



**UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
ȘCOALA DOCTORALĂ A
FACULTĂȚII DE INGINERIE CHIMICĂ
ȘI PROTECȚIA MEDIULUI**



Studii privind utilizarea algelor marine ca sorbent low-cost pentru îndepărtarea ionilor metalici din ape uzate

- REZUMAT TEZĂ -

**Coordonator științific,
Prof. univ. dr. ing. MATEI MACOVEANU**

**Doctorand,
ing. LUPEA VASILIU MARIUS**

- IAȘI, 2012-

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" IAȘI
R E C T O R A T U L

Către

.....

.....

Vă facem cunoscut că în ziua de, la ora....., în
Sala de consiliu a Facultatii de Inginerie Chimica si Protectia Mediului, va avea
loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

**„Studii privind utilizarea algelor marine ca sorbent low-cost pentru
îndepărtarea ionilor metalici din apele uzate”**

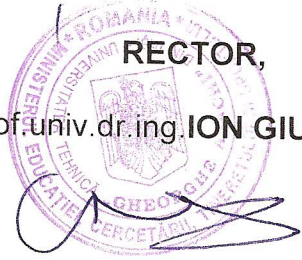
elaborată de domnul ing.chim. **LUPEA-VASILIU MARIUS FLORIN** în vederea conferirii
titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|--|-----------------------|
| - prof.univ.dr.ing. MALUTAN TEODOR
Universitatea Tehnica "Gh.Asachi" din Iași | președinte |
| - prof.univ.dr.ing. MATEI MACOVEANU
Universitatea Tehnica "Gh.Asachi" din Iași | conducător științific |
| - prof.univ.em.dr.chim. BALBA NICOLAE
Universitatea „Al.I.Cuza” Iași | membru |
| - conf.univ.dr.chim. DUMITRU BULGARIU
Universitatea „Al.I.Cuza” Iași | membru |
| -- conf.univ.dr.ing. VOLF IRINA
Universitatea Tehnica "Gh.Asachi" din Iași | membru |

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

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

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

Secretar universitate,

Ing. Cristina Nagit

CUPRINS

Introducere	4
Partea I: Studiu de documentare	7
Capitolul I. Poluarea mediului înconjurător cu ioni metalici	8
I. 1. Poluarea: Definiție. Considerații generale	9
I. 2. Poluanți	13
I. 2. 1. Definiție	13
I. 2. 2. Clasificarea poluanților	14
I. 3. Surse de poluare a mediului înconjurător cu ioni metalici	18
I. 4. Caracteristicile chimice și potențialul toxic al ionilor metalici studiați	21
Capitolul II. Metode de îndepărtare a ionilor metalici din ape uzate	25
II. 1. Precipitare chimică	27
II. 2. Procese de filtrare prin membrane	29
II. 3. Coagularea – flocularea	30
II. 4. Flotația	32
II. 5. Schimbul ionic	33
II. 6. Îndepărtarea ionilor metalici prin sorbție	35
II. 6. 1. Parametrii cantitativi ai procesului de sorbție	38
II. 6. 2. Modelarea echilibrului de sorbție realizat în condiții statice	39
II. 6. 3. Modelarea cinetică a procesului de sorbție realizat în condiții statice	43
II. 6. 4. Modelarea procesului de sorbție realizat în condiții dinamice	46
Capitolul III. Sorbenți low-cost utilizați pentru îndepărtarea ionilor metalici din ape uzate	50
III. 1. Deșeuri agricole	51
III. 2. Deșeuri și produse provenite din industrie	53
III. 3. Materiale naturale	54
Partea a II-a: Contribuții originale	61
Capitolul IV. Metodologia experimentală	62
IV. 1. Pregătirea și caracterizarea algelor marine verzi utilizate ca sorbent	62

IV. 2. Prepararea și caracterizarea algelor marine activate prin tratament alcalin	66
IV. 3. Prepararea soluțiilor apoase stoc ale ionilor metalici	69
IV. 4. Metodologia experimentală utilizată pentru studiul în condiții statice	69
IV. 5. Desorbția ionilor metalici reținuți pe alge marine	71
IV. 6. Metodologia experimentală utilizată pentru studiul în condiții dinamice	71
IV. 7. Metode spectrofotometrice utilizate pentru analiza ionilor metalici	74
IV. 7. 1. Determinarea spectrofotometrică a Pb(II)	74
IV. 7. 2. Determinarea spectrofotometrică a Cd(II)	75
IV. 7. 3. Determinarea spectrofotometrică a Co(II)	77
IV. 8. Analiza sorbentului	79
Capitolul V. Îndepărtarea ionilor metalici din soluții apoase prin sorbție pe alge marine în condiții statice	80
V. 1. Influența parametrilor experimentali asupra procesului de sorbție	81
V. 1. 1. Influența pH-ului inițial al soluției apoase	81
V. 1. 2. Influența dozei de sorbent	84
V. 1. 3. Influența concentrației inițiale a ionului metalic	86
V. 1. 4. Influența timpului de contact	92
V. 1. 5. Influența temperaturii asupra procesului de sorbție	93
V. 1. 6. Desorbția ionilor metalici și regenerarea sorbentului	96
V. 2. Studiul termodinamic al echilibrului de sorbție a ionilor metalici pe alge marine	97
V. 2. 1. Izotermele de sorbție	97
V. 2. 2. Modelarea izotermelor de sorbție	99
V. 2. 3. Calculul parametrilor termodinamici	106
V. 3. Modelarea cinetică a procesului de sorbție a ionilor metalici pe alge marine	108
V. 4. Concluzii	113
Capitolul VI. Îndepărtarea ionilor metalici din soluții apoase prin sorbție pe alge marine activate prin tratament alcalin în condiții statice	118
VI. 1. Influența concentrației inițiale a ionului metalic	119
VI. 2. Modelarea echilibrelor de sorbție pe sorbentul activat	121
VI. 3. Influența timpului de contact	125
VI. 4. Modelarea cinetică a procesului de sorbție pe sorbentul activat	127

VI. 5. Concluzii	130
Capitolul VII. Îndepărtarea ionilor de Cd(II) din soluții apoase prin sorbție pe alge marine în condiții dinamice	133
VII. 1. Stabilirea compoziției optime a stratului adsorbant	134
VII. 2. Influența debitului asupra sorbției ionilor de Cd(II) în condiții dinamice	136
VII. 3. Evaluarea eficienței sorbției ionilor de Cd(II) pe amestec adsorbant în condiții dinamice	138
VII. 4. Modelarea curbelor de străpungere obținute experimental	139
VII. 5. Considerații privind mecanismul de sorbție a Cd(II) în condiții dinamice și aplicabilitatea practică a acestui procedeu	142
VII. 6. Concluzii	146
Concluzii	148
Bibliografie	155
Lucrări publicate și prezentate de doctorand	166

INTRODUCERE

Teza de doctorat „*Studii privind utilizarea algelor marine ca sorbenți low-cost pentru îndepărtarea ionilor metalici din ape uzate*” își propune studiul procesului de sorbție a unor ioni metalici (Pb(II), Cd(II) și Co(II)) din soluții apoase folosind ca sorbent algele marine, prelevate de pe țărmul românesc al Mării Negre, în vederea stabilirii condițiilor experimentale optime necesare pentru reținerea acestora și elaborarea unor ipoteze privind mecanismul de reținere. Alegerea ionilor de Pb(II), Cd(II) și Co(II) pentru acest studiu este justificată pe de o parte de importanța economică a acestor ioni metalici, fiecare având nenumărate utilizări în activitățile industriale, iar pe de altă parte de potențialul lor toxic ridicat.

Teza de doctorat a fost structurată în două părți distincte, și anume: parte I – Studiu de documentare – în care a fost prezentat stadiul actual al cunoașterii privind problematica abordată, așa cum reiese din literatura de specialitate, pe baza lucrărilor științifice existente, și partea a II-a – Contribuții originale.

Obiectivele care au fost urmărite în acest studiu, și care permit realizarea temei propuse sunt:

- *realizarea unui studiu detaliat al literaturii de specialitate* – în care s-a făcut referire la poluarea mediului înconjurător, tipuri de poluanți, metode de îndepărtare a ionilor metalici din ape uzate și tipuri de sorbenți ce pot fi utilizați în acest scop;

- *caracterizarea și prepararea algelor marine utilizate ca sorbent pentru îndepărtarea ionilor metalici (Pb(II), Cd(II) și Co(II)) din apele uzate;*

- *descrierea procesului de sorbție a ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Co(II) pe alge marine verzi* – care au vizat cu precădere:

- studiul influenței diferiților parametri experimentali asupra eficienței reținerii ionilor metalici din soluții apoase, în vederea stabilirii condițiilor optime;

- modelarea termodinamică și cinetică a procesului de sorbție a ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Co(II) pe alge marine;

- stabilirea condițiilor de desorbție și de regenerare a sorbentului epuizat;

- *creșterea eficienței procesului de sorbție prin activarea materialului sorbant prin tratare alcalină* – în acest caz s-a avut în vedere:

- descrierea tratamentului folosit pentru activarea algelor marine;

- evaluarea performanțelor obținute pentru îndepărtarea ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Co(II) pe sorbentul activat, atât din punct de vedere al cantității de ion metalic reținut, cât și al cineticii procesului;

- *adaptarea procesului de sorbție la operare în regim continuu* – mult mai adecvat pentru utilizare la scară largă, în care a fost abordată:

- descrierea instalației experimentale de studiu a procesului de sorbție în regim continuu;

- studiul influenței parametrilor experimentali asupra eficienței procesului de sorbție a ionilor de Cd(II) din soluții apoase;
- modelarea procesului de sorbție în regim continuu și determinarea caracteristicilor de funcționare.

Concluziile prezentate în finalul lucrării prezintă caracteristicile de sorbție a ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Co(II) din soluții apoase pe alge marine netratate sau activate prin tratament alcalin, în condiții statice și respectiv dinamice, în funcție de parametrii experimentali urmăriți, și evidențiază potențialul aplicativ al acestei metode din perspectiva utilizării ei, la îndepărtarea ionilor metalici din ape uzate industriale.

Capitolul I.

POLUAREA MEDIULUI ÎNCONJURĂTOR CU IONI METALICI

Formele de poluare ale mediului înconjurător sunt foarte diverse și afectează multe aspecte ale calității vieții. Deși o parte din poluarea mediului este rezultatul unor fenomene naturale cum ar fi de exemplu erupțiile vulcanice, cea mai mare parte este cauzată de activitățile umane, denumite generic *activități antropogene*.

I. 1. Poluarea: Definiție. Considerații generale

Poluarea reprezintă introducerea (directă sau indirectă) în mediul înconjurător, printr-o activitate umană, a unor substanțe sau energii susceptibile de a contribui sau de a cauza: (i) un pericol potențial pentru sănătatea oamenilor;

(ii) deteriorarea resurselor biologice, a ecosistemelor sau a bunurilor materiale;

(iii) un obstacol în calea utilizării legitime a mediului (Moraru și colab., 2000; Bălțeanu și Șerban, 2005).

Cel mai frecvent însă, formele de poluare ale mediului înconjurător sunt clasificate în funcție de componentele acestuia afectate de fenomenul de poluare. Din acest punct de vedere, formele de poluare se împart în trei categorii, și anume:

- **Poluarea aerului** (atmosferei) - constă din modificarea compoziției sale normale prin pătrunderea în atmosferă a unor elemente străine și cu efecte nocive (Wark și Warner, 1982). Principalele surse de poluare a aerului sunt:

(a) *surse naturale*

(b) *surse artificiale*

Principalele elemente poluante ale aerului sunt:

- *suspensiile* - reprezentate de particulele solide sau lichide dispersate în atmosferă;
- *gazele* - poluanți în stare gazoasă sau vapori.

■ **Poluarea apei** - apa este componenta mediului cu vulnerabilitatea cea mai mare la fenomene de poluare.

Principalele surse de poluare ale apei sunt:

- (a) *apele uzate comunale*
- (b) *apele uzate industriale*
- (c) *apele uzate agrozootehnice*
- (d) *surse neorganizate*

Principalele elemente poluante ale apelor sunt:

- *elemente biologice* - reprezentate, în principal, de microorganismele patogene;
- *elemente chimice* - reprezentate de substanțe chimice organice sau anorganice.

■ **Poluarea solurilor** - este considerată de cele mai multe ori o consecință a unor obiceiuri neigienice sau practici necorespunzătoare, datorată îndepărtării și depozitării la întâmplare a reziduurilor rezultate din activitatea omului, a deșeurilor industriale sau utilizării necorespunzătoare a unor substanțe chimice în practica agricolă (Kabata-Pendias și Pendias, 1992).

I. 2. Poluanți

I. 2. 1. Definiție

Poluantul reprezintă orice substanță (solidă, lichidă, gazoasă sau vapori) sau orice formă de energie (radiații electromagnetice, ionizante, termice, fonice etc.) care ajunsă în mediul înconjurător modifică echilibrul natural al componentelor acestuia, putând provoca daune organismelor vii, bunurilor materiale și utilizării legitime a mediului (Eisler, 1988; Neag și Verraes, 2001).

I. 2. 2. Clasificarea poluanților

Cel mai simplu și general criteriu de clasificare a poluanților are la baza natura organică sau anorganică a acestora. Din acest punct de vedere, poluanții întâlniți în mediul înconjurător pot fi:

a) Poluanții organici – includ o varietate foarte de largă de compuși, cu proprietăți fizico-chimice variate, ceea ce face dificilă caracterizarea lor unitară din punct de vedere al proprietăților fizico-chimice, biochimice, respectiv a efectelor poluante pe care le pot produce în diferite componente ale mediului.

b) Poluanți anorganici – în categoria poluanților anorganici sunt incluși o varietate largă de specii ionice (simple și complexe, anionice și cationice) provenite de la metale și nemetale, acizi, baze, săruri, combinații complexe și complexi organo-metalici.

Metalele (în special metalele grele) reprezintă o clasă importantă de poluanți anorganici. Cele mai importante caracteristici fizice ale principalelor metale cu potențial de poluare asupra mediului înconjurător sunt prezentate în Tabelul I. 2.

Tabelul I. 2. Principalele caracteristici fizice ale metalelor cu potențial de poluare (Craig, 1986; Marcu și Marcu, 1996).

<i>Metalul</i>	<i>A</i>	<i>ρ, g / cm³</i>	<i>P_{top.}, °C</i>	<i>P_{vap.}, °C</i>	<i>r_a, Å</i>
Crom (Cr)	52,01	7,19	1930	2300	1,27
Cobalt (Co)	58,90	8,90	1480	3100	1,25
Nichel (Ni)	58,71	8,90	1455	2900	1,24
Cupru (Cu)	63,54	8,96	1083	2310	1,28
Zinc (Zn)	65,38	7,14	419,40	907	1,38
Arsen (As)	299,69	5,727	814	615	2,51
Molibden (Mo)	95,94	10,22	2620	4830	1,386
Cadmium (Cd)	112,41	8,642	320,90	967,20	1,54
Bariu (Ba)	137,34	3,61	710	1696	2,22
Mercur (Hg)	200,59	13,546	- 38,90	365,58	1,57
Plumb (Pb)	207,19	11,288	327,43	1620	1,80

A – masa atomică; P – densitatea; P_{top.} – punctul (temperatura) de topire; P_{vap.} – punctul (temperatura) de fierbere (vaporizare); r_a – raza atomică.

Cianurile – sunt recunoscute pentru toxicitatea lor foarte ridicată. Cianurile metalelor alcaline și alcalino-pământoase sunt solubile în apă, în timp ce cianurile metalelor grele sunt insolubile sau greu solubile în apă – excepție: cianura mercurică, Hg(CN)₂.

Compușii azotului – sunt prezenți în ape (mai ales în apele subterane) sub formă de amoniac (NH₃), azotiți (NO₂⁻) și azotați (NO₃⁻) și au o comportare specifică.

I. 3. Surse de poluare a mediului înconjurător cu ioni metalici

Desfășurarea activităților industriale, agricole sau chiar domestice, implică eliminarea unei varietăți mare de compuși chimici (ioni metalici, compuși organici, etc.) cu potențial poluant și în cantități importante, în mediul înconjurător.

Tabelul I. 3. Surse de poluare a apelor cu ioni metalici (Dean și colab. 1972; Moraru și colab., 2000; Neag și Verraes, 2001).

<i>Sursa de poluare</i>	<i>Tipul de apă uzată</i>	<i>Ioni poluanți ai metalelor</i>
Industria metalurgică	Provenite de la acoperirilor metalice	Pb, Cd , Ni, Cu, Co , Zn, Fe, Cr, Al, Hg, Ag
	Provenite de la prelucrare mecanică la rece	Fe, Zn, Pb , Ni, Cu, Co
Industria siderurgică	Provenite din secțiile coso-chimice	Cd , Ni, Hg
	Provenite de la furnale, laminoare	Mn, Cr, Pb , Hg, Ni, Cd , Fe

Studii privind utilizarea algelor marine ca sorbent low-cost pentru îndepărtarea ionilor metalici din ape uzate

	sau oțelării	
Industria petrochimică	Provenite de la fabricarea acetilenei, monomerilor și rășinilor sintetice	Fe, Cd , Cr, Zn, Hg, Cu, Al
	Provenite de la fabricarea maselor plastice	Pb, Cd , Fe, Zn, Cr, Cu
	Provenite de la fabricarea fibrelor și firelor sintetice	Cd , Cu
Industria chimică anorganică	Provenite de la fabricarea îngrășămintelor, acizilor, produselor clorosodice	Cd , Zn, Hg, Cu, As, Fe, Pb
Industria chimică organică	Provenite de la fabricarea medicamentelor, produselor cosmetice, vopselelor, detergenților, pesticidelor	Mn, As, Cr, Zn, Ag, Cd, Pb , Ni, Co , Cu
Industria textilă	Provenite de la fabricarea fibrelor sintetice (viscoză)	Hg, Ni, Pb , Zn, Cd , Cr, As, Cu, Mn, Fe
	Provenite de la prelucrarea pielii	Cr, Hg
Industria extractivă	Provenite de la extracția și rafinarea țițeiului	Cd , Ni, Hg, Pb
	Provenite de la extracția cărbunelui	Pb , Ni, Cd , Fe
	Provenite de la extracția minereurilor feroase și neferoase	Pb , Cu, Cd , Ni, Zn, Fe, Mn, As, Co , Mo, Hg, al
Industria electronică	Provenite de la fabricarea componentelor electronice	Sn, Cu, Hg

I. 4. Caracteristicile chimice și potențialul toxic al ionilor metalici studiați

Deoarece studiile experimentale prezentate în această lucrare de doctorat au avut în vedere îndepărtarea ionilor de plumb(II), cadmiu(II) și cobalt(II) din soluții apoase, este necesară trecerea în revistă a caracteristicilor principale ale acestor metale.

Plumbul este un element metalic situat în grupa a IV-a principală a sistemului periodic. Majoritatea combinațiile plumbului(II) prezintă un pronunțat caracter ionic și sunt relativ solubile în apă (în soluții apoase pun în libertate ionii componenți). Din punct de vedere ecotoxicologic, plumbul este un metal greu a cărui prezență în mediu creează numeroase probleme datorită atât mobilității lui mari, cât și a concentrațiilor mici la care apar efectele negative asupra plantelor, animalelor și a omului (< 0,5 ppm).

Cadmiu este un element metalic din grupa a II-a secundară a sistemului periodic, care prezintă o singură stare de oxidare (+II) și o reactivitate chimică pronunțată. Toate combinațiile cadmiului în stare de oxidare (+II) sunt stabile, relativ solubile în apă și au un caracter ionic pronunțat. Din cauza multiplelor sale utilizări industriale, studiile din literatură (Gough și colab.,

1992; Saito și colab., 2002) arată că în mediu se acumulează cantități importante de cadmiu, care afectează serios calitatea acestuia.

Cobaltul este un element metalic situat în grupa a VIII-a secundară a sistemului periodic și poate forma numeroase combinații chimice simple sau complexe, a căror reactivitate variază în limite foarte largi. Deși contaminarea cu cobalt se pare că nu prezintă un pericol serios pentru sănătatea publică, totuși expunerea îndelungată la cantități mari de cobalt are un efect toxic asupra organismului uman, determinând apariția a numeroase probleme de sănătate. Din acest motiv, reglementările *Uniunii Europene* recomandă ca expunerea la cobalt să nu fie mai mare de 0,05 mg metal/cm³, timp de 40 de ore pe săptămână (Adriano, 2001).

Capitolul II.

METODE DE ÎNDEPĂRTARE A IONILOR METALICI DIN APE UZATE

Pentru îndepărtarea ionilor metalici din apele uzate provenite din activitățile industriale, în literatura de specialitate, sunt prezentate numeroase tehnici, care pot fi utilizate atât pentru micșorarea cantității de apă produsă, cât și pentru îmbunătățirea calității apei uzate epurate, și care au la bază (Blitz, 1966; Patterson, 1985; Gavrilesco și colab., 2009):

- *proces fizice* – filtrarea prin membrane, flotația, etc.

- *proces chimice simple* – precipitarea chimică, coagularea, schimbul ionic, electroliza, extracția cu solvenți, sorbția, etc.,

- utilizarea unor *microorganisme biologice active* – metode biologice.

II. 1. Precipitare chimică

Ionii metalici pot fi îndepărtați din apele uzate industriale prin precipitare sub formă de hiroxizi, sulfuri, carbonați sau sulfați, greu solubili. Cel mai frecvent utilizat proces de precipitare chimică este precipitarea sub formă de hidroxizi, în care ionii metalici sunt transformați în hidroxizi greu solubili sub acțiunea hidroxidului de calciu (apa de var) sau a hidroxidului de sodiu, ca agenți de precipitare (USA Environmental Protection Agency, 2000).

Precipitarea chimică este considerată o metodă relativ simplă de epurare a apelor uzate, care nu necesită echipamente sofisticate și reactivi chimici scumpi, dar care prezintă o serie de dezavataje (Bose și colab., 2002).

II. 2. Procese de filtrare prin membrane

În modul cel mai simplu, aceste procese au la bază separare a unui amestec de particule la trecerea lor printr-o membrană semipermeabilă, în funcție de dimensiunea lor și sub acțiunea presiunii. Membrana, de cele mai multe ori un material solid sau gel, este alcătuită din pori de dimensiuni bine cunoscute, prin care pot trece numai acele particule a căror dimensiune este mai mică decât dimensiunea porilor.

II. 3. Coagularea – flocularea

Coagularea-flocularea este o metodă de epurare, care facilitează eliminarea particulelor coloidale din apele brute, prin adăugarea unui agent coagulant (Gavrilescu și colab., 2009). Utilizarea acestei metode presupune ajustarea pH-ului, adăugarea agentului coagulant, când are loc aglomerarea particulelor coloidale formate, care apoi sunt separate prin sedimentare și filtrare.

Odată realizată coagularea, urmează flocularea particulelor. Astfel, particulele coloidale a căror sarcină electrică a fost neutralizată se combină pentru a forma aglomerări de particule, care pot fi separate mult mai ușor. În acest proces, contactul dintre particule are un rol deosebit de important, și depinde de viteza de agitare a apei, timpul de agitare și de temperatură.

II. 4. Flotația

Flotația este operația unitară utilizată pentru separarea particulelor, solide sau lichide, dintr-o fază lichidă (apa), care se realizează prin introducerea de bule fine de gaz (cel mai adesea aer) în faza lichidă (Gavrilescu și colab., 2009). Bulele de aer introduse se atașează de impuritățile solide sau lichide din apă, transportându-le la suprafață, sub forma unei spume, de unde se pot separa ulterior cu ușurință.

II. 5. Schimbul ionic

Procesul de schimb ionic presupune substituția unui ion din structura schimbătorului de ioni, cu un alt ion din soluție (apa uzată), prin desfacerea unor legături ionice și formarea altora, fără a se modifica esențial structura schimbătorului de ioni. Acest lucru face ca procesul de schimb ionic să fie un proces reversibil, iar înlocuirea ionilor între ei, să aibă loc în proporții stoichiometrice.

II. 6. Îndepărtarea ionilor metalici prin sorbție

În sensul cel mai general, sorbția reprezintă totalitatea interacțiunilor care duc la asocieri reversibile sau ireversibile, prin care se realizează reținerea unei specii chimice (*sorbit*) dintr-o fază lichidă sau gazoasă, pe un material solid sau lichid, denumit *sorbent*. Termenul de sorbție include atât procesul de *adsorbție* (acumularea particulelor de sorbit la suprafața sorbentului), cât și procesul de *absorbție* (penetrarea particulelor mobile de sorbit în întregul volum de sorbent).

În funcție de natura interacțiilor care au loc între sorbit și sorbent, procesul de sorbție poate fi de două tipuri.

Tabelul II. 6. Caracteristicile generale ale sorbției fizice și chemosorbției (Al-Ashe, 1997 Baral, 2007).

<i>Sorbția fizică</i>	<i>Chemosorbția</i>
- necesită temperaturi mici; - are un grad foarte mic de selectivitate; - reținerea are loc în mono- și multi-strat;	- eficiența crește odată cu creșterea temperaturii; - între sorbit și sorbent au loc interacții puternice; - reținerea are loc numai în mono-strat;

- este un proces rapid și reversibil; - energia de activare este mică; - nu au loc procese de transfer de electroni sau polarizări ale sorbantului.	- necesită energii de activare mari; - este un proces reversibil numai la temperaturi ridicate.
---	--

Utilizarea proceselor de sorbție pentru îndepărtarea ionilor metalici din ape uzate prezintă numeroase avantaje. Cele mai importante dintre acestea sunt:

- costul scăzut al sorbenților;
- disponibilitatea mare a sorbenților;
- utilizarea deșeurilor industriale, biologice și casnice ca sorbenți;
- ușor de realizat practic în comparație cu alte metode;
- posibilitatea de re-utilizare a sorbentului după regenerare;
- capacitatea de reținere a ionilor metalici într-un domeniu larg de pH, cu eficiență ridicată;
- posibilitatea de a îndepărta specii complexe a ionilor metalici, care de cele mai multe ori nu este posibilă prin utilizarea altor metode de epurare a apelor uzate;
- este o metode ecologică, prin care se poate realiza o valorificare superioară a unei game variate de deșeuri.

În funcție de modul de punere în contact al celor două faze, sorbția se poate realiza:

- *în condiții statice*
- *în condiții dinamice*

II. 6. 1. Parametrii cantitativi ai procesului de sorbție

Indiferent de modul de realizare a procesului de sorbție, în condiții statice sau dinamice, pentru evaluarea cantitativă a performanțelor acestuia, în literatura de specialitate sunt frecvent folosiți următorii parametrii (Thot, 2002; Gerente și colab., 2007):

■ *capacitatea de sorbție* – q , mg/g – reprezintă cantitatea de sorbit reținută pe unitatea de masă de sorbent, și se calculează cu ajutorul relației:

$$q = \frac{(c_0 - c) \cdot V}{m} \quad (\text{II. 2})$$

■ *procentul de reținere* – R , % - reprezintă procentul de sorbit reținut în timpul procesului de sorbție, și este dat de:

$$R\% = \frac{(c_0 - c)}{c_0} \cdot 100 \quad (\text{II. 3})$$

■ *concentrația reziduală* – c_r , mg/L – reprezintă concentrația sorbitului rămasă în soluție după finalizarea procesului de sorbție.

Notatii: c_0 , c – concentrația sorbitului, exprimată în mg/L, în momentul inițial și la echilibru; m – masa de sorbent (g); V – volumul de soluție (mL).

Pentru o înțelegere adecvată a procesului de sorbție, care să permită conceperea unei strategii experimentale adecvate este necesară modelarea acestui proces, atât din punct de vedere termodinamic (prin intermediul izotermelor de sorbție), cât și cinetic.

II. 6. 2. Modelarea echilibrului de sorbție realizat în condiții statice

Procese de sorbție sunt descrise în general cu ajutorul *izotermelor de sorbție*, care arată ce cantitate de solut este reținută de un anumit sorbent, în condiții experimentale bine determinate (pH, temperatură, tărie ionică, etc.).

Tabelul II. 7. Modele ale izotermelor de sorbție (Do, 1998; Gerente și colab., 2007; Benavente, 2008; Febrianto și colab., 2009).

<i>Model</i>	<i>Ecuația matematică</i>	<i>Observații</i>
Langmuir	$q = \frac{q_{\max} K_L c}{1 + q_{\max} c}$	K_L – constanta Langmuir (L/mg); $q_{\max}$ – capacitatea maximă de sorbție a monostratului (mg/g)
Freundlich	$q = K_F \cdot c^{1/n}$	K_F – constanta Freundlich; n – constantă, care redă intensitatea procesului de sorbție
Redlich - Peterson	$q = \frac{K_R c}{1 + a_R c^{b_R}}$	K_R ; a_R – constante; exponentul b_R poate lua valori cuprinse între 0 și 1.
Dubinin - Radushkevich	$q = q_D \exp(-B_D \varepsilon^2)$ $\varepsilon = RT \ln \frac{P}{P_0}$	q_D – capacitatea de sorbție a mono-stratului; B_D – constantă; ε – potențialul Polyani; P – presiunea solutului; P_0 – presiunea de vapori a solutului.
Toth	$q = \frac{q_{e,\max} a_t c}{(1 + (a_t c)^{T_t})^{1/T_t}}$	a_t – constantă care are semnificația fizică a inversului potențialului de sorbție; T_t – caracterizează hetero-genitatea sorbentului ($T_t < 1$).
Langmuir – Freundlich - Sips	$q = \frac{q_0 a_s^{1/b_s} c^{1/b_s}}{1 + (a_s c)^{1/b_s}}$	a_s , b_s – parametrii adimensionali ai izotermei.

Dintre acestea cea mai largă aplicabilitate o au modelul izotermei Langmuir și modelul izotermei Freundlich, considerate ca fiind modelele clasice ale izotermelor de sorbție (Chong și Volesky, 1995; Bulgariu și colab., 2007).

Alegerea modelului celui mai adecvat, care poate descrie cel mai bine izotermele de sorbție obținute experimental, a fost făcută, în acest studiu, cu ajutorul regresiei liniare, pentru toate cazurile studiate.

II. 6. 3. Modelarea cinetică a procesului de sorbție realizat în condiții statice

În literatura de specialitate, cinetica procesului de sorbție este descrisă cu ajutorul unor modele matematice, care încearcă să aproximeze cât mai fidel posibil, mecanismul prin care acest proces are loc. Cele mai frecvent folosite modele cinetice aplicabile în cazul sorbției ionilor metalici din soluții apoase, sunt:

- modelul cinetic Lagergren (modelul cinetic de ordin pseudo-unu);

- modelul cinetic Ho de ordin pseudo-doi;
- modelul difuziei intra-particulă.

II. 6. 4. Modelarea procesului de sorbție realizat în condiții dinamice

Cinetica proceselor de sorbție în condiții dinamice se testează utilizând diferite modele matematice, care aplicate datelor experimentale permit caracterizarea sistemului dinamic de sorbție. În acest studiu, pentru modelare au fost alese două modele, și anume: modelul Thomas și modelul Yoon-Nelson.

Capitolul III.

SORBENȚI LOW-COST UTILIZAȚI PENTRU ÎNDEPĂRTAREA IONILOR METALICI DIN APE UZATE

Deși o clasificare generală a sorbenților de tip „low-cost” este dificil de realizat, tocmai datorită varietății lor mari, există câteva criterii care permit încadrarea acestora în diferite grupe. Un astfel de criteriu de clasificare a sorbenților low-cost îl reprezintă proveniența acestora, în funcție de care sorbenți low-cost pot fi clasificați în trei categorii (Bailey și colab., 1999; Hlihor și Gavrilescu, 2009) și anume:

- deșeuri agricole;
- deșeuri și produse provenite din industrie;
- materiale naturale.

III. 1. Deșeuri agricole

În general, deșeurile agricole sunt materiale cu o structură poroasă complexă, în care predomină pori de dimensiuni mici și medii (Demirbas, 2008), care asigură sorbția ionilor metalici în mono- sau multi- strat. Aceste materiale conțin în structura lor numeroase grupări funcționale ($-OH$, $-COOH$, $-C=O$, $-NH_2$, etc), provenite de la hemiceluloză, lignină, lipide extractibile, proteine, zaharuri, etc., care ionizează cu ușurință în anumite condiții experimentale, și pot lega astfel ionii metalici, prin complexare sau schimb ionic.

III. 2. Deșeuri și produse provenite din industrie

În majoritatea cazurilor, deșeurile sau produsele industriale au capacități de reținere a ionilor metalici mult mai mici decât deșeurile agricole sau lemnoase. De exemplu, capacitatea de reținere a cenușei pentru ionii de $Cr(VI)$ în mediu acid este de 4,25 mg/g (Zarraa, 1995), mult mai mică decât valorile capacităților de sorbție a unor deșeuri agricole și lemnoase pentru același ion metalic (coajă de orez – 22,5 mg/g; pănuși de orez – 18,3 mg/g; rumeguș de brad – 18,6 mg/g).

III. 3. Materiale naturale

Conform studiilor existente în literatură (Zarraa, 1995; Gavrilescu și colab., 2009; Hlihor și Gavrilescu, 2009), în această categorie pot fi incluse o mare varietate de materiale, câteva

dintre cele mai importante exemple fiind: zeoliții naturali, mineralele argiloase, turba și alegele marine.

Algele marine – denumite și *iarbă de mare* sau *biomasă de alge* (*algae biomass*) sunt plante (materie vegetală) care cresc și se dezvoltă în apele mărilor și oceanelor (ape cu salinitate ridicată).

Deși până în prezent sunt cunoscute peste 13.000 de specii de alge marine, acestea pot fi încadrate în trei clase mari: alge roșii, alge verzi și alge maro. Indiferent de clasa din care fac parte, algele marine conțin în structura lor fibroasă lignină, celuloză, hemiceluloză, polizaharide, proteine și lipide (Feng și Aldrich, 2004; Kumar și colab., 2007).

Studiile existente în literatură (Kumar și colab., 2007; Sari și Tuzen, 2009; Montazer-Rahmati și colab., 2011) au arătat că eficiența cea mai mare în reținerea ionilor metalici din soluții apoase o au algele maro, care au în structura lor un conținut mare de polizaharide, care determină o capacitate de schimb ionic pronunțată.

În Figura III. 1, sunt prezentate comparativ valorile cantităților de ioni metalici reținute pe unitatea de masă de sorbent (q , mmol/g) pentru fungi, bacterii și diferite specii de alge.

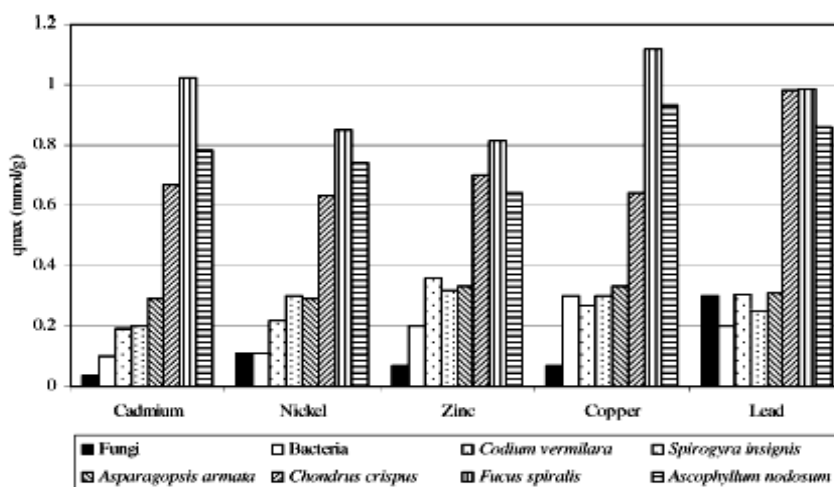


Figura III. 1. Valorile comparative ale lui q (mmol/g) obținute pentru fungii, bacterii și diferite specii de alge (Romera și colab., 2007).

Capitolul IV.

METODOLOGIA EXPERIMENTALĂ

IV. 1. Pregătirea și caracterizarea algelor marine verzi utilizate ca sorbent

Algele marine utilizate ca sorbent low-cost pentru îndepărtarea ionilor de Pb(II), Cd(II) și Co(II) din soluții apoase au fost prelevate de pe coasta românească a Mării Negre, în vara anului 2009 (iulie – august).

După colectare, probele de alge marine au fost spălate cu apă distilată (5-6 ori), pentru îndepărtarea sări și a altor impurități, uscate în aer la 25 °C timp de 6 ore, măcinate și mojarate. Materialul astfel obținut a fost păstrat în exicator, pentru a menține constantă umiditatea acestuia.

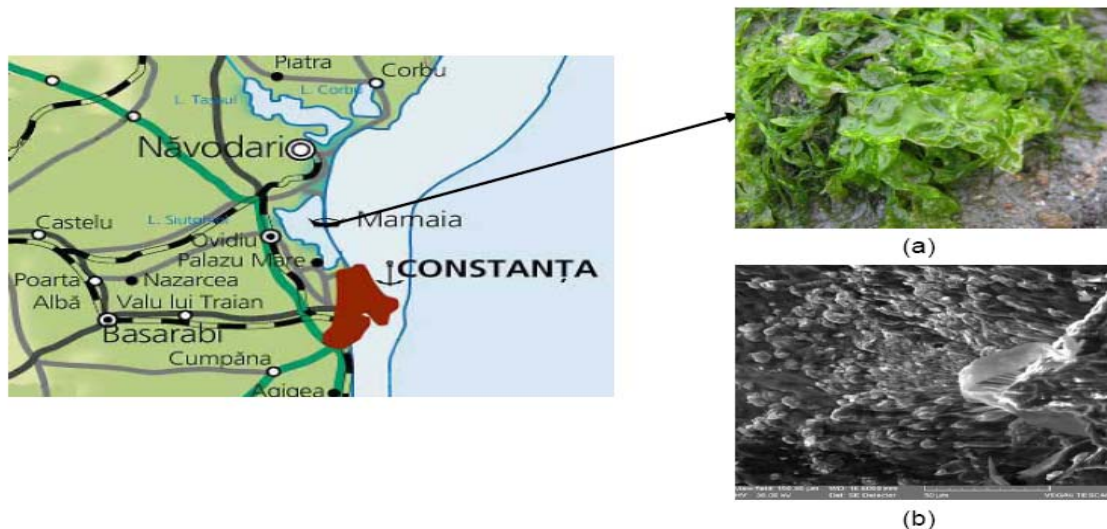
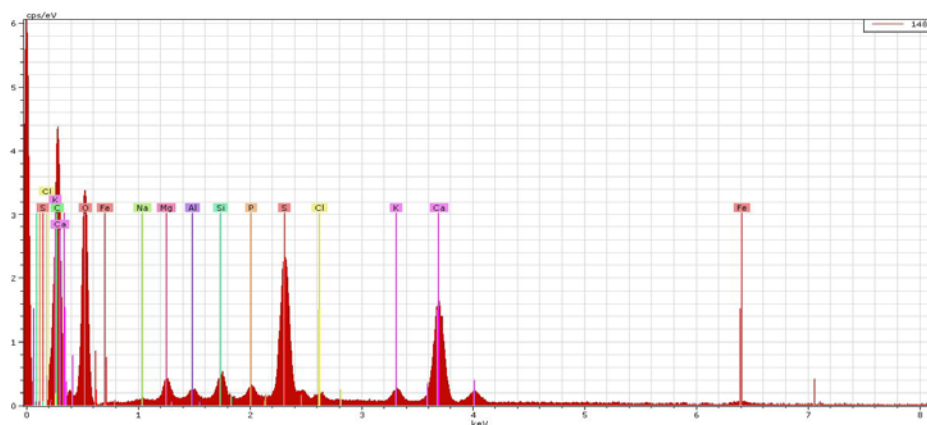


Figura IV. 1. Localizarea geografică a zonei de prelevare a algelor marine verzi – *Ulva lactuca* sp., utilizate ca sorbent în acest studiu ((a) – probe de alge marine, imediat după colectare; (b) – imagine microscopică a algelor marine verzi, după etapa de prelucrarea mecanică în laborator).

Pentru a verifica disponibilitatea acestui material de a interacționa cu ionii metalici din soluții apoase, este necesară caracterizarea sorbentului obținut. În acest scop au fost folosite două metode de analiză, și anume:

- spectrometria de dispersie cu raze X;
- spectrometria IR

Rezultatele prezentate în Tabelul IV. 2 și Figura IV. 2a arată că algele marine verzi, utilizate ca sorbent în acest studiu, conțin în compoziția lor diferite elemente chimice (C, H, O, N, P, etc.) în cantități destul de mari, elemente care pot face parte dintr-un număr foarte mare de grupări funcționale. Identificarea grupărilor funcționale prezente pe suprafața acestui sorbent s-a putut realiza cu ajutorul spectrelor IR înregistrate pentru materialul uscat (Figura IV. 2b).



(a)

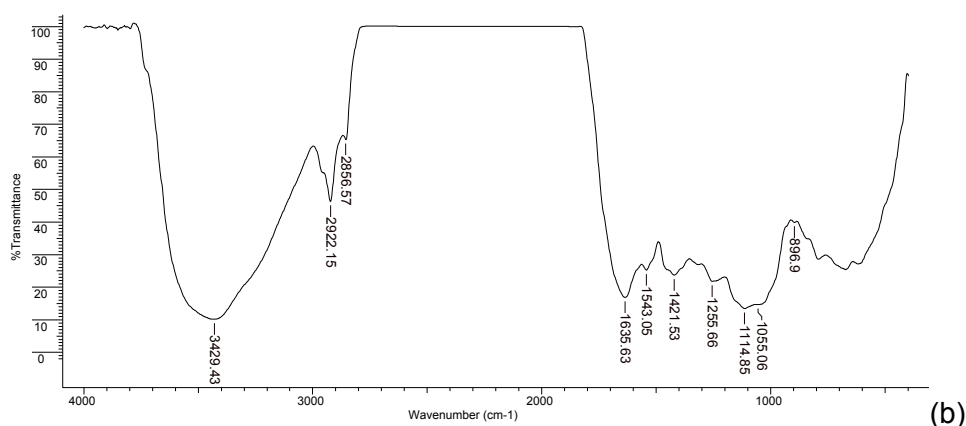


Figura IV. 2. Spectrele EDX (a) și IR (b) înregistrate pentru algele marine verzi – *Ulva lactuca* sp., utilizate ca sorbent în acest studiu.

Tabelul IV. 2. Compoziția elementală și unele caracteristici fizico-chimice ale algelor marine verzi utilizate ca sorbent (Lupea și colab., 2012a).

Parametru	Valoare determinată	Parametru	Valoare determinată
Carbon total	26.12 % (w/w)	Magneziu	1.89 % (w/w)
Hidrogen total	5.79 % (w/w)	pH (în apă)	5.05 – 5.65
Oxigen total	46.78 % (w/w)	Cenușă	16.64 % (w/w)
Azot total	4.75 % (w/w)	Densitate	65.35 kg/m ³
Fosfor total	1.15% (w/w)	Materie organică	68.95 % (w/w)
Aluminiu	1.17 % (w/w)	Aria suprafeței	0.42 m ² /g
Calciu	3.18 % (w/w)	Capacitate de schimb	43.04 meq /100 g

Analiza detaliată a a spectrului IR obținut pentru algele marine verzi a indicat că în structura acestui material sunt prezente numeroase tipuri de grupări funcționale (hidroxil, amino, carbonil, carboxil, etc.), care pot interacționa cu ionii metalici din soluții apoase, în timpul procesului de sorbție. Prin urmare se poate spune că acest sorbent va acționa ca un substrat chimic și va putea lega ionii metalici din soluție predominant prin interacții chimice specifice.

IV. 2. Prepararea și caracterizarea algelor marine activate prin tratament alcalin

Algele marine activate prin tratament alcalin au fost obținute conform procedurii de lucru ilustrate în Figura IV. 3. Alegerea NaOH pentru realizarea acestui tratament a avut în vedere atât caracterul bazic pronunțat al acestui reactiv (NaOH - bază tare, care disociază complet în soluții apoase), cât și disponibilitatea ridicată a ionilor de Na⁺ de a participa la procese de schimb ionic.

Astfel, o cantitate de alge marine – *Ulva lactuca* sp. (aproximativ 10 g) au fost amestecate energic timp de 30 min cu 100 mL soluție NaOH 0,1 N, iar apoi lăsate în repaos, în contact cu soluția de bază tare, pentru 24 ore.

După expirarea celor 24 de ore, algele marine aflate în suspensie au fost filtrate pe hârtie de filtru, spălate cu apă distilată de cel puțin 10 – 15 ori (până când pH-ul apei de spălare este slab bazic), uscate în etuvă timp de 4 ore la temperatură de 75 °C și apoi mojarate, pentru a uniformiza granulația. Materialul astfel obținut a fost păstrat în exicator, pentru a menține umiditatea constantă.

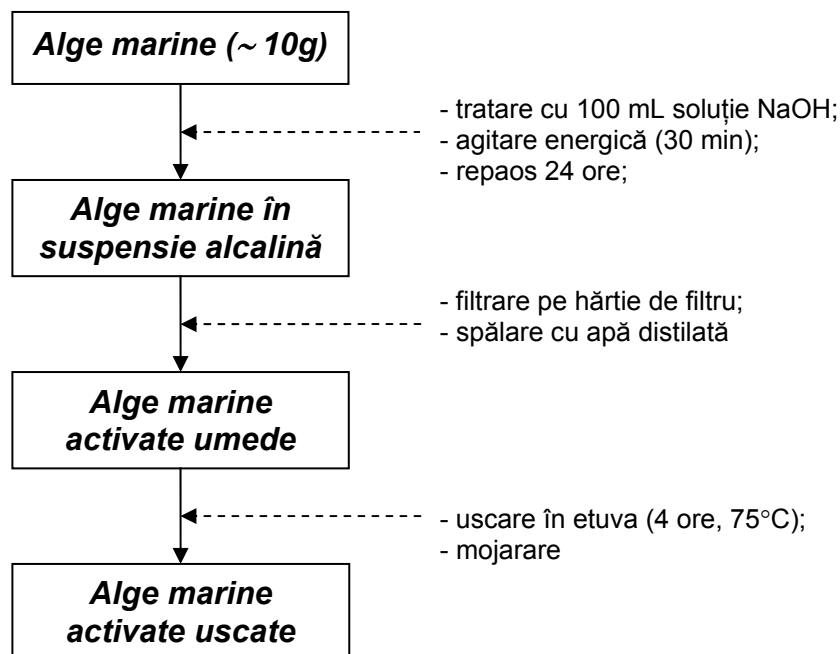
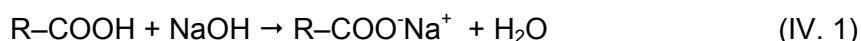


Figura IV. 3. Procedura experimentală utilizată pentru de obținere a algelor marine activate prin tratament alcalin.

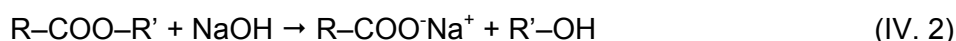
Schimbările produse în structura algelor marine după aplicarea tratamentului alcalin au fost puse în evidență cu ajutorul spectrelor IR, înregistrate pentru sorbentul uscat, înainte și după aplicarea tratamentului alcalin.

Modificările benzilor de absorbție observate în spectrele IR, sugerează că după aplicarea tratamentului alcalin, la suprafața granulelor de alge marine au loc cel puțin două procese elementare:

(a) creșterea gradului de disociere a grupărilor funcționale carboxilice:



(b) hidroliza unor esteri și a altor derivați ai acizilor carboxilici:



unde: R, R' – reprezintă radicali organici din structura algelor marine.

a căror desfășurare, nu afectează semnificativ structura chimică a sorbentului.

IV. 3. Prepararea soluțiilor apoase stoc ale ionilor metalici

Soluțiile stoc, de concentrație aproximativ 10^{-2} mol/L ale ionilor metalici studiați (Pb(II), Cd(II) și Co(II)), ce au fost utilizate în studiile de sorbție, au fost preparate prin dizolvarea unei cantități corespunzătoare de sare – azotat, cântărită la balanța analitică, în apă distilată și diluate la flacon cotat de 1000 mL. Pentru evitarea unor reacții secundare care însoțesc

dizolvarea sărurilor de plumb și cadmiu, înainte de diluare fiecare soluție a fost acidulată cu 5 ml HNO_3 2N. Soluțiile astfel obținute au fost apoi standardizate prin titrare cu complexon III (Dean, 1995), în vederea determinării exacte a concentrației ionului metalic.

Toate soluțiile de lucru au fost obținute prin diluare cu apă distilată a unui volum exact măsurat din soluțiile stoc, astfel încât concentrația ionului metalic în soluția de lucru să fie cuprinsă în domeniul de concentrație studiat.

IV. 4. Metodologia experimentală utilizată pentru studiul în condiții statice

În vederea stabilirii condițiilor experimentale optime necesare pentru desfășurarea eficientă a procesului de sorbție a ionilor metalici considerați, a fost studiată influența următorilor parametri: - pH-ul inițial al soluției apoase;

- doza de sorbent;
- concentrația inițială a ionului metalic;
- timpul de contact dintre cele două faze;
- temperatura.

Evaluarea influenței fiecărui parametru experimental menționat mai sus s-a realizat prin menținând constante valorile celorlalți.

IV. 5. Desorbția ionilor metalici reținuți pe alge marine

Studiile de desorbție au fost realizate în regim static, și au urmărit stabilirea condițiilor experimentale necesare pentru regenerarea sorbentului.

IV. 6. Metodologia experimentală utilizată pentru studiul în condiții dinamice

Studiile experimentale de reținere a ionilor de Cd(II) din soluții apoase în condiții dinamice au fost realizate pe o coloană de sticlă (diametru intern = 1,5 cm; lungime = 15 cm), în care a fost adăugat amestecul de sorbent format din alge marine și schimbător de ioni Purolite A-100, în raport de amestecare de 1 : 2. Această valoare a raportului de amestecare a fost stabilită experimental ca fiind valoarea cea mai adecvată, care permite o variație a debitului soluției de alimentare de la 2 la 12 mL/min. Schema instalației experimentale utilizată pentru studiul procesului de sorbție în condiții dinamice este ilustrată în Figura IV. 5.

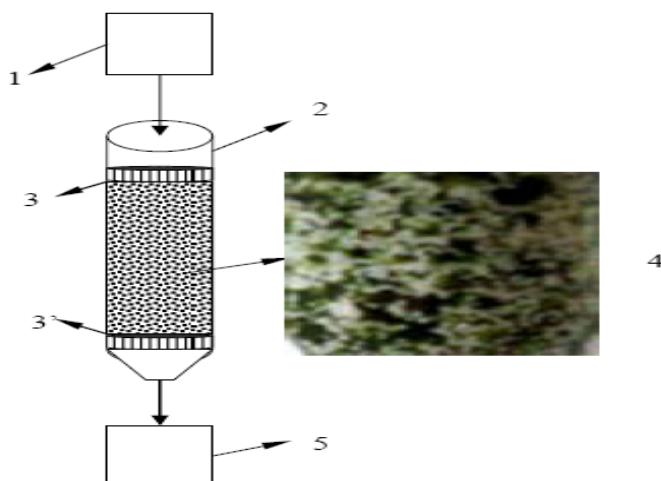


Figura IV. 5. Reprezentarea schematică a instalației experimentale utilizată pentru studiile în regim dinamic (1- pâlnie de separare care conține soluția de alimentare; 2- coloană de sticlă; 3, 3'- discuri de plastic; 4- amestecul de sorbent; 6- vas de colectare a soluțiilor de efluent).

IV. 7. Metode spectrofotometrice utilizate pentru analiza ionilor metalici

IV. 7. 1. Determinarea spectrofotometrică a Pb(II)

Concentrația ionilor de Pb(II) din soluțiile apoase a fost determinată spectrofotometric, folosind metoda cu PAR.

Trasarea curbei de etalonare

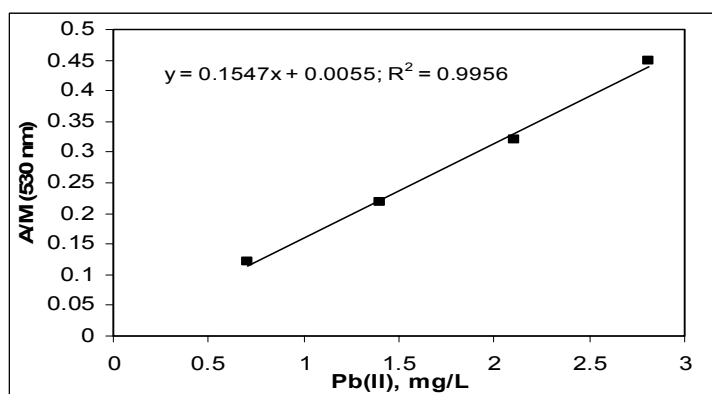


Figura IV. 6. Curba de etalonare obținută pentru determinarea spectrofotometrică a Pb(II) cu PAR.

Determinarea cantitativă a Pb(II) din soluțiile apoase obținute după filtrare s-a realizat prin analiza unui volum exact măsurat din acestea, conform procedurii experimentale, iar valoarea concentrației pentru fiecare probă a fost calculată din ecuația de regresie a curbei de etalonare.

IV. 7. 2. Determinarea spectrofotometrică a Cd(II)

Determinarea concentrației ionilor de Cd(II) din soluțiile apoase supuse analizei s-a realizat folosind metoda cu xilenoloranj.

Trasarea curbei de etalonare:

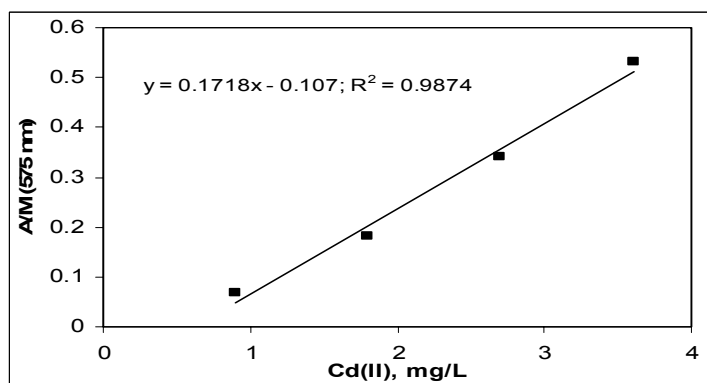


Figura IV. 7. Curba de etalonare obținută pentru determinarea spectrofotometrică a Cd(II) cu xilenoloranj.

Determinarea cantitativă a Cd(II) din soluțiile apoase obținute după filtrare s-a realizat prin analiza unui volum exact măsurat din acestea, conform procedurii experimentale, iar valoarea concentrației pentru fiecare probă a fost calculată din ecuația de regresie a curbei de etalonare.

IV. 7. 3. Determinarea spectrofotometrică a Co(II)

Ionii de cobalt(II) din soluții apoase reacționează cu acidul rubeanic, în mediu bazic (pH = 9, tampon borat), și formează un complex de culoare galben-portocaliu, care prezintă un maxim de sorbție la 450 nm.

Trasarea curbei de etalonare:

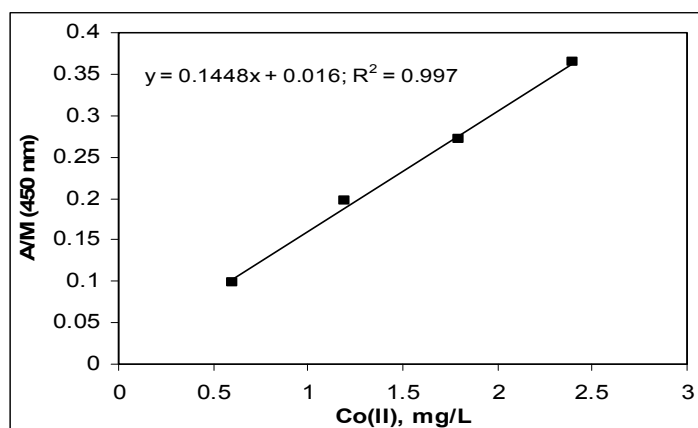


Figura IV. 8. Curba de etalonare obținută pentru determinarea spectrofotometrică a cobaltului(II) cu acid rubeanic.

Determinarea cantitativă a cobaltului(II) din soluțiile apoase obținute după încheierea procedurii de sorbție s-a făcut prin analiza unui volum exact măsurat din soluțiile de analizat conform procedurii experimentale, iar valoarea concentrației pentru fiecare probă a fost calculată din ecuația de regresie a curbei de etalonare.

Dreptele de regresie, pentru fiecare caz în parte, au fost obținute cu ajutorul programului Microsoft Office Excel 2003, care permite calculul statistic al dreptei celei mai probabile, pentru un anumit set de rezultate experimentale, astfel încât suma pătratelor abaterilor punctelor de la dreapta considerată, să fie minim (Christian, 1994).

Cu ajutorul valorilor concentrației ionilor metalici determinate prin metodele spectrofotometrice prezentate mai sus, au fost calculate mărimile caracteristice pentru evaluarea eficienței procesului de sorbție pe alge marine (q (mg/g) și R (%)).

IV. 8. Analiza sorbentului

Sorbentul separat prin filtrare după finalizarea procesului de sorbție a fost spălat de 2-3 ori cu apă distilată (pentru a înlătura ionii metalici reținuți slab), uscat în aer la temperatura camerei timp de 3-4 zile (pentru evaporarea apei în exces, fără a modifica umiditatea naturală a acestuia) și apoi analizat prin spectrometrie FT-IR și microscopie electronică (scanning electroning microscopy – SEM) și optică în lumină polarizată.

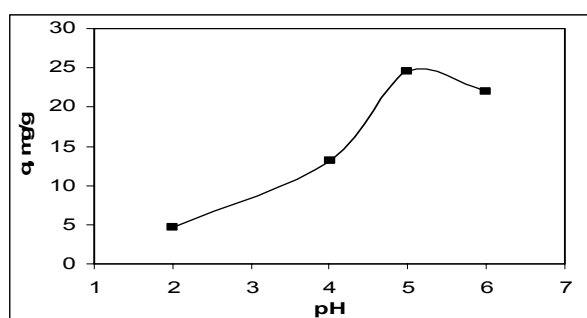
Capitolul V.

ÎNDEPĂRTAREA IONILOR METALICI DIN SOLUȚII APOASE PRIN SORBȚIE PE ALGE MARINE ÎN CONDIȚII STATICE

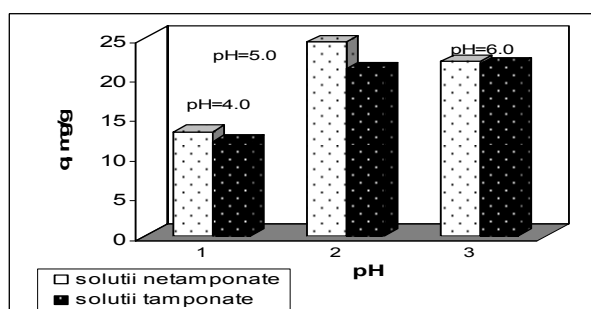
V. 1. Influența parametrilor experimentali asupra procesului de sorbție

V. 1. 1. Influența pH-ului inițial al soluției apoase

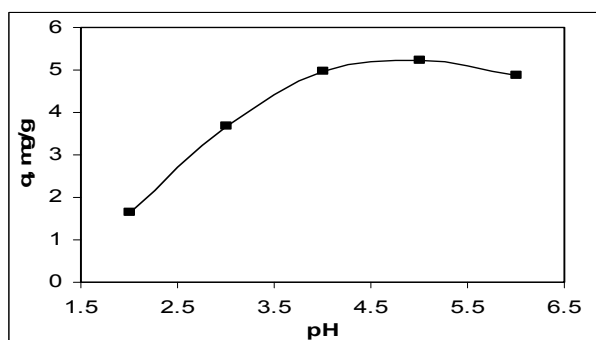
După cum se poate observa din Figura V. 1a, cantitatea de ioni metalici reținuți pe algele marine (q , mg/g) crește odată cu creșterea pH-ului inițial al soluției apoase. Cele mai mari valori ale parametrilor de sorbție fiind obținute la pH = 5,0 unde mai mult de 93 % din Pb(II), 67 % din Cd(II) și respectiv 68 % din Co(II), poate fi îndepărtat din soluția apoasă.



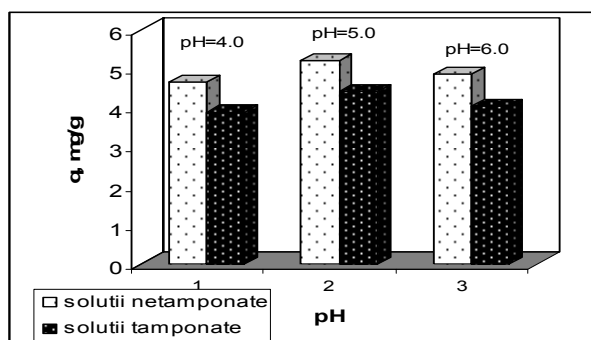
(I-a)



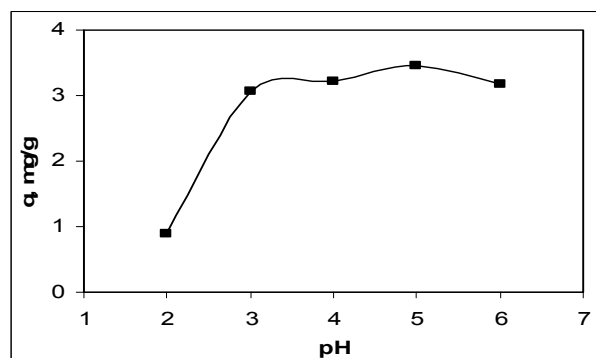
(I-b)



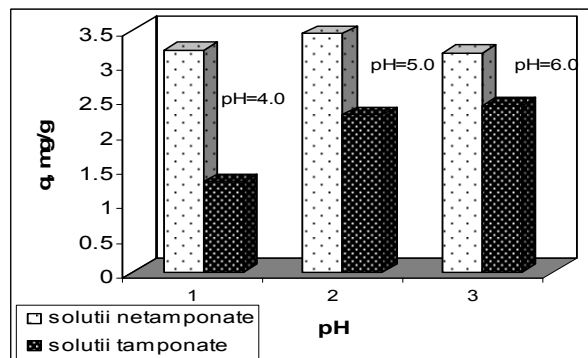
(II-a)



(II-b)



(III-a)



(III-b)

Figura V. 1. Influența pH-ului soluției inițiale (a) și a prezenței soluției tampon (b) asupra eficienței sorbției ionilor de Pb(II) – I, Cd(II) – II și respectiv Co(II) – III, pe alge marine

(doza de sorbent=8 g/L; c_0 = 131,72 mg Pb(II)/L, 67,58 mg Cd(II)/L, 67,57 mg Co(II)/L; timp de contact=24 ore; temperatura=19 ± 1 °C).

V. 1. 2. Influența dozei de sorbent

Rezultatele experimentale obținute în urma studiului influenței dozei de sorbent asupra eficienței sorbției ionilor metalici menționați din soluții apoase de pH = 5,0 pe alge marine sunt prezentate în Figura V. 2.

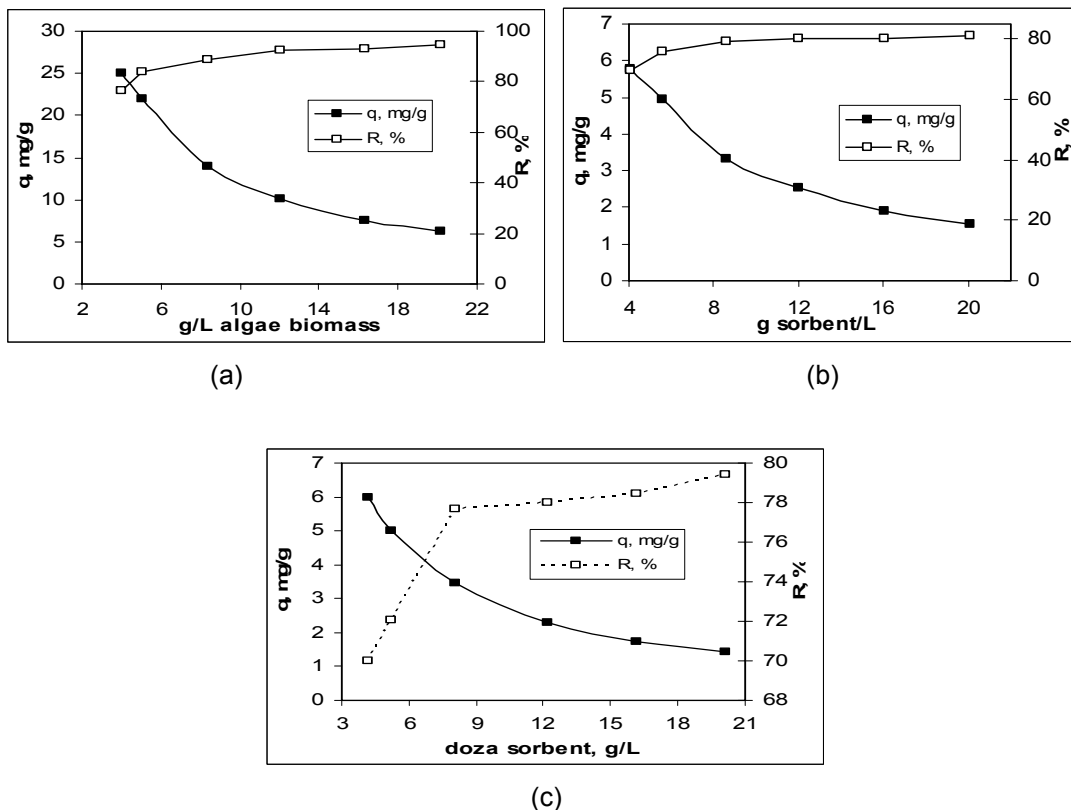
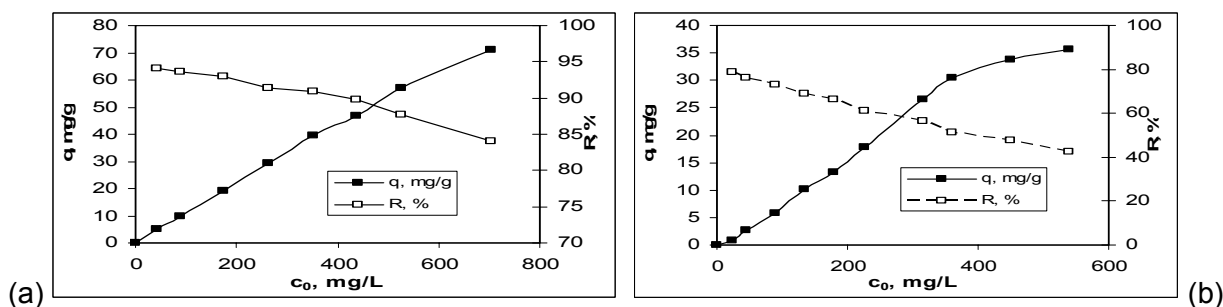


Figura V. 2. Influența dozei de sorbent asupra eficienței procesului de sorbție Pb(II) – a, Cd(II) – b, și respectiv Co(II) – c, pe alge marine. (pH = 5,0; timp de contact = 24 ore; temperatură = $18,5 \pm 1,5$ °C)

Deși cele mai mari cantități ale ionilor metalici reținuți pe unitatea de masă de sorbent se obțin pentru o valoare de 4 g alge marine/L, *doza de sorbent optimă* a fost considerată ca fiind de 8 g alge marine/L, și această valoare a fost utilizată pentru toate celelalte studii experimentale. Această alegere este evidentă dacă se compară pe lângă valorile lui q și valorile ale procentelor de îndepărtare (R , %).

V. 1. 3. Influența concentrației inițiale a ionului metalic

Rezultatele obținute sunt redată în Figura V. 3.



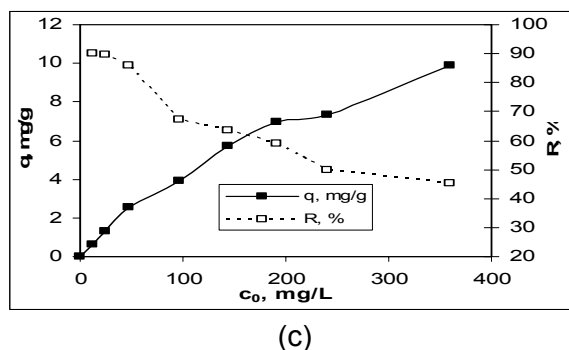


Figura V. 3. Influența concentrației inițiale a ionului metalic asupra eficienței sorbției ionilor de Pb(II) – a; Cd(II) – b și respectiv Co(II) – c, pe alge marine (c_0 – concentrația inițială a ionului metalic din soluția apoasă). (pH = 5,0; doza de sorbent = 8 g/L; timp de contact = 24 ore; temperatura = 19 °C).

Creșterea concentrației ionilor metalici în domeniul de concentrație studiat determină o scădere a procentului de reținere. Pe de altă parte, cantitatea de ion metalic reținută pe unitatea de masă de sorbent (q , mg/g) crește în același domeniul de concentrație.

V. 1. 4. Influența timpului de contact

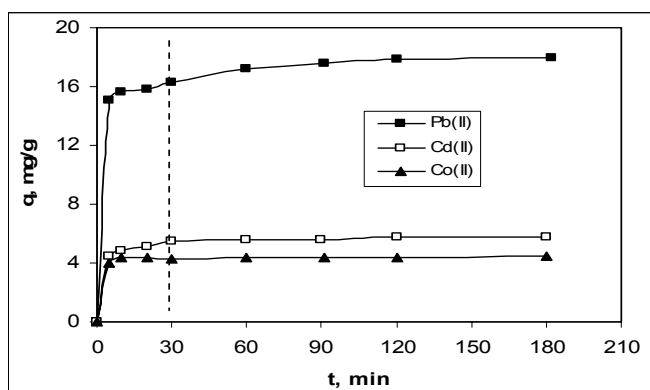


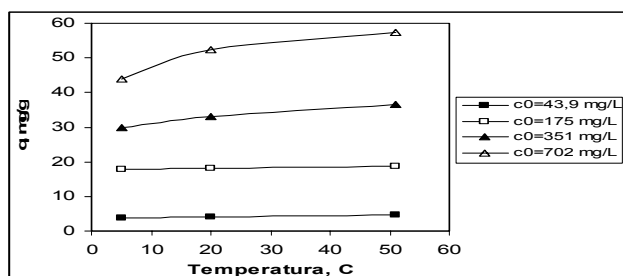
Figura V. 7. Efectul timpului de contact pentru sorbția ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Co(II), din soluții apoase pe alge marine *Ulva lactuca* sp. (pH = 5,0; doză de sorbent = 8 g/L; c_0 = 175,63 mg Pb(II)/L; 67,58 mg Cd(II)/L; 71,93 mg Co(II)/L ; temperatura = 20 °C).

Rezultatele experimentale obținute arată că odată cu creșterea timpului de contact, cantitatea de ioni metalici reținută pe unitatea de masă de sorbent crește. Viteza procesului de sorbție este rapidă în etapa inițială, în primele 30 min fiind reținută mai mult de 78 % din cantitatea totală de Pb(II), 65 % din cantitatea totală de Cd(II), și respectiv 50 % din cantitatea totală de Co(II), din soluția apoasă.

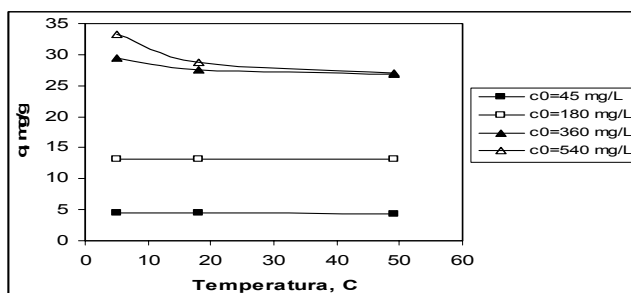
O valoare a timpului de contact de 1,5 – 2,0 ore poate fi considerată ca fiind suficientă pentru atingerea stării de echilibru, în cazul sorbției ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Co(II) pe alge marine.

V. 1. 5. Influența temperaturii asupra procesului de sorbție

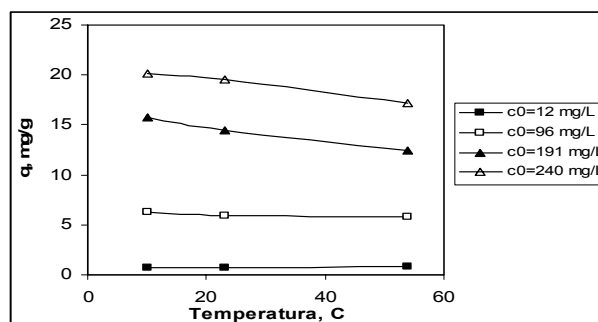
Figura V. 8. Influența temperaturii asupra eficienței procesului de sorbție a ionilor de Pb(II) – a, Cd(II) – b și respectiv Co(II) – c, pe alge marine.



(a)



(b)



(c)

Se poate spune că pentru îndepărtarea ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Co(II) din soluții apoase prin sorbție pe alge marine (*Ulva lactuca* sp.) nu este recomandată creșterea temperaturii. Procesul poate fi realizat cu succes la temperatura mediului ambiant, iar acest lucru este avantajos atât din punct de vedere economic, cât și a randamentului de sorbție.

V. 1. 6. Desorbția ionilor metalici și regenerarea sorbentului

Rezultatele obținute au arătat că ionii de Pb(II), Cd(II) și respectiv Co(II) pot fi desorbiți cu ușurință de pe algele marine epuizate, cu ajutorul unei soluții de HCl 10^{-1} mol/L, pentru un raport sorbent (g) : volum de acid (mL) = 1 : 10. Sorbentul astfel regenerat poate fi utilizat, după spălare și uscare, într-un nou proces de sorbție fără ca eficiența reținerii ionilor metalici considerați să fie afectată semnificativ

V. 2. Studiul termodinamic al echilibrului de sorbție a ionilor metalici pe alge marine

V. 2. 1. Izotermele de sorbție

Izotermele de sorbție folosite pentru modelarea termodinamică a procesului de îndepărtare a ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Co(II) din soluții apoase pe alge marine au fost

obținute reprezentând grafic cantitatea de ion metallic reținută pe unitatea de masă de sorbent (q , mg/g) în funcție de concentrația de echilibru a ionului metallic respectiv (c , mg/L), la trei valori diferite de temperatură cuprinse în intervalul 5 – 58 °C.

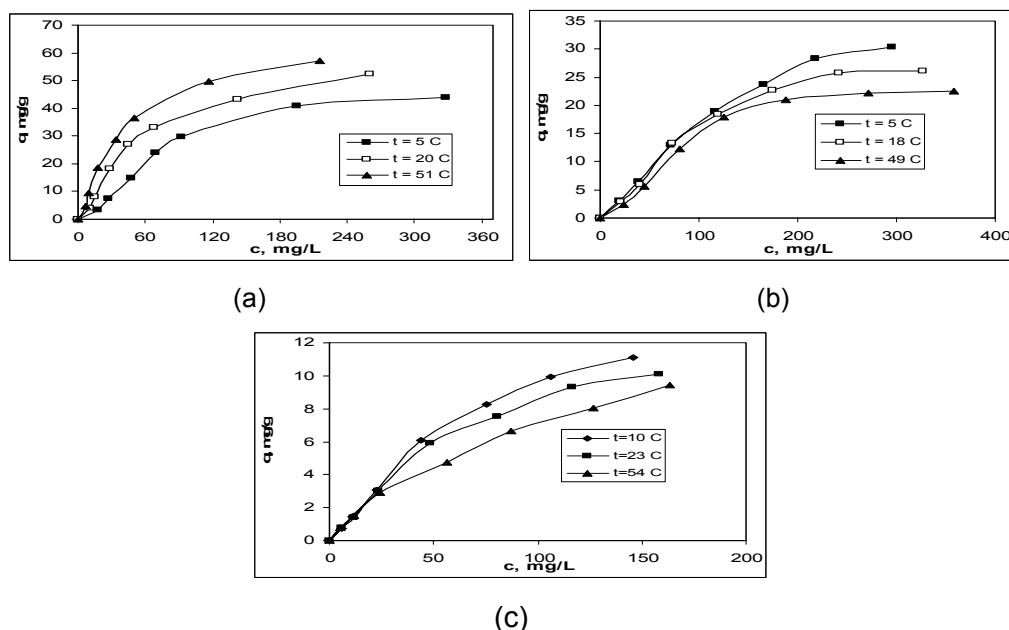
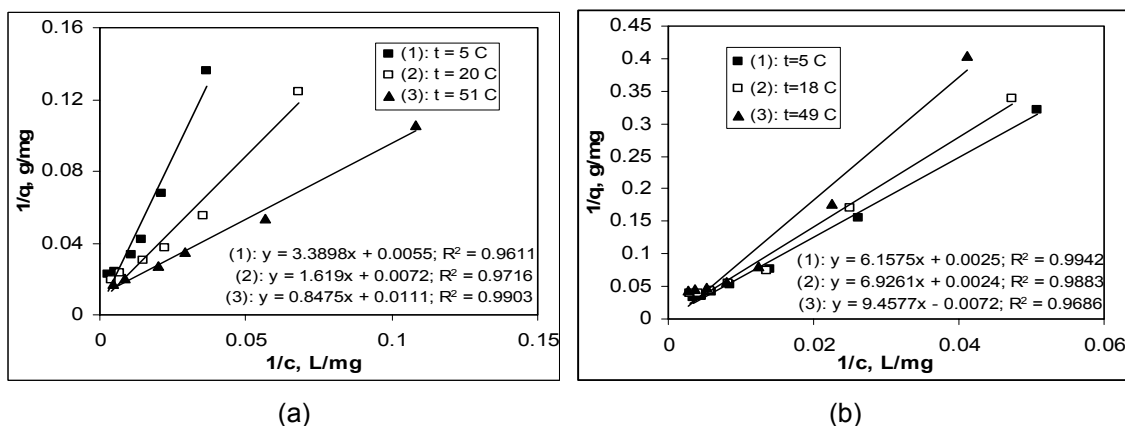


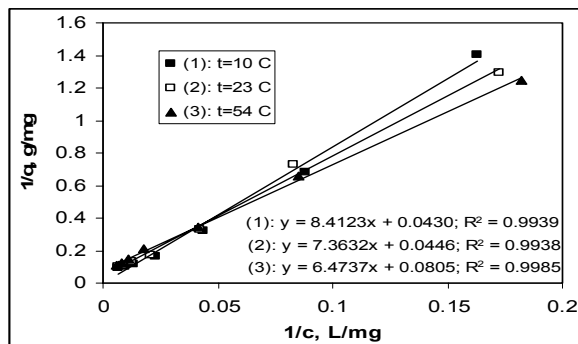
Figura V. 9. Izotermele de sorbție ale Pb(II) – a, Cd(II) – b și respective Co(II) – c, pe alge marine.

Procesul de sorbție a ionilor de Pb(II) pe alge marine este unul endoterm (favorizat de creșterea temperaturii), în timp ce reținerea ionilor de Cd(II) și respectiv Co(II) pe același sorbent este un proces exoterm (defavorizat de creșterea temperaturii). În consecință pentru descrierea proceselor de sorbție (calculul constantelor caracteristice și a parametrilor termodinamici) se pot utiliza modelele clasice prezentate în literatura de specialitate.

V. 2. 2. Modelarea izotermelor de sorbție

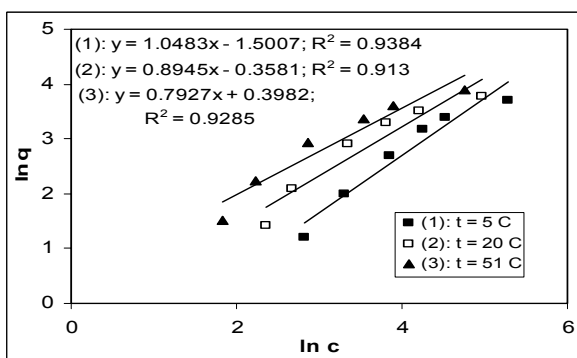
Reprezentarea grafică a formelor liniarizate a modelelor Langmuir și Freundlich pentru toate cele trei valori de temperatură sunt prezentate în Figurile V. 10 și V.11, iar valorile parametrilor caracteristici ai celor două modele, calculate din ecuațiile de regresie obținute prin analiza datelor experimentale, sunt ilustrate sintetic în Tabelul V.5.



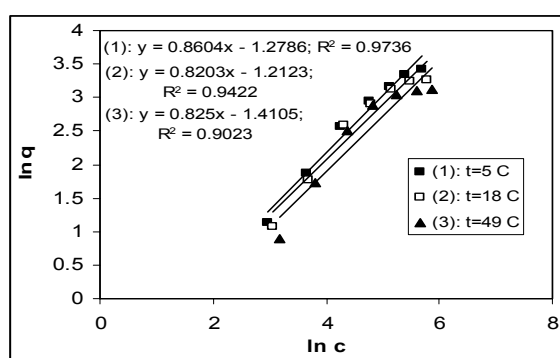


(c)

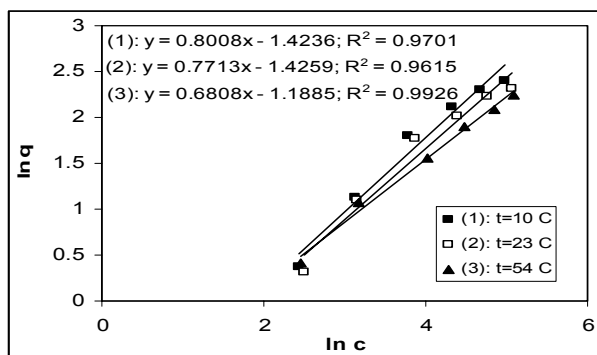
Figura V. 10. Reprezentarea liniară a modelului Langmuir pentru sorbția ionilor de Pb(II) –a; Cd(II) – b și Co(II) – c, pe alge marine.



(a)



(b)



(c)

Figura V. 11. Reprezentarea liniară a modelului Freundlich pentru sorbția ionilor de Pb(II) –a; Cd(II) – b și Co(II) – c, pe alge marine.

Valorile coeficienților de corelație (R^2) obținuți pentru dependențele liniare prezentate în Figurile V. 10 și V. 11, arată că procesul de sorbție a ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Co(II) din soluții apoase pe alge marine sunt descrise cel mai bine de modelul Langmuir, în cazul modelului Freundlich valorile acestora fiind mult mai mici, pentru toți ionii metalici și toate valorile de temperatură studiate.

Tabelul V. 5. Valorile constantelor caracteristice modelului Langmuir și Freundlich calculate din ecuațiile de regresie prezentate în Figurile V. 10 și V. 11, pentru sorbția ionilor de Pb(II), Cd(II) și Co(II) pe alge marine (Lupea și colab., 2010; Lupea și colab., 2012a; Lupea și colab., 2012b).

$t, ^\circ\text{C}$	Modelul Langmuir			Modelul Freundlich		
	R^2	$q_{\max}, \text{mg/g}$	$K_L, \text{L/g}$	R^2	n	$K_F, (\text{mg/g}) (\text{L/mg})^{1/n}$
Pb(II)						
5	0,9611	90,09	0,0131	0,9384	0,9539	0,2229
20	0,9716	138,88	0,0044	0,9130	1,1179	0,6991
51	0,9903	181,82	0,0016	0,9285	1,2615	0,6715
Cd(II)						
5	0,9942	43,02	0,0031	0,9736	1,1621	0,2984
18	0,9883	41,66	0,0034	0,9422	1,2191	0,2775
49	0,9686	13,88	0,0076	0,9023	1,2121	0,2440
Co(II)						
10	0,9939	23,25	0,0051	0,9701	1,2487	0,2408
23	0,9938	22,42	0,0061	0,9615	1,2965	0,2403
54	0,9985	12,43	0,0124	0,9926	1,4688	0,3046

Procesul de sorbție a ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Co(II) pe alge marine decurge cel mai probabil până la formarea unui monostat, ca urmare a interacțiilor de natură chimică între ionii metalici din soluția apoasă și grupările funcționale de pe suprafața sorbentului, iar acest proces este cu atât mai intens cu cât disponibilitatea grupărilor funcționale de pe suprafața sorbentului este mai mare

V. 2. 3. Calculul parametrilor termodinamici

Valorile obținute pentru parametrii termodinamici caracteristici procesului de sorbție a ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Co(II) din soluții apoase pe alge marine sunt prezentate în Tabelul V. 8. Reprezentarea grafică a dependenței $\ln K_L = f(1/T)$, necesară pentru calculul variației de entalpie (ΔH^0) asociată procesului de sorbție a ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Co(II) din soluții apoase pe alge marine este ilustrată în Figura V. 12.

Tabelul V. 8. Valorile parametrilor termodinamici, calculate pentru sorbția ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Co(II) din soluții apoase pe alge marine.

<i>Ion metalic</i>	$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta G, \text{kJ/mol}$	$\Delta H, \text{kJ/mol}$	$\Delta S, \text{J/mol K}$
Pb(II)	5	- 19,23	align="center">12,82	25,37
	20	-19,64		23,12
	51	-21,03		22,98
Cd(II)	5	-15,64	align="center">-11,59	22,91
	18	-15,85		22,78

	49	-16,63		23,69
Co(II)	10	-16,45	-9,57	18,83
	23	-16,62		18,56
	54	-17,09		19,32

După cum se poate observa din Tabelul V. 8, valorile negative ale variației energiei libere Gibbs (ΔG^0), obținute pentru toate cele trei temperaturi studiate, arată că procesul de sorbție a ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Co(II) din soluții apoase pe alge marine, este unul spontan.

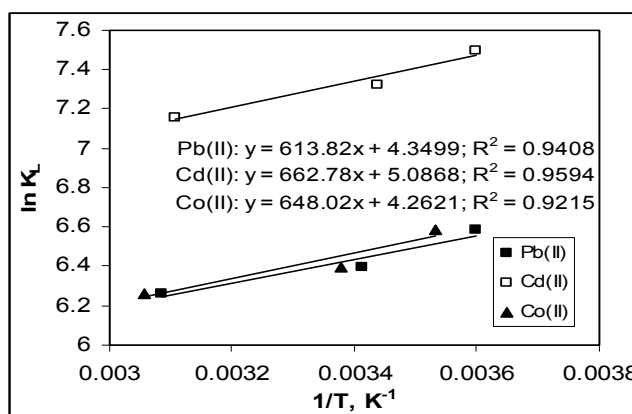


Figura V. 12. Dependența $\ln K_L = f(1/T)$ obținută pentru sorbția ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Co(II) din soluții apoase pe alge marine.

Pe de altă parte, valorile variației entalpiei de sorbție (ΔH^0) (Tabelul V. 8) confirmă rezultatele experimentale obținute la studiul influenței temperaturii asupra eficienței acestui proces. Astfel, sorbția ionilor de Pb(II) pe alge marine este un proces endoterm favorizat de creșterea temperaturii, în timp ce reținerea ionilor de Cd(II) și respectiv Co(II) din soluții apoase pe alge marine este un proces exoterm, favorizat de scăderea temperaturii.

Valorile pozitive ale variației de entropie (ΔS^0) indică faptul că pe de o parte, dezordinea sistemului crește, cel mai probabil datorită scăderii gradului de ordonare a moleculelor de apă din jurul grupărilor funcționale superficiale ale sorbentului, iar pe de altă parte, gradele de libertate ale ionilor metalici nu sunt mult restricționate la suprafața acestuia.

V. 3. Modelarea cinetică a procesului de sorbție a ionilor metalici pe alge marine

Alegerea modelului cinetic cel mai adecvat pentru verificarea datelor experimentale s-a făcut cu ajutorul regresiei liniare, coeficienții de regresie corespunzători fiind calculați utilizând programul Microsoft Office Excel 2003.

Constantele caracteristice modelului cinetic de ordin pseudo-unu și ordin pseudo-doi au fost calculate din pantele, respectiv intersecția cu ordonata a dependențelor liniare corespunzătoare, prezentate în Figurile V. 13 și V. 14.

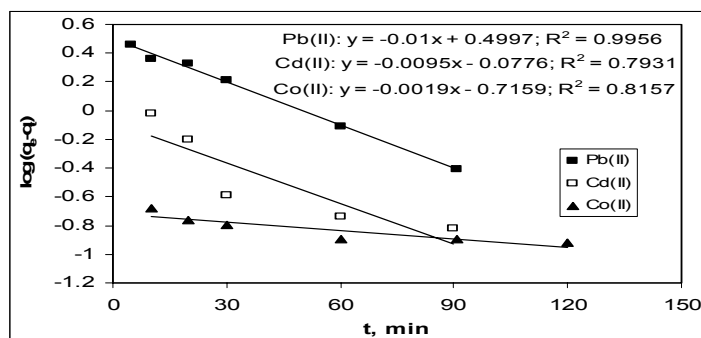


Figura V. 13. Reprezentarea liniară a modelului cinetic de ordin pseudo-unu pentru sorbția ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Co(II) pe alge marine.

Se poate spune că modelul cinetic de ordin pseudo-unu nu este corespunzător pentru descrierea procesului de sorbție a ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Co(II) pe alge marine, iar această observație este susținută și de valorile mici ale coeficienților de regresie (R^2).

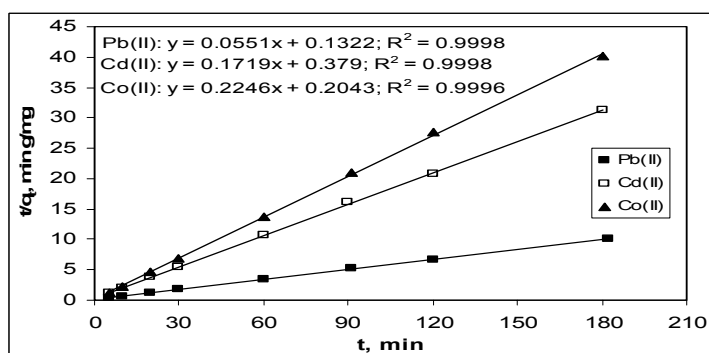


Figura V. 14. Reprezentarea liniară a modelului cinetic de ordin pseudo-doi pentru sorbția ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Co(II) pe alge marine.

Modelul cinetic de ordin pseudo-doi este mult mai adecvat pentru a descrie procesul de sorbție a ionilor de Pb(II), Cd(II) și Co(II) din soluții apoase pe alge marine.

Capitolul VI.

ÎNDEPĂRTAREA IONILOR METALICI DIN SOLUȚII APOASE PRIN SORBȚIE PE ALGE MARINE ACTIVATE PRIN TRATAMENT ALCALIN ÎN CONDIȚII STATICE

În acest capitol se va urmări descrierea performanțelor obținute la reținerea ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Co(II) din soluții apoase pe sorbentul activat prin tratament alcalin, în comparație cu algele marine netratate.

VI. 1. Influența concentrației inițiale a ionului metalic

Rezultatele obținute la sorbția ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Co(II) din soluții apoase pe alge marine activate, comparativ cu cele obținute în cazul utilizării algelor netratate ca sorbent, sunt ilustrate în Figura VI. 1.

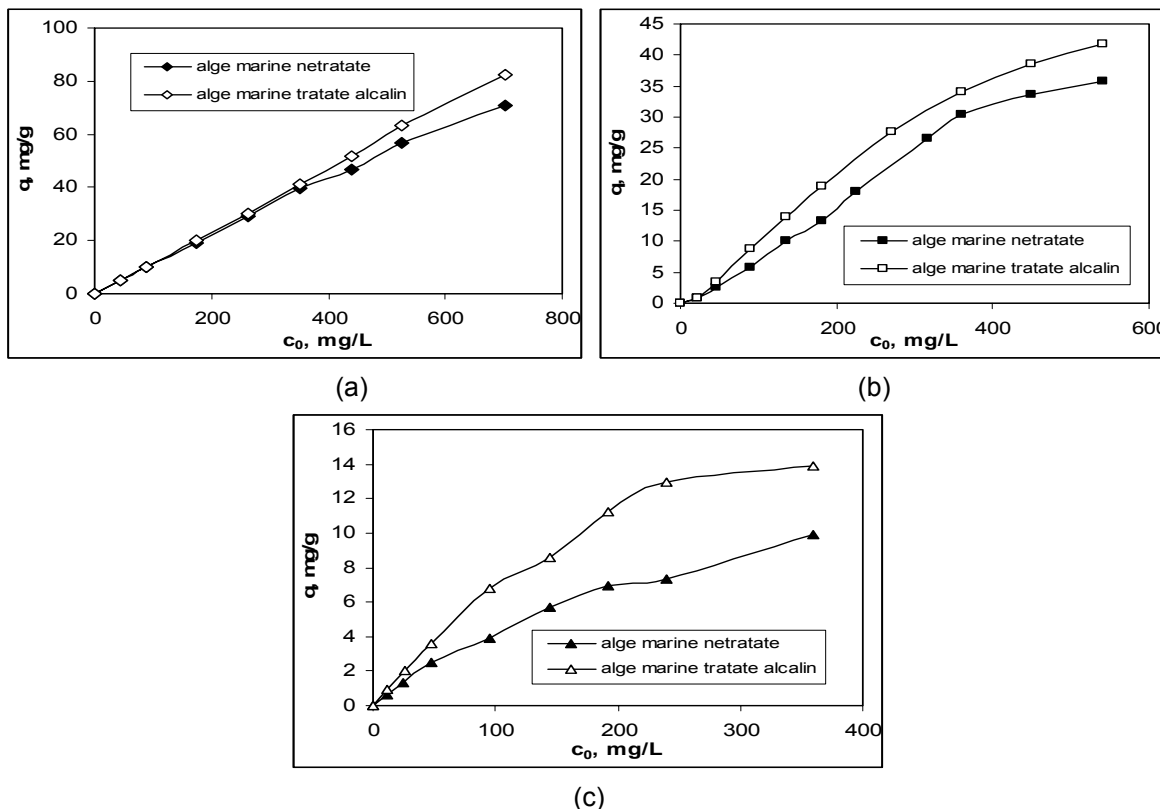


Figura VI. 1. Influența concentrației inițiale a $Pb(II)$ – a, $Cd(II)$ – b și $Co(II)$ – c, asupra capacității de sorbție a celor două tipuri de sorbenți (pH = 5,0; 8 g sorbent/L).

Se poate observa din Figura VI. 1, că la utilizarea algelor marine activate prin tratament alcalin, cantitatea de ioni metalici reținuți este mai mare decât la utilizarea algelor marine netratate, pentru toți ioni metalici studiați, iar aceste diferențe sunt cu atât mai mari cu cât concentrația inițială a ionului metalic în soluție, este mai mare.

VI. 2. Modelarea echilibrelor de sorbție pe sorbentul activat

Reprezentarea grafică a formei liniarizate a modelelor Langmuir și Freundlich sunt ilustrate în Figura VI. 2, iar valorile constantelor caracteristice celor două modele sunt prezentate în Tabelul VI. 2.

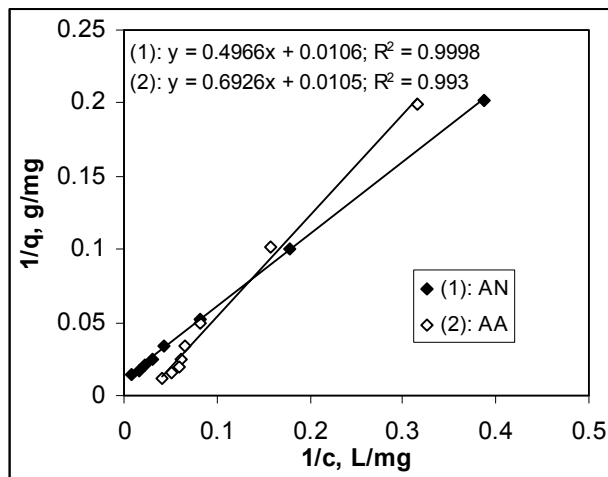
Tabelul VI. 2. Valorile comparative ale constantelor caracteristice modelelor Langmuir și Freundlich ($t = 19 \pm 1$ °C, timp contact = 24 ore).

Parametru	$Pb(II)$		$Cd(II)$		$Co(II)$	
	AN	AA	AN	AA	AN	AA
Modelul Langmuir						
R^2	0,9998	0,9930	0,9644	0,9616	0,9987	0,9993
q_{max} , mg/g	94,3396	95,2381	84,7457	116,2791	13,3511	23,3645
K_L , L/mg	0,0213	0,0151	0,0027	0,0051	0,0079	0,0096
ΔG , kJ/mol	-20,37	-19,54	-13,87	-15,42	-14,91	-15,39
Modelul Freundlich						

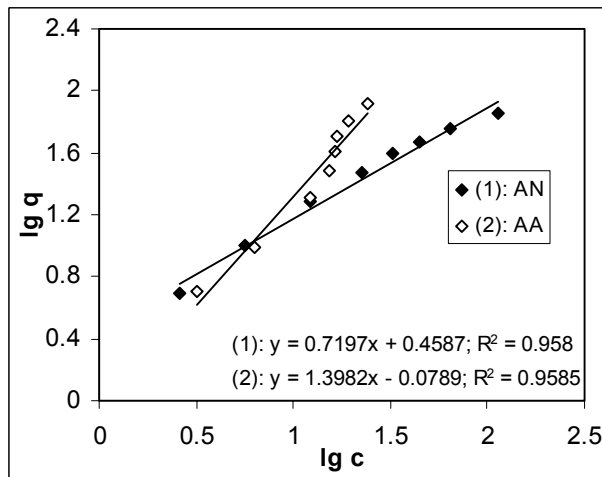
Studii privind utilizarea algelor marine ca sorbent low-cost pentru îndepărtarea ionilor metalici din ape uzate

R^2	0,9580	0,9585	0,8690	0,7341	0,9858	0,9687
n	1,3894	0,9152	0,9202	1,0581	1,4053	1,4294
K_F , L/g	2,8754	0,8338	0,0139	0,5208	0,2006	0,4121

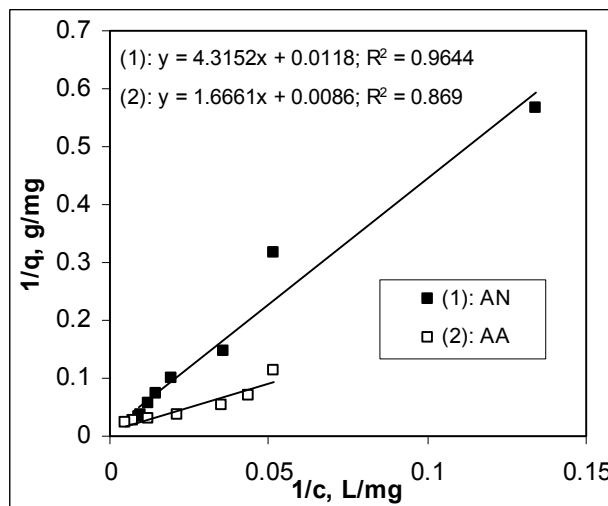
AN – alge marine netratate; AA – alge marine activate prin tratament alcalin.



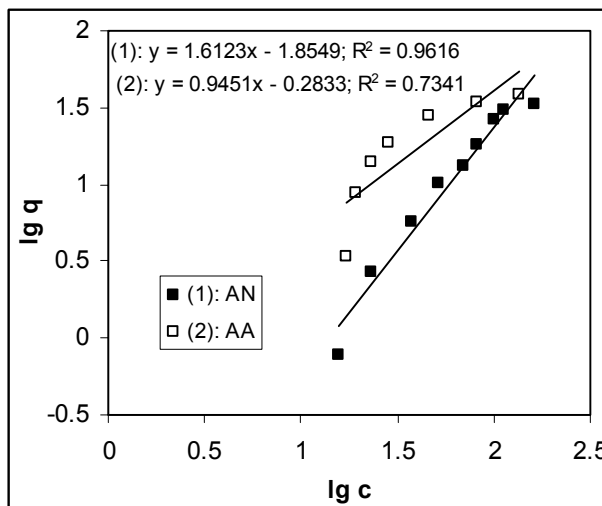
(I-a)



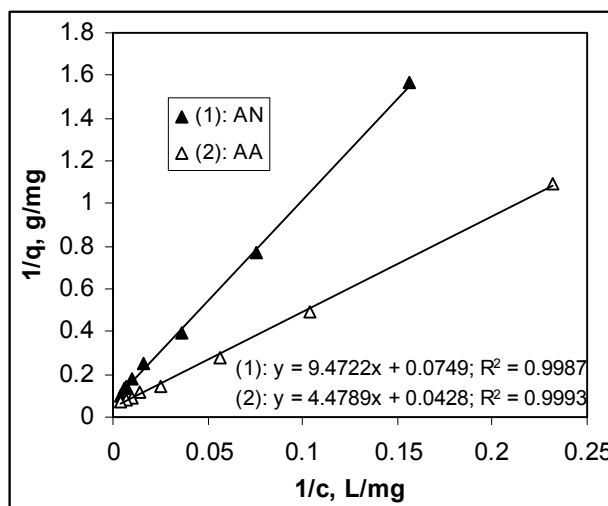
(II-a)



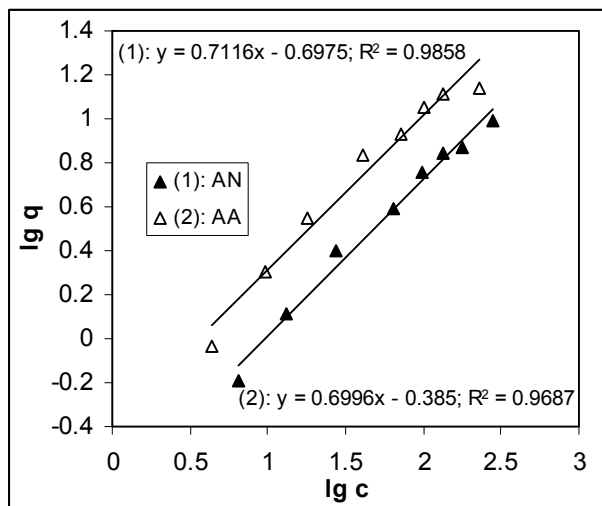
(I-b)



(II-b)



(I-c)



(II-c)

Figura VI. 2. Reprezentarea liniară a modelului Langmuir (I) și Freundlich (II) pentru sorbția ionilor de Pb(II) – a, Cd(II) – b și Co(II) – c, pe alge netratate (AN) și alge activate prin tratament alcalin (AA).

Se poate observa că indiferent dacă pentru reținerea ionilor metalici considerați (Pb(II), Cd(II) și respectiv Co(II)) se utilizează ca sorbent alge marine netratate sau alge marine activate prin tratament alcalin, rezultatele experimentale sunt descrise cel mai bine de modelul Langmuir, pentru care valorile coeficienților de regresie (R^2) sunt mai mari decât cele obținute în cazul modelului Freundlich. Prin urmare chiar și după activare, reținerea ionilor metalici pe alge marine se face tot în monostrat, în proces fiind implicate doar grupările funcționale de pe suprafața sorbentului.

Indiferent de natura sorbentului utilizat pentru reținerea ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Co(II) din soluții apoase (alge marine netratate sau activate prin tratament alcalin), procesul de sorbție decurge spontan pentru toți ioni metalici, fiind caracterizat de o variație negativă a energiei libere Gibbs ($\Delta G^0 < 0$), și este puțin influențat de tratamentul utilizat pentru activarea sorbentului.

VI. 3. Influența timpului de contact

Se poate observa din Figura VI. 3 că, atât în cazul algelor marine netratate, cât și în cazul algelor marine activate prin tratament alcalin, cantitatea de ioni metalici reținuți pe unitatea de masă de sorbent (q , mg/g) crește odată cu creșterea timpului de contact dintre cele două faze.

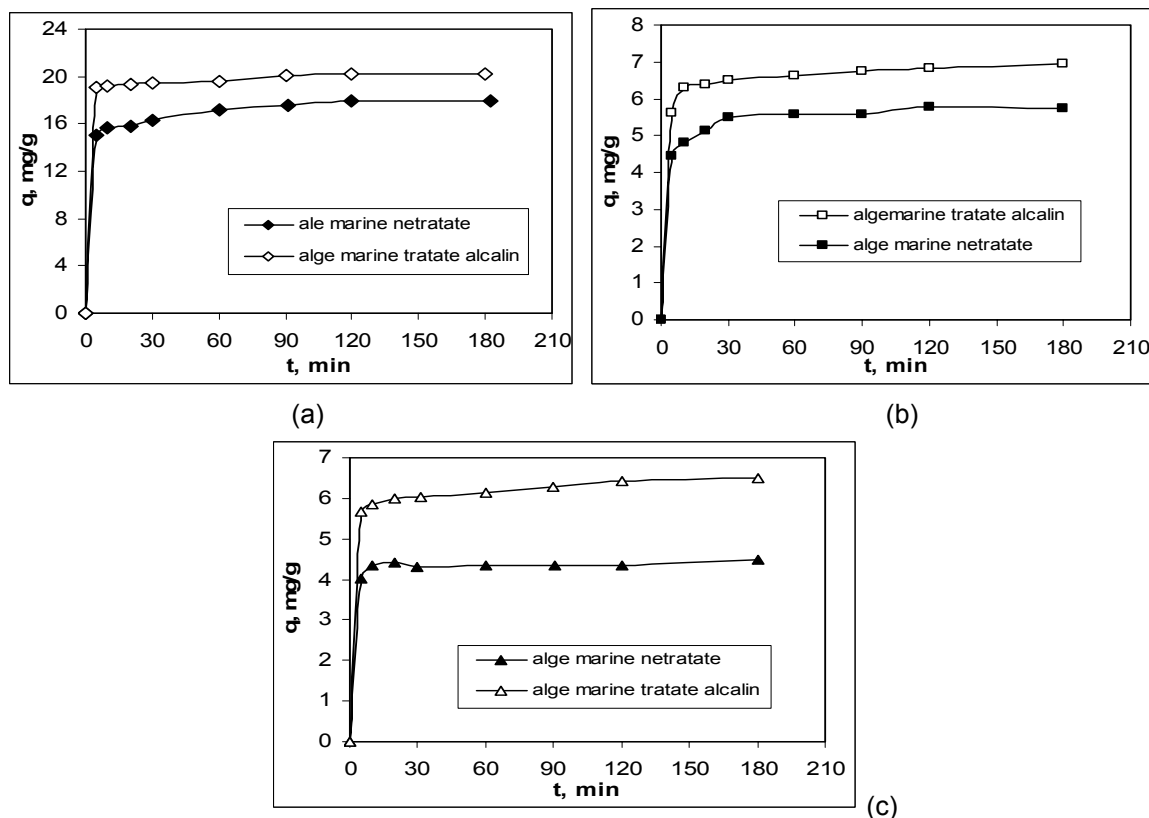


Figura VI. 3. Influența timpului de contact asupra eficienței reținerii ionilor de Pb(II) – a, Cd(II) – b și Co(II) – c, din soluții apoase pe alge marine netratate și activate prin tratament alcalin (pH = 5,0; 8 g sorbent/L; $t = 19 \pm 1^\circ\text{C}$).

Viteza procesului de sorbție devine mult mai lentă în apropierea echilibrului, care se obține practic după 20 min pentru toți ionii metalici considerați (Tabelul VI. 3).

VI. 4. Modelarea cinetică a procesului de sorbție pe sorbentul activat

Reprezentarea grafică a formelor liniarizate a modelului cinetic de ordin pseudo-unu și de ordin pseudo-doi în cazul sorbției ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Co(II) din soluții apoase atât pe alge marine netratate, cât și pe alge marine activate prin tratament alcalin este ilustrată în Figura VI. 4.

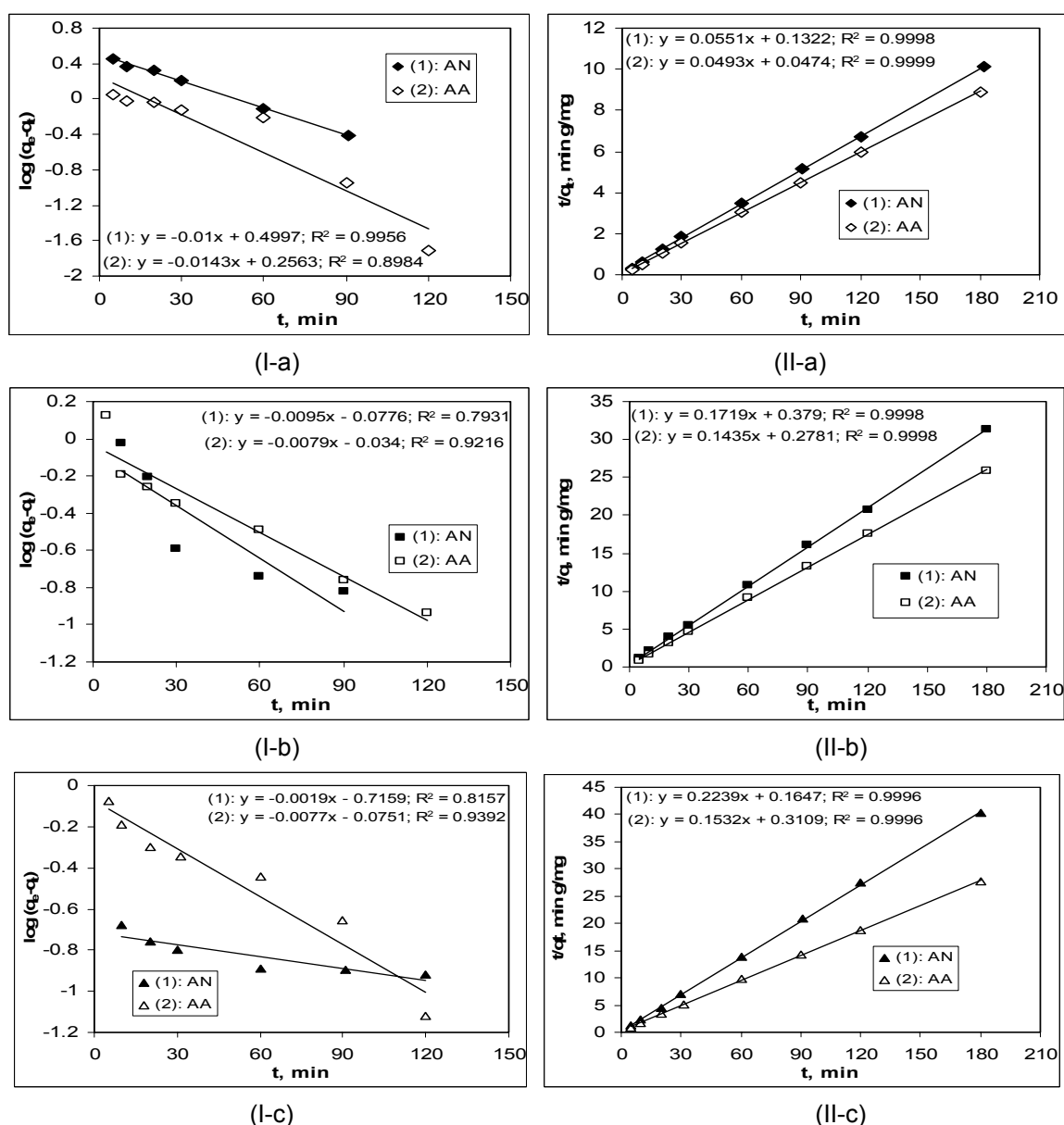


Figura VI. 4. Reprezentarea grafică a formei liniarizate a modelului cinetic de ordin pseudo-unu (I) și pseudo-doi (II) pentru sorbția ionilor de Pb(II) – a, Cd(II) – b și Co(II) – c, pe alge marine netratate (AN) și activate prin tratament alcalin (AA).

Comparând valorile coeficienților de regresie (R^2) obținuți pentru dependențele liniare prezentate în Figura VI. 4, se poate observa că sorbția ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Co(II) din soluție apoasă pe alge marine activate prin tratament alcalin este descrisă cel mai bine de modelul de ordin pseudo-doi, în cazul modelului de ordin pseudo-unu valorile acestora sunt mai mici, pentru toți ionii metalici studiați.

Pe de altă parte, cantitatea de ioni metalici reținuți pe unitatea de masă de sorbent (q_e , mg/g), la atingerea stării de echilibru, este mai mare atunci când sunt utilizate ca sorbent algele marine activate prin tratament alcalin, decât în cazul utilizării algelor marine netratate.

Capitolul VII.

ÎNDEPĂRTAREA IONILOR DE Cd(II) DIN SOLUȚII APOASE PRIN SORBȚIE PE ALGE MARINE ÎN CONDIȚII DINAMICE

În acest capitol, s-a urmărit investigarea procesului de sorbție a ionilor de Cd(II) din soluții apoase în regim dinamic, pe un strat de sorbent alcătuit din alge marine verzi (*Ulva lactuca* sp.) și un schimbător de anioni comercial Purolite A-100.

VII. 1. Stabilirea compoziției optime a stratului de sorbent

Pe baza rezultatelor a fost considerat optim un raport de amestecare alge marine: Purolite A-100 de 1 : 2, deoarece permite variația debitului de soluție într-un interval destul de larg, care nu se modifică semnificativ în timp, iar grosimea stratului de sorbent (2,5 cm) este suficient de mare pentru a permite obținerea unor curbe de străpungere cu o alătură bine definită.

VII. 2. Influența debitului asupra sorbției ionilor de Cd(II) în condiții dinamice

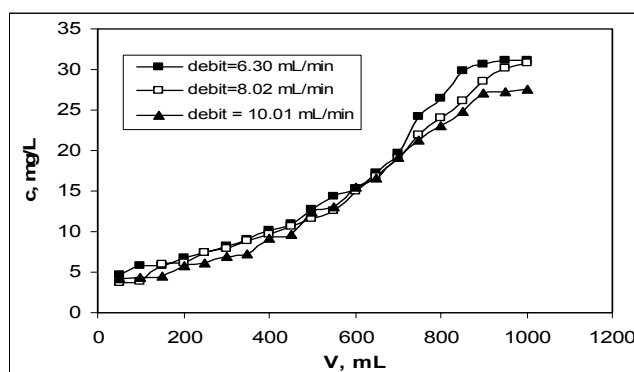


Figura VII. 1. Curbele de străpungere obținute experimental pentru sorbția ionilor de Cd(II) pe amestec de sorbent (alge marine + Purolite A-100 = 1:2), la diferite valori ale debitului soluției de alimentare (pH=5,0; $c_0=26$ mg/L; $H = 2,5$ cm, temperatură = 20 °C).

Se poate observa din Figura VII. 1 că debitul soluției de alimentare influențează destul de puțin alătură curbelor de străpungere, obținute la reținerea ionilor de Cd(II) din soluții apoase, pe un strat de sorbent format dintr-un amestec de alge marine și Purolite A-100 (1 : 2), în condiții dinamice.

O valoare a debitului soluției de alimentare de 8 mL/min a fost considerată optimă, și a fost menținută în obținerea celorlalte curbe de străpungere.

VII. 3. Evaluarea eficienței sorbției ionilor de Cd(II) pe amestec de sorbent în condiții dinamice

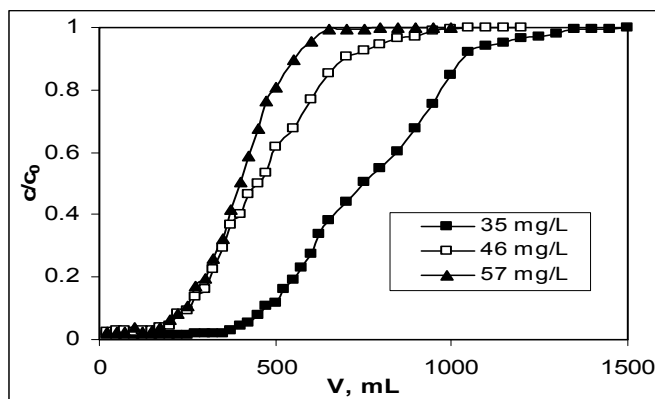


Figura VII. 2. Curbele de străpungere obținute experimental pentru sorbția ionilor de Cd(II) pe amestec de sorbent (alge marine + Purolite A-100 = 1:2), la diferite valori ale concentrației inițiale (pH=5,0; debit = 8 mL/min; H = 2,5 cm, temperatură = 20 °C).

După cum se poate observa din Figura VII. 2, deși toate curbele de străpungere au forma generală de „S”, alinarea lor depinde de concentrația inițială a ionilor de Cd(II) din soluția de alimentare.

VII. 4. Modelarea curbelor de străpungere obținute experimental

Reprezentarea grafică a acestor dependențe liniare este redată în Figura VII. 3, iar valorile calculate ale parametrilor caracteristici sunt prezentați în Tabelul VII. 5.

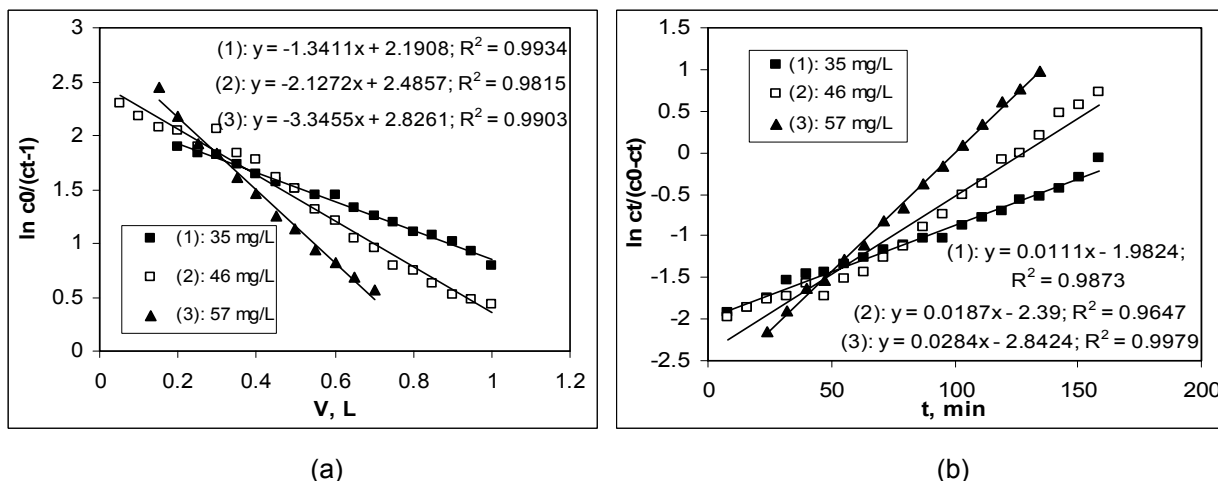


Figure VII. 3. Reprezentarea liniară a modelului Thomas (a) și Yoon-Nelson (b) pentru sorbția Cd(II) pe amestec de sorbent (alge marine + Purolite A-100 = 1 :2).

Se poate observa că valorile constantei Thomas scad odată cu creșterea concentrației ionilor de Cd(II) din soluția apoasă. În același timp, capacitatea de sorbție în regim dinamic

calculată din modelul Thomas (q_0 , mg/g) crește odată cu creșterea concentrației inițiale a ionului metalic.

VII. 5. Considerații privind mecanismul de sorbție a Cd(II) în condiții dinamice și aplicabilitatea practică a acestui procedeu

Pentru a obține mai multe informații privind natura interacțiilor dintre sorbent și ioni de Cd(II) din soluții apoase, în timpul procesului de sorbție în condiții dinamice, sorbentul a fost analizat prin spectrometrie IR și microscopie în lumină polarizată. Atât spectrele IR cât și imaginile microscopice în lumină polarizată, obținute pentru sorbent înainte și după reținerea ionilor de Cd(II) din soluții apoase sunt prezentate în Figurile VII. 4 și VII. 5.

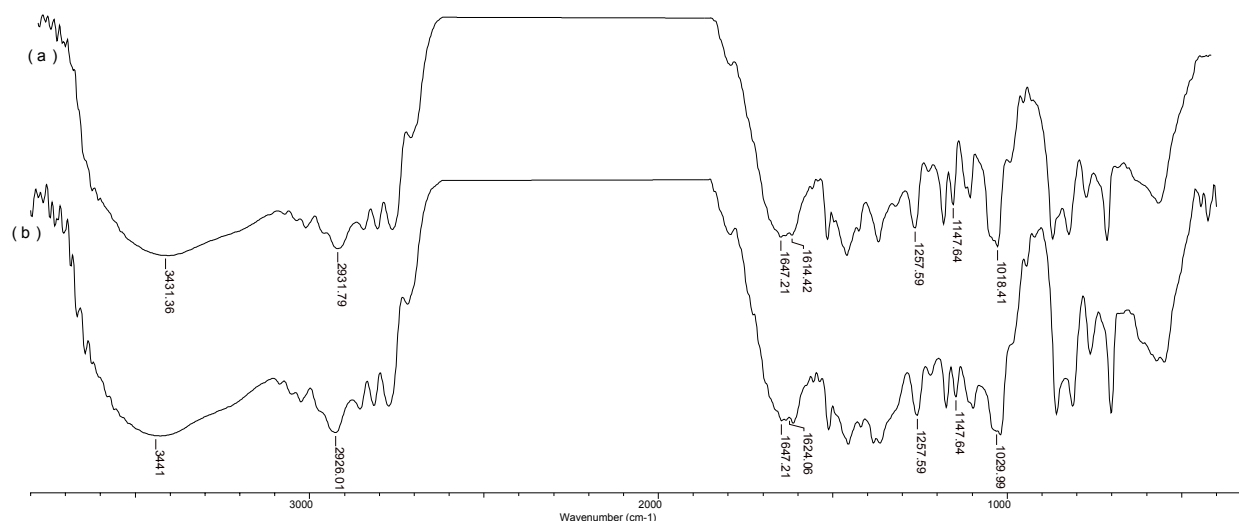


Figura VII. 4. Spectrele IR ale sorbentului înainte (1) și după (2) sorbția ionilor de Cd(II) din soluții apoase

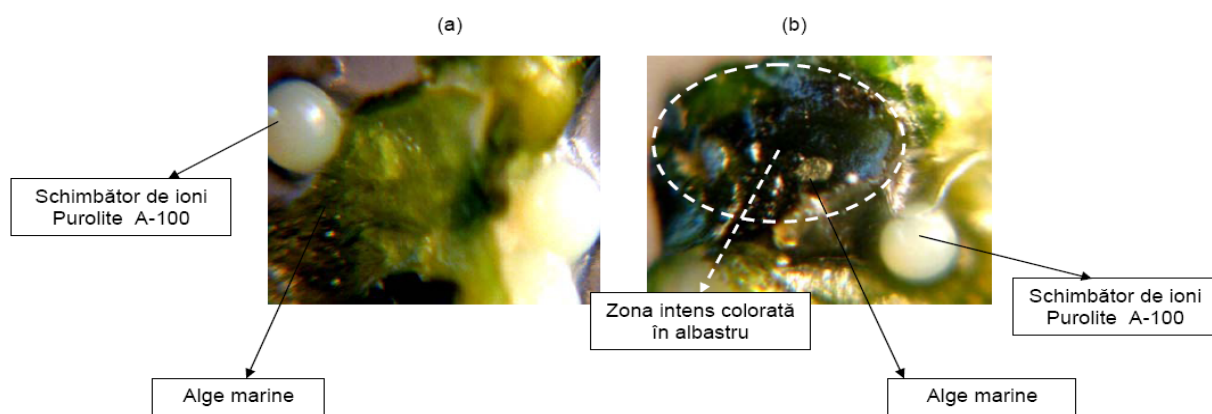


Figura VII. 5. Imaginile microscopice ale sorbentului înainte (a) și după (b) reținerea ionilor de Cd(II),
obținute în lumină polarizată.

Rezultatele arată că sorbentul format din alge marine și Purolite A-100 poate fi folosit pentru îndepărtarea eficientă a ionilor de Cd(II) din ape uzate, precum și a unor anioni care pot fi de asemenea poluanți pentru mediu acvatic. După trecerea prin coloană, apa uzată artificială are caracteristici de calitate mult mai bune, cu o singură excepție, și anume consumul chimic de oxigen (CCO) a cărui valoare crește. Creșterea valorii acestui parametru de calitate

este datorată, cel mai probabil, efectelor de poluare secundară menționate în literatura de specialitate, și prezentate încă de la început în acest studiu. Această problemă este însă rezolvată dacă în locul algelor marine netratate se utilizează pentru prepararea sorbentului alge marine activate prin tratament alcalin, când valoarea indicatorului CCO determinată pentru apa epurată, la ieșirea din coloană, scade.

CONCLUZII FINALE

În acest studiu, îndepărtarea ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Co(II) din soluții apoase s-a realizat prin sorbție, folosind ca sorbent atât algele marine netratate, cât și algele marine activate prin tratament alcalin, în condiții statice și dinamice.

Rezultatele experimentale obținute în condiții statice, au evidențiat următoarele:

- Cantitatea de ioni metalici reținută pe unitatea de masă de sorbent crește odată cu creșterea pH-ului soluției inițiale; cele mai mari valori ale parametrilor de sorbție fiind obținute la pH = 5,0. Utilizarea unui mediu tamponat (care să mențină constantă valoarea pH-ului soluției inițiale) nu îmbunătățește eficiența procesului de sorbție.

- Eficiența reținerii ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Co(II) din soluții apoase pe alge marine depinde și de cantitatea de sorbent utilizată în procesul de sorbție. Valorile parametrilor cantitativi (q (mg/g) și R (%)) calculate în acest caz au arătat că o cantitate de sorbent de 8 g alge marine /L este suficientă pentru reținerea cantitativă a ionilor metalici studiați.

- Cantitatea de ioni de Pb(II), Cd(II) și respectiv Co(II) reținută pe unitatea de masă de alge marine, crește odată cu creșterea concentrației inițiale a acestora din soluția apoasă, în domeniul de concentrație studiat.

- Compararea spectrelor IR, înregistrate pentru sorbentul uscat arată că în procesul de sorbție sunt implicate predominant grupările funcționale de pe suprafața sorbentului, iar interacțiunile dintre acestea și ionii metalici sunt cel mai probabil, interacții de tip electrostatic (schimb ionic).

- Eficiența reținerii ionilor de Pb(II), Cd(II) și Co(II) pe alge marine crește odată cu creșterea timpului de contact dintre cele două faze. Viteza de sorbție este rapidă în etapa inițială, în primele 30 de minute. După această etapă inițială, viteza procesului de sorbție devine mult mai lentă în apropierea echilibrului.

- Temperatura influențează destul de puțin eficiența procesului de sorbție.

- Tratare cu soluții de HCl de concentrație 10^{-1} N, pentru un raport de sorbent (g) : volum de acid (mL) = 1 : 10, procentului de desorbție este mai mare de 95 %, pentru toți ioni metalici studiați.

- Studiul experimental al izotermelor de sorbție au evidențiat că reținerea ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Co(II) din soluții apoase pe alge marine, este descrisă cel mai bine de modelul Langmuir de sorbție în monostrat.

- Capacitatea maximă de sorbție a monostratului ($q_{\max}$, mg/g), calculată cu ajutorul ecuației modelului Langmuir, variază direct proporțional cu temperatura în cazul ionilor de Pb(II), și invers proporțional în cazul ionilor de Cd(II) și Co(II) și depinde de natura ionului metalic prezent în soluția apoasă.

- Valorile mari ale constantelor Langmuir (K_L) obținute în cazul tuturor ionilor metalici studiați, sugerează că între grupările funcționale superficiale ale sorbentului și ionii metalici au loc interacții puternice, indiferent de temperatură.

- Valorile parametrilor termodinamici caracteristici procesului de sorbție (ΔG^0 , ΔH^0 și ΔS^0), arată că reținerea ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Co(II) este un proces spontan ($\Delta G^0 < 0$) și endoterm ($\Delta H^0 > 0$) în cazul ionilor de Pb(II) sau exoterm ($\Delta H^0 < 0$) în cazul reținerii ionilor de Cd(II) și respectiv Co(II).

- Din punct de vedere cinetic, sorbția ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Co(II) din soluții apoase pe alge marine este descrisă cel mai bine de modelul cinetic de ordin pseudo-doi.

Performanțele obținute la utilizare sorbentului activat pentru sorbția ionilor de Pb(II), Cd(II) și Co(II) din soluții apoase au arătat că:

- La utilizarea algelor marine activate prin tratament alcalin, cantitatea de ioni metalici reținuți este mai mare decât la utilizarea algelor marine netratate, pentru toți ioni metalici studiați.

- Datele de echilibru obținute sunt descrise cel mai bine de modelul Langmuir, iar calculul parametrilor caracteristici au acestui model au arătat că:

- ✓ capacitatea maximă de sorbție necesară pentru formarea monostratului ($q_{\max}$, mg/g) crește;
- ✓ valoarea constantei Langmuir (K_L) scade în cazul ionilor de Pb(II), și crește în cazul reținerii ionilor de Cd(II) și respectiv Co(II).

- Cantitatea de ioni metalici reținuți pe unitatea de masă de sorbent (q , mg/g) crește odată cu creșterea timpului de contact dintre faze, pentru toți ionii metalici studiați. Procesul de sorbție decurge foarte rapid în etapa inițială, iar timpul necesar atingerii stării de echilibru este mult mai mic (10 –15 minute).

- Reținerea ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Co(II) din soluție apoasă pe alge marine activate prin tratament alcalin este descrisă cel mai bine de modelul de ordin pseudo-doi, iar modelarea datelor experimentale a evidențiat următoarele:

- ✓ Cantitatea de ioni metalici reținuți pe unitatea de masă de sorbent (q_e , mg/g), la atingerea stării de echilibru este mai mare;
- ✓ Valorile constantelor de viteză, calculată cu ajutorul modelului cinetic de ordin pseudo-doi sunt mai mari;

Rezultatele experimentale în condiții dinamice au arătat că:

- Raportul optim de amestecare al algelor marine cu schimbătorul Purolite A-100 este de 1 : 2;
- Debitul soluției de alimentare influențează destul de puțin alinarea curbelor de străpungere. Totuși, volumul de soluție tratat eficient până la punctul de străpungere scade odată cu creșterea debitului soluției de alimentare, și astfel timpul de utilizare al coloanei scade;
- Variația concentrației inițiale de Cd(II) modifică semnificativ caracteristicile curbelor de străpungere;
- Datele experimentale au fost prelucrate utilizând modelele Thomas și Yoon-Nelson. În acest caz s-a putut observa că:
 - odată cu creșterea concentrației ionilor de Cd(II) din soluția apoasă valorile constantei Thomas scad, în timp ce capacitatea de sorbție în regim dinamic (q_0) crește.
 - în cazul modelului Yoon-Nelson, creșterea concentrației inițiale a ionilor de Cd(II) din soluție determină o creștere a valorilor constantei de viteză (k_{YN} , 1/min), și la o scădere a timpului necesar pentru străpungerea de 50 % (τ , min).
- Spectrele IR înregistrate pentru sorbent înainte și după reținerea ionilor metalici, precum și imaginile microscopice obținute în lumină polarizată au permis formularea unor ipoteze privind mecanismul procesului de sorbție în condiții dinamice pe sorbentul considerat.
- Sorbentul format din alge marine și Purolite A-100 poate fi folosit pentru îndepărtarea eficientă a ionilor de Cd(II) din ape uzate, precum și a unor anioni care pot fi de asemenea poluanți pentru mediu acvatic, deoarece trecerea prin coloană, apa uzată artificială are caracteristici de calitate mult mai bune.

Toate aceste rezultate experimentale arată că algele marine *Ulva lactuca* sp. prelevate de pe țărmul românesc al Mării Negre, pot fi utilizate cu succes pentru îndepărtarea ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Co(II) din soluții apoase, atât în stare naturală (netratate) cât și activate prin tratament alcalin, în condiții statice și dinamice. Mai mult, această metodă de îndepărtare a ionilor metalici, considerați, prin sorbție este o alternativă ieftină și eficientă pentru epurarea apelor uzate industriale.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- Abollino O., Giacomino A., Malandrino M., Mentanesti E., *Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite*, Applied Clay Science, 38 (2008) 227-236.
- Adriano D.C., *Trace elements in terrestrial environments*, second edition, Springer-Verlag, New York, (2001).
- Al-Ashe S., *Sorption of heavy metals by biological materials*, Department of Chemical Engineering, University of Ottawa, Canada, (1997) (teză de doctorat).

- ATSDR/EPA Top 20 Hazardous Substances, *ATSDR/EPA Priory List for 1999*: <http://www.atsdr.cdc.gov/cxcx3.html>
- Ayala J., Vega J.L., Alvarez R., Loredó J., *Retention of heavy metal ion in bentonite from Grau region (North Peru)*, *Environmental Geology*, 53 (2008) 1323-1330.
- Babel S., Kurniawan T.A., *Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review*, *Journal of Hazardous Materials*, B97 (2003) 219–243.
- Bailey S.E., Olin T.J., Bricka M.R., Adrian D.D., *A review of potentially low cost sorbents for heavy metals*, *Water Research*, 33 (11) (1999) 2469 – 2479.
- Baral S.S., *Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution using various adsorbents*, National Institute of Technology, India, (2007), (teza de doctorat).
- Băjescu I., Chiriac A., *Distribuția microelementelor în solurile din România*, Editura Ceres, București, (1984).
- Bălan C., Bîlbă D., Macoveanu M., *Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by sphagnum moss peat: equilibrium study*, *Environmental Engineering and Management Journal*, 7(1) (2008) 17 – 23.
- Bălțeanu D., Șerban M., *Modificările globale ale mediului. O evaluare interdisciplinară a incertitudinilor*, Ed. CNI Coresi, București, (2005).
- Benavente M., *Adsorption of Metallic Ions onto Chitosan: Equilibrium and Kinetic Studies*, Royal Institute of Technology, Department of Chemical Engineering and Technology, Stockholm, Sweden, (2008) (teză de licență).
- Benefield L.D., Morgan J.M., *Chemical Precipitation*, in *Water Quality and Treatment*, McGraw-Hill Inc., New York, (1999).
- Blitz E., *Epurarea apelor uzate menajere și orășenești*, Editura Tehnică, București, (1966).
- Bose P., Bose M.A., Kumar S., *Critical evaluation of treatment strategies involving adsorption and chelation for wastewater containing copper, zinc and cyanide*, *Advanced in Environmental Research*, 7 (2002) 179-195.
- Brown P.A., Gill S.A., Allen S.J., *Metal removal from waste waters using peat*, *Water Research*, 34 (2000) 3907 – 3916.
- Bulgariu L., Bulgariu D., Macoveanu M., *Adsorptive performances of alkaline treated peat for heavy metal removal*, *Separation Science and Technology*, 46(6) (2011) 1023-1033.
- Bulgariu L., Cojocaru C., Robu B., Macoveanu M., *Equilibrium isotherms studies for the sorption of lead ions from aqua solutions using Romanian peat sorbent*, *Environmental Engineering and Management Journal*, 6(5) (2007), 425 – 430.
- Bulgariu L., Ratoi M., Bulgariu D., Macoveanu M., *Equilibrium and kinetic study of Pb(II) and Hg(II) sorption from aqueous solution by moss peat*, *Environmental Engineering and Management Journal*, 7(5) (2008) 511-516.

- Bulgariu L., Ratoi M., Bulgariu D., Macoveanu M., *Adsorption potential of mercury(II) from aqueous solutions onto Romanian peat moss*, Journal of the Environmental Science and Health, Part A, 44 (2009) 700-706.
- Bulgariu, L. Ceica C., Lazar L., Cretescu I., Balasanian I., *Equilibrium and Kinetics Study of Nitrate Removal from Water by Purolite A100 Resin*, Revista de Chimie (Bucharest), 61(11) (2010c) 1136-1141.
- Calero M., Hernainz F., Blazquez G., Tenorio G., Martin-Lara M.A., Study of Cr(III) biosorption in a fixed-bed column., Journal of Hazardous Materials, 171 (2009) 886 – 893.
- Calu N., Berdan I., Sandu I., *Chimie anorganică. Metale*, Ed. Institutului Politehnic Iași, (1987).
- Caramalău C., Bulgariu L., Macoveanu M., *Adsorption characteristics of Co(II) ions from aqueous solutions on Romanian peat moss*, Environmental Engineering and Management Journal, 8(5) (2009a) 1089-1095.
- Caramalău C., Bulgariu L., Macoveanu M. *Cobalt(II) removal from aqueous solutions by adsorption on modified peat moss*, Chemical Bulletin of “Polytechnica” University of Timisoara, 54(68) (2009b) 13-17.
- Chong, K.H., Volesky, B., *Description of two-metal biosorption equilibria by Langmuir-type models*, Biotechnology and Bioengineering, 47 (1995) 451-460.
- Chu K.H., Hashim M.A., *Copper biosorption on immobilized seaweed biomass: Column breakthrough characteristics*, Journal of Environmental Science, 19 (2007) 928-932.
- Christian G. D., *Analytical Chemistry, Fifth Edition*, John Willey & Sons Inc., New York, (1994).
- Couillard D., *The use of peat in waste treatment*, Water Research, 28(6) (1994) 1261 – 1274.
- Craig P.J., *Organometallic compounds in environemnt. Principles and reactions*, Longmann Group Limited, Leicester UK, (1986).
- Dabrowski A., Hubicki Z., Podkoscielny P., Robens E., *Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method*, Chemosphere, 56(2) (2004) 91-106.
- Das P., Samantaray S., Rout G.R., *Studies of cadmium toxicity in plants. A review*, Environmental Pollution, 98(1) (1997) 29-36.
- Dean J.A., *Analytical Chemistry Handbook*, 3rd Edition, McGraw-Hill Inc., New York, USA, (1995).
- Dean J.G., Bosqui F.L., Lanouette K.H., *Removing heavy metals from wastewater*, Environmental Science and Technology, 6 (1972) 518-524.
- Demirbas A., *Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review*, Journal of Hazardous Materials 157 (2008) 220-229.
- Deng L., Su Y., Su H., Wang X., Zhu X., *Sorption and desorption of lead(II) from wastewater by green algae Cladophora fascicularis*, Journal of Hazardous Materials, 143 92007) 220-225.

- Diagrama de speciație a ionilor metalici, verificată în 15. 05. 2010 - <http://www.crct.pdymtl.ca/ephweb.php>
- Do D.D., *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Series on Chemical Engineering, Imperial College Press, (1998).
- Donmez, G., Aksu, Z., Ozturk, A., Kutsal, T., *A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae*, Process Biochemistry, 34 (1999) 885-892.
- Eisler R., *Contaminant Hazard Reviews*, April 1988, report nr. 14.
- Elouear Z., Bouzid J., Boujelben N., Feki M., Montiel A., *The use of exhausted olive cake ash as a low cost adsorbent for the removal of toxic metal ions from aqueous solutions*, Fuel, 87 (2008) 2582-2589.
- Erdem E., Karapinar N., Donat R., *The removal of heavy metals cations by natural zeolites*, Journal of Colloid and Interface Science, 280 (2004) 309-314.
- Febrianto J., Kosasih A.N., Sunarso J., Ju Y.H., Indrawati N., Ismadji S., *Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies*, Journal of Hazardous Materials, 162 (2009) 616–645.
- Feng D., Aldrich C., *Adsorption of Heavy Metals by Biomaterials Derived from the Marine Alga Ecklonia Maxima*, Hydrometallurgy, 73, (2004), 1-10.
- Filipov F., Lupascu G., *Pedologie*, Ed. Terra Nostra, Iasi, (2003).
- Flaschka H. A., Barnard A. J. Jr., *Chelates in Analytical Chemistry*, vol. 1, Marcel Dekker Inc., New York, (1967).
- Freitas O.M.M., Martins R.J.E., Delerue-Matos C.M., Boaventura R.A.R., *Removal of Cd(II), Zn(II) and Pb(II) from aqueous solutions by brown marine macro algae: Kinetic modelling*, Journal of Hazardous Materials, 153 (2008) 493 – 501.
- Fresenius W., Quentin K.E., Schneider W. (Eds.), *Water Analysis*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, (1988).
- Gardea-Torresdey, J.L., Becker-Hapak, M.K., Hosea, J.M., Darnall, D.W., *Effect of chemical modification of algal carboxyl groups on metal ion binding*, Environmental Science and Technology, 24 (1990) 1372–1378.
- Gavrilescu M. (coord.), Căliman A.F., Robu B. M., Smaranda C., Pavel V.L., *Poluanți persistenți în mediul înconjurător. 3. Metale grele*, Editura Politehnicum, Iași, (2009).
- Gavrilescu M., Nicu M., *Reducerea poluanților la sursă și minimizarea deșeurilor*, Editura Ecozone, Iași, (2004).
- Gerente C., Lee V.C.K., Le Cloirec P., McKay G., *Application of chitosan removal of metals from wastewaters by adsorption – mechanisms and model review*, Critical Review in Environmental Science and Technology, 37 (2007) 41–127.

- Goel J., Kardirvelu K., Rajagopul C., Gorg V.K., *Removal of lead(II) by adsorption using treated activated carbon: batch and column studies*, Journal of Hazardous Materials, B125 (2005) 211-220.
- Gough L.P., Hornick S.B., Parr J.F., *Geosciences agroecosystems and the reclamation of degraded lands*, Ecosystem Rehabilitation, 1 (1992) 47-61.
- Grecu I., Neamțu M., Enescu L., *Implicațiile biologice și medicale ale chimiei anorganice*, Ed. Junimea, Iași, (1982).
- Gupta V.K., Rastogi A., *Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae Spirogyra species: kinetics and equilibrium studies*, Journal of Hazardous Materials, 152 (2008) 407-414.
- Hamdy, A.A., *Biosorption of heavy metals by marine algae*, Current Microbiology, 41 (2000) 232-238.
- Hashim M.A., Chu K.H., *Biosorption of cadmium by brown, green, and red seaweeds*, Chemical Engineering Journal, 97 (2004) 249-255.
- Hlihor R.M., Gavrilescu M., *Removal of some environmentally relevant heavy metals using low-cost natural sorbents*, Environmental Engineering and Management Journal, 8(2) (2009) 353-352.
- Ho Y.S., *Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods*, Water Res., 40 (2006) 119-125.
- Ho Y.S., John Wase D.A., Forster C.F., *Kinetic studies of competitive adsorption by sphagnum moss peat*, Environmental Technology, 17 (1996) 71-77.
- Ho, Y. S., McKay, G., *The sorption of lead(II) ions on peat*, Water Research, 33 (1999) 578-584.
- Ho, Y. S., McKay, G., *The kinetics of sorption of divalent metal ions onto Sphagnum moss peat*, Water Research, 34(3) (2000) 735 – 742.
- Ho Y.S., Porter J.F., McKay G., *Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems*, Water, Air and Soil Poll., 141 (2002) 1-33.
- Huizing R., Fowler M., Merida W., Dean J., *Design methodology for membrane-based plate-and-frame fuel cell humidifiers*, Journal of Power Sources, 180(1) (2008) 265-275.
- Igwe J.C., Abia A.A., *A bioseparation process for removing heavy metals from waste water using biosorbents*, African Journal of Biotechnology, 5(12) (2006) 1167–1179.
- Järup L., *Hazards of heavy metal contamination*, British Medical Bulletin, 68 (2003) 167-182.
- Kabata-Pendias A., Pendias H., *Trace elements in soil and plants*, CRC Press, New York, (1992).
- Kocaoba S., Orhan Y., Akyuz T., *Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removal by use of natural zeolites*, Desalination, 214 92007) 1-10.

- Kumar U., *Agricultural products and by-products as a low cost adsorbent for heavy metal removal from water and wastewater: A review*, Sci. Res. & Essay, 1(2) (2006) 033–037.
- Kumar R., Bhatia D., Singh R., Rani S., Bishnoi N.R., *Sorption of heavy metals from electroplating effluent using immobilized biomass Trichoderma viride in a continuous packed-bed column*, International Journal of Biodeterioration Biodegradation, 65 (2011) 1133-1139.
- Kumar Y. P., King P., Prasad V.S.R.K, *Adsorption of zinc from aqueous solution using marine green alga*, Chemical Engineering Journal, 129, (2007), 161-166.
- Kurniawan T.A., Chan G.Y.S., Lo W., Babel S., *Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals*, Science of the Total Environment, 366 (2006) 409 – 426.
- Lewinsky A.A. (Ed)., *Hazardous materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis*, Nova Science Publisher Inc., New York, USA, (2006).
- Li X., Tang Y., Cao X., Lu D., Luo F., Shao W., *Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel*, Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, 317(1-3) (2008) 512-521.
- Lin S., Rayson G.D., *Impact of surface modification on binding affinity distributions of Datura innoxia biomass to metal ions*. Environmental Science and Technology, 32 (1998) 1488 – 1498.
- Liu D. H.F., Liptak B.G., *Wastewater Treatment*, CRC Press, New York, (2000).
- Lodeiro P., Herrero R., Sastre de Vicente M.E., *The use of protonated Sargassum muticum as biosorbent for cadmium removal in a fixed-bed column*, Journal of Hazardous Materials, B137 (2006) 244-253.
- Lurie Iu.Iu., *Îndreptar de chimie analitică* (traducere din limba rusă după ediția a treia), Editura Tehnică, București, (1970).
- Macoveanu M., Bîlbă D., Bîlbă N., Gavrilesco M., Șoreanu G., *Procese de schimb ionic în protecția mediului*, Editura MatrixRom, București, (2002).
- Macoveanu M., *Politici și strategii de mediu*, Editura Ecozone, Iași, (2006).
- Marcu G., Marcu T., *Elemente radioactive: Poluarea mediului și riscurile iradierii*. Editura Tehnică, București, (1996).
- Mehta S.K., Gaur J.P., *Use of algae for removing heavy metal ions from wastewater: progress and prospects*, Critical Reviews in Biotechnology, 25 (2005) 113-152.
- Mohan D., Singh K.P., *Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse - an agricultural waste*, Water Research 36 (2002) 2304–2318

- Montazer-Rahmati M.M., Rabbani P., Abdolali A., Keshtkar A.R., *Kinetics and equilibrium studies on biosorption of cadmium, lead, and nickel ions from aqueous solutions by intact and chemically modified brown algae*, J. Hazardous Mat., 185 (2011) 401-407.
- Moraru R., Babut G., Goldan T., Babut S., *Evaluarea riscului ecologic*, Editura Infomin, Deva, (2000).
- Naddafi K., Nabizadeh R., Saeedi R., Mahvi A.H., Vaezi F., Yaghmaeian K., Ghasri A., Nazmara S., *Biosorption of lead(II) and cadmium(II) by protonated Sargassum glaucescens biomass in a continuous packed bed column*, Journal of Hazardous Materials, 147 (2007) 785-791.
- Orhan Y., Buyukgungor H., *The removal of heavy metals by using agricultural wastes*, Water Science and Technology, 28(2) (1993) 247-255.
- Panuccio M.R., Sorgona A., Rizzo M., Cacco G., *Cadmium adsorption on vermiculite, zeolite and pumice: Batch experimental studies*, Journal of Environmental Management, 90 (2009) 364-374.
- Patterson J.W., *Industrial wastewater treatment technology*, Second edition, Butterworth Publishers, Stoneham, MA (1985).
- Pavasant P., Apiratikul R., Sungkhum V., Suthiparinyanont P., Wattanachira S., Marhaba T.F., *Biosorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} using dried marine green macroalga Caulerpa lentillifera*, Bioresource Technology, 97(18) (2006), 2321- 2329.
- Popa G., Moldovan S., *Analiza chimică cantitativă cu reactivi organici*, Editura Tehnică, București, (1969).
- Qi B.C., Aldrich C., *Biosorption of heavy metals from aqueous solutions with tobacco dust*, Bioresource Technology, 99(13) (2008) 5595-5601.
- Qin F., Wen B., Shan X., Xie Y., Liu T., Zhang S., Khan S., *Mechanisms of competitive adsorption of Pb, Cu, and Cd on peat*, Environmental Pollution, 144 (2006) 669- 680.
- Rengaraj S., Moon S.H., *Kinetics of adsorption of Co(II) removal from water and wastewater by ion exchange resins*, Water Research, 36(7) (2002), 1783-1789.
- Rezaee A., Ramavandi B., Ganati F., Ansari M., Solimanian A., *Biosorption of mercury by biomass of filamentous algae Spirogyra Species*, Journal of Biology Science, 6(4) (2006) 695 – 700.
- Rodrigues R.T., Rubio J., *DAF-dissolved air flotation: Potential applications in the mining and mineral processing industry*, International Journal of Mineral Processing, 82(1) (2007) 1-13.
- Roman L., Bârză O., *Implicațiile biomedicale ale combinațiilor complexe*, Editura Dacia, Cluj-Napoca, (1979).

- Romera E., Gonzalez F., Ballester A., Blazquez M.L., Munoz J.A., *Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae*, Bioresource Technology, 98 (2007) 3344–3353.
- Saito M., Koyama H., Kaji T., Kito H., Tohyama C., *Perspectives on Cadmium Toxicity Research*, Tohoku Journal of Experimental Medicine, 196(1) (2002) 23-32.
- Salomases W., Forstner U., Mader P. (Eds), *Heavy metals. Problems and solutions*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, (1995).
- Sari A., Tuzen M., *Biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using green alga (Ulva lactuca) biomass*, Journal of Hazardous Materials, 152 (2008) 302-308.
- Sari A., Tuzen M., *Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on aluminum biosorption from aqueous solution by brown algae (Padina pavonica) biomass*, Journal of Hazardous Materials, 171 (2009) 973-979.
- Toth J., *Adsorption: theory, modelling and analysis*, CRC Press, New York, (2002).
- Tuzen M., Melek E., Soylak M., *Celtek clay as sorbent for separation-preconcentration of metal ions from environmental samples*, Journal of Hazardous Materials, B136 (2006) 597-603.
- Yan G.Y., Viraraghavan T., *Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized M. rouxii biomass*, Bioresource Technology, 78 (2001) 243-249.
- Vilar V.J.P., Loureiro J.M., Botelho C.M.S., Boaventura R.A.R., *Continuous biosorption of Pb/Cu and Pb/Cd in fixed-bed column using algae Gelidium and granulated agar extraction algal waste*, Journal of Hazardous Materials, 154 (2008) 1173-1182.
- Vijayaraghavan K., Palanivelu K., Velan M., *Biosorption of copper(II) and cobalt(II) from aqueous solutions by crab shell particles*, Bioresource Technology, 97 (2006) 1411-1419.
- Wang C.C., Chen C.Y., Chang C.Y., *Synthesis of chelating resins with iminodiacetic acid and its wastewater treatment application*, Journal of Applied Polymer Science, 84(7) (2002), 1353-1362.
- Wang J., Chen C., *Biosorbents for heavy metals removal and their future*, Biotechnology Advanced, 27 (2009) 195-226.
- Wark K., Warner C.F., *Air pollution: its origin and control*, Harper and Row Publishers, New York, (1982).
- Woodard F., *Industrial Waste Treatment Handbook*, second edition, Butterworth-Heinemann, (2001).
- Wu Y., Zhang S., Guo X., Huang H., *Adsorption of chromium(III) on lignin*, Biores. Technol., 99 (2008) 7709-7715.
- Ucun H., Bayhan Y.K., Kaya Y., Cakici A., Algur O.F., *Biosorption of lead (II) from aqueous solution by cone biomass of Pinus sylvestris*, Desalination, 154(3) (2003) 233-238.

- Ulmanu M., Maranon E., Fernandez Y., Castrillon L., Anger I., *Removal of copper and cadmium ions from diluted aqueous solution by low cost and waste material adsorbents*, Water, Air, Soil Pollution, 142 (2003) 357-373.
- USA Environmental Protection Agency, *Wastewater Technology Fact Sheet, Chemical Precipitation*, Washington DC., September (2000).
- Zarraa M.A., *A study on the removal of chromium (VI) from waste solutions by adsorption on to sawdust in stirred vessels*, Adsorption Science and Technology, 12 (2) (1995) 129-138.
- Zenali F., Ghoreyshi A.A., Najorfpous G.D., *Adsorption of dichlormethane from aqueous solutions using granular activated carbon: Isotherms and breakthrough curves measurements*, Middle – East Journal of Scientific Research, 5(6) (2010) 191-198.
- Zhou J., Zhang I., *Solubility of cellulose in NaOH / urea aqueous solution*, Polymer Journal, 32(10) (2000) 866-876.

LUCRĂRI PUBLICATE ȘI PREZENTATE DE DOCTORAND

■ Lucrări publicate în reviste cotate ISI:

- Lupea M.**, Bulgariu L., Macoveanu M., *Biosorption of Cd(II) from aqueous solution on marine green algae biomass*, Environmental Engineering and Management Journal, 11(3) (2012) 607-616.
- Lupea M.**, Bulgariu L., Macoveanu M., *Influence of temperature on sorption efficiency of Pb(II), Cd(II) and Co(II) ions from aqueous solution onto marine green algae*, Journal Environmental Science and Health, A, (2012) (under evaluation).
- Lupea M.**, Bulgariu L., Macoveanu M., *Enhancing of sorption capacity of marine algae by alkaline treatment*, Separation Science and Technology, (2012) (under evaluation).

■ Lucrări publicate în reviste indexate BDI:

- Bulgariu L., **Lupea M.**, Ciubotă-Roșie C., Macoveanu M., *Possibility of using algae biomass for removing Pb(II) ions from aqueous solutions*, Lucrări științifice USAMV Iași, seria Agronomie, 53 (2010) 53-59.
- Lupea M.**, Bulgariu L., Macoveanu M., *Adsorption of Co(II) from aqueous solution using marine green algae – *Ulva lactuca* sp.*, Bulletin of Institute of Polytechnica Iasi, serie: Chemistry and chemical engineering, tom LVI(LX), fasc. 1 (2012) 41 – 47.

■ Lucrări publicate în volumul unor manifestări științifice internaționale:

- Bulgariu L., **Lupea M.**, Balan C., Bulgariu D., Macoveanu M., *Natural polymeric materials used for the removal of metal ions from aqueous solutions*, Proceedings of the 14th International Symposium on Cellulose Chemistry and Technology, Iași, September 8 - 10 (2010) 285 – 292.

Lupea M., Bulgariu L., Bulgariu D., Macoveanu M., *Equilibrium and kinetics study of lead(II) adsorption on algae waste*, Proceedings of the 14th International Symposium on Cellulose Chemistry and Technology, Iași, September 8 – 10, (2010) 277 – 286.

■ **Participări la manifestări științifice naționale și internaționale:**

1. International Symposium on Cellulose Chemistry and Technology, 8 – 10 September, 2010, Iași, Romania, 2 lucrări:

(a) **Lupea M.**, Bulgariu L., Bulgariu D., Macoveanu M., *Equilibrium and kinetics study of lead(II) adsorption on algae waste*;

(b) Bulgariu L., **Lupea M.**, Balan C., Bulgariu D., Macoveanu M., *Natural polymeric materials used for the removal of metal ions from aqueous solutions*.

2. The 53rd International Scientific Conference “Durable agriculture present and perspectives”, 21 – 23 October, 2010, Iași, Romania, cu lucrarea: Bulgariu L., **Lupea M.**, Ciubotă-Roșie C., Macoveanu M., *Possibility of using algae biomass for removing Pb(II) ions from aqueous solutions*.

3. Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Ediția a VIII-a “Materiale și procese Inovative”, 17-18 noiembrie 2011, Iași, România, cu lucrarea: **Lupea M.**, Bulgariu L., Macoveanu M., *Adsorption of Co(II) from aqueous solution using marine green algae – Ulva lactuca sp.*.

4. 6th International Conference of Environmental Engineering and Management “Green Future” ICEEM / 06, 1-4 September 2011, Balatonalmadi, Ungaria, cu lucrarea: **Lupea M.**, Bulgariu L., Macoveanu M., *Biosorption of Cd(II) from aqueous solution on marine green algae biomass*.

■ **Premii obținute**

Diploma of Excellence, obținută la European Exhibition of Creativity and Innovation EUROInvent, 10-12 Mai 2012, pentru lucrarea: *Enhancing of biosorptive performances of algae biomass for heavy metals by alkaline treatment* – autori: L. Bulgariu, **M. Lupea**, D. Bulgariu, M. Macoveanu.