions onto natural clay*, autori: Florentina Anca Caliman, Laura Carmen Apostol, Raluca Maria Hlihor, Maria Gavrilescu.
3. *Study concerning the sorption of textile azo dye Orange II on soil particles*, autori: Camelia Smaranda, Laura Carmen Apostol, Lucian Vasile Pavel, Anca Florentina Caliman, Maria Gavrilescu.

IV. Participari la Conferinte Internationale

1. *Analysis and Management of Specific Processes from Enviromental Engineering and Protection Based on Sustainability Indicators*, autori: Fortună M.E., Teslaru Simion I., Ghinea C., Petraru M., Fasolă Apostol L.C., Hlihor R.M., Gavrilescu M, In The 6th International Conference on Environmental Engineering and Management – ICEEM 06.
2. *Bio(sorbent) based remediation in environmental pollution control*, Laura Carmen Apostol, Raluca Maria Hlihor, Maria Gavrilescu, The 5th European Bioremediation Conference”, July 4-7, 2011, Chania, Crete, Greece.
3. „Durable agriculture - present and perspectives” – The 53rd Scientific Conference”, University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine, Faculty of Agriculture, 21st - 23rd of October, 2010, Iasi-Romania.

Prezentarea lucrarii cu titlul:

Comparative studies concerning the behaviour of organic pollutants in Iasi area soil, autori: Camelia Smaranda, Laura Carmen Apostol, Madalina Petraru, Florentina Anca Caliman, Maria Gavrilescu.

4. „The 3rd International Conference on Advanced Materials and Systems”, INCDDP-INCP, September 16-18, 2010, Bucharest – Romania.

Prezentarea lucrarii cu titlul:

„Agro Waste Used as Natural Sorbents for Acid Red 51 Uptakes”, autori: Laura Carmen Apostol, Luciana Pereira, Madalena Alves, Maria Gavrilescu.

5. „The 14th International Symposium on Cellulose Chemistry and Technology”, Gheorghe Asachi Technical University of Iasi, Faculty of Chemical Engineering and Environmental Protection, September 8-10, 2010, Iasi-Romania.

Prezentarea lucrarii cu titlul: „Bean husk used for Erythrosine B removal”, autori: Laura Carmen Apostol, Maria Gavrilescu.

6. International Conference of Environmental Engineering and Management – ICEEM 05, Tulcea, România, 15-19 septembrie 2009

Prezentarea posterelor cu titlul:

1. Bioavailability processes for contaminants in soils and their use in risk assessment, autori: Raluca Maria Hlihor, Laura Carmen Apostol, Camelia Smaranda, Vasile Lucian Pavel, Florentina Anca Căliman, Brîndușa Mihaela Robu, Maria Gavrilescu.
2. Influence of soil particle size onto sorption of tartrazine from aqueous solutions, autori: Laura Carmen Apostol, Florentina Anca Caliman, Laura Bulgariu, Dumitru Bulgariu, Maria Gavrilescu.
3. Study regarding the sorption of erythrosine from aqueous solution onto soil, autori: Florentina Anca Căliman, Laura Carmen Apostol, Laura Bulgariu, Dumitru Bulgariu, Maria Gavrilescu.

VI. Lucrări publicate în volume

1. Studiul sorbtiei pentaclorofenolului folosind o argila naturala ca sorbent, **Laura Carmen Apostol**, Camelia Smaranda, Anca Florentina Caliman, Igor Cretescu, Maria Gavrilescu, Materiale și Procese Inovative, Lucrările celei de-a V-a ediții a Conferinței Naționale a Zilelor Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, ISBN 978-973-621-255-0, 255-260.
2. Factors influencing the sorption of anionic azo dye tartrazine from aqueous solutions onto natural clay, (2008), Florentina Anca Caliman, **Laura Carmen Apostol**, Raluca Maria Hlihor, Maria Gavrilescu, Materiale și Procese Inovative, Lucrările celei de-a V-a ediții a Conferinței Naționale a Zilelor Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, ISBN 978-973-621-255-0, 455-460.
3. Study concerning the sorption of textile azo dye Orange II on soil particles, Camelia Smaranda, **Laura Carmen Apostol**, Lucian Vasile Pavel, Anca Florentina Caliman, Maria Gavrilescu, Materiale și Procese Inovative, Lucrările celei de-a V-a ediții a Conferinței Naționale a Zilelor Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, ISBN 978-973-621-255-0, 461-466.
4. Bean husk used for Erythrosine B removal, **Laura Carmen Apostol**, Maria Gavrilescu, Proceeding of The 14th International Symposium on Cellulose Chemistry and Technology”, In memoria Academician Cristofor I. Simionescu, Gheorghe Asachi Technical University of Iasi, Faculty of Chemical Engineering and Environmental Protection, September 8-10, 2010, Iasi-Romania, pag. 208-213.
5. Agro Waste Used as Natural Sorbents for Acid Red 51 Uptakes”, autori: **Laura Carmen Apostol**, Luciana Pereira, Madalena Alves, Maria Gavrilescu, Proceedings of The 3rd International Conference on Advanced Materials and Systems”, INCDTP-INCPi, September 16-18, 2010, Bucharest – Romania, pag. 351-356.

VII. Workshopuri

1. Seminar cu tema „SOLUTII ELECTRONICE ONLINE PENTRU DOCUMENTARE SI CRESTEREA VIZIBILITATII STIINTIFICE” privind prezentarea bazelor de date: Thomson Reuters: Web of Science, Journal Citation Reports, ISI Proceedings, Derwent Innovations; Elsevier Science Direct; Springerlink; Wiley-Blackwell; SCOPUS, seminar sustinut de **SC Prior and Books SRL** in calitate de reprezentant in Romania al editurilor stiintifice ce produc bazele de date mai sus mentionate; 28 octombrie 2009; Universitatea Tehnica "Gheorghe Asachi, Iasi; Romania.
2. „CONCEPTS IN ENVIRONMENTAL SCIENCE AND ENGINEERING”, International Training Workshop on Environmental and Occupational Health, Organized by The Institute of International Health, Michigan State University, Gheorghe Asachi Technical University of Iasi, University Politehnica of Bucharest, Institute of Public Health Bucharest, Instructors: D.T Long, Ph.D., T.C. Voice, Ph.D., C. Teodosiu, Ph.D., R.G. Stanescu, Ph.D., I.G. Breaban, Ph.D., 1-4 iunie 2009, Iasi, Romania.
3. Gavrilescu M., Căliman F.A., Robu B.M., Smaranda C., Pavel V.L., Hlihor R.M., **Apostol L.C.**, Expoziția realizării cercetării românești, SALONUL CERCETĂRII – 28-31 octombrie 2009, Târgul Tehnic Internațional București, Complexul Expozițional ROMEXPO.