



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



**STUDII PRIVIND COMPORTAREA
METALELOR GRELE ÎN SOL ȘI A UNOR
ALTERNATIVE DE REMEDIERE**

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Conducător Științific:

Prof.univ.dr.ing. Maria Gavrilescu

Doctorand:

Ing. Vasile Lucian Pavel

IAȘI – 2012

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

Către

.....

Vă facem cunoscut că în ziua de **30.01.2012**, la ora **10**, în Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

**“ STUDII PRIVIND COMPORTAREA METALELOR GRELE ÎN SOL ȘI A UNOR
ALTERNATIVE DE REMEDIERE”**

elaborată de domnul inginer **PAVEL VASILE LUCIAN**, în vederea conferirii titlului științific de doctor.

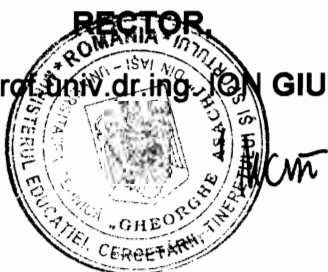
Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|---|--------------------------------|
| 1. Prof. univ. dr. ing. NICOLAE HURDUC
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | - președinte |
| 2. Prof. univ. dr. ing. MARIA GAVRILESCU
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | - conducător științific |
| 3. Prof. univ. dr. ing. ROBU TEODOR
Universitatea de Științe Agricole și Medicină
Veterinară „Ion Ionescu De La Brad” din Iași | - referent oficial |
| 4. Prof. univ. dr. ing. FLORIAN STĂTESCU
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | - referent oficial |
| 5. Conf. univ. dr. chimist DUMITRU BULGARIU
Universitatea „Al. I. CUZA” Iași | - referent oficial |

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

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

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



SECRETAR,
Ing. Cristina **NAGÎȚ**

Mulțumiri

Lucrarea reprezintă rezultatele activității de cercetare desfășurată în cadrul Departamentului de Ingineria și Managementul Mediului din cadrul Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, precum și în cadrul Departamentului de Chimie Anorganică de la Universitatea Aristotel din Salonic, Grecia.

Doresc să transmit pe această cale mulțumiri sincere și recunoștință conducătorului științific, doamnei profesor universitar dr.ing. Maria Gavrilescu pentru sprijinul acordat pe tot parcursul realizării și finalizării acestei lucrări și pentru experiența dobândită de-a lungul acestei colaborări.

Domnului profesor dr. Misailides Panagiotis de la Universitatea Aristotel din Salonic, doresc să-i transmit recunoștința pentru colaborarea fructuoasă și pentru modalitatea în care m-a sprijinit la realizarea acestei teze, în special în partea de sinteză a rășinilor schimbătoare de ioni, programarea experimentelor și interpretarea rezultatelor.

Sincere recunoștințe doamnei șef lucrări dr. biolog Mariana Diaconu pentru deosebitul sprijin științific și material în realizarea experimentelor și interpretarea rezultatelor privind bioremedierea.

Doresc să mulțumesc în mod deosebit domnului conf.dr.chim. Dumitru Bulgariu, de la Facultatea de Geografie a Universității Al. I. Cuza, Iași, pentru ajutorul substanțial oferit în prelevarea, caracterizarea și analiza probelor de sol, precum și la interpretarea unor rezultate experimentale.

Adresez mulțumiri domnului conf.dr.ing Igor Crețescu pentru oportunitatea oferită de a efectua un stagiu de cercetare în străinătate și pentru sprijinul acordat pe parcursul cercetării.

De asemenea, doresc să mulțumesc membrilor comisiei pentru amabilitatea de a accepta să facă parte din comisia de doctorat, pentru timpul alocat evaluării acestei teze și pentru sugestiile și recomandările oferite.

Deosebite mulțumiri distinșilor mei profesori și colegi care au contribuit la formarea mea profesională.

În mod deosebit doresc să mulțumesc familiei pentru sprijinul și ajutorul moral fără de care nu aș fi reușit în acest demers.

CUPRINS

CAPITOLUL 1. STADIUL CERCETĂRILOR ÎN DOMENIUL COMPORTĂRII METALELOR GRELE ÎN MEDIU	7
1.1. Aspecte generale privind metalele grele și prezența lor în mediul înconjurător	7
1.2. Metalele grele în reglementări și politici de mediu	9
1.3. Originea și surse de metale grele în mediul înconjurător	13
1.3.1. Categori de surse de metale grele în mediu	13
1.3.2. Surse antropogene de poluare cu metale grele	15
1.4. Efectele toxice ale metalelor grele	22
1.5. Comportarea metalelor grele în sol	35
1.5.1. Factorii care influențează mobilitatea metalelor grele	36
1.5.2. Mecanisme de acumulare a metalelor grele	46
1.5.3. Determinarea cantității de metal disponibil în sol.....	48
CAPITOLUL 2. STADIUL CUNOAȘTERII ÎN DOMENIUL METODELOR ȘI STRATEGIILOR DE DECONTAMINARE A SOLURILOR POLUATE CU METALE GRELE	54
2.1. Considerații generale privind remedierea solurilor poluate cu metale grele.....	54
2.2. Tehnologii de remediere.....	56
2.2.1. Considerații privind tehnologiile inovative pentru remedierea unui sit	57
2.2.2. Analiza tehnologiilor de remediere prin procese fizico-chimice <i>in-situ</i>	60
2.2.3. Analiza tehnologiilor de remediere prin procese fizico-chimice <i>ex-situ</i>	69
2.3. Bioremedierea	77
2.3.1. Populația microbiană în procesul de bioremediere	78
2.3.1.1. Rolul microorganismelor în procesul de bioremediere	79
2.3.1.2. Biodisponibilitatea contaminanților pentru populația microbiană	80
2.3.2. Factori care afectează procesul de bioremediere a solului	80
2.3.3. Tehnologii de bioremediere	86
2.3.3.1. Bioremedierea in situ	87
2.3.3.2. Bioremedierea ex-situ	97
CAPITOLUL 3. METODE ȘI TEHNICI DE ANALIZĂ A METALELOR GRELE ȘI A IMPACTULUI ACESTORA ASUPRA MEDIULUI ÎNCONJURĂTOR.....	109
3.1. Metodologia de lucru	109
3.2. Recoltarea probelor de sol și caracterizarea acestora.....	110
3.2.1. Specificații generale	110
3.2.2. Specificații metodologie de lucru.....	110
3.3. Metode analitice pentru determinarea metalelor grele	120
3.3.1. Metode spectrofotometrice de analiză.....	120
3.3.2. Evaluarea cantitativă și calitativă a experimentelor	123
CAPITOLUL 4. STUDIUL SORBȚIEI METALELOR GRELE – Cd(II) ȘI Cr(VI) ÎN SOL ..	124
4.1. Studiul sorbției Cd(II) în sol.....	127
4.1.1. Influența parametrilor de lucru.....	127
4.1.1.1. Influența pH-ului soluției	128
4.1.1.2. Influența soluției tampon.....	129
4.1.1.3. Influența dozei de sol	130
4.1.1.4. Influența concentrației inițiale de Cd(II).....	130
4.1.1.5. Influența temperaturii	131
4.1.2. Echilibrul de sorbție	133

4.1.3. Cinetica procesului de sorbție a Cd(II) pe sol	138
4.2. Studiul sorbției Cr(VI) pe sol	141
4.2.1. Influența parametrilor de lucru	141
4.2.1.1. Influența pH-ului asupra sorbției Cr(VI) pe sol	141
4.2.1.2. Influența dozei de sol	144
4.2.1.3. Influența concentrației inițiale	144
4.2.1.4. Influența temperaturii	145
4.2.2. Echilibrul sorbției Cr(VI) pe sol	147
4.2.3. Cinetica sorbției Cr(VI) pe sol	150
CAPITOLUL 5. STUDII PRIVIND POSIBILITĂȚILE DE BIOREMEDIERE A SOLURILOR CONTAMINATE CU METALE GRELE	154
5.1. Biomanagementul solurilor contaminate cu metale grele.	154
5.2. Interacțiunea metal – plante: toxicitate și toleranță	154
5.3. Interacțiunea metal-microorganisme	166
5.3.1. Rolul microorganismelor în comportarea metalelor grele în mediu	166
5.4. Studii experimentale privind evaluarea fitotoxicității Cr(VI) și Cd(II)	170
5.4.1. Principii de evaluare	170
5.4.2. Materiale și metode de cercetare	171
5.4.3. Testul de germinare	171
5.4.4. Rezultate și discuții	173
5.5. Fitoextracția ionilor metalelor grele Cd(II) și Cr(VI) folosind specia <i>Lepidium sativum</i>	178
5.6. Studii privind potențialul de bioremediere a solurilor contaminate cu Cd(II) și Cr(VI) folosind tulpini microbiale	183
5.6.1. Studii de toxicitate a Cd(II) și Cr(VI) pentru tulpinile <i>Azotobacter sp.</i> și <i>Pichia sp.</i>	183
5.6.2. Materiale și metode	185
5.6.3. Rezultate și discuții	187
5.7. Analiza potențialului de bioremediere in situ al solurilor contaminate cu Cr(VI) și Cd(II) utilizând speciile <i>Azotobacter sp.</i> și <i>Pichia sp.</i>	193
5.7.1. Studiul posibilității de bioremediere in situ a solurilor prin bioacumularea Cd(II) și Cr(VI) de către speciile <i>Azotobacter sp.</i> și <i>Pichia sp.</i>	193
5.7.2. Studiul potențialului de intensificare a bioremedierii folosind sinergismul bacterii/plante	195
CAPITOLUL 6. STUDIUL POTENȚIALULUI DE REMEDIERE <i>EX-SITU</i> A SOLURILOR POLUATE CU Cd(II) ȘI Cr(VI) PRIN PROCESE FIZICO-CHIMICE	197
6.1. Studiul îndepărtării metalelor grele Cd(II) și Cr(VI) din soluții apoase cu o rășină nouă de tip epichlorohidrin/poliethilene-imină	198
6.2. Sinteza rășinii	198
6.3. Studiul sorbției Cr(VI) pe rășina Purolite și pe rășinile noi sintetizate	201
6.3.1. Metodologia de lucru	201
6.3.2. Influența pH-ului asupra sorbției Cr(VI) pe rășinile R1 și R2	202
6.3.3. Influența ionilor competitivi asupra sorbției Cr(VI) pe rășină	204
6.3.4. Echilibrul procesului de reținere a Cr(VI) pe rășini	206
6.3.5. Cinetica procesului de reținere a Cr(VI) pe rășini	209
6.3.6. Studiu comparativ al sorbției Cr(VI) pe rășina Purolite A400 și pe rășinile R1 și R2	212
6.3.7. Studiul sorbției Cromului pe rășina sintetică în regim dinamic	215
6.4. Studiul sorbției Cd(II) pe rășina Purolite C150 și pe rășina nouă	217
CONCLUZII GENERALE	219
BIBLIOGRAFIE	223

INTRODUCERE

Solul este o componentă crucială a mediului rural și urban. Din punct de vedere ingineresc, solul acționează ca o matrice complexă, cu funcții multiple pe care le poate exercita în relația de biunivocitate cu potențialii contaminanți. Analiza proceselor de transport prin prisma fenomenelor de transfer și a operațiilor unitare asociate, precum și a parametrilor care controlează mobilitatea metalelor grele în soluri contaminate cu alți compuși, precum și în cele necontaminate, evaluarea potențialului lor de migrare și impactul asupra solului sunt aspecte esențiale ce trebuie avute în vedere în studiul efectelor pe care prezența metalelor grele le induc în mediu. Rezultatele acestor studii pot sta la baza deciziilor privind alegerea tehnologiilor de remediere și refacere a calității solurilor.

În acest cadru specific, cercetările din prezenta teză de doctorat cuprind un spectru larg de abordări ce își propun să contribuie la înțelegerea aprofundată a comportamentului și efectelor asupra mediului a contaminanților din categoria metalelor grele, prin elaborarea și realizarea unor analize bazate pe date de literatură și pe experiența proprie a autorilor destinate să contribuie la dezvoltarea relațiilor și modelelor cantitative ce privesc comportarea acestora și remedierea acestei componente de mediu afectate de poluare. Solul este privit atât ca un rezervor în care se acumulează poluanții din atmosferă și din ape și o interfață între diverse sisteme naturale (hidrosfera, biosfera, geosfera, litosfera etc.), cât și ca un mediu ce poate fi asimilat unui complex de sorbenți, cu proprietăți specifice. Elaborarea și realizarea unor studii și cercetări cu caracter fundamental și aplicativ destinate să contribuie la dezvoltarea relațiilor și modelelor cantitative ce privesc comportarea și efectele asupra mediului a poluanților persistenți contribuie la înțelegerea aprofundată a comportamentului acestora constituie baza științifică pentru luarea deciziilor privind decontaminarea și a alternativelor durabile de remediere.

Teza de doctorat este structurată în două părți și cuprinde șase capitole, concluzii generale și bibliografie. Prima parte, constituită din capitolele 1 și 2, prezintă stadiul cercetărilor privind modul de interacțiune și soarta metalelor grele în mediu, în care s-au analizat aspecte legate de poluarea solurilor cu metale, migrarea și procesele de transformare sau transfer ale acestora în mediu, precum și aspecte referitoare la aspecte legislative în Uniunea Europeană și în România. De asemenea se au în vedere și procesele și tehnologiile de remediere a solurilor, aplicând metode fizico-chimice și biologice.

Partea a doua a lucrării conține rezultate originale obținute în urma elaborării și realizării unui amplu program experimental, în acord cu obiectivele propuse.

Teza de doctorat are ca obiectiv fundamental studiul comportării unor metale grele, cu potențial toxic recunoscut în câteva categorii de soluri indigene, specifice zonelor agricole și urbane și a unor alternative de remediere *in situ* și *ex-situ* aplicând instrumente și procese specifice ingineriei chimice și biotehnologiei.

În scopul realizării obiectivului general al tezei de doctorat s-au elaborat și realizat următoarele obiective specifice:

- realizarea unei analize a literaturii din domeniu care să evidențieze atât procesele și factorii care influențează sorbția și mobilitatea metalelor grele în mediile poroase reprezentate de soluri și prezentarea investigațiilor reprezentative cu privire la sorbția și transportul acestora în sisteme reale, cât și alternativele de remediere prin procese fizico-chimice și biologice *in-situ* și *ex-situ*, avantajele și dezavantajele acestora, din punctul de vedere al fezabilității tehnice, economice și a mediului înconjurător;
- analiza principalelor proprietăți ale solurilor studiate prin investigații de natură fizico-chimică, mineralogică, determinarea suprafeței specifice, analiza distribuției și mărimii porilor, analiza morfologică și microbiologică;
- studiul influenței unor factori care intervin în sorbția ionilor metalelor grele în sol (caracteristicile solului, concentrația inițială a poluantului, timpul de contact, masa de sol, pH-ul, temperatura), a mecanismelor proceselor care intervin în reținerea poluanților test în soluri;
- evaluarea capacității de reținere a ionilor metalici pe solurile selectate pentru studiu și descrierea mecanismelor proceselor prin aplicarea unor modele pentru izotermele de echilibru, precum și a unor modele cinetice;
- evaluarea potențialului de bioremediere *in-situ* a solurilor analizate prin fitoextracție folosind plante cu rol de hiperacumulatori sau bioacumulare/ mobilizare/ imobilizare cu microorganisme bioacumulatoare a ionilor metalici selectați pentru studiu, în relație, pe de o parte cu fitotoxicitatea și ecotoxicitatea acestora și, pe de altă parte cu potențialul de reținere și mobilizare în soluri;
- studiul potențialului de remediere *ex-situ* a solurilor prin tratarea apelor rezultate de spălarea acestora, prin schimb ionic, folosind rășini schimbătoare de ioni și adsorbante, comerciale și nou-sintetizate.

CAPITOLUL 1. STADIUL CERCETĂRILOR ÎN DOMENIUL COMPORTĂRII METALELOR GRELE ÎN MEDIU

1.1. Aspecte generale privind metalele grele și prezența lor în mediul înconjurător

Metalele sunt componente naturale, care fac parte din ecosistemele globale. O parte din ele sunt esențiale pentru buna dezvoltare a plantelor și a organismelor, altele, în schimb, pot fi toxice pentru acestea, chiar și la concentrații foarte mici.

Metalele pot fi prezente în mediu într-o gamă largă de stări de oxidare și numere de coordinare, acestea fiind corelate și cu toxicitatea lor. În literatura de specialitate metalele sunt clasificate în două categorii principale: metale ușoare și metale grele. Dintre toate elementele metalice existente în natură, 53 dintre ele sunt metale grele, având densitatea mai mare de 5 g/cm³ și sunt deseori asociate cu poluarea și toxicitatea, deși, unele dintre acestea (metalele esențiale) sunt necesare organismelor vii, dar în concentrații destul de mici (Adriano, 2001).

Impactul pe care îl induce prezența metalelor grele din mediu asupra sănătății umane și animale este agravat de persistența acestora, pe termen lung, în mediul înconjurător.

De asemenea solubilitatea și mobilitatea metalelor grele sunt în strânsă legătură cu procesele de adsorbție, desorbție și complexare, care, la rândul lor, depind de caracteristicile mediului în care aceste procese au loc, respectiv: pH, capacitatea de schimb cationic, conținutul de materie organică, tărie ionică, prezența altor metale grele etc. (Barman și colab., 2000; Nordberg și colab., 2002; Quartacci și colab., 2006).

1.2. Metalele grele în reglementări și politici de mediu

Conform legislației din România, concentrațiile maxime admise pentru ionii de metale grele în apă nu trebuie să depășească anumite valori, prezentate în Tabelul 1.1, reglementate prin Ordinul Ministerului Mediului și Gospodăririi Apelor 161/2006, pentru aprobarea Normativului privind clasificarea calității apelor de suprafață în vederea stabilirii stării ecologice a corpurilor de apă. În tabelul 1.2. sunt prezentate concentrațiile maxime de metale grele admise în corpul uman conform unor reglementări internaționale elaborate de OMS (2002) și USEPA (2002), precum și afecțiunile pe care le pot genera în corpul uman cu consecințe nefavorabile asupra sănătății.

Tabelul 1.1. Concentrațiile maxime admise pentru ionii de metale grele în ape, conform legislației din România

Nr.	Ion metalic	CMA- apă potabilă Legea 311/2004 (mg/L)	Valori admise pe categorii de calitate pentru apele de suprafață. Ordin 1146/2002 – Ordin 161/2006 (µg/L)			
			II	II	IV	V
1	Zinc	5	100	200	500	>500
2	Cadmiu	0,005	1	2	5	>5
3	Crom total	0,05	50	100	250	>250
4	Cupru	0,1	20	40	100	>100
5	Plumb	0,01	5	10	25	>25
6	Nichel	0,02	50	100	250	>250

Tabelul 1.2. Concentrații maxime admise (CMA) în corpul uman
(OMS, 2002; USEPA, 2002)

<i>Metalul poluant</i>	<i>CMA în corpul uman (µg/L)</i>		<i>Efecte asupra sănătățiiomului</i>
	OMS	USEPA	
Arsen	10	50	Cancerigene, tumori hepatice, afecțiuni ale pielii, și ale aparatului digestiv etc.
Mercur	01	12	Coroziv pentru piele, dermatite, anorexie, afecțiuni ale ochilor etc.
Cadmium	03	05	Cancerigen, dispnee, pierderi în greutate
Crom total	50	100	Cancerigen, alergii, tumori pulmonare, dermatite etc.
Nichel	-		Bronșită cronică, cancer pulmonar, și alte afecțiuni ale aparatului respirator
Zinc	-		Afectează sistemul nervos
Cupru	-	1300	Iritații ale ochilor, nasului, gurii, cefalee, dereglări ale aparatului digestiv etc.

Normativul românesc care precizează limitele concentrațiilor de contaminanți din sol este Ordinul nr. 756 /1997 pentru aprobarea Reglementării privind evaluarea poluării mediului al Ministerului Mediului și Pădurilor, completat cu Ordinul nr. 592 din 25 iunie 2002 pentru aprobarea Normativului privind stabilirea valorilor limită, a valorilor de prag și a criteriilor și metodelor de evaluare a dioxidului de sulf, dioxidului de azot și oxizilor de azot, pulberilor în suspensie, plumbului, benzenului, monooxidului de carbon și ozonului în aerul înconjurător. Valorile de referință privind poluarea solurilor cu cadmiu și crom conform Ordinului nr. 756 din 1997 sunt prezentate în tabelul 1.3.

Tabelul 1.3. Valori de referință pentru urme de elemente chimice în sol
(Ordinul nr. 756/1997)

<i>Urme de element</i>	<i>Valori normale (mg/kg s.u.)</i>	<i>Praguri de alertă/ Tipuri de folosințe</i>		<i>Praguri de intervenție/Tipuri de folosințe</i>	
		Sensibile (mg/kg s.u.)	Mai puțin sensibile (mg/kg s.u.)	Sensibile (mg/kg s.u.)	Mai puțin sensibile (mg/kg s.u.)
Cadmium (Cd)	1	3	5	5	10
Crom total	30	100	300	300	600
Crom (VI)	1	4	10	10	20

1.3. Originea și surse de metale grele în mediul înconjurător

1.3.1. Categoriile de surse de metale grele în mediu

Sursele de metale grele în mediul înconjurător sunt diverse și complexe, de origine naturală și antropogenă (Bradl, 2005). Ele afectează solul și subsolul, apele subterane și de suprafață, atmosfera.

Sursele naturale de metale grele pot fi: rocile magmatice sau sedimentare, eroziunea, procesele de formare a solurilor etc.

În funcție de tipurile de roci, climat, timp și caracteristicile faunei (în particular de organismele din sol), prezența metalelor grele este o variabilă, care depinde și de aria investigată. În tabelul 1.4 se prezintă succint și selectiv concentrațiile naturale a unor metale grele în diverse categorii de roci.

Tabelul 1.4. Concentrații medii a unor metale grele în diverse roci (ppm sau %)(Brownlow, 1996; McLennan și Murray, 1999; Siegel, 2002; Taylor și McLennan, 1995)

<i>Metalul</i>	<i>Granit</i>	<i>Bazalt</i>	<i>Argile șistoase</i>	<i>Argile oceanice</i>	<i>Calcar</i>	<i>Carbonați de pe fundul mărilor</i>
Al (%)	7,2	8,2	8,0	8,4	0,42	2,0
As	2	2,2	13	13	1	1
Be	3	0,7	3	2,6	0,1	0,1
Cd	0,13	0,21	0,3	0,03	0,3	0,01
Co	4	47	20	74	0,1	7
Cr	10	185	100	90	11	11
Cu	20	94	50	250	4	30
Fe (%)	1,42	8,6	5,1	6,5	0,38	0,9
Hg ($\times 10^{-3}$)	0,03	0,09	0,4	0,03	0,04	0,01
Mn (%)	0,045	0,18	0,09	0,07	0,11	0,1
Mo	1	1,5	2,627	0,4	3	0,01
Ni	10	145	60	230	20	30
Pb	17	7	20	30	9	9
Sb	0,22	0,6	1,5	1	0,2	0,15
Sc	7	27	16	19	1	2
Se	0,05	0,05	0,6	0,17	0,08	0,17
Sn	3	1,5	6	1,5	0,1	0,1
Ti (%)	0,12	1,14	0,6	0,46	0,04	0,08
Tl	2,3	0,21	1,4	0,8	0,01	0,16
V	50	225	140	120	20	20
Zn	50	118	85	200	20	35

Sursele antropogene de metale grele includ în general activitățile industriale, transporturile și agricultura (Siegel, 2002; Adriano, 2001). Metalele grele pot fi emise în atmosferă sub formă de aerosoli, sub formă de poluanți particulați, ori se pot găsi în fază apoasă sau în deșeuri solide, iar sursele pot fi difuze sau punctuale.

1.5. Comportarea metalelor grele în sol

În sol, metalele grele sunt implicate într-o serie de interacțiuni complexe chimice și biologice care includ: oxido-reducerea, precipitarea și solubilizarea, volatilizarea, complexarea la suprafață și în soluție, bioacumularea, biopercolarea etc. Ca urmare a caracterului eterogen al solului, numeroase studii s-au concentrat pe interacțiunile dintre metalele grele prezente în sol și constituenții acestuia (Magdi Selim și Anacher, 2001).

1.5.1. Factorii care influențează mobilitatea metalelor grele

Compoziția mineralogică a solurilor și variația acesteia diferențiază major comportarea metalelor grele. Materiile organice, argilele minerale și oxizii amorfi de Fe, Mn, și Al joacă un rol major în sorbția metalelor grele.

Specierea metalelor grele în soluția solului depinde în mare măsură de adsorbția acestora la suprafața componentelor de sol și/sauprecipitarea ca fază separată (Sposito, 1989; Choi, 2006).

pH-ul

Unul din cei mai importanți factori care controlează imobilizarea (sorbția) și respectiv mobilitatea metalelor grele în sol este pH-ul (Kukier și colab., 2004; Seuntjens și colab., 2004; Amini și colab., 2005; Basta și colab., 2005). În același timp, pH-ul influențează o serie de alte

procesele ca de exemplu: sorbția substanțelor ionizabile (compuși fenolici, din clasa alchifenolilor). Pe de altă parte, valori mici ale pH-ului asociate cu deficit de calciu și duritatea scădută a apei, pot afecta alte procese într-o direcție nefavorabilă, precum și sporirea toxicității metalelor ca urmare a creșterii mobilității acestora.

Substanțele nutritive

Mobilitatea metalelor grele este afectată semnificativ de cantitatea de substanțe nutritive prezente în sol. Pearson și Kirkham (1981) au constatat faptul că, de exemplu, cadmiul aparent crește permeabilitatea membranelor pentru ioni și apă, deoarece potențialul osmotic este de obicei mai scăzut, iar potențialul de turgescență (umflare a celulei vegetale, datorită apei care a pătruns în interiorul ei) mai mare în prezența cadmiului. Plantele cultivate în soluție nutritivă cu adaos de ioni de Cd(II) au avut un potențial de turgescență mai mare și o greutate mai mare a substanței uscate decât plantele cultivate în soluție nutritivă fără cadmiu.

Îmbătrânirea metalelor

Îmbătrânirea este un factor care afectează mobilitatea metalelor în soluri și plante. Ca urmare a unor procese chimice îndelungate, mobilitatea metalelor poate scădea în timp, cu sau fără reducerea concentrației totale de metal (Lock și Janssen, 2003). Gradul de îmbătrânire a metalului depinde, în principal, de următorii factori: temperatură, uscări și umeziri repetate, pH, dar și de concentrația totală de metal.

Constituenții și proprietățile solului

Compoziția și modul de dispunere a elementelor componente ale solului determină o serie de calități sau proprietăți care influențează reținerea și migrarea poluanților. Caracteristicile principale fizico-chimice sau biologice ale solurilor influențează la rândul lor comportarea poluanților în sol (Lăcătușu, 2000).

Argilele

Cercetările privind influența prezenței argilelor în sol asupra comportării metalelor grele au arătat că există o relație directă între conținutul de argile minerale și cantitatea de metale grele în sol (fig. 1.5), care este puternic influențată de conținutul și tipul de argile.

Materia organică din sol

Alături de pH, materia organică reprezintă un factor foarte important în determinarea mobilității metalelor grele în sol. Sauve și colab., (2003) au constatat faptul că pentru solurile organice de pădure există o mare afinitate privind adsorbția cadmiului de către materia organică. Aceasta a fost de 30 ori mai mare decât la solul mineral (fără materie organică).

1.5.2. Mecanisme de acumulare a metalelor grele

După pătrunderea în sol, poluanții suferă fenomene de transport, de transformare, de transfer sau de acumulare și fixare. Aceste fenomene contribuie la răspândirea și distribuția lor în elementele solului și la modificarea structurii chimice a solului.

Transportul poluanților constă în deplasarea poluanților în sol, subsol la o distanță de sursă. Deplasarea poluanților se realizează prin dispersia acestora în sol, formațiuni geologice, ape subterane prin (Gavrilescu, 2005; King, 2005):

- *difuzie moleculară*, deplasarea moleculelor de poluant în toate direcțiile, favorizată de gradientul de concentrație (care determină difuzia de tip Fick), de temperatură sau de presiune;
- *convecție*, deplasarea pe orizontală a poluantului odată cu fluidul purtător, aer sau apă, pe direcția de deplasare a fluidului.

1.5.3. Determinarea cantității de metal disponibil în sol

Disponibilitatea pentru mobilitate a metalului în sol este un indicator mai important decât concentrația totală de metal, întrucât concentrația disponibilă este un indicator al cantității de metal ce poate fi asimilată de către plante (Mirsal, 2008; Semple și colab., 2004; Sherameti și Varma, 2010).

Determinarea fracției de metal (bio)disponibil este importantă din două puncte de vedere:

- pentru analiza comportării metalelor grele în sol și evaluarea riscului pentru mediu și sănătate generat de prezența acestora, în componentele solului;
- pentru selectarea metodelor de eliminare a metalelor din soluri și remedierea acestora.

Determinarea fracției disponibile de metale din sol presupune aplicarea unor metode specifice: extracție, analiza fracției biodisponibile folosind râmele, fitodisponibilitatea etc. (Gavrilescu, 2005; Mirsal, 2008).

CAPITOLUL 2. STADIUL CUNOAȘTERII ÎN DOMENIUL METODELOR ȘI STRATEGIILOR DE DECONTAMINARE A SOLURILOR POLUATE CU METALE GRELE

2.1. Considerații generale privind remedierea solurilor poluate cu metale grele

Ca răspuns la deprecierea resurselor de apă, aer, sol din cauza poluării, atenția cercetătorilor și specialiștilor din domeniu s-a concretizat în găsirea de noi metode de protecție și monitorizare a componentelor de mediu. prin aplicarea unor tehnici care, cu costuri minime să îndepărteze poluanții din soluri, sedimente, fluxuri lichide *in situ sau ex-situ* și să le stabilizeze în forme imobile sau non-toxice (Bețianu și Gavrilescu, 2004; Gavrilescu, 2004; Khan și colab., 2004).

Forma în care se găsesc ionii metalici care contaminează solul influențează semnificativ selectarea metodei adecvate de remediere. Totodată, alegerea metodei de decontaminare ține seama de caracteristicile fizico-chimice ale solului, tipul și nivelul poluării, distribuția contaminanților. De asemenea, țintele remedierii trebuie stabilite în funcție de concentrația finală necesară a fi atinsă la finalul procesului de bioremediere.

2.2. Tehnologii de remediere

În general, tehnologiile de remediere sunt clasificate în patru categorii bazate pe acțiunea lor asupra contaminantului. Acestea sunt (Costner, 1998; Costner, 2004; Gavrilescu, 2004; Gavrilescu, 2005):

a) *Extracția/Eliminarea*: este un proces care constă în îndepărtarea fizică a contaminantului sau mediului contaminat de pe sit fără a necesita separarea acestuia din mediul gazdă.

b) *Separarea*: este un proces prin care contaminantul este îndepărtat din mediul gazdă.

c) *Degradarea/Distrucția*: este un proces chimic sau biologic prin care contaminanții sunt neutralizați sau distruși pentru a produce mai puține componente toxice.

d) *Imobilizarea*: este un proces ce constă în frânarea sau imobilizarea migrării subterane și la suprafață a contaminantului.

2.2.1. Considerații privind tehnologiile inovative pentru remedierea unui sit

Tehnologiile de remediere inovative sunt procese recent elaborate care au fost aplicată la scară mare, dar care nu au un „trecut” privind aplicabilitatea sau o utilizare îndelungată. Datele despre costurile și performanțele tehnologiilor inovative pot să nu fie suficiente pentru a face o selecție a acestora tehnologii comparativ cu cele convenționale și pentru a susține predicțiile asupra performanțelor lor în contextul unor condiții variate de operare (USEPA, 2001). O tehnologie *avansată* este o tehnologie inovativă care este supusă în mod curent

analizei și din care doar o variantă a sa este testată în laborator. O tehnologie *convențională* este o tehnologie pentru care informațiile privind costurile și performanțele sunt ușor accesibile. Doar după ce o tehnologie a fost utilizată pe diferite situri și rezultatele sunt complet documentate, această tehnologie poate fi considerată convențională.

2.2.2. Analiza tehnologiilor de remediere prin procese fizico-chimice

Tratamentele fizico-chimice *in-situ* au la bază proprietățile fizice ale contaminanților sau ale mediului contaminat și sunt destinate pentru a distruge, separa sau reține contaminantul. Tratamentul fizico-chimic este eficient din punct de vedere economic și poate fi realizat într-o perioadă scurtă de timp, comparativ cu tratamentele biologice (Crusenberry și colab., 1996; Gavrilesco, 2004, Gavrilesco, 2005).

Produsele secundare rezultate din tratament din tehnologia de separare vor necesita tratament sau depozitare, fapt care va suplimenta costurile totale ale proiectului și pot necesita autorizație.

Principalele tratamente fizico-chimice aplicate pentru îndepărtarea metalelor grele din soluri sunt: solidificare/stabilizarea, vitrifierea, încapsularea, oxidarea chimică, inundarea sulturilor, separarea electrocinetică, tratamentul termic *in situ*, aerarea.

2.3. Bioremedierea

Bioremedierea este o opțiune care oferă posibilitatea de a distruge sau de a face inofensivi (detoxifica) diferiți contaminanți utilizând activitatea biologică naturală a plantelor și microorganismelor. Procedul are costuri relativ scăzute, tehnologii mai puțin complexe, care în general sunt acceptabile din punctul de vedere al societății civile. Poate fi aplicat pe sit (*in situ*) sau în afara sitului (*ex situ*). Cu toate că metodologiile aplicate nu sunt complexe din punct de vedere tehnic, poate fi necesară o experiență considerabilă pentru a proiecta și implementa cu succes un program de bioremediere, datorită nevoii de a evalua complet locația și de a optimiza condițiile pentru a atinge un rezultat satisfăcător. În conformitate cu Biroul de Evaluare a Tehnologiilor (OTA), bioremedierea, prin biodegradare este potențial mai puțin costisitoare. Aplicarea sa depinde de maniera în care se dispune de echipament și specialiști, cât și de timpul disponibil de decontaminare.

2.3.1. Populația microbiană în procesul de bioremediere

Microorganismele pot fi izolate din aproape orice condiții de mediu. Microorganismele se vor adapta și crește la temperaturi sub 0°C precum și la căldură extremă, în condiții de deșert, în apă, în condiții aerobe și în condiții anaerobe, în prezența compușilor periculoși.

2.3.1.2. Biodisponibilitatea contaminaților pentru populația microbiană

Bioremedierea implică contactul dintre microorganisme și contaminanți, fapt dificil de realizat deoarece nici microorganismele nici contaminanții nu sunt uniform dispersați în sol. Mulți contaminanți nu sunt solubili în apă (Scheringer, 2002). Astfel, ei se atașează de particulele de sol, sedimente sau alte particule solide, printr-un proces de sorbție. Dacă un contaminant trebuie să fie desorbit în sol și dizolvat în apă înainte de a fi degradat, acest proces va fi probabil excesiv de lent. Unele bacterii sunt mobile și, în prezența contaminantului, se deplasează spre mediul care-l conține. Alte microorganisme cum ar fi fungii cresc într-o formă filamentoasă. Este posibilă creșterea mobilității contaminantului utilizând agenți activi de suprafață cum ar fi dodecilsulfatul de sodiu (SDS), EDTA etc. (Hernandez-Soriano et al., 2011; Lestan și Udovic, 2011).

2.3.3. Tehnologii de bioremediere

Aplicabilitatea tehnicilor de bioremediere depinde de gradul de saturație și aerare a unei zone. Ele se pot folosi *in situ* sau *ex situ*. În practica bioremedierii *in situ* există mai multe variante aplicative care au la bază același principiu: introducerea în centrul zonei contaminate a nutrienților și a oxigenului, în scopul creării unor condiții favorabile bioremedierii (Mellor și colab., 1996; Volf, 2005). În majoritatea cazurilor, se utilizează flora bacteriană autohtonă, specifică zonei contaminate sau sunt introduse bacterii alohtone, selecționate în laborator, pentru accelerarea procesului în mediul contaminat (bioaugmentare). Procedul clasic prevede injecția în subsol a apei, în care sunt dizolvate fosforul, azotul și oxigenul, fapt ce accelerează reacția aerobă destinată anihilării poluanților. Tratamentele biologice *in situ* includ:

- bioventingul
- biospargingul
- biodegradarea in situ
- bioslurpingul
- bioaugmentarea

Tratamentele biologice *ex situ* se referă la:

- bioremedierea în fază de nămol
 - bioreactorul
- bioremedierea în fază solidă (biodegradarea în vrac)
 - landfarmingul
 - compostarea
 - biopilele (bioreactoarele)

2.3.3.1. Bioremedierea in situ

Principalul avantaj al tratamentului *in-situ* este acela că oferă posibilitatea remedierii solului fără ca acesta să fie excavat și transportat, fapt materializat în posibilitatea reducerii semnificative a costurilor. Totuși, tratamentul *in-situ* necesită în general o perioadă îndelungată de timp și este incert în privința uniformității tratamentului datorită variabilității caracteristicilor solului și acviferului și datorită faptului că este mai dificil de verificat eficacitatea procesului. Tehnologiile de tratare biologică pot fi realizate prin stimularea creșterii microorganismelor prin asigurarea unui mediu de creștere favorabil microorganismelor. Uneori pentru intensificarea procesului sunt folosite microorganisme adaptate pentru degradarea unor anumiți contaminanți.

Gradul de reținere a contaminanților de către microorganisme este influențat de prezența altor contaminanți și concentrația acestora, cantitatea de oxigen, umiditatea, temperatura, pH-ul, cantitatea de nutrienți, bioaugmentarea și producția de cometabolism. Tehnologiile de tratare biologică *in-situ* sunt sensibile față de anumiți parametri. De exemplu, prezența materialelor humice sau argilelor provoacă variații ale performanței procesului de tratare biologică. Studiile de tratabilitate sunt în general realizate pentru determinarea eficienței bioremedierii într-o situație dată. Contaminanții pot fi distruși și în foarte puține cazuri nu sunt necesare tratamente suplimentare. În orice caz, procesul necesită un timp mai îndelungat și este dificil de determinat dacă contaminanții au fost distruși efectiv.

2.3.3.2. Bioremedierea ex-situ

Tehnicile *ex situ* pot fi mai rapide, ușor de controlat și folosite pentru tratarea unei game largi de contaminanți și tipuri de sol decât tehnicile *in situ*. Aceste tehnici implică excavarea și îndepărtarea solului contaminat de pe amplasament, urmată de tratarea acestuia. Principalul avantaj al tehnologiilor de tratare a solurilor *ex-situ* este că, în general, necesită o perioadă de timp mai mică decât tratarea *in-situ*, iar tratarea este uniformă datorită

posibilităților de omogenizare și amestecare a solului. Pe de altă parte, tratamentul *ex-situ* necesită excavarea solului, ceea ce duce la o creștere a costurilor.

Bioremedierea în fază de suspensie/nămol

Principiul procedeului constă în biodecontaminarea pe sit a solului, în instalații speciale formate din reactoare biologice (cuve închise, bazine, coloane, etc.). Metoda se poate aplica pentru depoluarea solului excavat diluat cu apă sau sub formă de nămol.

Tratarea biologică în fază de nămol poate fi un proces relativ rapid în comparație cu alte procese biologice de tratare, în special pentru solurile argiloase contaminate. Succesul procesului este în mare măsură dependent de caracteristicile solului și proprietățile materialului contaminat. Această tehnologie este în special folositoare când rapiditatea metodei este o prioritate. Înaintea tratării în bioreactor, solul necesită o preparare mecanică ce include: operațiile de omogenizare, mărunțire și clasare volumetrică. Solul astfel preparat este amestecat cu apă într-un amestecător care asigură obținerea unei pulpe sau a unui nămol în care partea solidă reprezintă cca. 30%, care este pompat într-un sistem de bioreactoare conectate în serie. Aerarea se face cu ajutorul unui dispozitiv situat la partea inferioară a bioreactorului.

Biodegradarea aerobă în sisteme aerate (Biopile)

Celulele aerate (biopilele) cunoscute și ca biocelule, pile de compost sunt utilizate pentru reducerea concentrației poluanților persistenți în solurile excavate. Această metodă se aplică în cazul biodecontaminării solurilor cu conținuturi ridicate de substanțe volatile (FRTR, 1999). Tratarea solului prin biopile este o tehnologie prin care solul excavat este amestecat cu amendamente și apoi este plasat într-o zonă în care are loc tratarea care include un sistem de colectare a scurgerilor și un sistem de aerare. Zona în care va fi depozitat solul pentru tratare va fi acoperită cu o folie impermeabilă pentru a minimiza riscul scurgerii contaminanților în solul necontaminat. Apele colectate din scurgeri trebuie epurate, de obicei într-un bioreactor, pentru a putea fi reutilizate. În funcție de poluanții specifici din sol se pot folosi nutrienți specifici pentru stimularea bioremedierii (Wood și colab., 1990).

Biopilele sunt prevăzute cu un sistem de distribuție a aerului care permite aerarea fie prin crearea de vacuum, fie prin suprapresiune. Biopilele sunt acoperite cu folii de plastic pentru a putea împiedica pierderile de contaminanți prin evaporare și/sau volatilizare. Dacă în sol sunt prezenți COV, care se vor volatiliza în curentul de aer, aerul eliminat trebuie tratat în vederea îndepărtării COV-urilor (<http://www.envirotools.org>).

CAPITOLUL 3. METODE ȘI TEHNICI DE ANALIZĂ A METALELOR GRELE ȘI A IMPACTULUI ACESTORA ASUPRA MEDIULUI ÎNCONJURĂTOR

3.1. Metodologia de lucru

Studiile privind sorbția metalelor grele Cd(II) și Cr(VI) pe diferite soluri s-au realizat în regim discontinuu prin punerea în contact a diferitor cantități de sol (între 3 și 30 g) cu soluții de diferite concentrații ale celor două metale grele. Experimentele au fost realizate utilizând un volum de soluție de 25mL, în flacoane Erlenmeyer, ce au fost agitate la anumite intervale de timp. Studiile de sorbție au fost făcute ținând cont de influența pH-ului și a dozei de sol.

Pentru determinările ce au vizat influența timpului de contact asupra sorbției metalelor grele pe sol, cele două faze au fost separate prin filtrare după intervale de timp bine determinate.

Determinarea echilibrului de sorbție s-a făcut prin menținerea în contact a solului cu soluția de metale timp de 24 ore, la valori optime ale pH-ului și dozei de sol, utilizând concentrații inițiale de Cd(II) și Cr(VI) cuprinde între 30 și 300 mg/L.

Studiul influenței temperaturii asupra echilibrului de sorbție s-a realizat prin menținerea probelor în incinte termostatare la temperatura dorită.

3.2. Recoltarea probelor de sol și caracterizarea acestora

3.2.1. Specificații generale

Probele folosite la studiul sorbției metalelor grele și a comportării acestora în soluri au fost recoltate din diferite zone, astfel: 2 tipuri de sol au fost recoltate din sera Copou Iași / sector horticol 4 / traveea 16 / profilul IS.1; 2 tipuri de sol au fost recoltate din Munții Gurghiu – Carpații Orientali / Localitatea Borozonț, altitudine 1200 m; iar 2 probe au fost recoltate din Zona metropolitană Iași – perimetrul Răducăneni. Caracteristicile generale ale acestor soluri sunt prezentate în tabelele 3.1 – 3.4.

Perioada în care s-au recoltat probele a fost 1.07.2008 – 08.07.2008. Toate cele 6 soluri fac parte din categoria de soluri agricole.

3.2.2. Specificații metodologie de lucru

- **Pregătirea probelor**

Probele de sol au fost uscate la etuvă (3 ore la 105°C) și aduse la o granulație $\leq 0,02$ mm (măcinare în mojar cu bile din agat, model Fritch, 30 minute la 800 rotații / minut).

Din materialul uscat au fost selecționate probe reprezentative pentru studiile microscopice. După eliminarea materialelor vegetale și materialului grosier ($\varnothing > 2,00$ mm), probele au fost mărunțite până la granulație $< 0,02$ mm. Din materialul mărunțit au fost obținute probele medii (metoda sferturilor) pentru analizele fizico-chimice.

Dezagregarea probelor de sol pentru analizele chimice: tratare cu HClO_4 concentrat și HNO_3 concentrat în două etape, pe baie de nisip la temperatura de 400 – 450°C. Soluțiile au fost aduse la flacon cotate de 100 mL cu HNO_3 2 %. În reziduu insolubil s-a determinat SiO_2 din mineralele primare, iar în soluție au fost determinate toate celelalte elemente chimice.

pH-ul a fost determinat prin metoda potențimetrică, procedeul suspensiei (10 g sol / 50 mL soluție; granulație probă $< 0,01$ mm; timp de contact: 30 minute), în apă bidistilată cu un multimetru model Corning Pinnacle model 555 și un cuplu de electrozi calomel – electrod de pH. Potențialul redox a fost determinat prin metoda directă cu un cuplu de electrozi platină – calomel.

- **Analiza mineralogică**

Fracționarea probelor de sol brute și separarea fracțiunilor minerale – s-a realizat prin metoda magnetică izodinamică și metoda cu lichide grele (bromoform), urmată de concentrarea și purificarea fracțiunilor minerale prin electroforeză plană cu gradient vertical, extracție selectivă solid - lichid și în sisteme apoase bifazice pe bază de polietilenglicol.

Compoziția chimico-mineralogică a probelor de sol a fost estimată pe baza rezultatelor analizelor obținute prin: microscopie optică: microscop optic model MEYJ, pe secțiuni subțiri, în lumină naturală și polarizată; difracție cu raze X (DRX): difractometru cu raze X model Phillips, metoda pulberilor, radiație $\text{CuK}\alpha$; spectrometrie de IR: spectrometru de IR model Bio-Rad, tehnica pastilării în KBr, metoda aditiei de matrice în blanc; spectrometrie Raman: spectrometru Raman confocal model LabRAM INV-Horiba Jobin Yvon; analize termice diferențiale: termobalanță Netzsch model TG.209; creuzet de Pt, referință $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, viteza de încălzire: 2.5°C/min.; analize chimice.

Separarea compușilor organici s-a realizat prin extracție cu dicloretan/metanol (1–3 g sol; 1x25 mL, 3x15 mL) urmată de determinarea lor în extracte prin cromatografie GC-FID (coloană de silice inactivată cu n-hexan; cromatograf model Hewlett-Packard 5972). Extractele

au fost trecute prin coloana cromatografică de unde, prin eluții succesive, au fost separate 4 fracțiuni: eluție cu n-hexan (20 mL) - hidrocarburi și compuși organici cu sulf; eluție cu n-hexan / toluen (4:1; 30 mL) – esteri și eteri ceridici și sterolici; eluție cu n-hexan / acetat de etil (35:2; 30 mL) – compuși alchenonici; eluție cu hexan / acetat de etil (4:1; 30 mL) – n-alcooli, n-acizi, alcooli steroidici etc.

Tabelul 3.1. Caracterizarea generală a probelor de sol

Nr. probă	AH-IS 1 / 22	AH-IS 1 / 18	AN-CO / 14	AN – CO / 8	IS.30 / 2	IS.35 / 2
Locația	Sera Copou Iași / sector horticol 4 / traveea 16 / profilul IS.1		Munții Gurguiu – Carpații Orientali / Localitatea Borzont, altitudine 1200 m		Zona metropolitană Iași – perimetrul Rădăuțeni	
Adâncimea de prelevare, cm	14 – 25	0 - 14	0 - 15	0 - 18	0 - 35	0 - 25
Tip / sub tip de sol ⁽¹⁾	Entantrosol mixic – proxicalcaric - hipohortic	Entantrosol mixic – proxicalcaric - hipohortic	Andosol / cambic (evoluat pe deluvii andezitice / andezit)	Andosol / cambic-histic (la limită cu prepodzol histic)	Cernisol / cernoziom cambic	Cernisol / cernoziom tipic
Orizontul de sol ⁽¹⁾	Ah0lk (protofragipan)	Ap1k (salinizare secundară)	Aou	ABv	Am	Ap / Am
Textura ⁽¹⁾	Medie (lut mediu; LL)	Medie (lut mediu; LL)	Mijlocie (M, m)	Lut argilos mediu (TT)	Lut argilo prăfos (TP)	Lut argilos mediu (TT)
Structura ⁽¹⁾	Granulară mică-medie	Granulară mică-medie spre poliedrică slab exprimată	Poliedrică – glomerulară slab exprimată	Glomerulară slab exprimată	Granulară medie	Subpoliedrică – glomerulară medie
Utilizarea actuală	Sol horticol – culturi legumicole alternante / tehnologie tradițională	Sol horticol – culturi legumicole alternante / tehnologie tradițională	Pășune sezonieră (vegetație alpină spontană acidofilă)	Pădure rară degradată	Sol agricol (culturi furajere alternante iarbă de Sudan – lucernă)	Sol agricol (culturi alternante – porumb – soia - orz)
Modificare antropică	Foarte puternică	Foarte puternică	Foarte slabă	Foarte slabă	Slabă	Slabă
Poluare ⁽²⁾	Nepoluat	Nepoluat	Nepoluat	Nepoluat	Nepoluat	Nepoluat

Tabelul 3.2. Compoziția granulometrică a probelor de sol

Nr. probă		AH-IS.1/22	AH-IS.1/18	AN-CO/14	AN-CO/8	IS.30/2	IS.35/2
Material vegetal nedescompus, % [w / w]		0,53	0,49	0,93	0,81	1,93	2,11
Fracțiunea grosieră ($\Phi > 2,00$ mm), % [w / w]		2,05 ⁽¹⁾	3,29 ⁽¹⁾	20,48 ⁽¹⁾	18,93 ⁽¹⁾	0,91 ⁽¹⁾	1,34 ⁽¹⁾
Nisip ($\Phi = 2,00-0,02$ mm), % [w/w] ⁺	Grosier ($\Phi = 2,00-0,20$ mm)	1,57	4,83	13,79	19,92	9,92	15,37
	Fîn ($\Phi = 0,20 - 0,02$ mm)	35,95	37,82	25,46	12,28	17,44	10,69
	Total nisip	37,52	42,65	39,25	32,20	27,36	26,06
Praf ($\Phi = 0,020-0,002$ mm), % [w/w] ⁺	Grosier ($\Phi = 0,020-0,010$ mm)	5,33	8,76	8,40	3,07	19,08	13,16
	Fîn ($\Phi = 0,010-0,002$ mm)	16,27	11,77	6,65	11,15	16,07	17,92
	Total praf	21,60	20,53	15,05	14,22	35,15	31,08
Argilă ($\Phi < 0,002$ mm), % [w/w] ⁺	Grosieră ($\Phi = 0,002-0,001$ mm)	10,36	15,35	8,71	12,05	11,35	17,32
	Fină ($\Phi < 0,001$ mm)	26,57	16,41	13,79	20,36	22,13	20,85
	Total argilă	36,93	31,76	22,50	32,41	33,48	38,17
Pierderi la analiză, % [w/w]		1,37	1,28	1,79	1,43	1,17	1,24

Compușii organici din primele 3 fracțiuni au fost determinați prin analiză directă, iar cei din fracțiunea 4 au fost determinați prin derivatizare cu bis-(trimetilsilil)-trifluoroacetamidă în dicloretan (0,5 mL reactiv / probă, la 70°C, 2 ore).

• Analiza chimică

SiO₂ – a fost determinat diferențiat:

- silicea din materialul parental (cristalină) – determinare gravimetrică după solubilizarea diferențiată a celorlalți componenți;
- silicea amorfă (pedogenetică) – s-a determinat prin spectrometrie de absorbție atomică în flacără în soluție.

Al, Na, K, Ca, Mg, Ti, P – au fost determinate prin spectrometrie de absorbție atomică în flacără după dezagragare acidă fără preconcentrare prealabilă.

Elementele minore (Cd, Cr, Pb, As, Ni, Zn, Mn, Co) – au fost determinate prin spectrometrie de absorbție în flacără și spectrofotometrie de absorbție moleculară în UV-VIS după preconcentrare prin extracție.

Sulfur – a fost determinat pe probe paralele după mineralizare completă la SO_4^{2-} , urmată de determinarea anionului SO_4^{2-} prin metoda potențimetrică cu senzor ion-selectiv.

Tabelul 3.3. Componentii chimico-mineralogici ai probelor de sol

Nr. probă			AH- IS.1/22	AH-IS.1 / 18	AN-CO/14	AN-CO / 8	IS.30 / 2	IS.35 / 2
Minerale argiloase [% , w / w]*	Cristaline	Smectite	17,85 ⁽¹⁾	13,52 ⁽¹⁾	0,85 ⁽²⁾	1,14 ⁽²⁾	8,54 ⁽¹⁾	6,31 ⁽²⁾
		Illite	13,56 ⁽³⁾	14,17 ⁽³⁾	1,11 ⁽³⁾	1,53 ⁽³⁾	12,18 ⁽³⁾	10,01 ⁽³⁾
		Caolinit	6,58	7,24	6,65	10,82	10,26	11,72
		Alte minerale argiloase	0,91 ⁽⁴⁾	0,85 ⁽⁴⁾	0,18 ⁽⁴⁾	0,48 ⁽⁴⁾	0,63 ⁽⁴⁾	1,14 ⁽⁴⁾
		Σ minerale argiloase cristaline	38,90	35,78	8,79	13,97	31,61	29,18
	Minerale argiloase amorf	4,72 ⁽⁵⁾	3,15 ⁽⁵⁾	12,46 ⁽⁶⁾	12,43 ⁽⁶⁾	2,58 ⁽⁵⁾	2,17 ⁽⁵⁾	
Total minerale argiloase		43,62	38,93	21,25	26,40	34,19	31,35	
Carbonați, [% , w / w]*	Cristalini		2,33 ⁽⁷⁾	2,98 ⁽⁷⁾	3,21 ⁽⁸⁾	1,82 ⁽⁸⁾	1,04 ⁽⁷⁾	1,13 ⁽⁷⁾
	Amorfi		0,42 ⁽⁷⁾	0,98 ⁽⁸⁾	0,61 ⁽⁹⁾	0,36 ⁽⁹⁾	0,23 ⁽⁹⁾	0,45 ⁽⁹⁾
	Total carbonați		2,75	3,96	3,82 ⁽⁶⁾	2,18 ⁽⁶⁾	1,27	1,58
Oxizi și oxihidroxizi de fier [% , w/w]* ⁽¹⁰⁾	Cristalini		0,59	0,70	0,93	0,96	0,75	0,92
	Amorfi		2,77	2,24	1,32 ⁽¹¹⁾	2,82 ⁽¹¹⁾	1,36	1,51
	Total oxizi și oxihidroxizi de fier		3,36	2,94	2,25	3,78	2,11	2,43
Silice (SiO ₂), [% , w / w]*	Cristalină ⁽¹²⁾		3,52	3,87	0,88	1,23	2,95	4,29
	Amorfă ⁽¹³⁾		1,35	1,28	2,62	4,92	0,78	1,11
	Total silice		4,87	5,15	3,50	6,15	3,73	5,40
Alte minerale, [% , w / w]* ⁽¹⁴⁾			1,59	2,82	2,16 ⁽¹⁵⁾	2,96 ⁽¹⁵⁾	1,06	0,73
Materie organică, [% , w / w]*	Humus	Acizi huminici	6,7574	9,6485	15,6703	10,3175	2,1451	1,8718
		Acizi fulvici	2,6688	1,4612	5,3819	6,3672	0,8461	0,6907
		Humine	0,0681	0,0633	2,0933	4,0499	0,1636	0,1065

3.3. Metode analitice pentru determinarea metalelor grele

3.3.1. Metode spectrofotometrice de analiză

Determinarea Cd(II)

S-a preparat o soluție sintetică de Cd(II) de concentrație 112,4mg/L prin dizolvarea sulfatului de cadmiu ($3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $M=769,56$) cântărit la balanța analitică cu apă bidistilată și adus la flacon cotat de 500 ml.

Concentrația Cd(II) în soluție după sorbția pe sol s-a determinat prin metoda spectrofotometrică cu xilenolorange ($\lambda = 575 \text{ nm}$).

Determinarea Cr(VI)

Soluția etalon de Cr(VI) s-a preparat prin dizolvarea $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ în flacon cotat de mL cu apă bidistilată.

Determinarea concentrației Cr(VI) în soluțiile supuse analizei s-a efectuat prin metoda spectrofotometrică, cu difenilcarbaidă. În soluții acidulate, difenilcarbaidă formează o colorație roșu-violet în prezența ionilor de cromat, care se pot determina spectrofotometric la lungimea de undă $\lambda = 545 \text{ nm}$.

Tabelul 3.4. Proprietățile fizico-chimice ale probelor de sol

Nr. probă		AH-IS.1 / 22	AH-IS.1 / 18	AN-CO / 14	AN – CO / 8	IS.30 / 2	IS.35 / 2
$\rho^{(1)}$; g / cm ³		2,6251	2,6107	1,1508	1,2792	1,4819	1,5105
pH	pH(H ₂ O) ⁽²⁾	7,91	7,84	5,89	5,73	6,73	7,32
	pH(KCl) ⁽³⁾	6,36	6,95	4,26	4,90	5,32	5,69
	pH(NH ₄ F) ⁽⁴⁾	8,65	10,84	11,39	11,69	8,04	8,15
E _k ; mV ⁽⁵⁾		+ 521,37	+ 365,19	+ 608,77	+ 654,83	+ 580,04	558,91
rH ⁽⁶⁾		36,50	33,86	36,22	35,41	33,46	33,91
CSC ⁽⁷⁾ , mEq / 100 g sol	CSC[Na ⁺] ⁽⁸⁾	3,64	3,38	0,17	0,21	2,64	4,03
	CSC[K ⁺] ⁽⁹⁾	5,06	5,13	0,41	0,63	9,45	7,37
	CSC[Ca ²⁺] ⁽¹⁰⁾	9,36	10,15	1,85	2,16	19,39	21,07
	CSC[Mg ²⁺] ⁽¹¹⁾	4,32	1,38	0,64	0,53	6,68	8,21
	CSC[H ⁺] ⁽¹²⁾	31,81	40,13	85,57	83,55	9,11	10,3
	CSC[NH ₄ ⁺] ⁽¹³⁾	3,34	0,38	0,11	-	1,08	0,74
	CTSC ⁽¹⁴⁾	57,53	60,55	88,75	87,08	48,35	51,72
SH ⁽¹⁵⁾ , miliechivalenți / 100 g sol		34,35	41,88	90,03	89,61	12,29	11,65
SB ⁽¹⁶⁾ , miliechivalenți / 100 g sol		25,72	20,42	3,07	3,53	39,24	41,42
V ⁽¹⁷⁾ , %		42,79	32,77	3,46	4,05	81,15	80,08
Al extractibil, %	Oxalat acid	4,65	1,22	2,15	3,52	0,94	1,17
	Citrat – ditionit	0,94	2,55	2,75	4,05	0,75	0,86
	Pirofosfat	5,31	2,36	1,79	2,45	0,59	0,63
Al schimbabil, mEq / 100 g sol		1,23	2,89	4,57	3,75	0,82	0,95
Fe extractibil, %	Oxalat acid	2,11	3,17	2,15	2,15	2,71	3,07
	Citrat – ditionit	1,29	1,04	2,75	2,61	0,80	1,13

3.3.2. Evaluarea cantitativă și calitativă a experimentelor

Aprecierea cantitativă a reținerii ionilor de Cd²⁺ și Cr(VI) pe sol s-au calculat cu relațiile:

$$q = \frac{(C_0 - C)}{m} V$$

$$R\% = \frac{(C_0 - C)}{C_0} 100$$

În aceste relații simbolurile au următoarele semnificații:

q reprezintă cantitatea de ion metalic reținut pe sol, în mg/g;

C_0 - concentrația inițială a ionului metalic în soluție (mg/L);

C - concentrația reziduală a ionului metalic în soluție (mg/L);

$R\%$ - procentul de reținere

V - volumul soluției (L);

m - masa solului (g).

CAPITOLUL 4. STUDIUL SORBȚIEI METALELOR GRELE – Cd(II) ȘI Cr(VI) ÎN SOL

Sorbția reprezintă totalitatea interacțiunilor generatoare de asocieri reversibile sau ireversibile prin care se asigură reținerea unei specii chimice (**sorbit**) dintr-o fază lichidă sau gazoasă, pe un material solid sau lichid, denumit **sorbent** (Mckay, 1996).

Termenul de sorbție desemnează 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).

4.1. Studiul sorbției Cd(II) pe sol

Pentru studiul sorbției Cd(II) pe sol s-au folosit probele ce au fost recoltate din sera Copou Iași (AH-IS1), Munții Gurghiu – Carpații Orientali, Localitatea Borozonț (AN-CO) și din zona metropolitană Iași, perimetrul Răducăneni (IS-30).

4.1.1. Influența parametrilor de lucru asupra procesului de reținere a Cd(II) în sol

4.1.1.1. pH-ul soluției

Unul din cei mai importanți parametri care influențează procesele de sorbție este pH-ul. Acesta afectează atât specierea și solubilitatea ionilor metalici cât și disocierea grupelor funcționale, precum și încărcarea electrică a suprafeței sorbentului solid (Esposito et al., 2002; Gardea – Torresdey et al., 2004).

Din analiza diagramei de speciație a cadmiului în soluții apoase reiese faptul că până la pH 10 specia dominantă este Cd(II); după pH = 8.0 încep să se formeze grupările CdOH⁺ și Cd(OH)₂ dar fracțiile acestor specii sunt mai mici de 30% și respectiv 20% (Ma și Tobin, 2004). Influența pH-ului asupra sorbției Cd(II) pe aceste soluri a fost investigată folosind o concentrație inițială de cadmiu de 90 mg/L, iar pH-ul a variat între 1 și 6.

După cum se poate observa din fig. 4.1, pH-ul are o mare influență asupra cantității de cadmiu reținută pe toate tipurile de sol. Ținând cont de domeniu de pH studiat, specia dominantă a cadmiului în soluție este cationul Cd²⁺, iar în acest caz procesul de reținere a ionilor de cadmiu are loc datorită stării ionice a particulelor de sol ce determină legarea cationilor de metal. Cantitatea maximă de cadmiu reținută pe toate cele trei tipuri de sol studiate este aproximativ constantă în domeniul de pH cuprins între 4 - 6, ceea ce corespunde unei concentrații de Cd(II) în soluția reziduală de aproximativ 12 mg/L.

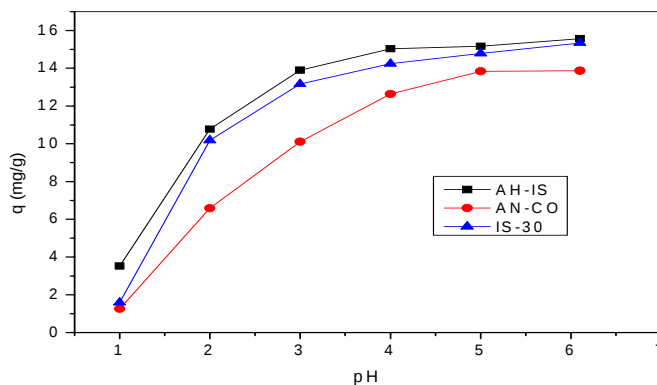


Fig. 4.1. Influența pH-ului asupra sorbției Cd(II) pe sol
(C₀=90mg/L, doza de sol = 5g/L, timp = 24h)

4.1.1.3. Doza de sol

În vederea stabilirii unei cantități optime de sol ce va fi folosită ulterior pentru studiul sorbției cadmiului, s-a efectuat un studiu al influenței dozei de sol (masa de sol calculată la un litru de soluție) asupra cantității de metal reținută din soluție (q). De asemenea s-a calculat și procentul de îndepărtare a Cd(II) din soluția apoasă. Din fig. 4.3. se poate observa că, odată cu creșterea dozei de sol, pentru un volum constant de soluție apoasă și pentru aceeași concentrație inițială de ion metalic, capacitatea de reținere a Cd(II) pe unitatea de masă de sol se diminuează. În schimb, procentul de îndepărtare a cadmiului din soluție crește odată cu creșterea dozei de sol. Acest lucru se poate datora suprafeței specifice mai mari și pozițiilor de sorbție mai numeroase.

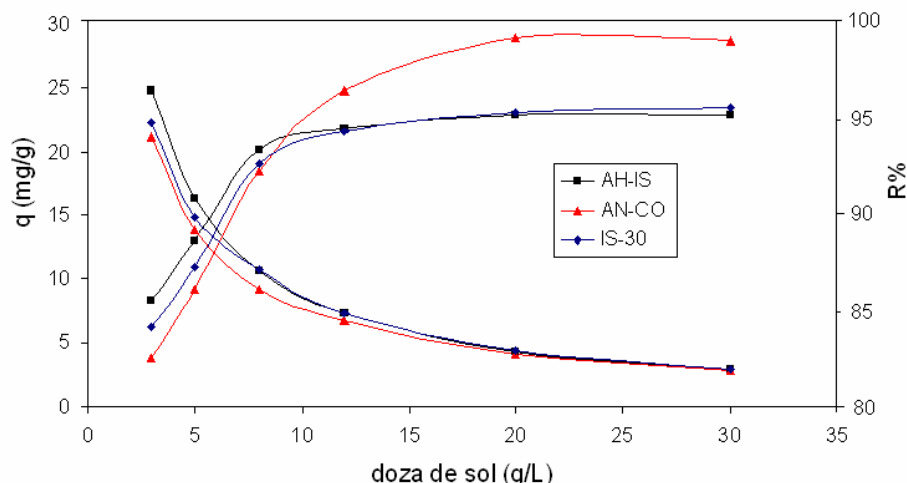


Fig. 4.3. Influența dozei de sol asupra sorbției Cd(II) pe sol ($C_0=90\text{mg/L}$, $\text{pH}=6$, timp = 24h)

Prin urmare, s-a considerat că o doză de sol de 5 grame/litru este optimă atât din punct de vedere al capacității de reținere (q), cât și din punct de vedere al procentului de îndepărtare din soluție ($R\%$).

4.1.1.4. Concentrația inițială a Cd(II)

Odată cu creșterea concentrației inițiale de Cd(II) în soluție, pentru valori constante ale dozei de sol și ale pH-ului, crește cantitatea de cadmiu reținută pe sol, fapt explicat prin creșterea raportului dintre numărul inițial de moli de Cd(II) și numărul de poziții accesibile de sorbție ale solului (Krishnan și Anirudhan, 2003). În fig. 4.4 se prezintă influența concentrației inițiale a Cd(II) asupra procesului de sorbție pe cele 3 soluri.

4.1.1.5. Temperatura

Influența temperaturii asupra procesului de reținere a Cd(II) din soluție pe probele de sol studiate este prezentată în fig. 4.5 – 4.7. Odată cu creșterea temperaturii se constată o ușoară scădere a capacității de reținere a Cd(II) pe toate cele trei tipuri de sol. Procesul este favorizat de temperaturi mai joase, această comportare fiind în concordanță cu rezultatele publicate în literatura de specialitate (Sing și colab., 1998; Cruz și colab., 2004).

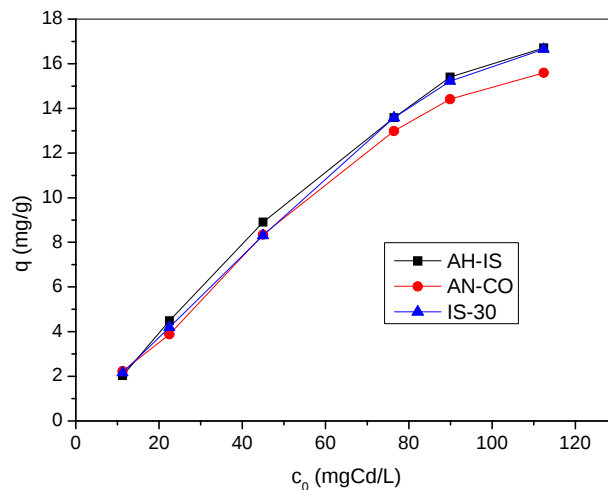


Fig. 4.4. Influența concentrației inițiale asupra sorbției Cd(II) pe sol (doza de sol = 5g/L, pH=6, timp = 24h)

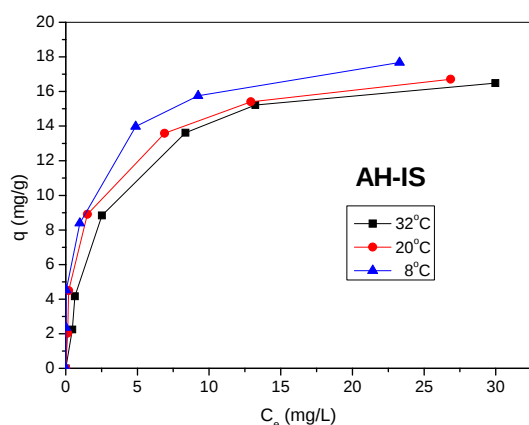


Fig. 4.5. Influența temperaturii asupra sorbției Cd(II) pe solul AH-IS (pH=6, doza de sol = 5g/L, timp = 24h)

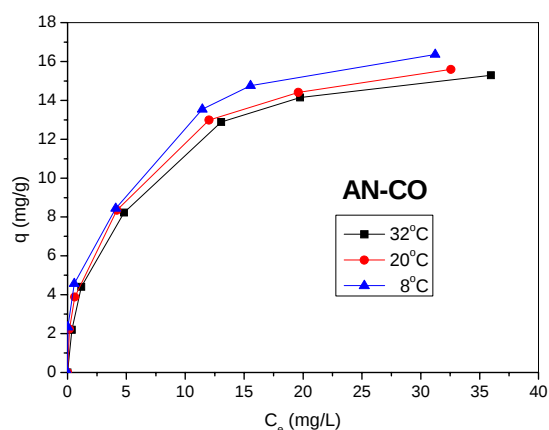


Fig. 4.6. Influența temperaturii asupra sorbției Cd(II) pe solul AN-CO (pH=6, doza de sol = 5g/L, timp = 24h)

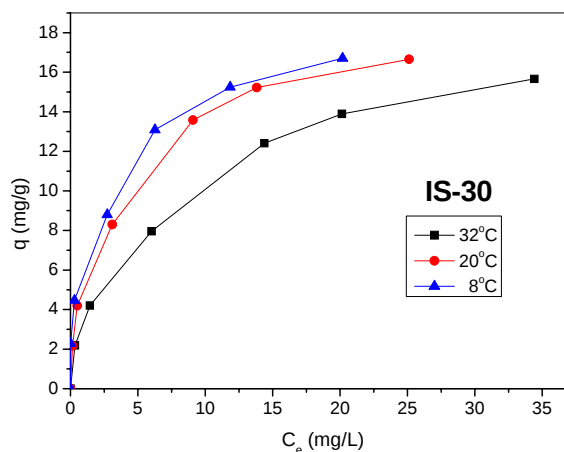


Fig. 4.7. Influența temperaturii asupra sorbției Cd(II) pe solul IS-30 (pH=6, doza de sol = 5g/L, timp = 24h)

4.1.2. Echilibrul sorbției Cd(II) pe particulele de sol

Datele obținute în urma trasării izotermelor au fost preluate cu ajutorul modelelor Freundlich și Langmuir. Analiza de regresie liniară se poate utiliza pentru a determina modelul cel mai adecvat, care să reprezinte cu acuratețe datele experimentale ale izotermei, respectiv metoda celor mai mici pătrate cu ajutorul căreia se calculează coeficientul de determinare R^2 (Ho, 2004; Ho, 2006). Valorile coeficienților de corelație (R) obținute și valorile constantelor Freundlich și Langmuir calculate din interceptul și panta dreptelor asociați fiecărui model sunt prezentate în tabelul 4.2. În urma comparării valorilor coeficienții de regresie (R^2) se poate concluziona că datele experimentale verifică cel mai bine modelul Langmuir.

Valoarea mare a constantei Langmuir (K_L), care exprimă tăria legăturii dintre ionii de Cd(II) și sol, indică natura chimică a procesului de sorbție.

Tabelul 4.2. Constantele izotermelor Freundlich și Langmuir la sorbția Cd(II) pe soluri

<i>Solul</i> <i>Izoterma</i>	<i>AH-IS</i>	<i>AN-CO</i>	<i>IS-30</i>
Freundlich $\lg q = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e$	$y = 0,36059x + 0,78952$ $R^2 = 0,955$ $n = 2,7$ $K_F = 6,1588$	$y = 0,4084x + 0,70519$ $R^2 = 0,9934$ $n = 2,44$ $K_F = 5,0721$	$y = 0,3836x + 0,6606$ $R^2 = 0,9959$ $n = 2,6$ $K_F = 4,5772$
Langmuir $\frac{c}{q} = \frac{1}{q_e} C + \frac{1}{K_L \cdot q_e}$	$y = 0,05796x + 0,07018$ $R^2 = 0,9989$ $q_e = 17,25 \text{ mg/g}$ $K_L = 0,814 \text{ L/mg}$ $\Delta G = -5,013 \text{ kJ/mol}$	$y = 0,06057x + 0,15417$ $R^2 = 0,9964$ $q_e = 16,5 \text{ mg/g}$ $K_L = 0,393 \text{ L/mg}$ $\Delta G = -22,75 \text{ kJ/mol}$	$y = 0,05609x + 0,12468$ $R^2 = 0,9958$ $q_e = 17,82 \text{ mg/g}$ $K_L = 0,54 \text{ L/mg}$ $\Delta G = -19,45 \text{ kJ/mol}$

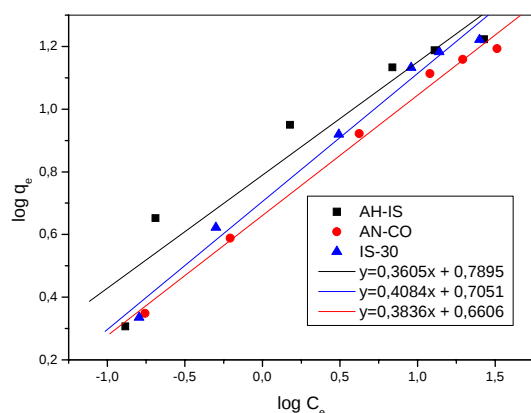


Fig. 4.10. Modelarea datelor experimentale la sorbția Cd(II) pe sol după izoterma Freundlich

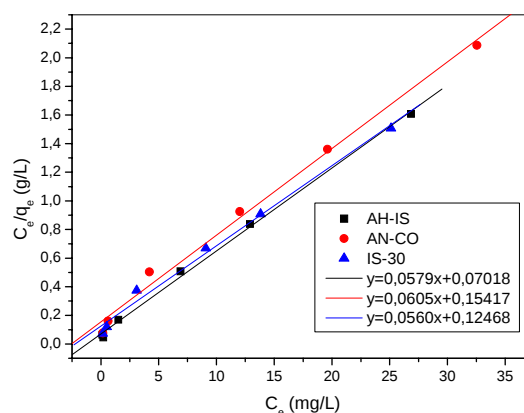


Fig. 4.11. Modelarea datelor experimentale la sorbția Cd(II) pe sol după izoterma Langmuir

4.1.3. Cinetica procesului de sorbție a Cd(II) pe sol

În figura 4.12 este prezentată influența timpului de contact dintre sol și soluția apoasă de Cd(II) asupra reținerii cadmiului. Experimentul a fost realizat pe o durată de 3 ore, cu o soluție de Cd(II) de concentrație 90mg/L având pH = 6 și o doză de sol de 5 g/L.

În urma acestui experiment s-a constatat că viteza de sorbție a Cd(II) pe toate cele trei tipuri de sol studiate este foarte mare în primele 20 minute, pentru ca mai apoi să scadă, astfel încât după o 120 minute să se stabilească echilibrul.

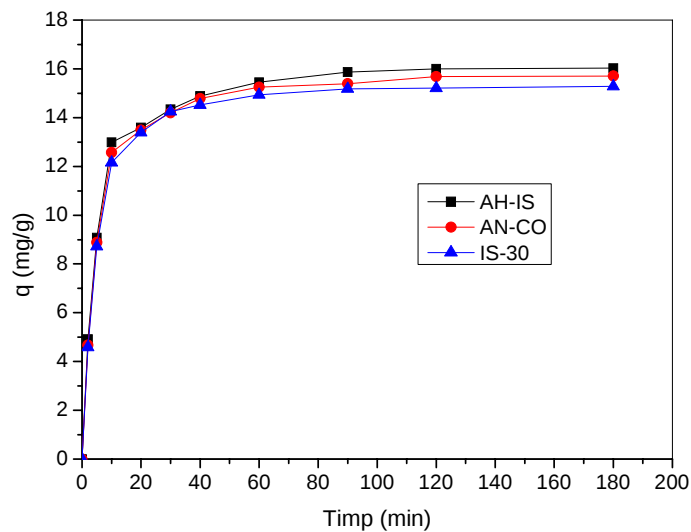


Fig. 4.12. Influența timpului de contact asupra sorbției Cd(II) pe sol
($C_0=90\text{mg/L}$, doza de sol = 5g/L , $\text{pH}=6$)

În scopul determinării datelor cinetice ale procesului, datele experimentale au fost prelucrate folosind două modele cinetice: modelul de ordin pseudo 1 și modelul de ordin pseudo 2 (Ho și McKay, 1998 ; Pavel și colab., 2009).

Valorile constantelor calculate după aplicarea celor două modele (fig. 4.13 și fig. 4.14) și coeficienții de corelație corespunzători sunt prezentați în tabelul 4.3. După aplicarea celor două modele cinetice se poate constata faptul că procesul de sorbție a Cd(II) pe toate cele trei tipuri de sol este descris cu o mai mare acuratețe de modelul de ordin pseudo 2. Datele cinetice verifică ecuația de ordin pseudo 2, lucru indicat de buna corespondență între valorile calculate și cele experimentale ale capacității de sorbție (q_e).

Tabelul 4.3. Constantele și parametrii celor două modele cinetice aplicate pentru sorbția Cd(II) pe sol

<i>Solul</i> <i>Modelul</i>	<i>AH-IS</i>	<i>AN-CO</i>	<i>IS-30</i>
Ordin pseudo 1	$y=0,02118x + 0,9440$ $R^2 = 0,9724$ $q_e = 8,79\text{mg/g}$ (calculat) $K_1 = 0,04877 \text{ min}^{-1}$	$y=0,02027x + 0,8877$ $R^2 = 0,9497$ $q_e = 7,72\text{mg/g}$ (calculat) $K_1 = 0,0466 \text{ min}^{-1}$	$y=0,02855x + 0,9661$ $R^2 = 0,9868$ $q_e = 9,24\text{mg/g}$ (calculat) $K_1 = 0,0656 \text{ min}^{-1}$
Ordin pseudo 2	$y=0,06084x + 0,23702$ $R^2 = 0,999$ $q_e = 16,43\text{mg/g}$ (calculat) $K_2 = 0,0156 \text{ g/mg}\cdot\text{min}$ $q_e = 16,03\text{mg/g}$ (experim)	$y=0,06218x + 0,23481$ $R^2 = 0,999$ $q_e = 16,08\text{mg/g}$ (calculat) $K_2 = 0,0164 \text{ g/mg}\cdot\text{min}$ $q_e = 15,70\text{mg/g}$ (experim)	$y=0,06398x + 0,21645$ $R^2 = 0,999$ $q_e = 15,62\text{mg/g}$ (calculat) $K_2 = 0,0189 \text{ g/mg}\cdot\text{min}$ $q_e = 15,27\text{mg/g}$ (experim)

4.2. Studiul sorbției Cr(VI) pe sol

4.2.1.1. Influența pH-ului asupra sorbției Cr(VI) pe sol

Studiul influenței pH-ului asupra procesului de sorbție s-a făcut utilizând o doză de sol de 5g/L , o concentrație inițială de Cr(VI) de 90 mg/L , iar pH-ul soluției a fost variat între 1 și 6. Rezultatele privind variația cantității de crom reținută pe sol la echilibru, funcție de pH-ul soluției inițiale sunt prezentate în figura 4.16. În figura 4.17 este prezentată variația concentrației finale a Cr(VI), la echilibru, funcție de pH-ul inițial al soluției.

Pentru valori foarte mici ale pH-ului (pH=1 și 2), după 24 de ore de la punerea în contact a fazelor, cantitatea de Cr(VI) reținută pe toate cele trei soluri are cele mai mari valori. Odată cu creșterea pH-ului până la valoarea 6, cantitatea de Cr(VI) reținută pe soluri scade semnificativ.

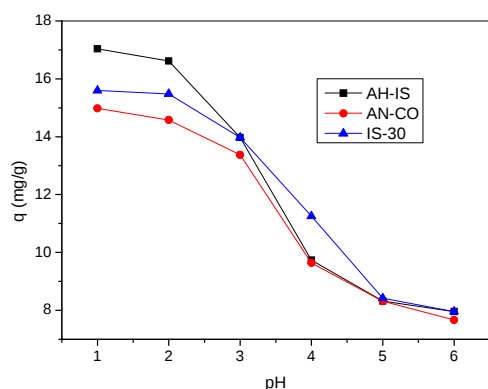


Fig.4.16. Influența pH-ului soluției inițiale asupra procesului de sorbție a cromului pe sol ($C_0=90$ mg Cr(VI)/L, $t=24$ h, doza de sol = 5 g/L)

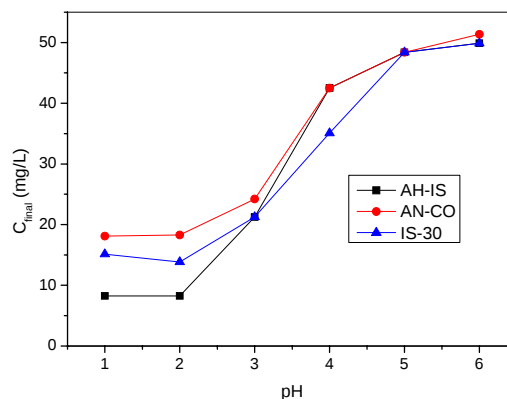


Fig. 4.17. Influența pH-ului soluției inițiale asupra concentrației finale a cromului ($C_0=90$ mg Cr(VI)/L, $t=24$ h, doza de sol = 5 g/L)

Se observă că, pentru o concentrație inițială de Cr(VI) de 90 mg/L, după 24 de ore, pentru valori ale pH-ului între 1 și 2, concentrația de Cr(VI) în soluția finală este sub 10 mg/L în cazul solului AH-IS și sub 20 mg/L pentru celelalte două soluri. Pentru valori de pH mai mari de 5, se constată o concentrație reziduală de Cr(VI) de aproximativ 50 mg/L, ceea ce reprezintă mai mult decât jumătate din concentrația inițială.

Modul în care ionii de Cr(VI) sunt reținuți pe sol funcție de pH-ul inițial al soluției ar putea fi explicat și cu ajutorul pH-ului de sarcină zero a sorbentului (pH_{PZC}), valoarea obținută fiind de 1,8. La pH mai mare decât pH_{PZC} suprafața particulei de sol este încărcată negativ (se produce disocierea grupelor carboxil și se rețin specii cationice). La pH mai mic decât 1,8, suprafața particulei de sol este încărcată pozitiv (grupările hidroxil, enolice, carbonil fixează protonii) și are o mare afinitate pentru anioni. Se poate afirma astfel faptul că reținerea Cr(VI) sub forma anionului $HCrO_4^-$ este posibilă numai în mediu acid (pH = 1-3,5) (Balan et al 2007).

4.2.1.2. Influența dozei de sol asupra sorbției Cr(VI)

Influența cantității de sol (exprimată ca raportul dintre masa de sol și volumul de soluție) asupra proceselor de sorbție a Cr(VI) din soluție pe cele trei tipuri de sol este prezentată în fig.4.18.

Pentru a observa influența cantității de sol asupra sorbției Cr(VI), doza de sol a variat între 3 și 30 g/L. Se poate observa că procentul de îndepărtare a Cr(VI) din soluție crește odată cu creșterea dozei de sol pentru toate tipurile de sol studiate, ajungând la valoarea de 98% pentru solul AN-CO. În același timp, cantitatea de Cr(VI) reținută pe sol (q) descrește odată cu creșterea dozei de sol. Astfel, s-a considerat ca valoarea optimă o reprezintă intersecția curbilor pentru q și R , respectiv doza de sol de 5g/L.

4.2.1.3. Influența concentrației inițiale a ionului Cr(VI) în soluție asupra eficienței sorbției

Pentru a determina influența concentrației inițiale asupra cantității de Cr(VI) care se reține pe cele trei soluri s-au realizat o serie de experimente, în care au fost menținute constante: pH-ul, doza de sol și temperatura, iar concentrația ionului de Cr(VI) în soluția inițială a fost variată în intervalul 10-120mg/L. Rezultatele obținute în urma acestor experimente sunt reprezentate în fig. 4.19.

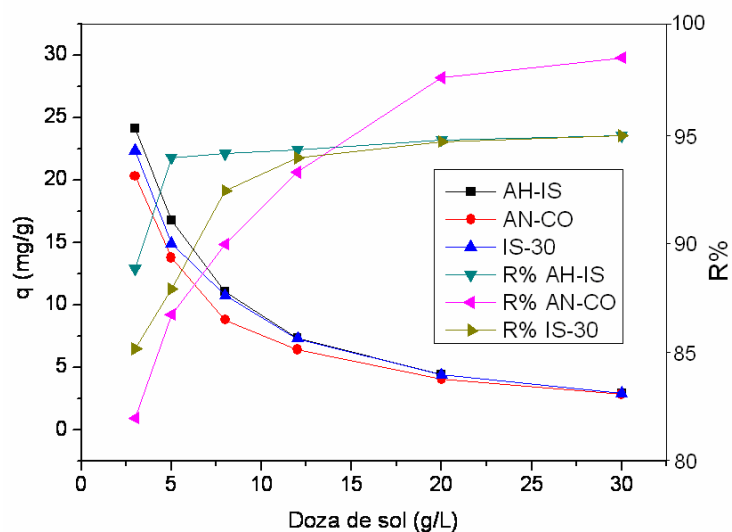


Fig. 4.18. Influența dozei de sol asupra reținerii cromului pe sol ($C_0=90$ mg Cr(VI)/L, $t=24$ h, $T = 20^\circ\text{C}$)

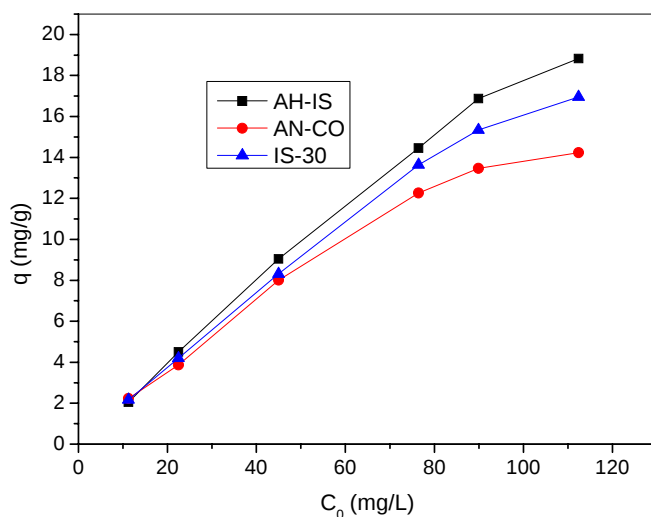


Fig. 4.19. Influența concentrației inițiale asupra reținerii Cr(VI) pe sol ($\text{pH} = 2$, $t = 24\text{h}$, $T = 20^\circ\text{C}$)

După cum se poate constata din fig. 4.19, odată cu creșterea concentrației inițiale a Cr(VI) în soluție crește și cantitatea de metal reținută pe toate cele trei tipuri de sol studiate. Această dependență este aproximativ liniară până la o concentrație $C_0=90\text{mgCr(VI)/L}$, iar apoi, pentru concentrații inițiale mai mari, se înregistrează o ușoară scădere a capacității de reținere a metalului pe sol, probabil din cauza saturării pozițiilor accesibile ale solului pentru sorbție.

4.2.2. Echilibrul sorbției Cr(VI) pe sol

Pentru determinarea procesului de sorbție la echilibru, s-a studiat sorbția ionului de Cr(VI) pe cele trei soluri utilizând condițiile la care cantitatea de reținere a metalului pe sol este maximă. Astfel, pH-ul soluției de Cr(VI) a fost ajustat la valoarea 2, doza de sol folosită a fost

de 5g/L, temperatura la care s-a realizat studiul: 20°C iar timpul de contact a fost 24h. În fig. 4.23 sunt prezentate izotermele de sorbție a Cr(VI) pe cele trei soluri.

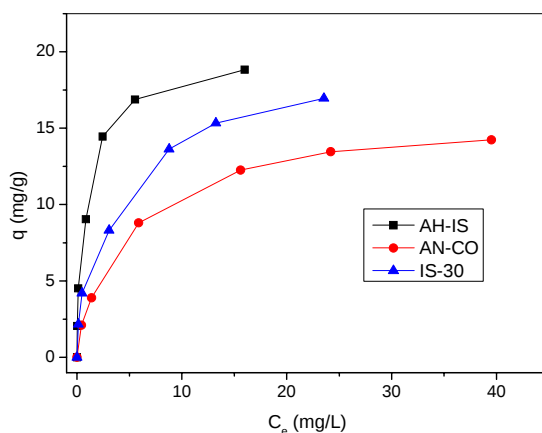


Fig. 4.23. Izotermele de sorbție a Cr(VI) pe soluri (pH=2, doza de sol=5g/L, t=24h)

Datele obținute în urma trasării izotermelor au fost preluate cu ajutorul modelelor Freundlich și Langmuir. Valorile obținute ale coeficienților de corelație (R) și valorile constantelor Freundlich și Langmuir calculate din interceptul și panta dreptelor asociați fiecărui model sunt prezentate în tabelul 4.4.

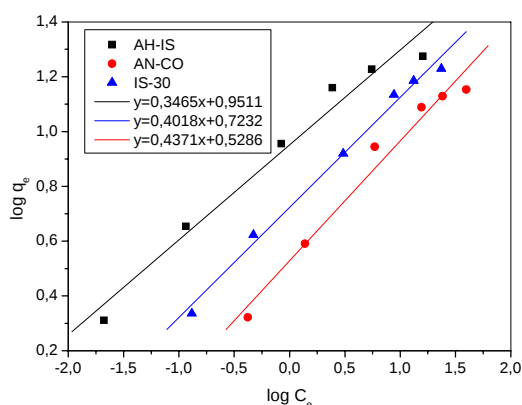


Fig. 4.24. Modelarea datelor experimentale la sorbția Cr(VI) pe sol după izoterma Freundlich

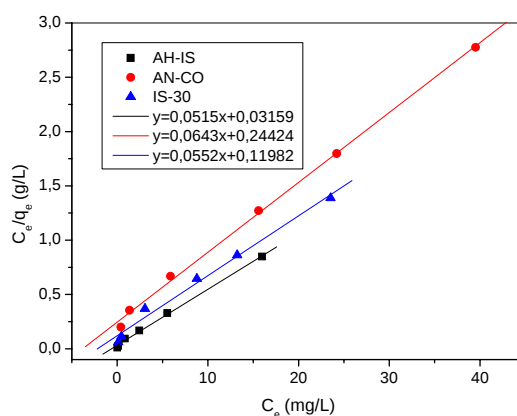


Fig. 4.25. Modelarea datelor experimentale la sorbția Cr(VI) pe sol după izoterma Langmuir

Tabelul 4.4. Constantele izotermelor Freundlich si Langmuir la sorbția Cr(VI) pe soluri

<i>Solul</i> <i>Izoterma</i>	<i>AH-IS</i>	<i>AN-CO</i>	<i>IS-30</i>
Frieundlich $\lg q = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e$	$y=0,34659x + 0,95111$ $R^2 = 0,986$ $n = 2,88$ $K_F = 8,935$	$y=0,40184x + 0,7232$ $R^2 = 0,9959$ $n = 2,488$ $K_F = 5,286$	$y=0,43714x + 0,5286$ $R^2 = 0,987$ $n = 2,287$ $K_F = 3,377$
Langmuir $\frac{c}{q} = \frac{1}{q_e} c + \frac{1}{K_L \cdot q_e}$	$y=0,05153x+0,03159$ $R^2 = 0,9987$ $q_e = 19,40 \text{ mg/g}$ $K_L = 1,63 \text{ L/mg}$ $\Delta G = -11,90 \text{ kJ/mol}$	$y=0,06439x+0,24424$ $R^2 = 0,999$ $q_e = 15,5 \text{ mg/g}$ $K_L = 0,263 \text{ L/mg}$ $\Delta G = -32,53 \text{ kJ/mol}$	$y=0,0552x+0,11982$ $R^2 = 0,994$ $q_e = 18,11 \text{ mg/g}$ $K_L = 0,46 \text{ L/mg}$ $\Delta G = -18,91 \text{ kJ/mol}$

Procesul de sorbție a Cr(VI) pe toate cele trei soluri este descris mai bine de izoterma Langmuir. Acest lucru este indicat atât de valorile lui R cât și de valorile rezultate din calcul pentru q_e care sunt apropiate de valorile lui q obținute experimental. De asemenea, natura chimică a procesului de sorbție este indicată și de valorile mari ale constantei K_L .

4.2.3. Cinetica sorbției Cr(VI) pe sol

Pentru a determina cinetica procesului de reținere a ionilor de Cr(VI) din soluție pe cele trei soluri, s-au efectuat o serie de experimente pentru ce au vizat influența timpului de contact asupra cantității de crom reținută pe soluri. Astfel, pentru o concentrație inițială de Cr(VI) de 90mg/L s-au luat probe din faza lichidă la diferite intervale de timp și s-a determinat concentrația ionului metalic Cr(VI). Rezultatele acestui studiu sunt prezentate în figura 4.26. Procesul de sorbție este foarte rapid în primele 20 minute, pentru ca apoi, după aproximativ o oră să se stabilească echilibrul.

În vederea determinării mecanismului cinetic al procesului, al ordinului de reacție și a constantelor de viteză, datele experimentale au fost prelucrate după mai multe modele propuse în literatura de specialitate: *modelul de ordin pseudo 1* (Lagergren) și *modelul de ordin pseudo 2*. Reprezentările grafice obținute la aplicarea celor două modele cinetice sunt prezentate în fig. 4.25-4.26.

Constantele calculate din reprezentările grafice ale celor două ecuații sunt prezentate în Tabelul 4.5.

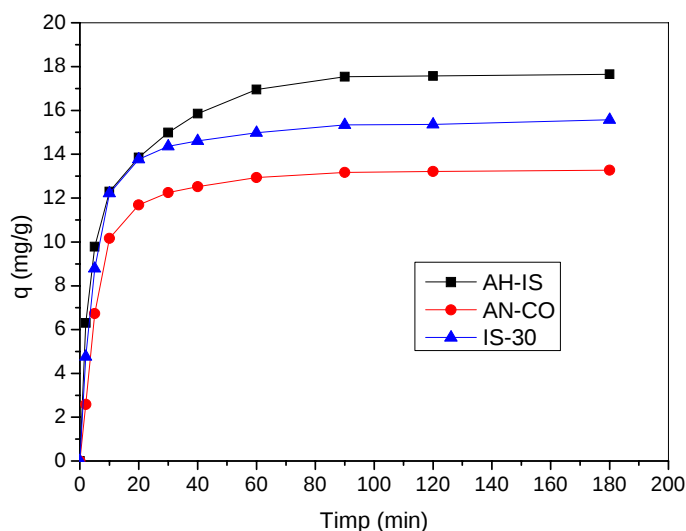


Fig. 4.24. Influența timpului de contact la sorbția Cr(VI) pe sol
($C_0 = 90 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 2$, doza de sol: 5g/L)

În cazul modelului cinetic de ordin pseudo 1 coeficienții de corelație R^2 au valori mai mici, astfel încât se poate afirma că ecuația Lagergren nu descrie cel mai bine procesul sorbției Cr(VI) pe sol. În cazul modelului cinetic de ordin pseudo 2, coeficienții de corelație au valori apropiate de 1 (0,999) pentru toate cele trei soluri. De asemenea valorile rezultate din calcul ale q_e sunt foarte apropiate de valorile q obținute experimental.

Tabelul 4.5. Constantele și parametrii celor două modele cinetice aplicate pentru sorbția Cr(VI) pe soluri

Solul Modelul	AH-IS	AN-CO	IS-30
Ordin pseudo 1	$y=0,01983x + 1,03862$ $R^2 = 0,9877$ $q_e = 10,92\text{mg/g}$ (calculat) $K_1 = 0,04566 \text{ min}^{-1}$	$y=0,01907x + 0,80772$ $R^2 = 0,9627$ $q_e = 6,42\text{mg/g}$ (calculat) $K_1 = 0,0439 \text{ min}^{-1}$	$y=0,01496x + 0,79998$ $R^2 = 0,9263$ $q_e = 6,30\text{mg/g}$ (calculat) $K_1 = 0,0344 \text{ min}^{-1}$
Ordin pseudo 2	$y=0,05492x + 0,27151$ $R^2 = 0,999$ $q_e = 18,20\text{mg/g}$ (calculat) $K_2 = 0,0111 \text{ g/mg}\cdot\text{min}$ $q_e = 17,65\text{mg/g}$ (experim)	$y=0,07294x + 0,33332$ $R^2 = 0,999$ $q_e = 13,70\text{mg/g}$ (calculat) $K_2 = 0,01596 \text{ g/mg}\cdot\text{min}$ $q_e = 13,27\text{mg/g}$ (experim)	$y=0,06295x + 0,22655$ $R^2 = 0,999$ $q_e = 15,88\text{mg/g}$ (calculat) $K_2 = 0,01749 \text{ g/mg}\cdot\text{min}$ $q_e = 15,57\text{mg/g}$ (experim)

CAPITOLUL 5. STUDII PRIVIND POSIBILITĂȚILE DE BIOREMEDIERE A SOLURILOR CONTAMINATE CU METALE GRELE

5.1. Biomanagementul solurilor contaminate cu metale grele

Managementul solurilor contaminate utilizând plante, microbi sau alte sisteme biologice pentru a degrada/transforma poluanții din mediu în condiții controlate până la un nivel până la care acestea devin inofensive sau ajung sub concentrația limită stabilită de autoritățile de reglementare reprezintă o provocare continuă pentru cercetătorii și autoritățile de reglementare din domeniu (Mohamed și colab., 2011).

Bioremedierea, în acest context, aplicată pentru reabilitarea solurilor contaminate cu metale grele oferă o alternativă de reconstrucție ecologică a solurilor contaminate, fezabilă și durabilă din punct de vedere economic și al mediului înconjurător.

În acest context se pot folosi o serie de agenți biologici ce includ atât comunitățile microbiale distribuite eterogen cât și plantele cu diverse origini. Ambele sisteme biologice pot juca un rol semnificativ în managementul solurilor poluate cu metale.

5.2. Interacțiunea metal – plante: toxicitate și toleranță

Plantele pot extrage, sechestra și/sau detoxifica metalele grele din solurile poluate.

Analizele privind hiperacumularea metalelor de către plante au început înainte de 1990. Hiperacumulatorii s-au dovedit a fi plante mici ca de exemplu: *Alyssum murale*, care poate crește pe roci metamorfice, *Brassica juncea* (muștarul indian), care extrag plumbul, sau *Thlaspi*, care extrag și acumulează zincul și nichelul (Mohamed și colab., 2011; Brooks, 1998).

Bioremedierea prin interacțiunea plantă metal se poate produce prin următoarele mecanisme (Evans și Furlong, 2003; Sall și colab., 1995; Sasson, 2000): fitoextracție, rizofiltrarea, fitostabilizarea și fitovolatilizarea.

Efecte toxice ale cromului în plante

Compuși cu crom sunt foarte toxici pentru plante și acționează în detrimentul creșterii și dezvoltării lor. Deși unele culturi nu sunt afectate de concentrații scăzute de crom, acesta este toxic pentru cele mai multe plante superioare la 100 mg/kg masă uscată (Davies și colab., 2002). Cromul fiind un element neesențial pentru metabolismul plantelor, acestea nu dispun de mecanisme specifice de absorbție. De aceea, se presupune că absorbția cromului se realizează prin aceleași mecanisme ca și pentru metalele esențiale.

Efectele toxice ale cromului sunt în principal dependente de specia metalică, care determină absorbția acestuia, translocția și acumularea. Calea de transport a Cr (VI) este un mecanism activ care implică transportatori de anioni esențiali, cum ar fi sulfatul (Cervantes și colab., 2001). Fe, S și P sunt cunoscuți, de asemenea, ca fiind în competiție cu ionii de crom în mecanismele de transport.

Efecte toxice ale cadmiului în plante

Efectele toxice ale cadmiului asupra organelor aeriene ale plantelor includ: ofilirea plantelor, cloroza și necroza frunzelor, funcționarea anormală a stomatelor, perturbarea schimbului de gaze, dezechilibru hormonal, producția de stres oxidativ, și peroxidarea sporită a lipidelor membranare. Plantele folosesc mecanisme diferite pentru a face față contaminării cu cadmiu, care includ sinteza proteinelor metal chelator, sinteza de antioxidanți enzimatici și nonenzimatici, acizi organici, și asocierea rădăcinilor plantelor cu microorganisme formând micorize.

5.3. Interacțiunea metal-microorganisme

5.3.1. Rolul microorganismelor în comportarea metalelor grele în mediu

Numeroase microorganisme pot adsorbi și concentra metale grele, dobândind rezistență la efectele toxice ale metalelor grele și deci potențial pentru eliminarea acestora de pe situri contaminate (Roane și colab., 2001). Chiar dacă microorganismele posedă un sistem specific de absorbție a metalelor, pot fi transportate în interiorul celulelor cantități apreciable de metale neesențiale printr-un mecanism nespecific. Această „ușă deschisă” este unul din motivele pentru care microorganismele sunt obligate să dezvolte mecanisme care să determine rezistența la efectul toxic al metalelor (Bruins și colab., 2000; Turpeinen, 2002).

Fenomene precum biosorbția (sorbția ionilor metalici de către biomasă), bioprecipitare (precipitarea ionilor metalici ca specii insolubile indusă de metabolismul biomasei), biotransformare (oxido-reducerea asistată biologic sau alchilarea ionilor metalici de către biomasă) (fig. 5.6) au fost studiate extensiv în laborator și la scară pilot.

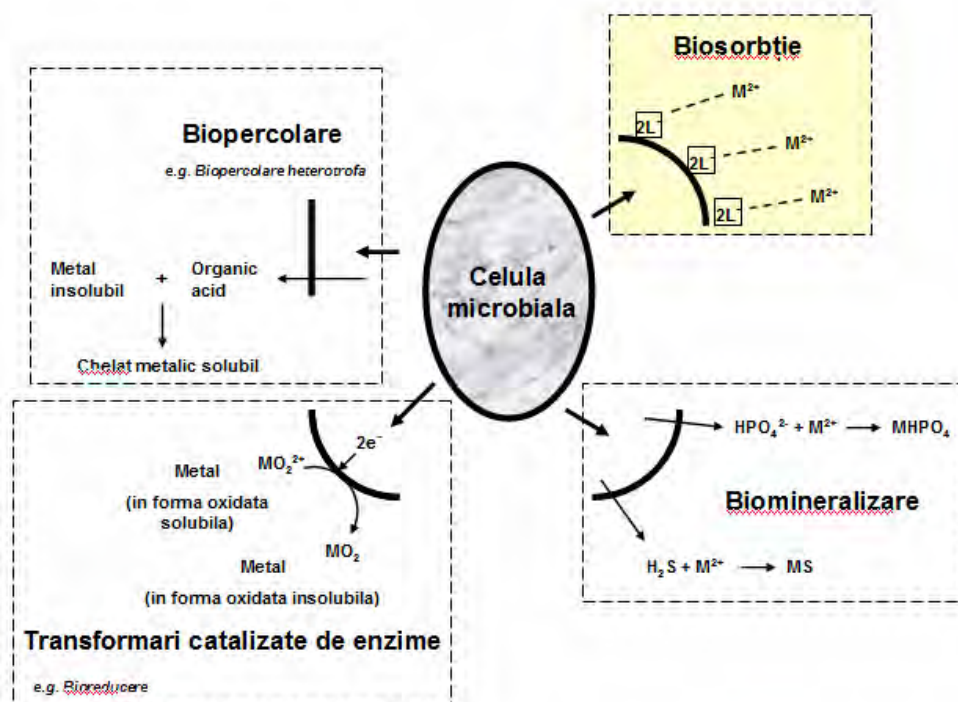


Fig. 5.6. Procese biologice aplicate pentru eliminarea metalelor din sol

5.4. Studii experimentale privind evaluarea fitotoxicității Cr(VI) și Cd(II)

5.4.1. Principii de evaluare

Există o serie de criterii de fitotoxicitate comune ca de exemplu, frecvența (numărul de plante la o anumită etapă sau care prezintă un simptom vizual) sau criterii bazate pe măsurători (înălțime, lungime, diametru, greutatea plantelor sau organelor dintr-un eșantion). Alte criterii pentru evaluarea fitotoxicității se referă la estimări vizuale ca de exemplu: deformarea, modificarea culorii. În acest caz, efectul este adesea marcat prin referire la un etalon.

Răspunsurile măsurate includ efecte aditive ale tuturor componentelor chimice, fizice și biologice ale probelor care pot afecta organismele vegetale

5.4.2. Materiale și metode de cercetare

Materiale și reactivi

În experimentele realizate s-au testat efectele fitotoxice pentru metalele grele studiate în capitolele anterioare și anume Cr(VI) și Cd(II). S-au preparat soluții stoc pentru fiecare compus cu o concentrație de 1000 mg/L în apă distilată. Prin diluție au fost realizate soluțiile de lucru cu următoarele concentrații: 30, 60, 90, 120, 150 și 300 mg/L. Soluțiile de metale grele au fost utilizate în testele de fitotoxicitate, luând câte 3 mL pentru fiecare ion metalic, cu care s-au îmbibat rondele de hârtie de filtru Whatman dispuse în plăci Petri. În acest mod se poate simula interacțiunea dintre faza lichidă (soluția) solului în care se găsesc diverse concentrații ale metalelor grele studiate, în funcție de factorii de mediu existenți.

Drept specie test a fost utilizată planta *Lepidium sativum* (hrenița) prin realizarea unor teste de germinare a semințelor (Zucconi și colab., 1981; Delgado și colab., 2010), pentru trei zile de expunere. *Lepidium sativum* este o specie test sensibilă, larg aplicată în teste de toxicitate datorită faptului că se dezvoltă rapid, este ieftină și simplă (Montvydiene și Marciulioniene, 2004).

Testul de germinare

Aceste teste constau în determinarea efectului inhibitor al probelor lichide „contaminate” cu metale asupra potențialului de germinare și creștere a speciei *Lepidium sativum* (hreniță). În fiecare probă s-au numărat câte 20 de semințe de *Lepidium sativum*, care au fost distribuite pe hârtia de filtru din cutiile Petri. Apoi s-au adăugat soluțiile la concentrațiile prevăzute mai sus. De asemenea, au fost efectuate trei replicare pentru martor, în care hârtia de filtru a fost umectată cu apă distilată. Cutiile Petri au fost acoperite cu capac și au fost lăsate la temperatura camerei timp de trei zile, în condiții de alternanță lumină/întuneric (14 ore/10 ore) pentru demararea procesului de germinare.

La finalul celor trei zile de expunere pentru semințele de *L. sativum*, capacele au fost îndepărtate și s-a făcut o primă observație privind starea generală a plantulelor, precum și anumite simptome de ofilire, uscare a rădăcinilor sau decolorarea frunzelor.

Ulterior, plantulele au fost recuperate din plăcile Petri, au fost depuse pe o suprafață curată și au fost efectuate măsurători. Măsurătorile pentru determinarea dezvoltării sunt reprezentate de **lungimea rădăcinii**, **lungimea tulpinii**, **masa materialului umed a tulpinii** și **masa uscată**. Efectul inhibitor al contaminanților este determinat prin compararea grupurilor testate cu grupurile control (martor).

Capacitatea de germinare a semințelor și lungimea tulpinilor de *Lepidium sativum* în apă distilată (proba martor) au fost de $91 \pm 5\%$ și $5,9 \pm 0,97\text{cm}$. De asemenea, lungimea rădăcinilor a fost $5,5 \pm 0,8\text{cm}$, iar biomasa uscată $0,190 \pm 0,051$ (Tabelul 5.4)

Rezultatele au fost analizate prin analiza de variație unidimensională (ANOVA). Eroarea standard a estimărilor nu a depășit 8% (Montvydiene și Marciulioniene, 2004).

Valoarea EC_{50} care reprezintă concentrația ionilor metalici care induc inhibarea germinării și creșterii *Lepidium sativum* cu 50% au fost estimate prin regresie liniară și confirmate de curbele experimentale, cu o eroare de $\pm 5\%$.

5.4.3. Rezultate și discuții

În contextul tezei de doctorat, scopul acestor teste a fost acela de a investiga efectul unor metale grele Cd(II) și Cr(VI), utilizate la diverse concentrații, asupra procesului de germinare și creștere la specia *Lepidium sativum*, ca o primă etapă în analiza unor procese de bioremediere.

Efectul ionilor metalici Cd(II) și Cr(VI) asupra ratei de germinare a semințelor și a procesului de creștere la specia Lepidium sativum

Datele obținute în cadrul acestui experiment reprezintă media a trei replicare și sunt prezentate în tabelul 5.4.

Tabelul 5.4. Influența ionilor metalici asupra ratei de germinare, lungimii rădăcinilor și tulpinilor precum și a biomasei uscate la specia *Lepidium sativum*

Nr. Crt.	Substanța	Concentrație (mg/L)	Rata de germinare(%)	Lungimea rădăcinilor (cm)*	Lungimea tulpinilor (cm)*	Biomasa uscată (g)*
1.	Cr(VI)	30	86 $\pm$ 6	5,3 $\pm$ 0,55	5,6 $\pm$ 0,48	0,165 $\pm$ 0,035
		60	83 $\pm$ 7	5,0 $\pm$ 0,4	5,3 $\pm$ 0,27	0,153 $\pm$ 0,039
		90	72 $\pm$ 7	4,7 $\pm$ 0,59	5,0 $\pm$ 0,64	0,141 $\pm$ 0,02
		120	60 $\pm$ 4	4,3 $\pm$ 0,25	4,9 $\pm$ 0,64	0,123 $\pm$ 0,017
		150	58 $\pm$ 6	4,0 $\pm$ 0,38	4,7 $\pm$ 0,58	0,096 $\pm$ 0,070
		300	49 $\pm$ 7	2,1 $\pm$ 0,28	4,5 $\pm$ 0,5	0,069 $\pm$ 0,026
2.	Cd(II)	30	87 $\pm$ 5	4,9 $\pm$ 0,8	5,5 $\pm$ 0,6	0,148 $\pm$ 0,036
		60	70 $\pm$ 4	4,5 $\pm$ 0,9	5,3 $\pm$ 0,6	0,126 $\pm$ 0,19
		90	65 $\pm$ 5	3,9 $\pm$ 0,7	4,7 $\pm$ 0,5	0,113 $\pm$ 0,045
		120	57 $\pm$ 7	3,4 $\pm$ 0,3	4,1 $\pm$ 0,5	0,097 $\pm$ 0,05
		150	49 $\pm$ 7	2,9 $\pm$ 0,4	3,8 $\pm$ 0,4	0,070 $\pm$ 0,03
		300	41 $\pm$ 6	1,8 $\pm$ 0,52	3,6 $\pm$ 0,5	0,048 $\pm$ 0,021
3.	Martor	0	91 $\pm$ 5	5,5 $\pm$ 0,8	5,9 $\pm$ 0,97	0,190 $\pm$ 0,051

* valorile reprezintă media a trei replicare $\pm$ d.s.

Din analiza rezultatelor obținute se desprind următoarele:

- ionii metalici au efect inhibitor asupra procesului de germinare a semințelor de *L. Sativum*, (fig. 5.7). Gradul de inhibiție este dependent de ionul testat și de concentrația în soluție apoasă. La concentrații mici, până la 20-25mg/L, efectul de inhibiție a procesului de germinare este mai scăzut, ionii metalici comportându-se probabil ca micronutrienți, în timp ce la concentrații de 250-300 mg/L se observă o inhibare a germinării cu aproximativ 50 %, comparativ cu martorul.

- toxicitatea ionilor metalici testați se constată și în gradul de creștere a lungimii rădăcinilor (fig. 5.8). Dezvoltarea rădăcinilor este afectată atât de ionul metalic testat cât și de concentrația acestuia. La concentrații de 300 mg/L atât Cr(VI) cât și Cd(II) determină o reducere a lungimii rădăcinilor plantulelor cu aproximativ 61 – 68%, comparativ cu martorul.

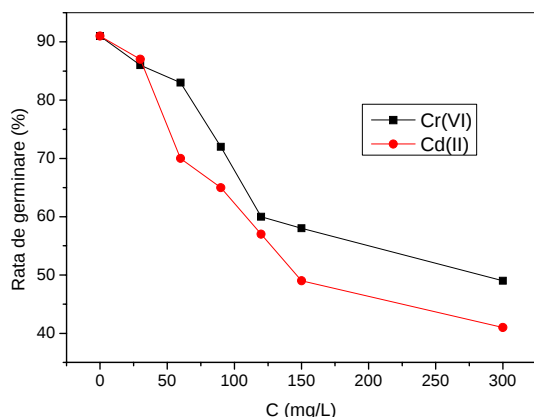


Fig. 5.7. Influența concentrației metalului asupra ratei de germinare a semințelor de *Lepidium sativum*

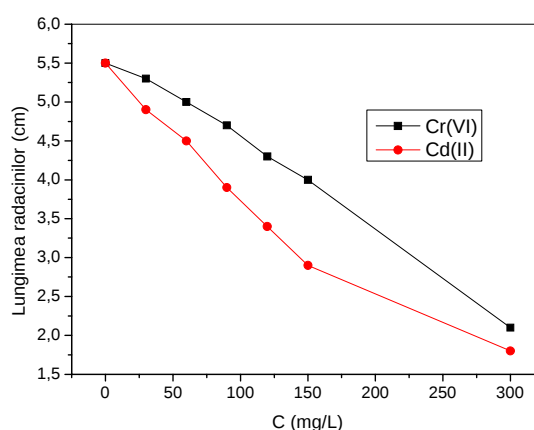


Fig. 5.8. Influența concentrației metalului asupra lungimii rădăcinilor de *Lepidium sativum*

- la concentrații mici ale metalelor grele testate (20-25mg/L), lungimea tulpinilor plantulelor de *L. sativum* este puțin afectată (fig. 5.9), în schimb odată cu mărirea concentrației substanțelor chimice, lungimea acestora descrește proporțional cu doza, astfel că la concentrația de 300mg/L, în cazul Cd(II) lungimea tulpinilor scade cu aproximativ 38%.

- cantitatea de biomasă uscată obținută în cadrul experimentelor realizate, reflectă caracterul toxic al ionilor metalici testați care este dependent de tipul de ion metalic și de concentrația acestuia (fig. 5.10).

- la concentrații de 150 – 300 mg/L, Cd(II) s-a dovedit a fi mult mai toxic comparativ cu Cr(VI). Această afirmație este dovedită și de valorile EC_{50} obținute pentru cele două seturi de experimente pentru Cd(II) și Cr(VI).

Valorile acestui indicator sunt:

- pentru Cr(VI): $EC_{50} = 275\text{mg/L} \pm 5\%$ (pentru germinare și lungimea rădăcinilor)
- pentru Cd(II): $EC_{50} = 150\text{mg/L} \pm 5\%$ (pentru germinare și lungimea rădăcinilor)

Totuși, din figurile 5.6-5.9 este evident faptul că ambii ioni metalici afectează semnificativ germinarea și dezvoltarea plantei test chiar de la concentrații foarte mici, sub 10mg/L.

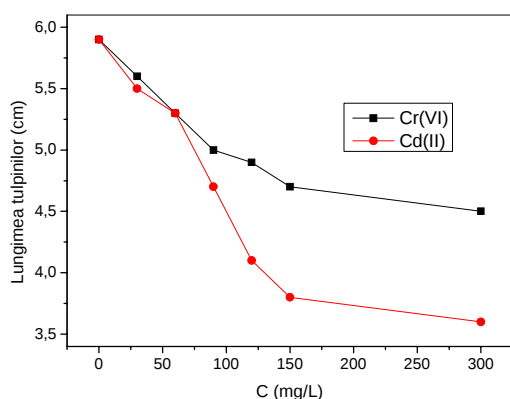


Fig. 5.9. Influența concentrației metalului asupra lungimii tulpinilor de *Lepidium sativum*

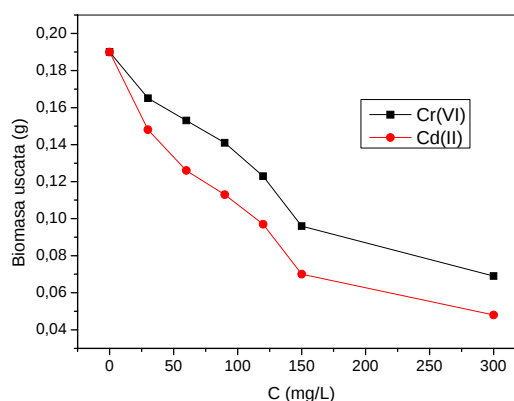


Fig. 5.10. Influența concentrației metalului asupra biomasei de *Lepidium sativum*

5.5. Fitoextracția ionilor metalelor grele Cd(II) și Cr(VI) folosind specia *Lepidium sativum*

Studiile de laborator au vizat fitoremedierea solurilor studiate în capitolele anterioare, prin fitoextracție, folosind specia *Lepidium sativum*, care s-a dovedit sensibilă la prezența Cd(II) și Cr(VI) în soluția de creștere la valori de 150mg/L și respectiv 275mg/L. Fitoextracția aplicată la nivelul experimentelor realizate în câmp implică îndepărtarea metalelor grele din sol odată cu recoltarea plantelor care absorb, acumulează poluanții (Rodriguez și colab., 2003; Smalinska și Cedzynska, 2007).

În acest set de studii s-a urmărit bilanțul metalelor grele în sol după cultivarea speciei *L. Sativum*, fără a se analiza gradul de acumulare al acestora în diferite părți ale plantei. Pentru experimente s-au utilizat solurile prezentate în capitolele anterioare, pentru care s-au realizat studii de sorbție. Pentru studiu s-au utilizat sistemele disperse în care s-au folosit doze de sol de 35g/L (doza maximă utilizată în experimente) la pH = 6, care conțin concentrații de metal greu în jurul valorii de echilibru (Tabelul 5.5).

Tabelul 5.5. Concentrații ale metalelor grele în probele de sol folosite pentru fitoextracția cu *L. Sativum*

Concentrația ionului metalic (mg/g)	Tipul de sol		
	AH-IS	AN-CO	IS-30
Cd(II)	16,03	15,70	15,27
Cr(VI)	17,65	13,27	15,57

Aceste concentrații sunt cu un ordin de mărime sub valoarea EC₅₀ fapt care a încurajat efectuarea studiilor de fitoextracție. Caracteristicile solurilor sunt prezentate în tabelele 3.1-3.4. Concentrația/cantitatea de ioni metalici remanentă în sol a fost evaluată în urma desorbției acestora și analiza supernatantului rezultat. Cantitatea de metal extrasă din sol a fost determinată ca diferența între concentrația inițială și concentrația remanentă. Pentru fiecare variantă de experiment s-au realizat trei replicare.

Studiile au demonstrat că *L. sativum* este capabilă să extragă și să absoarbă Cd(II) și Cr(VI) din soluri. Acumularea celor două categorii de ioni metalici depinde însă de tipul de sol și de caracteristicile acestuia. Cea mai mare capacitate de extracție a fost obținută pentru crom – IS-30 (tabelul 5.6).

Rezultatul obținut confirmă faptul că există o legătură strânsă între fitotoxicitatea poluantului și biodisponibilitatea pentru fitoextracție (fig. 5.5-5.9).

Tabelul 5.6. Rezultatele studiilor de fitoextracție a Cd(II) și Cr(VI) din probe de sol

Ion metalic	Momentul analizei	Tipul de sol		
		AH-IS	AN-CO	IS-30
Cd(II) (mg/g)	Inițial	16,03	15,70	15,27
	Remanent (după 14 zile)	13,80	14,19	13,19
	% extras	14	10	14
Cr(VI) (mg/g)	Inițial	17,65	13,27	15,57
	Remanent (după 14 zile)	14,55	11,71	11,77
	% extras	18	12	25

5.6. Studii privind potențialul de bioremediere a solurilor contaminate cu Cd(II) și Cr(VI) folosind tulpini microbiale

5.6.1. Studii de toxicitate a Cd(II) și Cr(VI) pentru tulpinile *Azotobacter sp.* și *Pichia sp.*

Structura complexă a microorganismelor presupune existența mai multor căi de reținere a metalelor, dar mecanismele implicate nu sunt încă elucidate în totalitate. Dacă se are în vedere metabolismul celular, mecanismele de biosorbție pot fi: dependente de metabolism sau independente de metabolismul celular.

Prin urmare, prima parte a programului experimental se referă la studii de toxicitate a ionilor metalici Cd(II) și Cr(VI) pentru bacteria *Azotobacter sp.* și mucegaiul *Pichia sp.*, izolate din solul IS-30.

5.6.2. Materiale și metode

Acest studiu a fost efectuat pentru a determina efectul Cr(VI) și al Cd(II) asupra creșterii și dezvoltării unor microorganisme (o bacterie și un mucegai). În cursul experimentelor, a fost studiată activitatea enzimatică prin determinarea activității dehidrogenazei și a catalazei.

Microorganismele și condițiile de cultură

Experimentele au fost efectuate utilizând două tulpini microbiene recoltate din sol, respectiv o tulpină bacteriană (*Azotobacter sp.*) și o tulpină de fungi (*Pichia sp.*).

Tulpina de *Azotobacter sp.* a fost reactivată într-un mediu Sabouraud iar tulpina de *Pichia sp.* într-un mediu YEPD (Yeast Extract, Pepton, Dextrose).

Toxicitatea celor două metale (crom și cadmiu) asupra celor două tulpini microbiene (*Azotobacter sp.* și *Pichia sp.*) a fost determinată utilizând șase concentrații de metal (între 30 și 300 mg/L mediu de cultură). La fiecare mediu de cultură s-a adăugat cantitatea necesară de metal iar apoi a fost inoculat 1,5 mL cultură microbiană preparată în același mediu (lăsată să se dezvolte timp de 24h). O probă martor a fost preparată în același mod, dar fără a adăuga metal.

Procesul biologic a fost realizat timp de 72 de ore într-un incubator rotativ (150 rpm) la temperatura de 28°C.

Determinarea activității enzimice

Activitatea dehidrogenazei a fost determinată pe baza reducerii clorurii de 2,3,5-trifeniltetrazolium (TTC) la trifenilformazan (TPF), care are culoarea roșie. Cantitatea de formazan format a fost determinată spectrofotometric.

Activitatea catalazei a fost determinată prin titrarea H_2O_2 rezidual cu $Na_2S_2O_6$ – 0.02 M. **O unitate de activitate a catalazei este definită prin cantitatea de enzimă ce catalizează descompunerea unui $\mu mol H_2O_2$ pe min la 25°C.** Activitatea specifică a fost exprimată în unități pe miligram de proteine celulare. Concentrația totală de proteine a fost determinată prin procedeul Lowry modificat, (kit A045), folosind albumină serică bovină ca standard. Gradul de inhibiție al activității enzimice a fost determinat funcție de proba martor (care are o activitate enzimatică de 100%) (Cole, 1977; Danson și Eisenthal, 2002).

5.6.3. Rezultate și discuții

Cr(VI) este unul din metalele cu un profund caracter toxic și mutagen asupra sistemelor biologice (Hadjispyrou și colab., 2001). Dintre toate metalele, Cr(VI) are cel mai mare efect inhibitor asupra creșterii celulare, lucru demonstrat și de faptul că, pentru valori ale

concentrației cromului mai mari de 60mg/L, creșterea bacteriei *Azotobacter sp.* a fost inhibată complet (Fig. 5.15).

În mod similar, cadmiul are efect inhibitor asupra creșterii tulpinilor microbiale, lucru evidențiat prin scăderea biomasei uscate (Aimal și colab., 1982). În cazul *Pichia sp.*, Cd(II) are un efect inhibitor mai puternic decât Cr(VI) asupra creșterii biomasei (Fig. 5.16). Acest lucru poate fi explicat prin faptul că atât cromul cât și cadmiul au un efect toxic puternic asupra microorganismelor (Husseina și colab., 2005; Chipasa, 2003). Cd(II) influențează de asemenea activitatea bacterială, la concentrații mici (30-40 mg/L) inhibiția este de aproximativ 50%, crescând la 91% în cazul unor concentrații de Cd(II) mai mari de 150mg/L pentru ambele microorganisme studiate.

Valorile absolute ale activității dehidrogenazice și activitatea relativă a dehidrogenazei (gradul de inhibare) funcție de concentrațiile ionilor metalici la *Azotobacter sp.* și *Pichia sp.*, sunt prezentate în fig. 5.17 - 5.20.

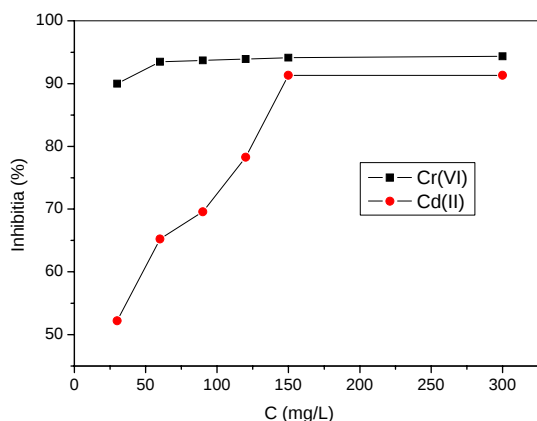


Fig. 5.15. Efectul inhibitor al metalelor grele asupra creșterii bacteriei *Azotobacter sp.* (t = 72 ore, T = 28°C)

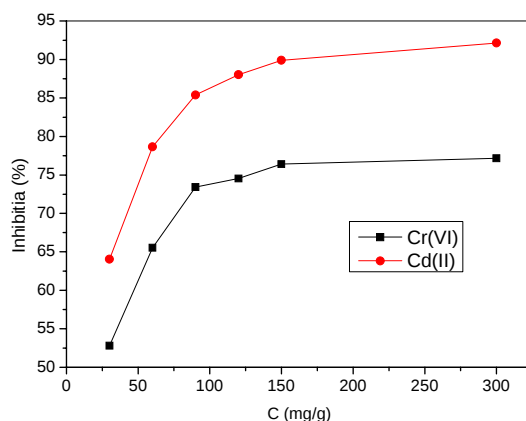


Fig. 5.16. Efectul inhibitor al metalelor grele asupra creșterii *Pichia sp.* (t = 72 ore, T = 28°C)

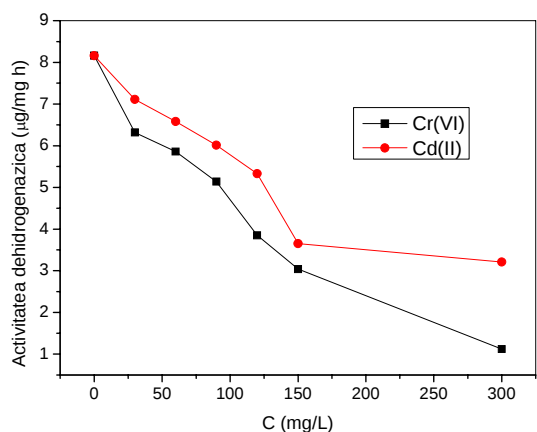


Fig. 5.17. Efectul ionilor metalici asupra valorii absolute a activității dehidrogenazei la *Azotobacter sp.*

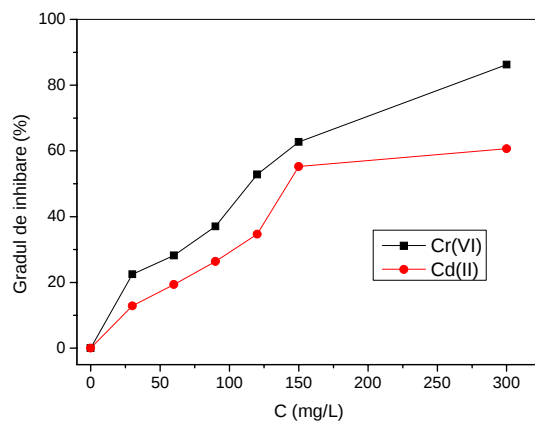


Fig. 5.18. Efectul ionilor metalici asupra activității relative a dehidrogenazei (gradului de inhibare) la *Azotobacter sp.*

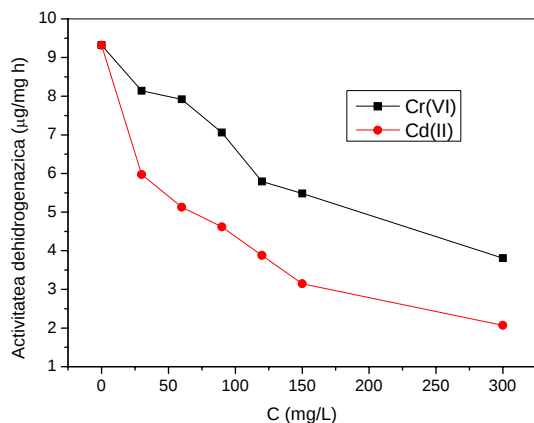


Fig. 5.19. Efectul ionilor metalici asupra valorii absolute a activității dehidrogenazei la *Pichia sp.*

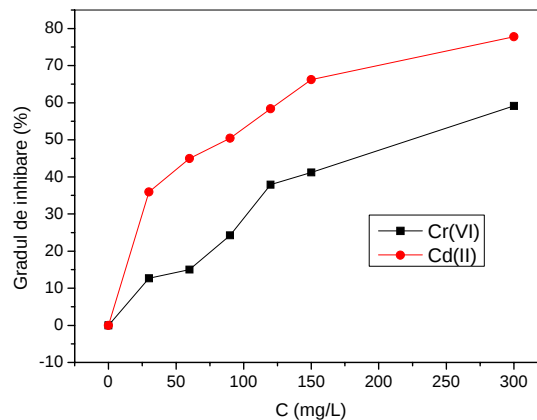


Fig. 5.20. Efectul ionilor metalici asupra activității relative a dehidrogenazei (gradului de inhibare) la *Pichia sp.*

În cazul bacteriei *Azotobacter sp.* activitatea catalazei scade foarte mult în prezența cadmiului, încă de la valori mici ale concentrației metalului. În consecință gradul de inhibare crește odată cu creșterea concentrației de cadmiu în mediul de cultură, ajungând aproape de 80% pentru o concentrație de metal de 300mg/L.

În cazul fungului *Pichia sp.* se înregistrează de asemenea o scădere a activității catalazice aproape proporțională cu creșterea concentrației ambelor metale, dar fără o diferență majoră între acestea.

5.7. Analiza potențialului de bioremediere in situ al solurilor contaminate cu Cr(VI) și Cd(II) utilizând speciile *Azotobacter sp.* și *Pichia sp.*

5.7.1. Studiul posibilității de bioremediere in situ a solurilor prin bioacumularea Cd(II) și Cr(VI) de către speciile *Azotobacter sp.* și *Pichia sp.*

Pe baza prelucrării statistice a datelor experimentale din figurile 5.15 și 5.16 s-au determinat valorile concentrațiilor soluțiilor de ioni metalici pentru un grad de inhibare a biomasei de 10% (IH_{10}) respectiv de 50% (IH_{50}). Din analiza realizată s-a putut constatat faptul că valoarea maximă IH nu depășește 35mg/L, pentru ambii ioni metalici și ambele microorganisme. Acest lucru a permis în continuare corelarea valorilor IH obținute cu reținerea la echilibru a Cd(II) (fig. 4.19) și a Cr(VI) (fig. 4.23). Rezultatele sunt corelate în tabelul 5.9.

Aceste valori sunt sub valorile q_{max} determinate experimental și confirmate de studiile cinetice (Tabelele 4.3 și 4.5) cu un coeficient $R^2=0,999$ și incluse în tabelul 5.9. Prin urmare ionii metalici sunt disponibili în sol dependent însă de caracteristicile solului, toxicitatea ionului metalic și tipul de microorganisme. Din tabelul 5.9 se constată că dozele de inhibiție sunt independente de tipul de sol, în intervalul de concentrație 0-35 mg/L. Pentru a confirma aplicabilitatea **bioremedierii prin bioacumulare in situ** aceste valori ale dozei de inhibare IH au fost analizate și prin prisma celorlalte teste de toxicitate privind inhibarea activității unor enzime: gradul de inhibare a catalazei (fig. 5.22, 5.24) și a dehidrogenazei (fig. 5.18, 5.20).

În aceste condiții ionii metalici prezenți în sol vor inhiba și activitatea enzimelor din sol, dacă concentrația unei soluții (sau a unei ape uzate ce conține ioni metalici) este în cazul dat peste 30 mg/L.

Tabelul 5.9. Valorile IH_{10} și IH_{50} pentru inhibarea creșterii celulare a microorganismelor *Azotobacter* sp și *Pichia* sp. și corelarea cu reținerea la echilibru în solurile studiate, respectiv q_{10} și q_{50}

Ion metalic			Tipul de sol		
			AH-IS	AN-CO	IS-30
Cr(VI)	q_{exp} (mg/g)		16,03	15,70	15,27
	<i>Azotobacter</i> sp.	IH_{10} (mg/L)	6,0		
		q_{10} (mg/g)	1,0		
		IH_{50} (mg/L)	28,0		
		q_{50} (mg/g)	5,7		
	<i>Pichia</i> sp.	IH_{10} (mg/L)	4,0		
		q_{10} (mg/g)	0,9		
		IH_{50} (mg/L)	22,0		
		q_{50} (mg/g)	4,5		
Cd(II)	q_{exp} (mg/g)		17,65	13,27	15,57
	<i>Azotobacter</i> sp.	IH_{10} (mg/L)	3,5		
		q_{10} (mg/g)	0,8		
		IH_{50} (mg/L)	15,0		
		q_{50} (mg/g)	2,9		
	<i>Pichia</i> sp.	IH_{10} (mg/L)	5,0		
		q_{10} (mg/g)	1,0		
		IH_{50} (mg/L)	27,0		
		q_{50} (mg/g)	5,0		

CAPITOLUL 6. STUDIUL POTENȚIALULUI DE REMEDIERE EX-SITU A SOLURILOR POLUATE CU Cd(II) ȘI Cr(VI) PRIN PROCESE FIZICO-CHIMICE

6.1. Studiul îndepărtării metalelor grele Cd(II) și Cr(VI) din soluții apoase cu o rășină nouă de tip epichlorohidrin-poliетенimină

Metalele grele pot fi îndepărtate din soluțiile apoase în principal prin filtrare (nanofiltrare, ultrafiltrare, osmoză inversă), schimb ionic, sorbție pe diferiți compuși naturali sau sintetici etc.

Rășinile sintetice pot fi folosite pentru reținerea ionilor de metale grele din apă prin sorbție sau prin schimb ionic.

6.2. Sinteza rășinii

Rășina R1 a fost sintetizată în două trepte. În prima treaptă s-a introdus o soluție amoniacală (28%) într-un reactor cu volumul de 1L, prevăzut cu un capac cu 3 găuri, echipat cu un agitator mecanic, un termometru și o pâlnie picurătoare. S-a adăugat epichlorhidrină în pâlnie, de unde a fost introdusă prin picurare, în soluția apoasă din reactor care era supusă agitării. Epichlorhidrina a fost adăugat într-o perioadă de 30 minute, cu o viteză a picăturilor suficientă pentru a menține o reacție exotermă la temperatura de 60°C. La sfârșitul acestei perioade a rezultat un polimer transparent, curat (amonia-epichlorhidrin), care a fost lăsat să se răcească la temperatura camerei (20°C).

În a doua treaptă, s-au introdus în reactor polietilenimina (soluție apoasă 50%), 300 mL toluen și surfactant IGEPAL BC/9. Amestecul a fost agitat timp de 5 minute (1700 rpm), iar

apoi s-a adăugat un exces de epiclorhidrină. Temperatura a fost crescută la 90°C și amestecul azeotrop a fost agitat (1000 rpm) până la reflux total.

Apa a fost îndepărtată cu ajutorul unei pâlnii Dean&Stark™. La sfârșitul perioadei de încălzire, rășina rezultată a fost lăsată să se răcească, filtrată cu hârtie de filtru, spălată și apoi uscată la aer.

O altă rășină (rășina R2) a fost sintetizată în același mod cu diferența că, în treapta a doua, s-a folosit polietilenimină 100%.

În fig. 6.1 și 6.2 sunt prezentate imaginile la microscopul electronic pentru cele două rășini.

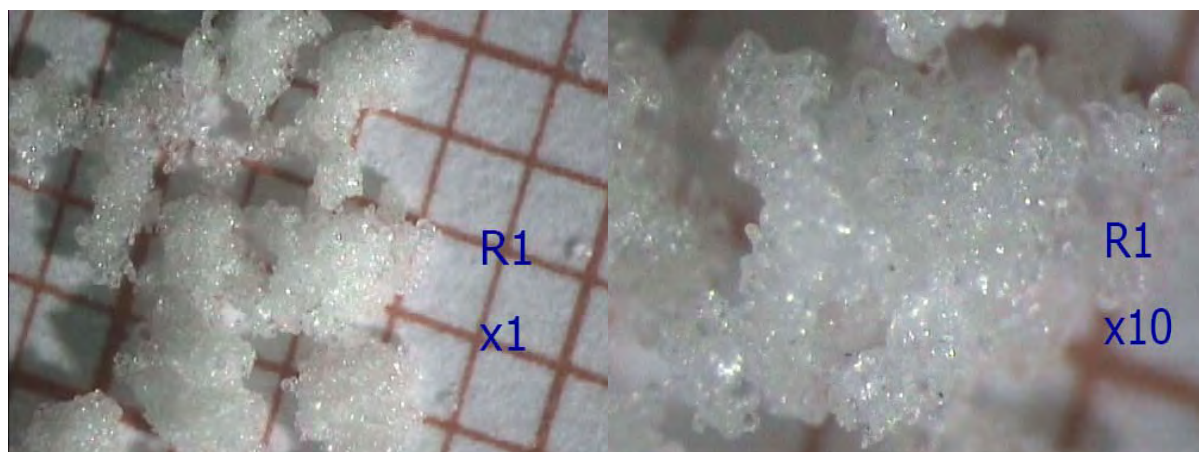


Fig. 6.1. Imagine la microscopul electronic pentru rășina R1

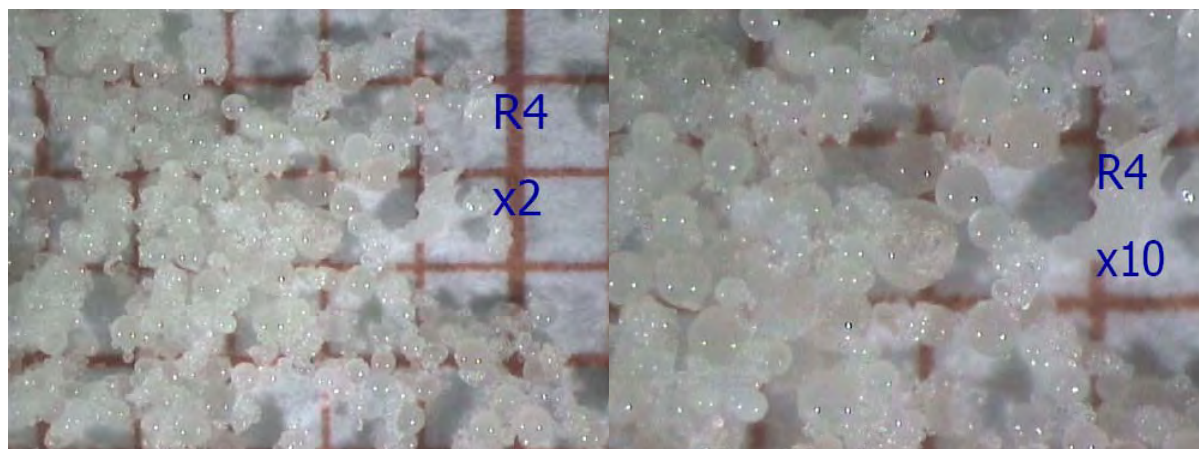


Fig. 6.2. Imagine la microscopul electronic pentru rășina R2

6.3. Studiul sorbției Cr(VI) pe rășina Purolite și pe rășinile noi sintetizate

6.3.1. Metodologia de lucru

Pentru determinare capacității de reținere a celor doi ioni metalici pe cele două rășini sintetice noi, experimentele s-au efectuat în sistem discontinuu, la temperatura camerei (25°C) folosindu-se câte 50 mg din fiecare rășină (rășina R1, rășina R2, Purolite A400 și C150) și, respectiv 10 mL de soluție Cr(VI) care a fost preparată prin dizolvarea $K_2Cr_2O_7$ în apă distilată și soluție de Cd(II), obținută prin dizolvarea $Cd(NO_3)_2$.

Experimentele au fost realizate în tuburi de polipropilenă, cu volum de 15 mL, prevăzute cu capac cu filet, ce au fost agitate cu ajutorul unui dispozitiv mecanic, cu aproximativ 60 rpm.

6.3.2. Influența pH-ului asupra sorbției Cr(VI) pe rășinile R1 și R2

În fig. 6.3 – 6.6 se prezintă izotermele de sorbție a Cr(VI) pe cele două rășini la diferite valori ale pH-ului. Se poate observa faptul că gradul de reținere a Cr(VI) pe cele două rășini crește odată cu scăderea pH-ului. Astfel, la pH=7, rășina 1 prezintă o capacitate de reținere $q=316\text{mg Cr(VI)/1g rășină}$, iar la pH=3, capacitatea de reținere q are o valoare de 442 mg/g . De asemenea, rășina 2 are un comportament asemănător, cu un grad de reținere $q=340\text{mg/g}$ la pH=7, pentru ca la pH=3, gradul de reținere a ionului cromat din soluție să ajungă la o valoare de 470mg/g .

Dintre cele două rășini implicate în procesul de sorbție, pentru orice valoare a pH-ului, rășina R2 prezintă o capacitate de reținere mai mare a Cr(VI), cele mai mari diferențe fiind înregistrate pentru valorile de la limita intervalului de pH studiat, respectiv 3 și 7.

6.3.3. Influența ionilor competitivi asupra sorbției Cr(VI) pe rășină

A fost efectuat un studiu care să evidențieze modul în care ionii de Cr(VI) sunt îndepărtați dintr-o soluție cu anumite concentrații de metal greu, în prezența unor ioni competitivi. Pentru aceasta, au fost preparate două soluții, una de azotat de sodiu (NaNO_3) și una de sulfat de sodiu (Na_2SO_4) cu aceeași valoare a tăriei ionice, respectiv $I=1$. În aceste soluții a fost mai departe dizolvat bicromatul de potasiu, obținându-se astfel soluțiile cu conținut de ioni cromat, azotat și sulfat.

În urma acestor experimente s-au trasat izotermele de sorbție, care au fost realizate la o valoare 3 a pH-ului soluțiilor (valoare la care s-a înregistrat cea mai mare capacitate de reținere a Cr(VI) pe ambele rășini), la temperatura camerei (aproximativ 25°C), într-un timp de 24 ore (fig. 6.7, 6.8).

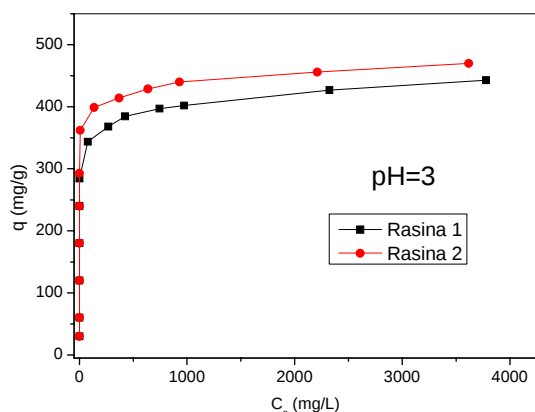


Fig. 6.3. Izotermele de sorbție a Cr(VI) pe cele două rășini R1 și R2, la pH=3 ($t = 24$ ore, $T = 25^\circ\text{C}$)

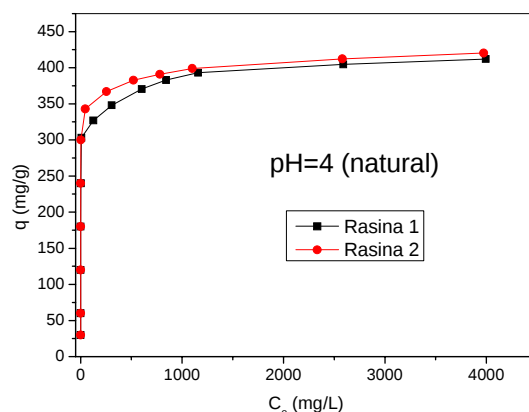


Fig. 6.4. Izotermele de sorbție a Cr(VI) pe cele două rășini R1 și R2, la pH=4 ($t = 24$ ore, $T = 25^\circ\text{C}$)

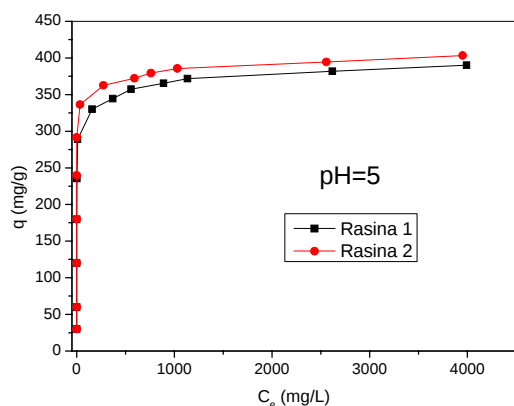


Fig. 6.5. Izotermele de sorbție a Cr(VI) pe cele două rășini noi, la pH=5 ($t = 24$ ore, $T = 25^\circ\text{C}$)

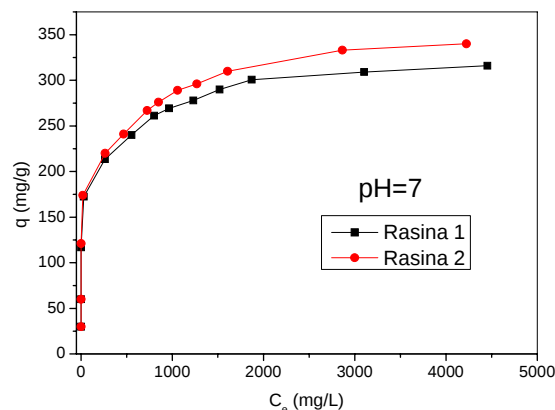


Fig. 6.6. Izotermele de sorbție a Cr(VI) pe cele două rășini noi, la pH=7 ($t = 24$ ore, $T = 25^\circ\text{C}$)

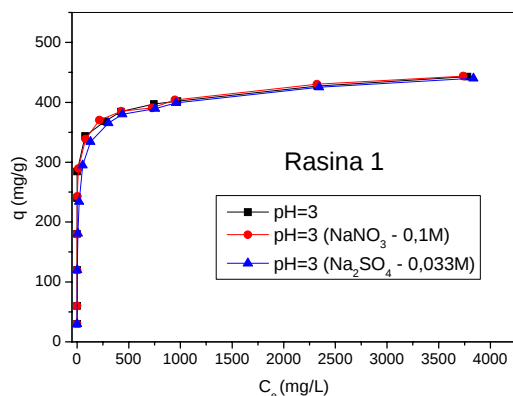


Fig. 6.7. Influența ionilor competitivi asupra reținerii Cr(VI) pe rășina 1

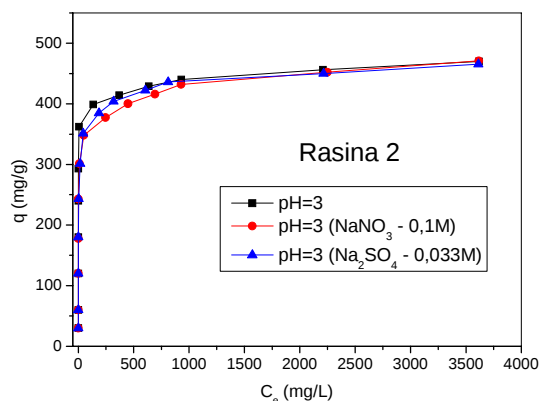


Fig. 6.8. Influența ionilor competitivi asupra reținerii Cr(VI) pe rășina 2

6.3.4. Echilibrul procesului de reținere a Cr(VI) pe rășinile R1 și R2

Datele experimentale la echilibru au fost prelucrate prin prisma a două modele de izoterme de adsorbție: Freundlich și Langmuir, cel mai bun model fiind stabilit pe baza valorilor coeficientului R^2 al ecuației liniare de regresie. Constantele Freundlich și Langmuir evaluate din panta și tăietura la ordonată din graficelor corespunzătoare (fig. 6.9-6.12) sunt sistematizate în tabelele 6.2 și 6.3.

Valorile R^2 mai mici de 0.9 indică faptul că sorbția ionilor de Cr(VI) pe cele două rășini nu urmează modelul descris de ecuația Freundlich. Totuși, valorile fracționare pentru $1/n$ ($0 < 1/n < 1$) sugerează eterogenitatea suprafeței sorbentului (cu cât valoarea $1/n$ este mai apropiată de zero, suprafața este mai eterogenă) (Khalid și colab., 2007) și, în același timp, indică o adsorbție favorabilă a Cr(VI) pe fiecare rășină (Kadirvelu și Namasivayam, 2000).

Tabelul 6.2. Constantele izotermelor Freundlich și Langmuir calculate la sorbția Cr(VI) pe rășina R1

pH			3	4	5	7
<i>Izoterma</i>						
Freundlich	R^2		0,837	0,955	0,857	0,934
$\lg q = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e$	K_F		167,79	213,73	151,54	103,85
	n		7,20	11,52	5,28	7,27

Langmuir $\frac{c}{q} = \frac{1}{q_e} c + \frac{1}{K_L \cdot q_e}$	R^2	0,999	0,999	0,999	0,999
	q_e (mg/g) calculat	438,59	411,52	387,59	316,45
	K_L (L/mg)	0,0383	0,0347	0,0509	0,01114
	ΔG (kJ/mol)	-79,46	-81,83	-72,75	-109,52
	q_e (mg/g) experim.	442,8	412,0	390,0	316,0

Tabelul 6.3. Constantele izotermelor Freundlich si Langmuir calculate la sorbția Cr(VI) pe rășina R2

<i>Izoterma</i> \ <i>pH</i>		3	4	5	7
Freundlich $\lg q = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e$	R^2	0,842	0,8195	0,8133	0,9699
	K_F	177,50	169,83	167,79	96,31
	n	6,7403	7,5125	7,6248	6,333
Langmuir $\frac{c}{q} = \frac{1}{q_e} c + \frac{1}{K_L \cdot q_e}$	R^2	0,999	0,999	0,999	0,997
	q_e (mg/g) calculat	467,28	418,41	404,85	341,29
	K_L (L/mg)	0,0615	0,0589	0,06896	0,00926
	ΔG (kJ/mol)	-68,86	-69,92	-66,03	-11,56
	q_e (mg/g) experim.	470,0	420,20	403,20	340,0

Capacitatea maximă de sorbție este mai mare pentru rășina R2 în comparație cu rășina 1, și crește odată cu scăderea pH-ului soluției. Cele mai mari valori ale capacității de reținere (q) s-au obținut în soluțiile cu pH = 3. Valorile mici ale constantei de sorbție la echilibru K_L sugerează o interacțiune destul de redusă între cationii cromului (VI) și pozițiile de legătură (functionale) ale rășinilor.

6.3.5. Cinetica procesului de reținere a Cr(VI) pe rășini

Pentru studiul cinetic s-a folosit rășina R2 deoarece are capacitatea de reținere a Cr(VI) mai mare decât rășina 1, iar pH-ul soluției a fost ajustat la valoare de 3. Astfel, pentru a determina viteza de reacție și cinetica procesului s-a studiat sorbția Cr(VI) pe rășina sintetică 2 în funcție de timp, pentru 4 concentrații inițiale (100, 500, 1000 și 2000 mg/L), pentru care s-a calculat gradul de reținere, q (mg/g). Rezultatele obținute în urma acestui studiu sunt prezentate în fig. 6.13.

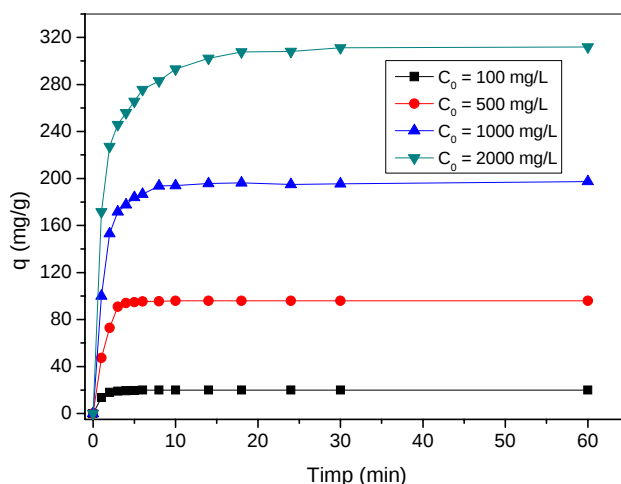


Fig. 6.13. Influența timpului de contact asupra sorbției Cr(VI) pe rășina 2

Se observă faptul că, pentru concentrațiile inițiale de Cr(VI) de 100 și 500 mg/L, capacitatea de reținere, q , crește rapid în primele minute, iar după 10 minute se atinge

echilibrul, iar valorile lui q au valori constante. Pentru celelalte două concentrații studiate, 1000 și respectiv 2000 mg/L, valorile q cresc de asemenea foarte repede în primele minute de reacție, iar echilibrul se realizează după 15-20 minute. Cinetica rapidă a acestui proces este tipică pentru sorbția ionilor metalici datorată interacțiunilor fizico-chimice dintre sorbent și sorbit (Aksu, 2001).

6.3.6. Studiu comparativ al sorbției Cr(VI) pe rășina Purolite A400 și pe rășinile R1 și R2

Pentru a putea compara rezultatele obținute la reținerea și îndepărtarea ionilor de Cr(VI) din soluție apoasă cu ajutorul celor două rășini noi (R1 și R2), s-a determinat gradul de reținere a cromului și pe o rășină sintetică comercială, respectiv Purolite A400.

Experimentele au fost realizate după aceeași metodologie, respectiv, s-au folosit tuburi de polipropilenă, 50 mg rășină, un volum de 10 mL soluție cu concentrații inițiale de Cr(VI) cuprinse între 150 și 6000 mg/L. Rezultatele obținute în urma acestor experimente sunt prezentate în fig. 6.16-6.19. Se poate observa că rășina Purolite prezintă o capacitate de reținere a Cr(VI) mult mai mică decât cele două rășini noi (R1 și R2). Astfel, la $\text{pH} = 3$ (la care capacitatea de reținere a Cr(VI) este maximă), q are valoarea de 200,2 mg/g pentru Purolite A400, iar pentru R1, $q = 442,8$ mg/g, respectiv, pentru R2, $q = 470$ mg/g. Prin urmare, rășina R2 are o capacitate de reținere de aproximativ 2,4 ori mai mare decât rășina Purolite A400.

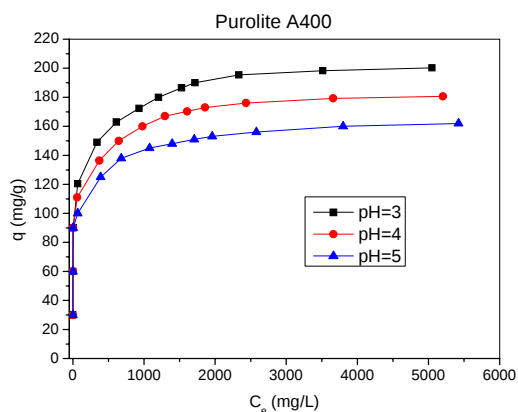


Fig. 6.16. Izotermele de sorbție a Cr(VI) pe rășina Purolite A400 (timp = 24 ore, $T = 25^\circ\text{C}$)

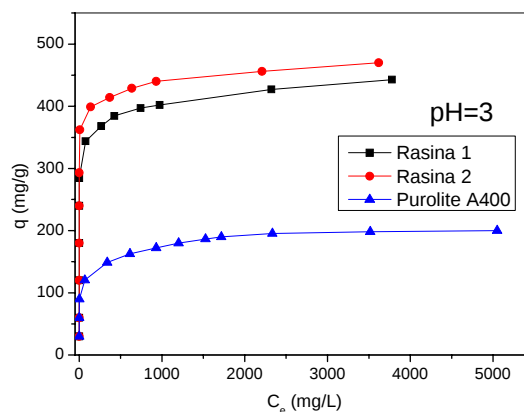


Fig. 6.17. Sorbția Cr(VI) pe rășinile R1, R2 și Purolite A400 la $\text{pH} = 3$ (timp = 24 ore, $T = 25^\circ\text{C}$)

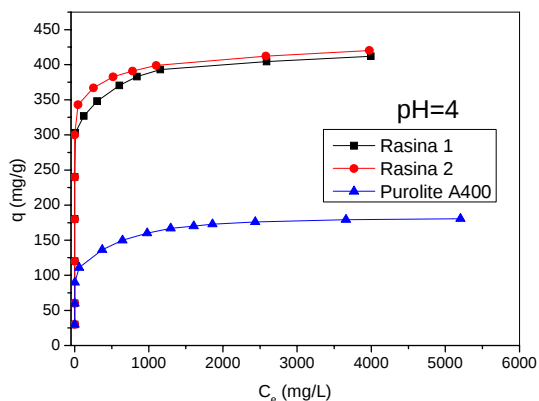


Fig. 6.18. Sorbția Cr(VI) pe rășinile R1, R2 și Purolite A400 la $\text{pH} = 4$ (timp = 24 ore, $T = 25^\circ\text{C}$)

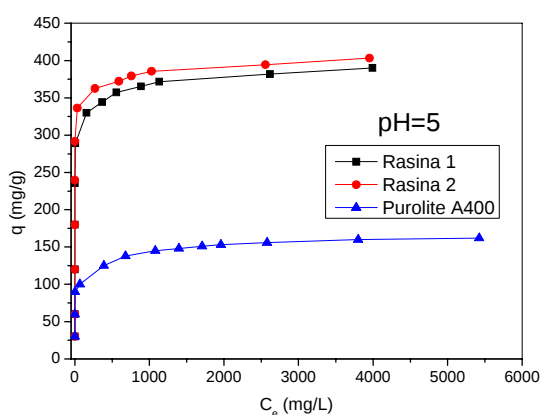


Fig. 6.19. Sorbția Cr(VI) pe rășinile R1, R2 și Purolite A400 la $\text{pH} = 5$ (timp = 24 ore, $T = 25^\circ\text{C}$)

6.3.7. Studiul sorbției cromului pe rășina sintetică în regim dinamic

În cadrul acestui studiu, s-a folosit o coloană de sticlă cu diametrul de 1cm, înălțimea de 30 cm, prevăzută la parte inferioară cu un suport din fibră de sticlă ce asigură susținerea stratului de rășină și permite în același timp curgerea lichidului. Stratul de rășină folosit a fost de 20 cm. Alimentarea coloanei s-a realizat pe la partea superioară, curgerea realizându-se gravitațional. Debitul de lichid a fost variat cu ajutorul unei pompe peristaltice, având valori de 4, 8 și 12 ml/min. Rezultatele obținute în urma acestor experimente sunt prezentate în fig. 6.20-6.22. Curbele obținute în urma acestui set de experimente au forma tipică de litera „S”.

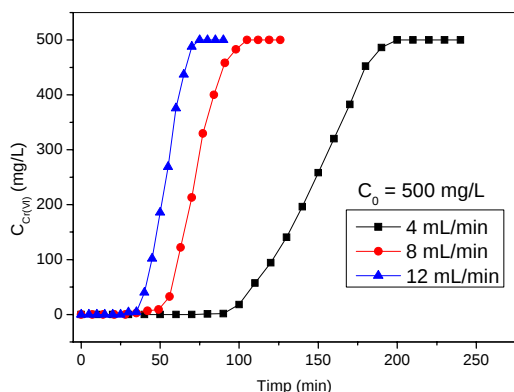


Fig. 6.20. Curbele de rupere la îndepărtarea Cr(VI) din soluție apoasă pentru $C_0 = 500 \text{ mg/L}$

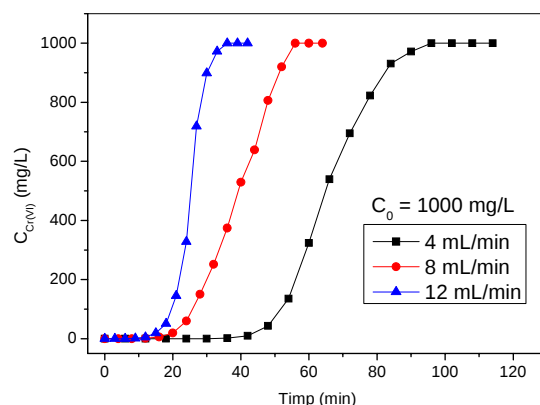


Fig. 6.21. Curbele de rupere la îndepărtarea Cr(VI) din soluție apoasă pentru $C_0 = 1000 \text{ mg/L}$

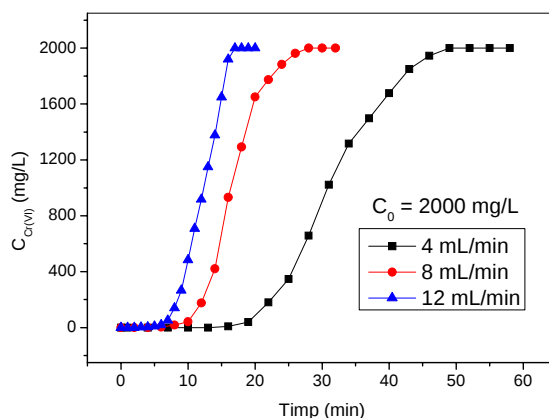


Fig. 6.22. Curbele de rupere la îndepărtarea Cr(VI) din soluție apoasă pentru $C_0 = 2000 \text{ mg/L}$

6.4. Studiul sorbției Cd(II) pe rășina Purolite C150 și pe rășina R2

Acest studiu a fost realizat cu scopul de a determina capacitatea de reținere a rășinii noi sintetizate a ionilor de Cd(II) din soluție apoasă. Pentru a face o comparație, s-a efectuat de asemenea și un studiu în care pe post de sorbent a fost folosită rășina comercială Purolite C150. Rezultatele obținute în urma acestor experimente sunt prezentate în fig. 6.23-6.25. Dintre cele două materiale utilizate ca sorbent, rășina sintetică Purolite C150 a dovedit o capacitate de reținere a ionilor de cadmiu mai mare decât rășina R2, dar diferențele nu sunt foarte mari.

Deși rășina nouă R2 este o rășină anionică, reușește totuși să rețină o cantitate destul de mare de Cd(II) din soluție, ajungând la o valoare a lui $q = 189 \text{ mg/g}$.

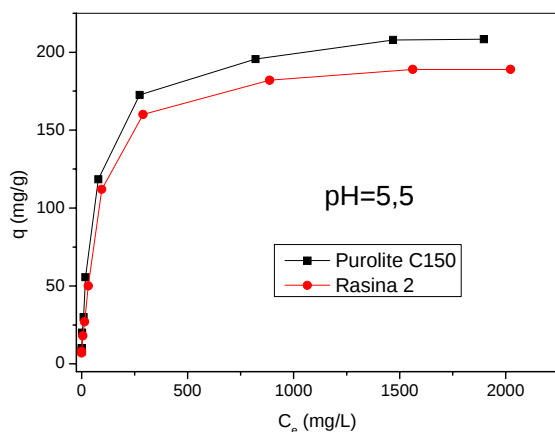


Fig. 6.23. Izoterma de sorbție a Cd(II) pe rășina Purolite și pe rășina sintetică R2, la pH=5,5 (timp=24 ore, $T=20^\circ\text{C}$)

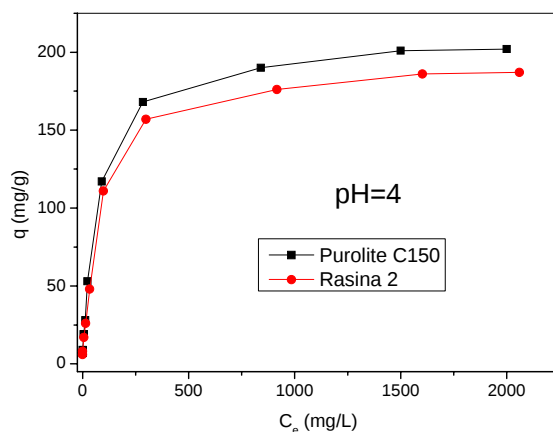


Fig. 6.24. Izoterma de sorbție a Cd(II) pe rășina Purolite și pe rășina sintetică R2, la pH=4 (timp=24 ore, $T=20^\circ\text{C}$)

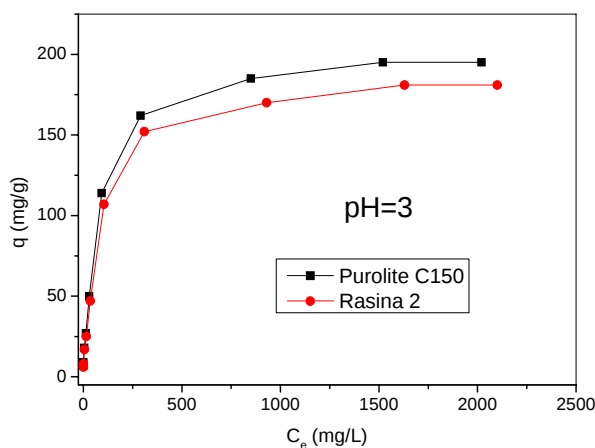


Fig. 6.25. Izoterma de sorbție a Cd(II) pe rășina Purolite și pe rășina sintetică R2 la pH=3 (timp=24 ore, $T=20^\circ\text{C}$)

CONCLUZII GENERALE

În cadrul tezei de doctorat s-a urmărit realizarea unor studii referitoare la modul în care se comportă două metale grele (cadmiu și crom) în sol și, de asemenea, găsirea unei metode de remediere a solurilor poluate cu aceste metale. Aceste studii au constatat în:

- recoltarea mai multor probe de sol de pe situri cu destinație agricolă, caracterizarea acestora și pregătirea pentru experimentele ulterioare;
- studierea procesului de sorbției a cadmiului și cromului pe aceste soluri, determinarea gradului de reținere a metalului pe fiecare sol în parte, precum și factorii care influențează acest proces;

- determinarea echilibrului de reacție la sorbția celor două metale pe sol și aflarea cineticii procesului;
- studierea gradului de toxicitate a celor două metale grele asupra creșterii și dezvoltării a două tulpini microbiene comune în soluri, o bacterie și un fung, precum și determinarea gradului de inhibiție;
- studierea fitotoxicității exercitate de metalele grele asupra gradului de germinare, a lungimii rădăcinilor și tulpinelor precum și a biomasei uscate a hreniței (*Lepidium Sativum*);
- sintetizarea unei rășini capabile să rețină metale grele și utilizarea acestora pentru depoluarea fluxurilor lichide cu conținut de metale grele.

Rezultatele experimentale obținute în urma realizării acestor studii au evidențiat următoarele:

- **sorbția Cd(II)** pe toate cele trei soluri este influențată foarte mult de pH-ul soluției, cele mai mari grade de reținere fiind realizate la valori ale pH-ului între 5 și 6;
- reținerea Cd(II) pe particulele de sol nu este influențată de prezența unei soluții tampon acetat sau citrat;
- odată cu creșterea dozei de sol crește procentul de reținere a metalului dar, în același timp scade gradul de reținere a Cd(II) raportat la 1 gram de sol;
- temperatura influențează procesul de reținere a Cd(II) pe soluri, gradele de reținere mai ridicate fiind favorizate de temperaturile mai scăzute, respectiv 10°C;
- în ceea ce privește echilibrul procesului de sorbție, datele experimentale au fost prelucrate utilizând două modele din literatură: Frieundlich și Langmuir;
- datele experimentale sunt mai bine reprezentate de modelul Langmuir, ceea ce sugerează un proces chimic de legare a ionilor de Cd(II) de particulele de sol;
- valorile parametrilor termodinamici caracteristici sorbției Cd(II) pe soluri sugerează un proces spontan, exoterm, însoțit de creșterea dezordinii sistemului;
- timpul necesar realizării procesului de sorbție a Cd(II) de către particulele de sol este de aproximativ 40 minute;
- datele de la studiul cinetic au fost de asemenea prelucrate utilizând două modele din literatură, de unde a rezultat că modelul de ordin pseudo 2 se aplică mai bine pentru acest proces de sorbție, respectiv procesul este de ordin 2;
- **sorbția Cr(VI)** pe cele trei soluri este de asemenea influențată de anumiți parametri: pH, concentrația inițială de poluant, temperatură, doza de sol;

- pH-ul soluției inițiale influențează foarte mult atât forma ionică a cromului cât și gradul de reținere a Cr(VI) pe sol, astfel, la valori ale pH-ului între 1 și 2 s-au înregistrat cele mai mari grade de reținere;
- creșterea dozei de sol determină înlăturarea aproape completă a Cr(VI) din soluție dar, de asemenea gradul de reținere raportat la 1 gram de sol scade. S-a ales ca doza optimă, intersecția curbelor care reprezintă procentul de îndepărtare a Cr(VI) și gradul de reținere, respectiv, 5g/L;
- concentrația inițială de Cr(VI) influențează procesul de sorbție a metalului pe soluri, în sensul că odată cu creșterea acesteia crește și gradul de reținere;
- temperatura influențează reținerea Cr(VI) pe sol, în sensul că odată cu creșterea temperaturii de la 10 la 30°C crește și gradul de reținere;
- ca și în cazul cadmiului, timpul necesar pentru atingerea echilibrului procesului de sorbție a Cr(VI) este de aproximativ 40-50 minute;
- cinetica procesului este descrisă de asemenea de către modelul de ordin pseudo 2, ca urmare se consideră că sorbția urmează un mecanism de ordin 2 iar stadiul determinant de viteză poate fi sorbția chimică (legături electrostatice între sorbent și sorbit);
- în urma studiului echilibrului de reacție s-a determinat faptul că și în cazul Cr(VI) modelul Langmuir descrie mai bine procesul;
- valorile energiei libere Gibbs indică procese spontane de sorbție și o afinitate a particulelor de sol față de ionii de schimb, cu atât mai mare cu cât mediul este mai acid;
- gradul de reținere a celor două metale pe toate tipurile de sol au valori relativ mici (15-20 mg/g), ceea ce înseamnă ca aceste soluri au o capacitate de reținere a metalelor grele destul de mică, astfel, în cazul unei poluări accidentale, poluantul poate leviga prin sol către straturile inferioare, respectiv poate să ajungă în acvifer. În același timp, acest lucru poate fi benefic pentru situația în care se execută o operație de spălare a solurilor în scopul decontaminării și a îndepărtării metalelor grele;
- metalele grele au o mare influență în procesele de creștere și dezvoltare a organismelor vii. Aceste efecte depind de concentrația metalelor, starea lor de oxidare, de pH-ul mediului și de capacitatea organismelor de a tolera și de a se adapta la concentrații mari ale acestor metale;
- microorganismele studiate prezintă o toleranță scăzută atât la cadmiu cât și la crom;

- dezvoltarea bacteriei *Azotobacter sp.* este puternic redusă pe prezența cromului, dar pare să tolereze concentrații ceva mai mari de cadmiu (90-120 mg/L), în timp ce, *Pichia sp.* se dezvoltă mai bine în prezența cromului, dar diferențele dintre efectul inhibitor al cadmiului și afectul inhibitor al cromului sunt destul de mici;
- *Pichia sp.* pare să tolereze mai bine ambele metale, ceea ce conduce la o biomasă mai mare de mușci la sfârșitul procesului;
- atât Cd(II) cât și Cr(VI) au efect inhibitor asupra procesului de germinare a semințelor de *L. Sativum*, efect care depinde de concentrația metalelor;
- cele două metale influențează creșterea și dezvoltarea rădăcinilor și a tulpinilor plantelor, în sensul că odată cu creșterea concentrației de metal, scade atât lungimea rădăcinilor cât și a tulpinilor;
- cantitatea de biomasă uscată obținută depinde de cantitatea de metal prezent în mediu;
- dintre cele două metale studiate, Cd(II) are un efect mult mai toxic comparativ cu Cr(VI), mai ales la concentrații de 150 – 300 mg/L;
- principalul parametru care influențează procesul de sorbție a cromului și cadmiului pe rășina sintetică nouă este pH-ul;
- în cazul Cr(VI) gradul de reținere are cea mai mare valoare la pH=3 ($q=470\text{mg Cr(VI)/g rășină}$);
- prin comparație cu o rășină comercială (Purolite A400), rășina nouă sintetizată are un grad de reținere de aproximativ 2,4 ori mai mare, indiferent de valoarea pH-ului;
- pentru îndepărtarea Cd(II) din soluția apoasă utilizând noua rășină, rezultatele obținute sunt comparabile cu cele obținute în cazul utilizării unei rășini Purolite C150, diferențele fiind destul de mici;
- reținerea ionilor de Cr(VI) din soluție de către noua rășină nu este influențată de prezența unor ioni competitivi;
- gradul de reținere depinde de concentrația inițială a Cr(VI) în soluție, crescând odată cu creșterea concentrației;
- timpul necesar atingerii echilibrului de reacție este relativ scurt, 10-20 minute, în funcție de concentrația inițială;
- în urma studiului îndepărtării Cr(VI) din soluția apoasă folosind noua rășină, în regim dinamic, s-au obținut curbe în formă de S, corespunzătoare unei rășini sintetice comerciale.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- Adhikari R., Singh M.V., Sorption characteristics of Lead and Cadmium in some soils of India, *Geoderma*, **114**, 81-92, **2003**.
- Adriano D.C., *Trace Elements in Terrestrial Environment: Biochemistry, Bioavailability and Risk of Metals*, Springer, New York, **2001**.
- Agrawal J., Sherameti J., Varma A., *Detoxification of Heavy Metals: State of Art*, In: *Detoxification of Heavy Metals*, Sherameti I., Varma A. (Eds.), Springer, 1-34, **2011**.
- Allen H.E., Yin Y., The importance of organic matter on the sorption of Cadmium and Mercury to soil, The 6th International Conference on Preservation of our World in the Wake of Change, Jerusalem, Israel, **1996**.
- Anderson J.L., Bouma J., Water movement through pedal soils, I – Saturated flow, *Soil Science Society of America Journal*, **41**, 413-418, **1997**.
- Appel C., Ma L., Concentration, pH and surface charge effects on Cadmium and Lead sorption in three tropical soils, *Journal of Environmental Quality*, **31**, 581-589, **2002**.
- Bielicka A., Bojonamska I., Wismewski A., Two faces of chromium – pollutant and bioelement, *Polish Journal of Environmental Studies*, **14**, 5-10, **2005**.
- Bini C., Mauci L., Romanin A., The chromium issue in soils of the leather tannery district in Italy, *Journal of Geochemical Exploration*, **96**, 194-202, **2008**.
- Boehm E., Schafer K., Maßnahmen zur Minderung des Cadmumeintrags in die Umwelt, Fraunhofer-Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung -ISI-, Karlsruhe, **1990**.
- Boehm E., Schafer K., Massnahmen zur Minderung der Cadmumeintrages in die Umweert, Fraunhofer-Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung für Bund/Londerausschuss Umweltchemikalien (BLAU), Karlsruhe, **1990**.
- Bouma J., Using soil survey data for quantitative land evaluation, *Advances in Soil Science*, **9**, 177-213, **1989**.
- Bradl H.B., Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, **277**, 1-18, **2004**.
- Cavallaro N., McBride M.B., Zinc and Copper sorption and fixation by an acid soil clay, *Soil Science Society of America Journal*, **48**, 1050-1054, **1984**.
- Căliman F.A., Gavrilescu M., Impacts of sorption, migration and bioavailability of contaminants on soil (bio)remediation, In: *Trends in Bioremediation and Phytoremediation*, Grazyna Plaza (Ed.), Research Signpost, Kerala, India, 81-111, **2010**.
- Căliman F.A., Gavrilescu M., Personal care compounds, pharmaceuticals and endocrine disrupting agents in the environment – A review, *Clean, Soil, Air, Water*, **37**, 277-303, **2009**.
- Căliman F.A., Robu B.M., Smaranda C., **Pavel V.L.**, Gavrilescu M. (Editor), *Poluanți persistenți în mediul înconjurător, III. Metale grele*, Editura Politehniun, Iasi, **2009**.
- Căliman F.A., Robu B.M., Smaranda C., **Pavel V.L.**, Gavrilescu M., Soil and groundwater cleanup: benefits and limits of emerging technologies, *Clean Technologies and Environmental Policy*, **13**, 241-268, **2011**.
- CCME, Canadian water quality guidelines for the protection of aquatic life, Canadian Council of Ministers of Environment, Winnipeg, **1999**.
- Chai L., Huang., Yang Z., Peng B., Huang Y., Chen Y., Cr(VI) remediation by indigenous bacteria in soil contaminated by chromium-containing slag, *Journal of Hazardous Materials*, **167**, 516-522, **2009**.
- Chaney R., Ryan J., Reeves P., Simmons R., A new paradigm for environmental cadmium risk assessment, Paper presented at the OECD Cadmium Workshop in Stokholm, Sweden, October 15-22, **1995**.

- Choi J., Geochemical modeling of cadmium sorption to soil as a function of soil properties, *Chemosphere*, **63**, 1824-1834, **2006**.
- Cole M.A., Lead Inhibition of Enzyme Synthesis in Soil, *Applied and Environmental Microbiology*, **33**, 262-278, **1977**.
- Cook M.E., Morrow H., Anthropogenic Sources of Cadmium in Canada, National Workshop of Cadmium Transport Into Plants, Canadian Network of Toxicology Centres, Ottawa, Ontario, Canada, June 20-21, **1995**.
- Copes R., Clark N.A., Rideout K., Pataly J., Teschke K., Uptake of cadmium from Pacific oysters (*Crassostrea gigas*) in British Columbia oyster growers, *Environmental Research*, **107**, 160-169, **2008**.
- CRC, Handbook of Chemistry and Physics, 77th Edition, CRC Press, Boca Raton, **1996**.
- Danson M.J.; Eisenthal R, *Enzyme assays: a Practical Approach*, Oxford University Press, **2002**.
- Davis J.A., Kent D.B., Surface Complexation Modeling in Aqueous Geochemistry, in Mineral-Water Interface Geochemistry, Hochella Jr., M.F., White, A.F., (Eds.), Reviews in Mineralogy, *Mineralogical Society of America*, **23**, 177-260, **1990**.
- Dean J.R., Bioavailability, bioaccessibility and mobility of environmental contaminants, John Wiley & Sons, New York, **2007**.
- Dube A., Zbytniewsky R., Kowalkowski T., Cukrowska E., Buszewsky B., Adsorption and migration of heavy metals in soil, *Polish Journal of Environmental Studies*, **10**, 1-10, **2001**.
- Eggenberger U., Waber H.N., Cadmium in Seepage waters of Landfills: A Statistical and Geochemical Evaluation, Raport of November 20, for OECD Advisory Group on Risk Management, Paris, **1998**.
- Elgersma F.S., Anderberg B.S., Stigliani W.M., Aqueous Emission Factors for the industrial discharges of cadmium in the Rhine River Basin in the period 1970-1988 In: Cadmium 92 - Edited Proceedings, Seventh International Cadmium Conference, New Orleans. Cadmium Association, London, **1992**.
- Elinder C.G., Cadmium: Uses, Occurrence and Intake, In: Cadmium and Health: A Toxicology and Epidemiological Appraisal, CRC Press, Boca Raton, **1985**.
- FAO, Evaluation of certain Food Additives and the contaminants Mercury, Lead and Cadmium. 16th Report of the Join FAO/WHO Expert Committee on Food Additives World Health Organization, Geneva, **1972**.
- Faucher K., Fichet D., Miramand P., Lagardère J.P., Impact of chronic cadmium exposure at environmental dose on escape behaviour in sea bass (*Dicentrarchus labrax* L.; *Teleostei*, *Moronidae*), *Environmental Pollution*, **151**, 148-157, **2008**.
- Forstner U., Land contamination by metals: global scope and magnitude of problem, In: Metal Speciation and Contamination of Soil, Allen H.E., Huang C.P., Bailey G.W., Bowers A.R., (Eds.), Lewis Publishers, CRC Press, Boca Raton, **1995**.
- Gang L., Zhou, D.M., Wu D.Y., Alshawabkeh A.N., Coupling electrokinetics with permeable reactive barriers of zero-valent iron for treating a chromium contaminated soil, *Separation Science and Technology*, **44**, 2188-2202, **2009**.
- Garbisu C., Alkarta I., Phytoextraction, a cost-effective plant-based technology for the removal of metals from the environment, *Bioresource Technology*, **77**, 229-236, **2001**.
- Garbsen S., Hafner C., Hercher C., Kroneberg-Schafer K., Paske A., Whole effluent assessment of industrial wastewater for determination of BAT compliance. Part 2: metal surface treatment industry, *Environmental Science and Pollution Research*, **17**, 1149-1157, **2010**.
- Gavrilescu M., Pavel L.V., Crestescu I., characterization and remediation of soils contaminated with uranium, *Journal of Hazardous Materials*, **163**, 457-510, **2009**.

- Gisbert C., Ros R., deHaro A., Walker D.J., Pilar Bernal M., Serrano R., Avino J.N., A plant genetically modified that accumulates Pb is especially promising for phytoremediation, *Biochemical and Biophysical Research Communications*, **303**, 440-445, **2003**.
- Hayes K.F., Redden G., Ela W., Leckie J.O., Surface complexation models: an evaluation of model parameter estimation using FITEQL and oxide mineral titration data, *Journal of Colloid Interface Science*, **142**, 448-469, **1991**.
- Hlihor R.M., Apostol L.C., **Pavel V.L.**, Smaranda C., Robu B.M., Căliman F.A. Gavrilesco M., Overview on Chromium occurrence in the environment and its remediation, *Buletinul Institutului Politehnic din Iași, Chimie și Inginerie Chimică*, **2009**.
- Hlihor R.M., Apostol L.C., Smaranda C., **Pavel V.L.**, Căliman F.A., Robu B.M., Gavrilesco M., Bioavailability processes for contaminants in soils and their use in risk assessment, *Environmental Engineering and Management Journal*, **8**, 1199-1206, **2009**.
- Hlihor R.M., Cozma P., Ghinea C., **Pavel V.L.**, Brindusa M.R., Gavrilesco M., Thermodynamic study of Cd(II) sorption on soil, *Lucrări științifice. Seria Agronomie*, **53**, 93-95, **2010**.
- Hooda P.S., Aeloway B.J., Sorption of Cd and Pb by selected temperate and semiarid soils: effect of sludge application and ageing of sludge soils, *Water, Air and Soil Pollution*, **74**, 235-250, **1994**.
- Huang S-H., Peng B., Yang Z.-H., Chai L.-J., Xu Y.-Z., Su C.-Q., Spatial distribution of chromium in soils contaminated by chromium-containing slag, *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, **19**, 756-764, **2009**.
- IARC, Cadmium and Cadmium Compounds, In: Overall Evaluations of Carcinogenicity: An Updating of IARC Monographs, International Agency for Research on Cancer, Lyon, France, **1987**.
- ILO, Occupational Exposure Limits for Airborne Toxic Substances, Third Edition, Occupational Safety and Health Series no 37, International Labour Organization, **1991**.
- Impellitteri C.A., Allen H.E., Yin Y., You S-E., Saxe J.K., Soil properties controlling metal partitioning, in: Heavy metals release in soil, Magdi-Selim H., Sparks D.L., (Eds.), CRC Press, Boca Raton, 149-165, **2001**.
- Jacobs J., Testa S.M., Overview of Chromium (VI) in the environment: Background and History, In: Chromium (VI) Handbook, Guertin J., Jacobs J.A., Asakian C.P., (Eds.), CRC Press, Boca Raton, **2005**.
- Jarup L., Hazards of heavy metal contamination, *British Medical Bulletin*, **68**, 167-182, **2003**.
- Jensen A., Bro-Rasmussen F., Environmental contamination in Europe, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, **125**, 101-181, **1992**.
- Koby M., Demirbas E., Dedeli A., Sensoy M.T., Treatment of rinse water from zinc phosphate coating by batch and continuous electrocoagulation processes, *Journal of Hazardous Materials*, **173**, 326-334, **2010**.
- Kohl W.H., Handbook of Materials and Techniques for Vacuum Devices, Reischold Publishing, New York, **1967**.
- Korevaar P., Menelik G., Dirksen C., Elements of soil physics, Elsevier, Amsterdam, **1983**;
- Kotas J., Stasicka Z., Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation, *Environmental Pollution*, **107**, 263-268, **2000**.
- Krishnamurti G.S.R., Naidu R., Solid solution equilibria of cadmium in soils, *Geoderma*, **113**, 17-30, **2003**.
- Kumar P.A., Chakraborty S., Ray M., Removal and recovery of chromium from wastewater using short chain polyaniline synthesized on jute fiber, *Chemical Engineering Journal*, **141**, 130-140, **2008**.
- Lam C.H.K., Barford J.P., McKay G., Utilization of municipal solid waste incineration ash in Portland cement clinker, *Clean Technologies and Environmental Policy*, **13**, 607-615, **2011**.

- Machreki-Ajmi M., Hamza-Chaffai A., Assessment of sediment/water contamination by in vivo transplantation of the cockles *Cerastoderma glaucum* from a non contaminated to a contaminated area by cadmium, *Ecotoxicology*, **17**, 802-810, **2008**.
- MAFF, Advice on avoiding pollution from manures and other slurry waste, MAFF Booklet 2200, MAFF Publications, London, **1985**.
- Magdi-Selim H., Amacher M.C., *Sorption and Release of Heavy Metals in Soils: Nonlinear Kinetics*, In: *Heavy Metals Release in Soils*, Magdi-Selim H., Sparks D.L., (Eds.), CRC Publishers, Boca Raton, **2001**, 1-29.
- Marshall T.J., Holmes J.W., Rose C.W., *Soil Physics*, 3rd edition, Cambridge University Press, Cambridge U.K., **1996**.
- Martinez C.E., McBride M.B., Solubility of Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} in aged coprecipitates with amorphous iron hydroxide, *Environmental Science and Technology*, **32**, 743-748, **1998**.
- McGrath S.P., Zhao F.J., Lombi E., Plant and rhizosphere process involved in phytoremediation of metal-contaminated soils, *Plant Soil*, **232**, 207-214, **2001**.
- Mirsal I.A., *Soil pollution: Origin, Monitoring & Remediation*, Springer, **2008**.
- Mukunoki J., Fujimoto K., Collection and Recycling of Used Ni-Cd Batteries in Japan, Sources of Cadmium in the Environment, Inter-Organisation Programme for the Sound Management of Chemicals (IOMC), Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD), Paris, **1996**.
- Naja G.M., Volesky B., *Toxicity and Sources of Pb, Cd, Hg, Cr, As and radionuclides in the Environment*, In: *Heavy Metals in the Environment*, Wang L.K., Chen J.P., Hung Y.T., Shammass N.K., (Eds.), CRC Press, Boca Raton, **2009**, 14-62.
- Nordberg G.F., Historical perspective of cadmium toxicology, *Toxicology and Applied Pharmacology*, **238**, 192-200, **2009**.
- Nordberg G.F., Sandstorm B., Becking G., Goyer R.A., *Essentiality and Toxicity of Metals*, In *Heavy Metals in the Environment*, Sarkar B., (Ed.), Marcel Dekker, 1-34, **2002**.
- NRCC, Effects of Cadmium in the Canadian environment, National Research Council of Canada, No. 16743, 1979.
- Nriagu J.O., Pacyna J.M., Quantitative assessment of worldwide contamination of air-water and soils by trace metals, *Nature*, **333**, 134-139, **1988**.
- OECD, Risk Reduction Monograph No.5, Cadmium OECD Environment Directorate Organization for Economic Cooperation and Development, **1994**.
- Othman M., Khonsue W., Kitana J., Thirakhupt K., Robson M., Kitana N., Cadmium accumulation in two populations of rice frogs (*Fejervarya limnocharis*) naturally exposed to different environmental cadmium levels, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **83**, 703-707, **2009**.
- Palumbo B., Angelone M., Bellanca A., Dazzi C., Hauser S., Neri R., Wilson J., Influence of inheritance and pedogenesis on heavy metal distribution in soils of Sicily, Italy, *Geoderma*, **95**, 247-266, **2000**.
- Pavel C.C., Pavel V.L., Cretescu I., Popa K., Some aspects concerning the interaction between uranium and ETS-10 titanasilicate, *Revista de Chimie*, **60**, 19-22, **2009**.
- Pavel V.L., Bulgariu D., Bulgariu L., Gavrilescu M., Study of Chromium sorption from aqueous solution onto soil, *Lucrări științifice. Seria Agronomie*, **52**, **2009**.
- Pavel V.L., Bulgariu D., Bulgariu L., Gavrilescu M., Study of Chromium sorption from aqueous solution onto soil, *Lucrări științifice. Seria Agronomie*, **52**, **2009**.
- Pavel V.L., Bulgariu D., Bulgariu L., Hlihor R.M., Gavrilescu M., Studies on sorption and transport processes of cadmium in soils, *Environmental Engineering and Management Journal*, **8**, 1315-1320, **2009**.

- Pavel V.L.**, Bulgariu D., Bulgariu L., Hlihor R.M., Gavrilesu M., Analysis of factors determining the behavior of Chromium in some Romanian soils, *Environmental Engineering and Management Journal*, **9**, 89-94, **2010**.
- Pavel V.L.**, Hlihor R.M., Bulgariu D., Statescu F., Gavrilesu M., Study of Cadmium sorption on some Romanian soils, *Environmental Engineering and Management Journal*, **10**, 367-373, **2011**.
- Pavel V.L.**, Hlihor R.M., Căliman F.A., Gavrilesu M., Biophysico-chemical processes of heavy metals in soil environments, *Buletinul Institutului Politehnic din Iasi*, Tom **LIV (LVIII)**, Fasc.4, Chimie și Inginerie Chimică, 75 – 87, **2008**.
- Pavel V.L.**, Gavrilesu M., Overview of ex situ decontamination techniques for soil cleanup, *Environmental Engineering and Management Journal*, **7**, 815-834, **2008**.
- Pintilie S., Brinză L., Bețianu C., **Pavel V.L.**, Ungureanu F., Gavrilesu M., Modelling and simulation of heavy metals transport in water and sediments, *Environmental Engineering and Management Journal*, **6**, 153-161, **2007**.
- Raj S.M., Jayaprakash M., Distribution and enrichment of trace metals in marine sediments of Bay of Bengal, off Ennore, south-east coast of India, *Environmental Geology*, **56**, 207-217, **2008**.
- Rajesh S., Viswanadham B.V.S. Hydro-mechanical behavior of geogrid-reinforced soil barriers for landfill covers system, *Geotextiles and Geomembranes*, Elsevier, **29**, 51-64, **2011**.
- Satarug S., Garrett S., Sens M.A., Sens D.A., Cadmium, environmental exposure and health outcomes, *Environmental Health Perspective*, **118**, 182-190, **2010**.
- Sauve S., Hendershot W., Allen H.E., Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: Dependence on pH and total metal burden and organic matter, *Environmental Science and Technology*, **34**, 1125-1131, **2000**.
- Schalscha B.E., Ahumada T.I., Heavy metals in rivers and soils of central Chile, *Water Science and Technology*, **37**, 251-255, **1998**.
- Schiopu A.M., Gavrilesu M., Options for the Treatment and Management of Municipal Landfill Leachate: Common and Specific Issues, *Clean Soil Air Water*, **38**, 1101-1110, **2010**.
- Scott H.D., *Soil Physics: Agricultural and Environmental Applications*, Iowa State Univ. Press, Ames., USA, **2000**.
- Sequi P., Aringhieri R., Destruction of organic matter by hydrogen peroxide in the presence of pyrophosphate and its effect on soil specific surface area, *Soil Science Society of America Journal*, **41**, 340-342, **1977**.
- Serramo S., Garrido F., Campbell C.G., Garcia-Gonzales M.T., Competitive sorption of Cadmium and Lead in acid soils of Central Spain, *Geoderma*, **124**, 91-104, **2005**.
- Seveso II, Directiva nr. 96/82/CE privind controlul accidentelor majore produse de substanțe periculoase, Jurnalul Oficial (OJ) al Uniunii Europene, No.10, **1997**.
- Seveso III, Directiva 2003/105/CE a Parlamentului European și a Consiliului din 16 decembrie 2003 de modificare a Directivei 96/82/CE a Consiliului privind controlul asupra riscului de accidente majore care implică substanțe periculoase, Jurnalul Oficial (OJ) al Uniunii Europene, L 345, 31.12.2003.
- Sherameti I., Varma A., *Soil Heavy Metals*, Springer, **2010**.
- Siddique R., *Waste Materials and By-Products in Concrete*, In: *First Light in the Universe, Engineering Materials*, Loeb A., Ferrara A., Ellis R.S., (Eds.), Springer, Berlin Heidelberg, **2008**.
- Sipos P., Geochemical factors controlling the migration and immobilization of heavy metals as reflected by the study of soil profiles from Cserhert mts., Teză de doctorat, Universitatea Eötvös Loránd, Ungaria, **2004**.

- Smith S.R., A critical review of the bioavailability and impacts of heavy metals in municipal solid waste composts compared to sewage sludge, *Environment International*, **35**, 142-156, **2009**.
- Sposito G., *The Chemistry of Soils*, Oxford University Press, New York, **1989**.
- Sposito G., *The Chemistry of Soils*. 2nd Ed., Oxford University Press, Oxford, **2008**.
- Stătescu F., Cotiusca-Zauca D., **Pavel V.L.**, Parametric models for the soil hydraulic functions, *Ovidius University Annals-Constanza, CIVIL ENGINEERING*, **2010**.
- Stătescu F., Cotiușcă-Zaucă D., **Pavel V.L.**, Soil porosity and pore size distribution, *Buletinul Stiintific al Universitatii „Politehnica” din Timisoara, Seria Hidrotehnica*, Tom **56**(70), Fascicola 1, 59-62, **2011**.
- Stătescu F., **Pavel V.L.**, *Știința Solului*, Editura Politehniun, Iași, **2011**.
- Steinpress M.G., Naturalley Occuring Cromium (VI) in Groundwater, Including the Presidio of San Francisco Case Study, in: Chromium (VI) Handbook, Guertin J., Jacobs J.A., Asakian C.P., (Eds.), CRC Press, 94-136, **2005**.
- Stevens C.J., Quinton J.N., Bailey A.P., Deasy C., Silgram M., Jackson D.R., The effects of minimal tillage, contour cultivation and in-field vegetative barriers on soil erosion and phosphorus loss, *Soil and Tillage Research*, **106**, 145-151, **2009**.
- Stigliani W.M., Jaffe P.F., Industrial Metabolism: A New Approach for Analysis of Chemical Pollution and its Potential Applications, Research Report, International Institute for Applied Systems Analysis, Laxenburg, Austria, **1992**.
- Testa S.M., *Sources of Chromium Contamination in Soil and Groundwater*, In: *Chromium (VI) Handbook*, Guertin J., Jacobs J.A., Asakian C.P., (Eds.), CRC Press, Boca Raton, 143-163, **2005**.
- Trivedi P., Axe L., Dyer J., Lead sorption onto ferrihydrite: 1. A macroscopic and spectroscopic assessment, *Environmental Science and technology*, **37**, 908-914, **2003**.
- Vesilind P.A., Worrell W.A., *Solid Waste Engineering*, Cengage Learning, **2011**.
- WHO, Air Quality Guidelines, World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen, **1978**.
- WHO, Environmental Health Criteria 134 – Cadmium International Program on Chemical Safety (IPCS), Monograph, World Health Organization, **1992**.
- World Bank Group, Cadmium, In: *Pollution Prevention and Abatement Handbook*, Washington D.C., **1998**.
- Wu Z., He M., Lin C., Fan Y., Distribution and speciation of four heavy metals (Cd, Cr, Mn, and Ni) in the surficial sediments from estuary in daliao river and Yingkou Bay, *Environmental Earth Science*, **63**, 163-175, **2011**.
- Xue H.B., Sigg L., Cadmium speciation and complexation by natural organic ligands in fresh water, *Analytica Chimica Acta*, **363**, 249-259, **1998**.
- Zhang H., He P.-J., Shao L.-M., Li X.-J., Leaching behavior of heavy metals from municipal solid waste incineration bottom ash and its geochemical modeling, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, **10**, 7-13, **2008**.
- Zsigraiova Z., Tavares G., Semiao V., Carvalho M.G., Municipal solid waste incineration – Consubtion to sustainable development of energy and environment, *Acta Metallurgica Slovaca*, **11**, 450-459, **2005**.

ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ ÎN CADRUL PROGRAMULUI DE DOCTORAT

Cărți (5)

1. Statescu Florian, **Pavel Vasile Lucian**, *Știința Solului*, Editura Politehniun, Iași, 2011, ISBN: 978-973-621-373-1
2. Florentina Anca Căliman, Brîndușa Mihaela Robu, Camelia Smaranda, **Vasile Lucian Pavel**, Maria Gavrilescu (Editor), *Poluanți persistenți în mediul înconjurător, I. Produse farmaceutice și de igienă*, Editura Politehniun Iași, 2009, ISBN 978-973-621-280-2, vol. I: ISBN 978-973-621-281-9.
3. Florentina Anca Căliman, Brîndușa Mihaela Robu, Camelia Smaranda, **Vasile Lucian Pavel**, Maria Gavrilescu (Editor), *Poluanți persistenți în mediul înconjurător, II. Poluanți organici persistenți și coloranți*, Editura Politehniun, Iasi, 2009, ISBN 978-973-621-280-2, vol. II: ISBN 978-973-621-282-6.
4. Florentina Anca Căliman, Brîndușa Mihaela Robu, Camelia Smaranda, **Vasile Lucian Pavel**, Maria Gavrilescu (Editor), *Poluanți persistenți în mediul înconjurător, III. Metale grele*, Editura Politehniun, Iasi, 2009, ISBN 978-973-621-280-2, vol. III: ISBN 978-973-621-283-3.
5. Florentina Anca Căliman, Brîndușa Mihaela Robu, Camelia Smaranda, **Vasile Lucian Pavel**, Maria Gavrilescu (Editor), *Poluanți persistenți în mediul înconjurător, IV. Identificarea, estimarea și managementul integrat al riscurilor asociate impacturilor induse în mediu de poluanții persistenți*, Editura Politehniun, Iasi, 2009, ISBN 978-973-621-280-2, vol. IV: ISBN 978-973-621-284-0.

Lucrări științifice publicate în reviste cotate ISI (11)

1. Florentina Anca Caliman, Brindusa Mihaela Robu, Camelia Smaranda, **Vasile Lucian Pavel**, Maria Gavrilescu, *Soil and groundwater cleanup: benefits and limits of emerging Technologies*, **Clean Technologies and Environmental Policy**, Vol 13, Nr 2, Aprilie 2001, 241-268; DOI 10.1007/s10098-010-0319-z.
2. **Vasile Lucian Pavel**, Raluca Maria Hlihor, Dumitru Bulgariu, Florian Statescu, Maria Gavrilescu, *Study of cadmium sorption on some romanian soils*, **Environmental Engineering and Management Journal**, 10(3), 367-373, 2011.
3. **Vasile Lucian Pavel**, Dumitru Bulgariu, Laura Bulgariu, Raluca Maria Hlihor, Maria Gavrilescu, *Analysis of factors determining the behaviour of Chromium in some Romanian soils*, **Environmental Engineering and Management Journal**, 9(1), 89-94, 2010.
4. Ioan Iordache, Steven Wilson, Elsa Lundanes, Mihaela Iordache, **Vasile Lucian Pavel**, Neculai Aelenei, *The fenton and sono-fenton processes applied for pesticide degradation*, **Environmental Engineering and Management Journal**, Vol. 9, No.4, 519-525, 2010.
5. M. Gavrilescu, **V.L. Pavel**, I. Cretescu, *Characterization and remediation of soils polluted with uranium*, **Journal of Hazardous Materials**, 163 (2-3), 475-510, 2009; doi:10.1016/j.jhazmat.2008.07.103.
6. Pavel C. C., **Pavel V.L.**, Cretescu I., Popa K., *Some aspects concerning the interaction between uranium and ETS-10 titanosilicate*, **Revista de Chimie**, 60(1), 19-22, 2009.
7. Mihaela Iordache, **Vasile Lucian Pavel**, Lim Myunghee, Ioan Iordache, *Removal of bis (1-chloro-2-propyl) ether from wastewater using sonodegradation and biodegradation*, **Environmental Engineering and Management Journal**, 8(2), 201-206, 2009.
8. Raluca Maria Hlihor, Laura Carmen Apostol, Camelia Smaranda, **Vasile Lucian Pavel**, Florentina Anca Căliman, Brîndușa Mihaela Robu, Maria Gavrilescu, *Bioavailability*

- processes for contaminants in soils and their use in risk assessment*, **Environmental Engineering and Management Journal**, 8(5), 1199-1206, 2009.
9. **Vasile Lucian Pavel**, Dumitru Bulgariu, Laura Bulgariu, Raluca Maria Hlihor, **Maria Gavrilescu**, *Studies on sorption and transport processes of Cadmium in soils*, **Environmental Engineering and Management Journal**, 8(6), 1315-1320, 2009.
 10. **Lucian Vasile Pavel**, Maria Gavrilescu, *Overview of ex situ decontamination techniques for soil cleanup*, **Environmental Engineering and Management Journal**, 7(6), 815-834, 2008.
 11. Simona Pintilie, Loredana Brinză, Camelia Bețianu, **Vasile Lucian Pavel**, Florina Ungureanu, Maria Gavrilescu, *Modelling and simulation of heavy metals transport in water and sediments*, **Environmental Engineering and Management Journal**, 6(2), 153-161, 2007

Lucrări științifice publicate în reviste din țară, recunoscute CNCSIS (9)

1. Statescu Florian, Cotiusca Zauca Dorin, **Pavel Vasile Lucian**, *Soil porosity and pore size distribution*, Buletinul Științific al Universității „Politehnica” din Timisoara, Seria Hidrotehnica, Tom 56(70), Fascicola 1, 59-62, 2011.
2. Raluca-Maria Hlihor, Petronela Cozma, Cristina Ghinea, **Vasile Lucian Pavel**, Brindusa Mihaela Robu, Maria Gavrilescu, *Thermodynamic study of Cd(II) sorption on soil*, Lucrări științifice. Seria Agronomie, Vol. 53, Nr. 2, 2010, - Solul, apa și protecția mediului, pag. 93-95.
3. Statescu Florian, Cotiusca Zauca Dorin, **Pavel Vasile Lucian**, *Parametric models for the soil hydraulic functions*, Ovidius University Annals-Constanza, CIVIL ENGINEERING, 2010.
4. Raluca Maria Hlihor, Laura Carmen Apostol, **Vasile Lucian Pavel**, Camelia Smaranda, Brîndușa Mihaela Robu, Florentina Anca Căliman, Maria Gavrilescu, *Overview on Chromium occurrence in the environment and its remediation*, Buletinul Institutului Politehnic din Iași, Chimie și Inginerie Chimică, 2009.
5. **Lucian Vasile Pavel**, Dumitru Bulgariu, Laura Bulgariu, Maria Gavrilescu, *Study of Chromium sorption from aqueous solution onto soil*, Lucrări științifice. Seria Agronomie, Vol. 52, 2009.
6. Laura Carmen Apostol, Raluca Maria Hlihor, Camelia Smaranda, **Vasile Lucian Pavel**, Brîndușa Mihaela Robu, Florentina Anca Căliman, Maria Gavrilescu, *Life cycle impact assessment of pesticides: current issues and perspectives*, Buletinul Institutului Politehnic Iasi, Chimie și Inginerie Chimică, 55(2), 67-83, 2009.
7. **Vasile Lucian Pavel**, Raluca Maria Hlihor, Florentina Anca Căliman, Maria Gavrilescu, *Biophysico-chemical processes of heavy metals in soil environments*, Buletinul Institutului Politehnic din Iasi, Tom LIV (LVIII), Fasc.4, Chimie și Inginerie Chimică, 75 – 87, 2008.
8. Gavrilescu M., Macoveanu M., Teodosiu C., Robu B., Bețianu C., Bârjoveanu G., **Pavel V. L.**, *Identification and analysis of strategies and technologies for pollution prevention and cleaner production as tools for sustainable development in production systems and services*, **Revista de Politica Științei și Scientometrie, Special Issue**, ISSN 1582-1218, 2006.
9. **Lucian Vasile Pavel**, Oana Marlena Penciu, Maria Gavrilescu, Florina Ungureanu, *Modeling and simulation of three-phase systems with fixed bed applied for the treatment of gaseous effluents*, Buletinul Institutului Politehnic din Iasi, Tom L(LIV), Fasc. 3-4, Chimie și Inginerie Chimică, 115-128, 2004.

Lucrări științifice publicate în volumele conferințelor (4)

1. Smaranda C., Apostol C.L., **Pavel V.L.**, Caliman F.A., Gavrilescu M., *Study concerning the sorption of Textile azo dye Orange II on soil particles*, Proceedings of the 5th edition of Days of Faculty of Industrial Chemistry and Environmental Protection – Innovative Processes and Materials, 19-21 November 2008, Iasi, Romania, 461-466.
2. **Pavel V.L.**, Hlihor M.R., Smaranda C., Caliman F.A., Gavrilescu M., *Sorption studies of some heavy metals (Cr^{6+} and Cd^{2+}) on natural soil*, Proceedings of the 5th edition of Days of Faculty of Industrial Chemistry and Environmental Protection – Innovative Processes and Materials, 19-21 November 2008, Iasi, Romania, 249-254.
3. Hlihor M.R., **Pavel V.L.**, Caliman F.A., Cretescu I., Gavrilescu M., *Comparative study of Cd(II) sorption on natural and synthetic sorbent*, Proceedings of the 5th edition of Days of Faculty of Industrial Chemistry and Environmental Protection – Innovative Processes and Materials, 19-21 November 2008, Iasi, Romania, 514-519.
4. Betianu C., Brinza L., **Pavel V.L.**, Gavrilescu M., *Partition and sorption of heavy metals to soil*, Proceedings of the 50th International Conference, Romanian Agriculture in UE: Opportunities and Perspectives, (appeared in CD version), 18-19 October 2007, Iași, Romania.

Premii, distincții.

Gavrilescu M., Robu B., Caliman A.F., Betianu C., **Pavel V. L.**, *Integrated studies on the behavior of the persistent pollutant and risk associated with their presence in the environment*, **Diplomă de Excelență și Medalia „Inventica” 2008**, la Salonul Internațional Jubiliar al Cercetării, Invențiilor și Transferului Tehnologic, 14-24 Mai, 2008, Iași, România.

Stagii de cercetare în străinătate

Universitatea Arisotel din Salonic, Gracia, Facultatea de Chimie, prin programul Erasmus, coordonator Prof.dr.ing. Misaelides Panagiotis, februarie – iulie 2007.

Participare la proiecte științifice:

1. **Proiect PN II ID_1887**, *Tehnici inovative de monitorizare a caracteristicilor hidraulice ale solurilor, generate de schimbările climatice*, Contract 730/2009, Membru în echipa de cercetare. Director Proiect prof.dr.ing. Stătescu Florian.
2. **Proiect PN II ID_595**, *Studii integrate privind comportarea poluanților persistenți și riscurile asociate cu prezența lor în mediul înconjurător*, 2007-2010, Contract 132/2007. Membru în echipa de cercetare. Director de proiect: Prof.dr.ing. Maria Gavrilescu.
3. **Program CEEX**, *Tehnologii de epurare avansată pentru recircularea efluenților industriali - RIWA-TECH*, 2005-2008, Cod MEC: PC-D06-PT25-153, nr. contract 62/03.10.2005, Coordonator: Universitatea Tehnică “Gh. Asachi” Iași. Membru în echipa de cercetare. Director: Prof.dr.ing. Carmen Teodosiu.
4. **Grant CNCISIS tip A, Contract 2006, cod CNCISIS 288, tema 17**, *Eco-proiectarea proceselor, produselor și serviciilor în relație cu componentele managementului de mediu, în contextul dezvoltării durabile*. Membru în echipa de cercetare. Director de proiect: Prof.dr.ing Matei Macoveanu.

5. **Grant CNCSIS tip A, Contract 2006, Cod 511, tema 36, Identificarea și analiza strategiilor și tehnologiilor pentru prevenirea poluării și producție mai curată, ca instrumente ale dezvoltării durabile, în sistemele de producție și servicii.** Membru în echipa de cercetare. Director de proiect: Prof.dr.ing. Maria Gavrilescu.
6. **Grant CNCSIS tip A, Contract 34664/24.06.2005, Cod 511, tema 27, Identificarea și analiza strategiilor și tehnologiilor pentru prevenirea poluării și producție mai curată, ca instrumente ale dezvoltării durabile, în sistemele de producție și servicii.** Membru în echipa de cercetare. Director de proiect: Prof.dr.ing. Maria Gavrilescu.
7. **Grant CNCSIS tip A, Contract 33371/2004, Cod 511, tema 23 si tema 13, Identificarea și analiza strategiilor și tehnologiilor pentru prevenirea poluării și producție mai curată, ca instrumente ale dezvoltării durabile.** Membru în echipa de cercetare. Director de proiect: Prof.dr.ing. Maria Gavrilescu.
8. **Grant CNCSIS tip A, Contract 34664/24.06.2005, Cod 774, tema 35, Bioremedierea factorilor de mediu afectați de fenomenul poluării aplicând procese specifice ingineriei chimice și biotehnologiei.** Membru în echipa de cercetare. Director de proiect: Prof.dr.ing. Matei Macoveanu.
9. **Grant CNCSIS tip A, Contract 33371/2004, Cod 774, tema 63 si tema 23, Bioremedierea factorilor de mediu afectați de fenomenul poluării aplicând procese specifice ingineriei chimice și biotehnologiei.** Membru în echipa de cercetare. Director de proiect: Prof.dr.ing. Matei Macoveanu.
10. **Grant CNCSIS tip A, Contract 40222/2003, Cod 316, tema 13, Bioremedierea factorilor de mediu afectați de fenomenul poluării aplicând procese specifice ingineriei chimice și biotehnologiei.** Membru în echipa de cercetare. Director de proiect: Prof.dr.ing. Matei Macoveanu.