



**UNIVERSITATEA TEHNICĂ
„GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI
FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICĂ
ȘI PROTECȚIA MEDIULUI**



**Utilizarea durabilă a unor materiale naturale
și deșeuri pentru decontaminarea
componentelor de mediu**

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Conducător de doctorat:

Prof.univ.dr.ing. MARIA GAVRILESCU

Doctorand:

Ing. DANIELA IONELA TUDORACHE (FERȚU)

IAȘI 2016

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI

RECTORATUL

Către

Vă facem cunoscut că, în ziua de **29 septembrie 2016** la ora **10:00** în **Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului**, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

**"UTILIZAREA DURABILĂ A UNOR MATERIALE NATURALE ȘI DEȘEURI PENTRU
DECONTAMINAREA COMPONENTELOR DE MEDIU"**

elaborată de doamna **Ionela Daniela Tudorache (Fertu)** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

1. Conf.univ.dr.habil.ing. **Irina Volf**

Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași

președinte

2. Prof.univ.dr.ing. **Maria Gavrilescu**

Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași

conducător de doctorat

3. Prof.univ.dr.ing. **Alexandru Ozunu**

Universitatea Babes-Bolyai, Cluj-Napoca

referent oficial

4. Prof.univ.dr.ing. **Gabriel Lazăr**

Universitatea "Vasile Alecsandri" din Bacău

referent oficial

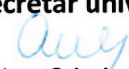
5. Conf.univ.dr.habil.chim. **Laura Bulgariu**

Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași

referent oficial

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


RECTOR,
Prof.univ.dr.ing. **DAN CAȘCAVAL**

Secretar universitate,

Ing. Cristina Nagiț

Mulțumiri,

Finalizarea tezei de doctorat reprezintă momentul în care se încheie o etapă foarte importantă din pregătirea mea profesională. Ea se datorează și celor care m-au îndrumat, m-au ajutat și mi-au fost alături și cu care am format o adevărată echipă.

Doresc să adrezez mulțumiri tuturor acelor oameni adevărați și minunați din jurul meu care și-au sacrificat timpul personal pentru a mă sprijini în acest demers.

*În primul rând doresc să-mi exprim întreaga recunoștință doamnei prof.univ.dr.ing. **Maria Gavrilesco**, în calitate de coordonator științific, pentru permanenta îndrumare, sprijinire și încurajare pe tot parcursul perioadei de pregătire a doctoratului și elaborare a tezei cât și pentru contribuția valoroasă în formarea mea. Doresc să-i mulțumesc pentru lungile discuții purtate, sfaturile acordate și pentru toată răbdarea și încrederea pe care mi-a acordat-o.*

*Doresc să le mulțumesc doamnei conf.univ.dr.habil.chim. **Laura Bulgariu** și domnului prof.univ.dr.ing. **Igor Crețescu** pentru tot sprijinul acordat.*

*Țin să-mi exprim gratitudinea față de membrii comisiei de îndrumare a lucrării, Prof.univ.dr.ing. **Igor Crețescu**, Conf.univ.dr.habil.chim. **Laura Bulgariu** și Șef.lucrări dr.biol. **Mariana Diaconu** pentru ideile, sfaturile și sugestiile oferite.*

*Mulțumesc distinsei doamne prodecan conf.univ.dr.habil.ing. **Irina Volf** cât și distinșilor referenți oficiali: prof.univ.dr.ing. **Alexandru Ozunu** de la Universitatea Babes-Bolyai, Cluj-Napoca, prof.univ.dr.ing. **Gabriel Lazăr** de la Universitatea "Vasile Alecsandri" din Bacău, Conf.univ.dr.habil.chim. **Laura Bulgariu** de la Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași pentru evaluarea tezei de doctorat.*

*Adresez alese mulțumiri grupului de Ingineria Proceselor Chimice și Biologice, în special cercetător dr.ing. **Raluca-Maria Hlihor**, cercetător dr.ing. **Isabela Simion**, drnd. ing. **Diana Comăniță**, șef lucrări dr.biol. **Camelia Smaranda**, și grupului Informatică Aplicată și Automatizări: prof.univ.dr.ing. **Silvia Curteanu** și asistent univ.dr.ing. **Elena Niculina Drăgoi** care m-au sprijinit în elaborarea și finalizarea tezei.*

Mulțumesc conducerii Departamentului Ingineria și Managementul Mediului și membrilor acestuia pentru colaborarea deosebită din toți acești ani.

Neprețuită recunoștință pr. Florin Ciovărtă, prof.dr.ing.farm. Alexandru Chiriac și nu în ultimul rând familiei mele pentru tot sprijinul și permanenta susținere și încurajare.

*Dedic teza de doctorat fiicei mele Alissia, soțului meu Ionel
și dragilor mei părinți*

CUPRINS

INTRODUCERE	1
 Capitolul 1.	
STADIUL CUNOAȘTERII ȘI AL CERCETĂRILOR PRIVIND UTILIZAREA DURABILĂ A UNOR MATERIALE NATURALE ȘI DEȘEURI PENTRU DECONTAMINAREA COMPONENTELOR DE MEDIU	11
1.1. Provocări ale lumii contemporane: exploatarea și consumul resurselor naturale și poluarea mediului înconjurător	11
1.2. Poluarea mediului cu metale grele	14
1.2.1. Surse de metale grele în efluenți și toxicitatea acestora	15
1.2.2. Metode convenționale de eliminare a metalelor din soluții apoase	18
1.2.3. Adsorbția	19
1.2.4. Materiale utilizate ca sorbenți	22
1.3. Biosorbția	36
1.3.1. Descrierea procesului de biosorbție	36
1.3.2. Biosorbenți	39
1.4. Concluzii	45
 Capitolul 2.	
METODOLOGIA UTILIZATĂ ÎN STUDIILE EXPERIMENTALE	47
2.1. Scopul și importanța studiului	47
2.2. Obținerea și caracterizarea biomasei de soia și a deșeurilor de soia utilizate ca biosorbenți	48
2.3. Prepararea biosorbenților activați prin tratare cu soluții alcaline	50
2.4. Obținerea și analiza soluțiilor apoase ale ionilor metalici studiați	51
2.5. Metodologia experimentală utilizată pentru studiile de biosorbție în sistem discontinuu	53
2.5.1. Stabilirea condițiilor și domeniilor experimentale optime	54
2.5.2. Modelarea mecanismelor procesului de biosorbție	59
2.5.2.1. Modelarea termodinamică a procesului de biosorbție.....	59
2.5.2.2. Modelarea cinetică a procesului de biosorbție.....	62
2.5.3. Studiile de desorbție	63
2.6. Tehnici de modelare aplicate pentru modelarea matematică a procesului de biosorbție folosind biosorbenți naturali pe bază de soia	64
2.6.1. Metodologia suprafeței de răspuns	65
2.6.2. Rețele neuronale artificiale	68
2.6.2.1. Metodologia modelării	69
2.6.2.2. Algoritmul evolutiv diferențial auto-adaptiv hibrid cu rețele neuronale (<i>hybrid selfadaptive differential evolution with neural network, hSADE-NN</i>)	74
2.7. Metodologia evaluării ciclului de viață (LCA).....	79
2.7.1. Prezentare generală	79
2.7.2. Metodologia de evaluare a impacturilor asociate LCA. Metoda ReCiPe	80
2.7.2.1. Scurtă caracterizare a metodologiilor LCA	80
2.7.2.2. Metoda ReCiPe	81

Capitolul 3.

UTILIZAREA BIOSORBENȚILOR PE BAZĂ DE SOIA PENTRU ÎNDEPĂRTAREA IONILOR METALICI DIN SOLUȚII APOASE	84
3.1. Scopul și obiectivele studiului	84
3.2. Caracterizarea fizico – chimică a sorbenților pe bază de soia	85
3.3. Stabilirea condițiilor experimentale optime de biosorbție a ionilor metalici utilizând biosorbenți pe bază de soia	88
3.3.1. Influența pH-ului inițial al soluției asupra capacității de biosorbție	88
3.3.2. Influența dozei de biosorbent asupra capacității de biosorbție	91
3.3.3. Influența concentrației inițiale a ionilor metalici asupra capacității de biosorbție	93
3.3.4. Influența timpului de contact asupra capacității de biosorbție	98
3.3.5. Influența temperaturii asupra capacității de biosorbție	100
3.4. Modelarea izotermelor de biosorbție	102
3.5. Modelarea termodinamică a proceselor de biosorbție	110
3.6. Modelarea cinetică a proceselor de biosorbție	112
3.7. Concluzii	116

Capitolul 4

CREȘTEREA PERFORMANȚELOR BIOSORBTIVE ALE BIOSORBENȚILOR PE BAZĂ DE SOIA PRIN ACTIVARE CU SOLUȚII ALCALINE	120
4.1. Scopul și obiectivele studiului	120
4.2. Caracterizarea fizico-chimică a biomasei de soia și a deșeurilor de soia activate prin tratare cu soluții alcaline	122
4.3. Evaluarea performanțelor biosorbtive ale biosorbenților pe bază de soia activați prin tratare cu soluții alcaline	126
4.4. Evaluarea performanțelor cinetice ale biosorbenților pe bază de soia activați prin tratare cu soluții alcaline	132
4.5. Concluzii	138

Capitolul 5.

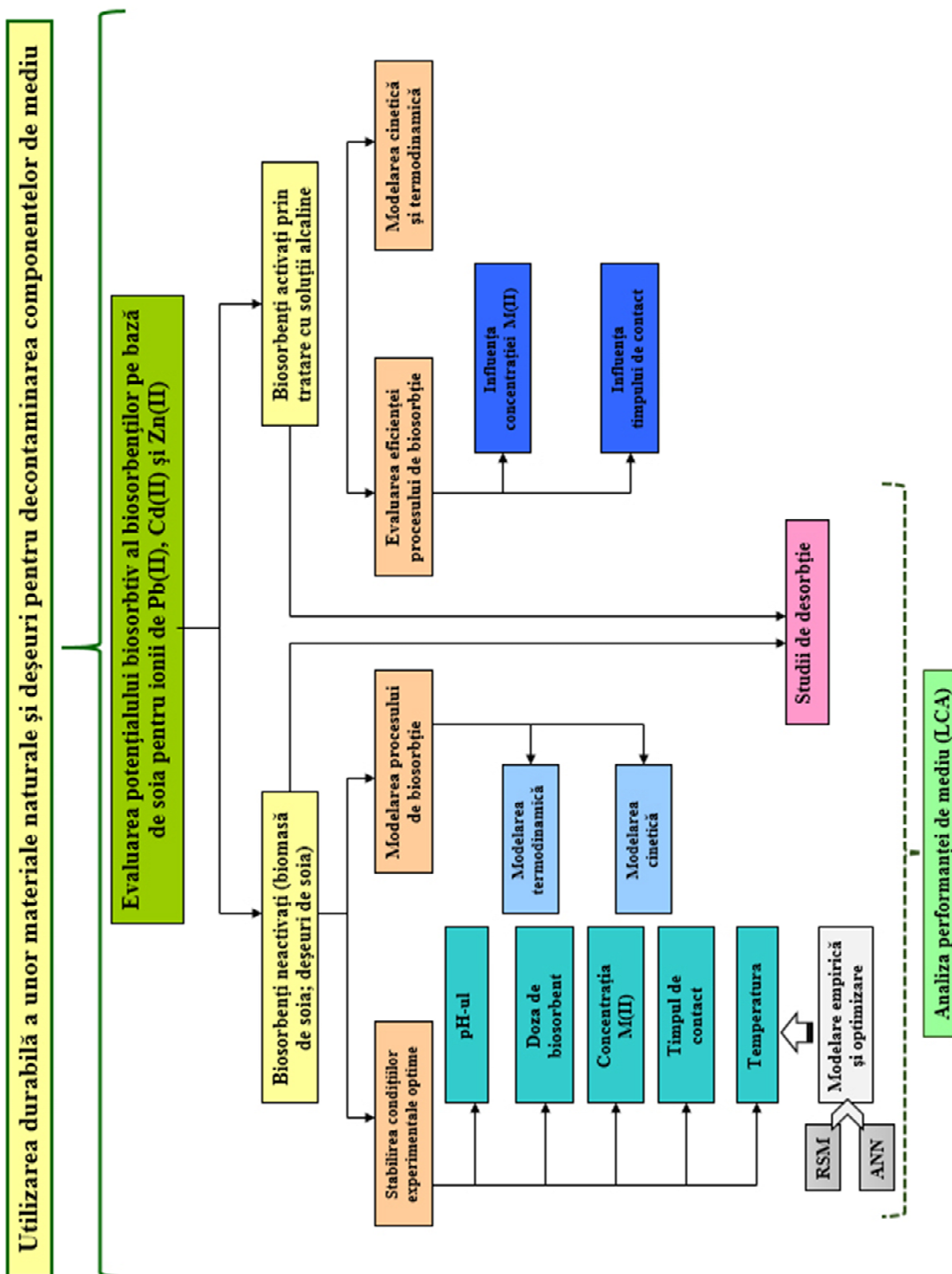
MODELAREA MATEMATICĂ ȘI OPTIMIZAREA PROCESULUI DE BIOSORBȚIE A UNOR IONI METALICI PE BIOSORBENȚI PE BAZĂ DE SOIA ..	141
5.1. Scopul și importanța cercetării	141
5.2. Aplicarea metodei suprafeței de răspuns pentru modelarea și optimizarea procesului de biosorbție folosind biosorbenți naturali pe bază de soia	142
5.2.1. Evaluarea preliminară a intervalelor de variație a mărimilor independente	142
5.2.2. Planificarea experimentelor, elaborarea și validarea modelelor	142
5.2.3. Optimizarea procesului de biosorbție	164
5.3. Modelarea procesului de biosorbție a ionilor metalici pe sorbenți pe bază de soia aplicând rețele neuronale artificiale.....	185
5.3.1. Modelarea pe baza ANN	185
5.3.2. Optimizarea	190
5.5. Concluzii	191

Capitolul 6.

DESORBȚIA IONILOR METALICI ȘI REGENERAREA BIOSORBENȚILOR PE BAZĂ DE SOIA	196
6.1. Scopul și importanța cercetării	196
6.2. Stabilirea condițiilor de desorbție a ionilor metalici	197

6.3. Reutilizarea biosorbenților pe bază de soia regenerați	200
6.4. Studiul cinetic al procesului de desorbție al ionilor metalei de pe biosorbenții pe bază de soia epuizați	203
6.5. Concluzii	210
Capitolul 7.	
ANALIZA PERFORMANȚEI DE MEDIU A PROCESELOR DE BIOSORBȚIE ȘI DESORBȚIE A IONILOR METALELOR GRELE PE BIOMASĂ ȘI DEȘEU DE SOIA	213
7.1. Scopul și importanța cercetării	213
7.2. Evaluarea potențialelor impacturi generate în mediu la biosorbția metalelor grele folosind biosorbenți pe bază de biomasă de soia, aplicând metoda ReCiPe asociată metodelorologiei LCA	214
7.2.1. Definirea scopului și a domeniului de aplicare	214
7.2.2. Analiza inventarului ciclului de viață	216
7.2.3. Evaluarea impactului ciclului de viață	216
7.3. Evaluarea impactului potențial generat în mediu de scenarii de tratare/valorificare a biosorbenților încărcăți cu metale grele.....	218
7.3.1. Scopul și importanța analizei	218
7.3.2. Definirea scopului și a domeniilor de aplicare. Descrierea scenariilor propuse pentru tratarea/valorificarea biosorbenților încărcăți cu ioni ai metalelor grele în urma procesului de biosorbție.....	219
7.3.3 Analiza de inventar.....	225
7.3.4. Evaluarea impactului ciclului de viață la tratarea/valorificarea sorbenților încărcăți ioni metalici	226
7.3.4.1. Evaluarea impacturilor ciclului de viață la tratarea/valorificarea sorbenților încărcăți cu Pb(II).....	226
7.3.4.2. Evaluarea impacturilor ciclului de viață la tratarea/valorificarea sorbenților încărcăți cu Cd(II).....	229
7.3.4.3. Evaluarea impacturilor ciclului de viață la tratarea/valorificarea sorbenților încărcăți cu Zn(II)	232
7.3.4.4. Analiza scenariilor favorabile/nefavorabile din punctul de vedere al performanței de mediu	234
7.4. Concluzii	237
CONCLUZII FINALE	240
BIBLIOGRAFIE	259
ANEXE	

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



INTRODUCERE

Dezvoltarea economică asociată cu consumul produselor și serviciilor generate de industrie, agricultură etc. sunt, din păcate însoțite de probleme ce privesc menținerea calității mediului înconjurător și, implicit a sănătății umane. Din acest motiv, instituțiile naționale, europene, societatea civilă militează pentru progresul economico-social pe principiile dezvoltării durabile care înseamnă, în ultimă instanță, o creștere continuă a economiei, dar în contextul în care utilizează resursele în mod eficient, în condiții ecologice și competitive.

În acest sens, oamenii de știință, factorii de decizie și societatea în general conștientizează, din ce în ce mai mult necesitatea dezvoltării economico-sociale ținând seama de coordonatele dezvoltării durabile dintre care se pot menționa (Fortună și colab., 2012; Gavrilesco, 2011; Ghinea, 2012; Eurostat, 2015):

- edificarea unei economii competitive, bazată pe principiul “low-carbon”, care să consume resursele în mod eficient și să reducă emisiile asociate cu amprenta ecologică de carbon (emisiile de CO₂ sau echivalente) și fenomenul încălzirii globale;
- protecția mediului înconjurător, prin reducerea emisiilor și prevenirea pierderii biodiversității;
- capitalizarea eforturilor factorilor de decizie și a cercetătorilor pentru elaborarea și dezvoltarea de tehnologii, procese și produse curate, ecologice și eficiente din punct de vedere economic;
- creșterea ponderii resurselor regenerabile pentru procesele de producție și generarea de energie (cu până la 20% la nivelul UE, până în 2020, comparativ cu anul 1990).

În prezent, biomasa, o bogată resursă naturală este utilizată preponderent pentru generarea de energie, fie sub formă de biocombustibili (biodiesel - prin extracția și prelucrarea uleiurilor din semințe, microalge etc.; biogaz (H₂, CH₄) prin digestia anaerobă a deșeurilor organice, în condiții controlate) sau prin co-incinerare (Gavrilescu, 2014; Ghosh, 2016; Liguori și Faraco, 2016). Deșeurile rezultate din aceste procese (turta de la extracția uleiurilor, deșeurul solid de la digestia anaerobă, cenușa și zgura de la incinerare) pot pune în continuare probleme pentru mediul înconjurător, la depozitare sau chiar la reutilizare (Ahmed și Ahmaruzzaman, 2016; Liu și colab., 2016).

Unele studii au arătat că deșeurile provenind din biomasă pot fi utilizate în mod durabil pentru controlul calității mediului. Un mod particular de valorificare a acestor deșeuri se referă la utilizarea lor, ca atare sau în urma unor modificări prin metode fizico-chimice, pentru eliminarea unor poluanți din efluenți prin sechestrarea acestora în matricea superficială a biomaterialului (adsorbție) (Apostol, 2011; Aksu, 2005; Bulgariu și Gavrilesco, 2015; Demirbas, 2008; De Gissi și colab., 2015; Fertu și Gavrilesco, 2012; Gadd, 2009; Gautam și colab., 2014; Gavrilesco, 2004; Gavrilesco, 2010; Hlihor, 2011; Michalak și colab., 2013; Nguyen și colab., 2013; Sobariu și colab., 2016).

Întrucât această utilizare implică deșeuri din biomasă, procesul este particularizat ca fiind *biosorbție*, iar matricea solidă utilizată pentru sorbție poartă denumirea generică de *biosorbent*. Prin urmare, atât biomasa cât și deșeurile de biomasă pot fi utilizate în mod durabil pentru tratarea/epurarea unor efluenți contaminați cu poluanți de natură anorganică sau/și organică.

Deși la ora actuală se aplică o serie de metode și procese fizico-chimice clasice pentru purificarea efluenților descrise pe larg în literatura de specialitate (precipitarea chimică, adsorbția pe cărbune activ, schimbul ionic, procese membranare, adsorbția etc.) (Ambashta și Sillanpaa, 2010; Apostol, 2011; Crini, 2005; Kongsricharoem și Polprasert, 1995; Rengaraj și colab., 2003;

Tchobanoglous și colab., 2003; Veglio și colab., 2003), noile abordări pentru eliminarea poluanților prin biosorbție utilizând materiale adsorbante pe bază de biomasă (fie biomasă activă (viabilă) – bacterii, fungi, drojdii, alge, sau inactivă (moartă) reprezentată, de regulă de sorbenții “low-cost” provenind din agricultură, silvicultură și chiar industrie) au câștigat din ce în ce mai mult interes atât în zona de cercetare, cât și aplicativă. Cele mai studiate aplicații ale biomasei (ca atare sau deșeuri rezultate din prelucrarea acesteia) se referă la eliminarea unor ioni ai metalelor grele și a unor poluanți organici persistenti (coloranți, produse farmaceutice) din efluenți apoși (Abdolali și colab., 2014; Aderhold și colab., 1996; Anastopoulus și Kyzas, 2014, 2015; Apostol și Gavrilesco, 2009; Bilal și colab., 2013; Bulgariu și colab., 2008; De Gissi și colab., 2016; Fertu și colab., 2015a, b; Gautam și colab., 2014; Hlihor și Gavrilesco, 2009; Lesmana și colab., 2009; Lofrano, 2012; Macek și Mackova, 2011; Nurchi și Villaescusa, 2008; Sreenivas și colab., 2014; Tran și colab., 2015; Vieira și Volesky, 2000; Volesky, 2007; Witek-Krowiak și colab., 2014 etc.).

Teza de doctorat cu titlul ***Utilizarea durabilă a unor materiale naturale și deșeuri pentru decontaminarea componentelor de mediu*** are ca **obiectiv principal** studiul și analiza posibilităților și eficienței utilizării unor biosorbenți pe bază de soia (semințe de soia și deșeu industrial rezultat la extracția uleiului din semințe de soia pentru obținerea de biodiesel) pentru eliminarea ionilor unor metale grele (Pb(II), Cd(II), Zn(II)) din efluenți industriali.

Pentru îndeplinirea obiectivului principal, au fost formulate și realizate următoarele obiective specifice:

1. Selectarea, prepararea și caracterizarea biosorbenților și a ionilor metalelor grele ce se elimină din efluenții industriali;
2. Selectarea și investigarea efectelor unor parametri ai procesului de sorbție asupra eficienței reținerii R(%) și a capacității de biosorbție q(mg/g) a biosorbenților pe bază de soia pentru ioni ai metalelor grele selectați pentru studiu;
3. Studiul posibilităților de creștere a eficienței reținerii și a capacității de biosorbție prin tratamente fizico-chimice aplicate celor două tipuri de biosorbenți pe bază de soia;
4. Studiul condițiilor de desorbție a ionilor metalelor grele reținuți pe biosorbenți și valorificarea biosorbenților în cicluri repetate de biosorbție sau tratare în acord cu alternativele recomandate de ierarhia managementului durabil al deșeurilor;
5. Modelarea echilibrului, modelarea cinetică și termodinamică a procesului de biosorbție și desorbție;
6. Modelarea matematică și optimizarea procesului de biosorbție a ionilor metalelor grele pe biosorbenți pe bază de soia în vederea generării suportului științific pentru luarea deciziilor pentru transpunere la scară, proiectare, aplicare a proceselor de biosorbție studiate folosind biosorbenții examinați;
7. Analiza performanței de mediu a proceselor de sorbție, desorbție, tratare/valorificare a biosorbenților încărcăți cu ioni ai metalelor grele și epuizați;
8. Formularea de concluzii și recomandări în vederea dezvoltării și aplicării procesului de biosorbție pentru eliminarea unor ioni ai metalelor grele din efluenți industriali utilizând în mod durabil, biosorbenți pe bază de biomasă de soia, cu extindere și la alte categorii de biomasă și ioni ai metalelor grele.

Pentru îndeplinirea obiectivului principal și a obiectivelor specifice, teza de doctorat a fost structurată în șapte capitole urmate de Concluzii și Bibliografie.

Capitolul 1.

STADIUL CUNOAȘTERII ȘI AL CERCETĂRILOR PRIVIND UTILIZAREA DURABILĂ A UNOR MATERIALE NATURALE ȘI DEȘEURI PENTRU DECONTAMINAREA COMPONENTELOR DE MEDIU

1.1. Provocări ale lumii contemporane: exploatarea și consumul resurselor naturale și poluarea mediului înconjurător

În scopul reducerii impacturilor asupra mediului generate de utilizarea resurselor în economie și pentru consum se pune tot mai stringent problema utilizării durabile a tuturor resurselor pe care biocapacitatea Terrei le pune la dispoziția umanității precum și cele provenite din alte surse (valorificarea deșeurilor și pierderilor).

Reciclarea are de departe cea mai mare contribuție la creșterea gradului de utilizare/reutilizare a materialelor, în competiție cu prevenirea producerii deșeurilor prin *reutilizarea și consum durabil*, corelate cu *proiectarea de produs (eco-design)* (fig. 1.1). Creșterea eficienței utilizării resurselor poate contribui la realizarea obiectivului de a crea o valoare mai mare, prin utilizarea de resurse mai puține (*making more with less*).

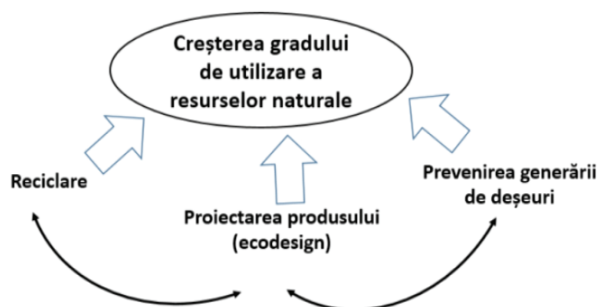


Fig. 1.1. Alternative de creștere a gradului de utilizare a resurselor naturale

1.2. Poluarea mediului cu metale grele

Diverse domenii de activitate produc și descarcă în mediu diverse deșeuri și efluenți industriali cu conținut de metale grele. Trei grupe de metale grele sunt de interes: *metale toxice* (Hg, Cr, Pb, Zn, Cu, Ni, Cd, As, Co, Sn etc.), *metale prețioase* (Pd, Pt, Ag, Au, Ru etc.) și *radionuclizi* (U, Th, Ra, Am etc.) (Wang și Chen, 2006, 2009; Zouboulis și colab., 1997).

Deși se caracterizează printr-un grad mare de persistență în mediu, metalele, spre deosebire de poluanții organici persistenți nu sunt nici create, nici distruse prin procese biologice sau chimice; ele sunt transformate dintr-o formă chimică în alta. **Plumbul (Pb)** are multe aplicații industriale, agricole și de uz casnic. Începând cu sfârșitul anilor '70, expunerea la plumb a scăzut în mod semnificativ ca urmare a eforturilor multiple depuse în acest sens, inclusiv eliminarea plumbului din benzină și reducerea nivelurilor de plumb în clădirile rezidențiale, cutii pentru vopsele, produse alimentare și băuturi, sisteme de instalații sanitare (Tchounwou și colab., 2014). **Cadmiul (Cd)** este unul dintre cele mai toxice metale. Din cauza toxicității sale acute, cadmiul a fost inclus în așa numita categorie „*Big Three*” alături de plumb și mercur, cu cel mai mare potențial de hazard pentru om și mediu (Volesky, 2007). **Zincul (Zn)** este un element esențial pentru organismul uman. Zincul este considerat a fi relativ non-toxic, mai ales dacă este administrat pe cale orală. Utilizările majore ale zincului se regăsesc în procesele de galvanizare și producția de aliaje (Ahluwalia și Goyal, 2007;

Volesky și Schiewer, 2000). În grupul metodelor convenționale de eliminare a metalelor grele din soluții apoase pot fi incluse tehnici precum (Ahluwalia și Goyal, 2007): precipitarea chimică, oxidarea sau reducerea chimică, schimbul ionic, filtrarea, tehnici membranare (osmoza inversă).

Operația de adsorbție este considerată a fi o alternativă fezabilă pentru tratarea apei potabile și industriale și epurarea apelor uzate pentru că este, de regulă o operație comodă, ușor de aplicat, iar proiectarea sistemelor de adsorbție este relativ simplă, deși costurile sunt relativ ridicate (Bhatnagar și colab., 2015; Fertu Tudorache și Gavrilescu, 2012; Gautam și colab., 2014). Până în prezent a fost examinată o mare varietate de adsorbenți agreeți atât pentru costurile reduse (sorbenții "low-cost"), cât și pentru capacitatea lor de a elimina diverse tipuri de poluanți din efluenți lichizi.

Dacă aceste deșeuri pot fi utilizate ca adsorbenți low-cost, această cale de valorificare va oferi un avantaj din două puncte de vedere. În primul rând, volumul de produse secundare (sau deșeuri) ar putea fi redus parțial și, în al doilea rând sorbenții low cost pot reduce contaminarea efluenților la costuri rezonabile (Apostol și Gavrilescu, 2009; Fortuna și colab., 2012; Hlihor și Gavrilescu, 2009; Lofrano, 2012; Tudorache Fertu și Gavrilescu, 2012).

Pe baza studiilor din literatură, sorbenții low-cost din surse naturale au fost clasificați în următoarele grupe (Ali și colab., 2012; De Gisi și colab., 2015): (i) *deșeuri agricole și menajere*, (ii) *deșeuri și subproduse industriale*, (iii) *nămoluri*, (iv) *materiale din mediul marin*, (v) *soluri și steril din minereuri*, (vi) *adsorbenți low-cost noi*. Biomasa din agricultură și silvicultură, precum și deșeurile de biomasă din surse agricole se numără printre cei mai utilizați sorbenți naturali, din resurse ieftine și ușor accesibile. Studii recente arată că, pentru a lucra în condiții eficiente atunci când se folosesc categorii de sorbenți considerați ieftini este necesar ca aceștia să sufere o serie de tratamente care să le mărească performanța (eficiența reținerii, capacitate a de adsorbție), pe de o parte și care să le confere un statut de produs comercial (Çifçi și Meriç, 2015; De Gissi și colab., 2016; Grassi și colab., 2012).

1.3. Biosorbția

Biosorbția este o alternativă particulară din grupul proceselor de sorbție care se bazează pe capacitatea anumitor categorii de biomasă (activă – viabilă, sau neviabilă) de a lega/reține și concentra metale grele sau poluanți organici, chiar din soluții diluate. Unele studii au evidențiat faptul că prin utilizarea biosorbției ca tehnică de eliminare a unor poluanți din medii contaminate (efluenții apoși) se pot reduce costurile de capital cu cca 20%; costurile de operare cu 36% și costurile totale cu cca 28%, prin raportare la sistemele convenționale (Ata și colab., 2012; Tran și colab., 2015). Conceptul de recuperare și reutilizare a unui sorbent joacă un rol esențial în succesul procesului de sorbție, dar din această perspectivă biosorbenții au pierdut competiția cu schimbătorii de ioni. Recuperarea și reutilizarea biomasei este esențială: în caz contrar, aceasta va fi o problemă dificil de gestionat, deoarece este neeconomic să se furnizeze în mod continuu, din diferite surse, biomasă ca biosorbent.

Biosorbția este prezentată în literatura de specialitate ca un proces eficient și selectiv, care poate fi realizat pe un domeniu larg de valori de pH (3-9) și de temperatură (4-90). Dacă dimensiunea optimă a particulelor de adsorbant este între 1 și 2 mm, starea de echilibru a adsorbției și, respectiv desorbției se stabilește relativ rapid. Acest proces nu necesită o investiție de capital de mare și, prin urmare, costurile de exploatare sunt relativ rezonabile. În plus, materialele biologice sunt relativ ieftine și pot fi obținute din agricultură sau din deșeuri industriale (Fasola Apostol, 2011; Kuyucak 1990). Trăsăturile specifice ale metodelor de depoluare prin biosorbție în comparație cu adsorbția convențională includ: cost redus, eficiență ridicată, reducerea la minimum a substanelor chimice și biologice sau a nămolului, nici o cerință suplimentară de nutrienți, posibilitatea regenerării biosorbentului și posibilitatea de recuperare a metalelor (Gavrilescu, 2010; Kratochvil și Volesky, 1998; Lovley și Coates, 1997).

O cantitate mare de materiale a fost investigată extensiv ca biosorbenți pentru îndepărtarea unor ioni metalici sau a unor compuși organici. Biosorbenții testați pot fi practic clasificați în următoarele categorii: bacterii (de exemplu, *Bacillus subtilis*), fungi (de exemplu, *Rhizopus arrhizus*), drojdie de bere (de exemplu, *Saccharomyces cerevisiae*), alge, deșeuri industriale (de exemplu, deșeuri de biomasă de la fermentația *S. cerevisiae* din industria produseor alimentare), deșeuri agricole (de exemplu, coceni de porumb) și alte materiale lignocelulozice, alge, nămol etc. (Apostol și Gavrilesco, 2009; Apostol și colab., 2012; Brinză și colab., 2009; Bulgariu și Gavrilesco, 2015; Nurchi și Villaescusa, 2008; Vijayaraghavan și Yun, 2008).

Materialele cu rol de biosorbent dintre cele mai ușor disponibile includ trei grupe: plante, alge, fungi, bacterii. Diverse categorii de deșeuri sau subproduse de biomasă din procesele de fermentație la scară largă sunt alte surse convenabile de biosorbenți. Îndepărtarea metalelor grele din soluții apoase utilizând biomasă neviabilă este considerată o alternativă inovativă pentru îndepărtarea acestor poluanți. Biosorbenții ieftini („low cost”) care aparțin unor categorii de biomasă (lignocelulozică, algală, chitin/chitosan, nămoluri active, bacterială, fungică etc.) pot fi utilizați pentru eliminarea eficientă a unor poluanți din mediu (Abdolali și colab., 2014; Aksu, 2005; Apostol și Gavrilesco, 2009; Hlihor și Gavrilesco, 2009; Tran și colab., 2015).

Din studiile de literatură este evident că există numeroase abordări în legătură cu aplicarea biosorbenților pentru reținerea ionilor metalelor grele din efluenți apoși pe diferite categorii de biosorbenți din biomasă și deșeuri de biomasă (Abdolali și colab., 2014; Brinză, 2011; Bulgariu și Gavrilesco, 2015; Gavrilesco, 2004; Gavrilesco, 2010; Hlihor, 2011; Hossain și colab., 2012; Nguyen și colab., 2013). Majoritatea oferă informații despre pregătirea biosorbenților, condițiile de realizare a experimentelor, aspecte legate de cinetica, termodinamica, echilibrul procesului, dar un număr redus includ sau se referă la date de proiectare, transpunere la scară, optimizarea și tratarea/valorificarea biosorbentului în faza post-biosorbție, reutilizarea biosorbentului, aspecte economice și performanța de mediu a lanțului ciclului de viață *biosorbție-desorbție-tratarea/valorificarea biomasei încărcate cu poluant sau epuizată*, ori alte aspecte ce privesc durabilitatea întregului lanț tehnologic.

În acest context este pe deplin justificată tema de cercetare abordată în această lucrare: **utilizarea durabilă a unor materiale naturale și deșeuri pentru decontaminarea componentelor de mediu**, considerând importantă și avantajoasă testarea performanțelor unor noi categorii de biosorbenți folosind ioni ai metalelor grele drept contaminanți clasici și analiza performanțelor procesului, de la pregătirea biosorbenților și până în faza finală, de tratare/valorificare a biosorbenților epuizați, modelare, optimizarea și generarea unui suport științific pentru luarea deciziilor în vederea aplicării procesului în condiții ecologice și economice, la scară largă, diminuând presiunea economică și asupra mediului prin folosirea deșeurilor de biomasă în locul biomasei ca atare, conservând resursele și valorificând în mod durabil deșeurile de biomasă, în condiții sigure pentru mediu.

Capitolul 2.

METODOLOGIA UTILIZATĂ ÎN STUDIILE EXPERIMENTALE

2.1. Scopul și importanța studiului

Din punct de vedere practic, punerea în valoare a avantajelor procesului de biosorbție presupune atât selecția adecvată a biosorbentului, cât și stabilirea condițiilor experimentale în care procesul de biosorbție prezintă eficiență maximă.

În această lucrare, reținerea ionilor de Pb(II), Cd(II) și Zn(II) din soluții apoase prin biosorbție s-a realizat utilizând ca biosorbent **biomasă de soia, înainte și după extracție cu solvenți, în sisteme discontinue.**

Studiile experimentale au urmărit :

♦ **evaluarea performanțelor biosorptive ale celor două categorii de biomasă** (biomasă de soia și deșeu de soia – obținut după extracția cu solvenți a uleiurilor din biomasa de soia) pentru ionii metalici considerați (Pb(II), Cd(II) și Zn(II)) din soluții apoase,

♦ **găsirea unor modalități simple de activare a acestor biosorbenți care să îmbunătățească eficiența lor în procesele de decontaminare.**

Rezultatele obținute în urma fiecărui set de experimente au fost modelate și prelucrate statistic, iar informațiile obținute au fost apoi utilizate pentru elucidarea mecanismelor de biosorbție pentru sistemele studiate, în vederea stabilirii potențialului aplicativ al acestor biosorbenți pentru decontaminarea componentelor de mediu într-o manieră durabilă.

2.2. Obținerea și caracterizarea biomasei de soia și a deșeurilor de soia utilizate ca biosorbenți

După recoltare, boabele de soia au fost spălate cu apă distilată pentru îndepărtarea impurităților macroscopice, uscate în aer la temperatura camerei timp de 5 zile și apoi măcinate. Materialul obținut în urma acestor operații este *soia măcinată*, care a fost apoi folosită pentru obținerea celor doi biosorbenți, în următoarele moduri:

- prin uscare la 65°C timp de 6 ore și mojarare $\Rightarrow$ **biomasa de soia** (fig. 2.1(b));
 - prin extracție cu n-hexan, timp de 30 ore în extractor Soxhlet, urmată de spălare cu apă distilată și uscare la 65°C timp de 6 ore, iar apoi mojarare $\Rightarrow$ **deșeu de soia** (fig. 2.1(c)).
- Caracterizarea celor două materiale obținute (biomasă de soia și deșeuri de soia) s-a realizat cu ajutorul următoarelor metode de analiză:

➤ *spectrometria de dispersie cu raze X* (EDX) – cu **spectrometru EDAX-TSL 32** – care permite determinarea compoziției elementale a materialului analizat.

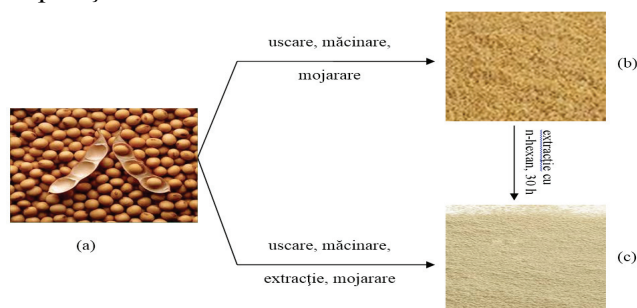


Fig. 2.1. Prezentarea macroscopică a materialelor utilizate ca biosorbenți în studiile experimentale

➤ *spectrometria IR* – cu **spectrometru Bio-Rad cu transformată Fourier** – cu ajutorul căreia s-au identificat principalele tipuri de grupări funcționale care se găsesc pe suprafața fiecărui biosorbent. Identificarea benzilor de absorbție din spectre s-a realizat cu ajutorul tabelelor de corelație existente în literatura de specialitate.

Fiecare bandă de absorbție din spectrul IR indică prezența unei grupe funcționale corespunzătoare pe suprafața biosorbentului, iar datorită numărului mare de benzi ce alcătuiesc aceste spectre, interpretarea lor s-a făcut prin comparație, fiind considerate numai acele benzi care își modifică poziția maximului de absorbție sau intensitatea.

➤ *microscopie electronică* (scanning electroning microscopy, SEM) – **microscop S-3000 N HITACHI cu 15 UV**: imaginile microscopice au fost înregistrate în condiții de vid scăzut, la mai

multe ordine de mărime, iar analiza lor permite aprecierea gradului de rugozitate a suprafeței materialului adsorbant.

2.3. Prepararea biosorbenților activați prin tratare cu soluții alcaline

Activarea biomasei de soia și a deșeurilor de soia prin tratare cu soluții alcaline s-a realizat din dorința de a îmbunătăți capacitatea de biosorbție a acestor materiale pentru ionii metalici studiați. Ideea activării biosorbenților printr-un astfel de tratament are la bază următoarele considerații (Demirbas, 2008; Gautam și colab., 2014):

- tratamentul necesar activării este simplu și nu necesită reactivi suplimentari scumpi sau operații de preparare costisitoare;
- bazele tari cresc semnificativ pH-ul soluției de tratare, ceea ce determină o creștere semnificativă a gradului de disociere a grupărilor funcționale de pe suprafața biosorbențului;
- ionii metalelor alcaline (Na^+ sau K^+) au disponibilitatea cea mai ridicată de a participa la procese de schimb ionic, fiind considerați ionii cei mai mobili.

Plecând de la aceste considerații, activarea biomasei de soia și a deșeurilor de soia prin tratare cu soluții alcaline s-a realizat conform procedurii de lucru prezentate în fig. 2.2, folosind o soluție de NaOH de concentrație 0,1 N.

Biosorbenții activați prin tratare cu soluții alcaline au fost, de asemenea, caracterizați folosind spectrometria de difuzie cu raze X, spectrometria IR și microscopia electronică SEM.

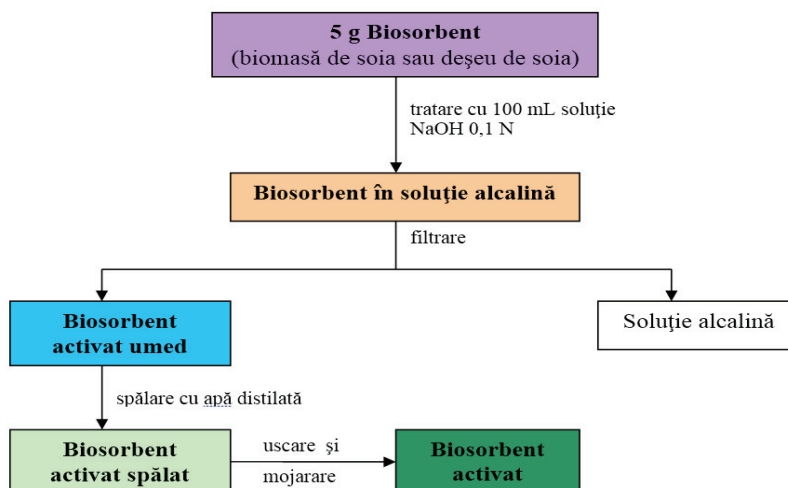


Fig. 2.2. Procedura experimentală utilizată pentru obținerea biomasei de soia și a deșeurilor de soia activate prin tratare cu soluții alcaline

2.4. Obținerea și analiza soluțiilor apoase ale ionilor metalici studiați

Pentru studiile experimentale au fost utilizate soluții apoase ale ionilor metalici studiați (Pb(II) , Cd(II) și Zn(II)) considerate specii poluante în acest studiu, de concentrație exact cunoscută. Aceste soluții au fost proaspăt preparate pentru fiecare experiment în parte, prin diluarea cu apă distilată a unui volum dat din soluția stoc corespunzătoare. Valorile concentrației soluției stoc, obținute după standardizare pentru fiecare soluție în parte sunt prezentate în tabelul 2.2.

Tabelul 2.2. Concentrația soluțiilor stoc utilizate în studiile experimentale

Ion metalic	Sarea ionului metalic	Cantitatea cântărită, g	Concentrația, mg M(II)/L
Pb(II)	$\text{Pb(NO}_3)_2$	1,6657	2082,2461
Cd(II)	$\text{Cd(NO}_3)_2$	1,1826	1152,7112
Zn(II)	$\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	1,4913	653,9014

Soluțiile apoase ale ionilor metalici, obținute după separarea fazelor au fost analizate aplicând o metodă de analiză spectrofotometrică adecvată, care să asigure selectivitatea și acuratețea determinărilor (Digital Spectrophotometer S 104 D, cuve de sticlă de grosime = 1 cm).

Tabelul 2.3. Caracteristicile analitice ale metodelor spectrofotometrice utilizate pentru determinarea concentrației ionilor metalici (Popa și Moldovan, 1969; Flaschka și Barnard, 1976; Dean, 1995)

Parametru	Pb(II)	Cd(II)	Zn(II)
Reactiv de culoare	4-(2-piridilazo)-resorcinol	xilonolorange	xilonolorange
pH	10,0	6,0	6,0
Soluție tampon	amoniacal	HMTA + HNO ₃	acetat
$\lambda_{\max}$, nm	530	575	570
$\epsilon_{\max}$, L/mol cm	$1,95 \cdot 10^4$	$2,15 \cdot 10^4$	$2,64 \cdot 10^4$
proba de referință	proba martor	proba martor	apă distilată
sensibilitatea calibrării, mg/L	0,1694	0,1718	0,2563
limita de detecție, ppm	0,1985	0,1325	0,1554
domeniul de liniaritate utilizat, mg/L	0,75 - 2,93	0,93 - 3,73	0,65 - 2,62
RSD %	0,44 %	0,23 %	0,28 %

În fig. 2.3 sunt prezentate, pentru exemplificare, curbele de etalonare obținute pentru determinarea ionilor de Pb(II), Cd(II) și Zn(II) din soluții apoase folosind metodele spectrofotometrice menționate.

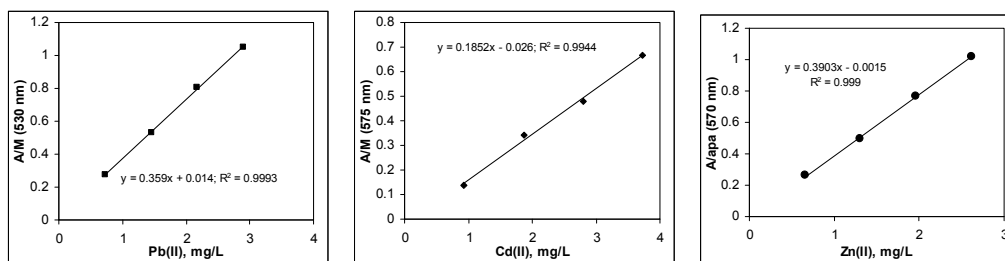


Fig. 2.3. Alura curbelor de etalonare obținute pentru determinarea spectrofotometrică a ionilor de Pb(II), Cd(II) , și respectiv Zn(II)

2.5. Metodologia experimentală utilizată pentru studiile de biosorbție în sistem discontinuu

Studiile experimentale au urmărit descrierea potențialului biosorbtiv al biomasei de soia și a deșeurilor de soia pentru îndepărtarea ionilor de Pb(II), Cd(II) și Zn(II) din soluții apoase și au avut următoarele obiective majore:

- stabilirea condițiilor optime de biosorbție a ionilor metalici considerați pentru fiecare biosorbent în parte;
- modelarea termodinamică și cinetică a proceselor de biosorbție considerate;
- evaluarea eficienței tratării biosorbenților cu soluții alcaline în vederea activării lor;
- studiul desorbției ionilor metalici de pe biosorbentul epuizat.

Condițiile experimentale optime au fost stabilite pentru fiecare tip de ion metalic în parte, atât pentru sorbția pe biomasa de soia cât și pe deșeurile de soia, utilizând mai multe seturi de experimente care au urmărit influența celor mai importanți parametri experimentali, cum sunt: **pH-ului inițial al soluției (pH), doza de biosorbent (DS), concentrația inițială a ionului metalic (c0), timpul de contact (tc) și temperatura (T), asupra eficienței procesului de biosorbție.** Evaluarea influenței fiecărui parametru experimental în parte s-a realizat menținând constante valorile celorlalți parametri considerați în programul experimental.

Pentru determinarea valorii optime a pH-ului soluției inițiale pentru biosorbția ionilor de Pb(II), Cd(II) și Zn(II) pe cele două tipuri de biosorbenți pe bază de soia au fost realizate două seturi de experimente (câte unul pentru fiecare biosorbent în parte), în care pH-ul soluției apoase ce conține ionii metalici a variat între 1,0 și 6,5, în timp ce valorile celorlalți parametri experimentali au fost menținute constante (tabelul 2.4). Acest domeniu de pH a fost ales astfel încât ionii metalici studiați să existe în soluție predominant sub formă de ionii liberi, iar precipitarea lor sub formă de hidroxizi să fie exclusă.

Valoarea de pH pentru care eficiența procesului de biosorbție este maximă a fost considerată ca fiind optimă pentru biosorbția ionilor metalici considerați pe cele două tipuri de biosorbenți pe bază de soia (biomasă de soia și deșeuri de soia) și a fost menținută constantă în toate celelalte experimente.

Tabelul 2.4. Valorile parametrilor de lucru utilizate în studiul experimental al influenței pH-ului inițial al soluției apoase asupra procesului de biosorbție

M(II)	Domeniul de pH studiat	Doza de biosorbent DS, g/L	$c_{0M(II)}$, mg/L	Timpul de contact t_c , ore	Temperatura de lucru T, °C
Pb(II)	1,0 – 6,5	5,0	83,29	24	23,0
Cd(II)	1,0 – 6,5	5,0	46,11	24	24,5
Zn(II)	1,0 – 6,5	5,0	52,31	24	22,5

Tabelul 2.5. Valorile parametrilor de lucru utilizate în studiul experimental al influenței dozei de biosorbent asupra procesului de biosorbție

M(II)	pH-ul soluției inițiale	Doza de biosorbent DS, g/L	$c_{0M(II)}$, mg/L	Timp de contact t_c , ore	Temperatura de lucru T, °C
Pb(II)	3,40	4,0 – 40,0	83,29	24	22,0
Cd(II)	3,40	4,0 – 40,0	46,11	24	22,5
Zn(II)	3,40	4,0 – 40,0	52,31	24	21,0

Influența concentrației inițiale a ionului metalic a fost studiată variind concentrația fiecărui ion metalic într-un interval de cel puțin două ordine de mărime (tabelul 2.6), și menținând constante valorile celorlalți parametri, corespunzătoare valorilor optime.

Tabelul 2.6. Valorile parametrilor de lucru utilizate în studiul experimental al influenței concentrației inițiale a ionului metalic asupra procesului de biosorbție

M(II)	pH-ul soluției inițiale	Doza de biosorbent DS, g/L	Domeniul de concentrație $c_{0M(II)}$, mg/L	Timp de contact t_c , ore	Temperatura de lucru T, °C
Pb(II)	3,40	5,0	11,66 – 416,45	24	23,0
Cd(II)	3,40	5,0	9,22 – 230,54	24	24,0
Zn(II)	3,40	5,0	13,08 – 209,25	24	22,0

Rezultatele obținute în urma acestor experimente au permis evaluarea cantității maxime de ion metalic ce poate fi reținută în condițiile experimentale optime pe fiecare tip de biosorbent și intervalul de concentrație pentru care cele două materiale studiate (biomasă de soia și deșeuri de soia) pot fi considerate eficiente pentru îndepărtarea ionilor de Pb(II), Cd(II) și Zn(II) din soluții apoase. Valorile experimentale obținute din aceste experimente au fost apoi utilizate pentru modelarea cinetică. Studiul influenței temperaturii asupra eficienței reținerii ionilor de Pb(II), Cd(II) și Zn(II) pe biomasă de soia și deșeuri de soia a necesitat realizarea a trei seturi de experimente la trei temperaturi diferite, pentru fiecare biosorbent și ion metalic în parte, în care pH-ul soluțiilor inițiale și doza de biosorbent au fost menținute constante la valorile optime, iar concentrația ionilor metalici a fost variată pentru întreg domeniul de concentrație studiat (tabelul 2.8).

Tabelul 2.7. Valorile parametrilor de lucru utilizate în studiul experimental al influenței timpului de contact asupra procesului de biosorbție

M(II)	pH-ul soluției inițiale	Doza de biosorbent DS, g/L	$c_{0M(II)}$, mg/L	Intervalul de timp t_c , min	Temperatura de lucru T, °C
Pb(II)	3,40	5,0	83,29	5 - 180	24,0
Cd(II)	3,40	5,0	46,11	5 - 180	26,0
Zn(II)	3,40	5,0	52,31	5 - 180	24,5

Tabelul 2.8. Valorile parametrilor de lucru utilizate în studiul experimental al influenței temperaturii asupra procesului de biosorbție

M(II)	pH-ul soluției inițiale	Doza de biosorbent DS, g/L	Domeniul de concentrație $c_{0M(II)}$, mg/L	Timp de contact t_c , ore	Temperatura de lucru T, °C
Pb(II)	3,40	5,0	11,66 – 416,45	3	5; 25; 50
Cd(II)	3,40	5,0	9,22 – 230,54	3	5; 25; 50
Zn(II)	3,40	5,0	13,08 – 209,25	3	5; 25; 50

Rezultatele obținute în urma acestor experimente au fost apoi utilizate pentru modelarea termodinamică a procesului de biosorbție, pentru fiecare caz. În cazul biosorbenților activați prin tratare cu soluții alcaline (biomasă de soia activată și deșeu de soia activat), studiile experimentale au avut în vedere doar influența concentrației inițiale a ionilor metalici și cea a timpului de contact asupra eficienței procesului de biosorbție pentru fiecare ion metalic în parte, valorile celorlalți parametri (pH-ul inițial al soluției și a dozei de biosorbent) fiind menținute constante, la valorile optime stabilite experimental.

Rezultatele experimentale obținute în urma fiecărui set de experimente au fost utilizate pentru evaluarea cantitativă a performanțelor biosorptive ale biosorbenților studiați (biomasă de soia și deșeu de soia, în forma neactivată sau activată prin tratare cu soluții alcaline), utilizând următorii parametri cantitativi:

► *capacitatea de biosorbție* – q (mg/g) – reprezintă cantitatea de ion metalic reținut pe unitatea de masă de biosorbent, în condiții experimentale date și se calculează cu ajutorul ecuației (2.1).

$$q = \frac{(c_0 - c) \cdot V}{m} \quad (2.1)$$

► *procentul de reținere* – $R(\%)$ – reprezintă procentul de ion metalic reținut prin biosorbție, și este dat de relația (2.2).

$$R\% = \frac{(c_0 - c)}{c_0} \cdot 100 \quad (2.2)$$

unde: c_0 , c – concentrația inițială și respectiv la echilibru a ionului metalic studiat (mg/L); m – masa de biosorbent (g); V – volumul soluției apoase utilizate în studiile de biosorbție (mL).

În cazul studiilor de biosorbție modelarea se realizează pe două direcții, și anume modelarea termodinamică și modelarea cinetică. Din punct de vedere experimental, procesele de biosorbție sunt descrise cel mai ușor cu ajutorul izotermelor de biosorbție. Pentru obținerea unor valori cantitative care să permită interpretarea izotermelor de biosorbție obținute experimental se utilizează modele ale izotermelor de biosorbție: modelul Langmuir, modelul Freundlich și modelul Dubinin – Radushkevich. În acest studiu, pentru modelarea cinetică a proceselor de biosorbție a ionilor de Pb(II), Cd(II) și Zn(II) pe biosorbenți pe bază de soia (biomasă de soia și deșeuri de soia) au fost utilizate trei modele cinetice: modelul cinetic de ordin pseudo-unu, modelul cinetic de ordin pseudo-doi și modelul difuziei intra-particulă. Modelul cel mai adecvat a fost considerat modelul pentru care valoare R^2 este cea mai apropiată de unitate.

Regenerarea și reutilizarea ulterioară a unui biosorbent epuizat este un alt aspect important care trebuie avut în vedere în studiile de biosorbție, mai ales din punctul de vedere al potențialelor

aplicații practice în procesele de epurare a apelor uzate industriale. În acest caz, studiile de desorbție au fost realizate în sisteme discontinue și au avut două obiective majore și anume:

- stabilirea naturii agentului de desorbție care să permită regenerarea eficientă a biosorbenților epuizați și evaluarea numărului de cicluri de biosorbție/desorbție în care pot fi utilizați eficient acești biosorbenți;
- modelarea cinetică a procesului de eliberare a ionilor metalici reținuți pe biosorbenții studiați, în vederea găsirii unor eventuale aplicații practice ale biosorbenților epuizați.

Din punct de vedere experimental, studiile de desorbție presupun parcurgerea a două etape: **biosorbția și desorbția**. Aceeași cantitate de biosorbent a fost utilizată pentru trei cicluri succesive de biosorbție/desorbție pentru fiecare ion metalic studiat, iar evaluarea performanțelor acestora s-a realizat prin compararea valorilor $q_{\text{reținut}}$ și q_{desorbit} după fiecare ciclu în parte.

2.6. Tehnici de modelare aplicate pentru modelarea matematică a procesului de biosorbție folosind biosorbenți naturali pe bază de soia

Metodologia suprafeței de răspuns (RSM) și rețelele neuronale artificiale (ANN) sunt printre cele mai aplicate metode de modelare descrise literatură pentru cercetarea și analiza proceselor de biosorbție. Ambele metodologii sunt instrumente puternice de modelare a datelor capabile să ofere relații complexe, neliniare între variabilele independente și răspunsurile sistemului (Witek-Krowiak și colab., 2014).

2.6.1. Metodologia suprafeței de răspuns (RSM)

Metodologia suprafeței de răspuns (Response Surface Methodology, RSM) cuprinde un set de tehnici matematice care descriu relația dintre un set de variabile independente și unul sau mai multe răspunsuri ale sistemului la schimbarea acestor variabile.

Modelarea și optimizarea procesului de biosorbție prin aplicarea RSM include 6 trepte (Witek-Krowiak și colab., 2014):

1. selectarea variabilelor independente și a răspunsurilor posibile;
2. selectarea strategiei de planificare a experimentelor;
3. efectuarea experimentelor și obținerea rezultatelor;
4. analiza concordanței dintre ecuația modelului și datele experimentale;
5. reprezentarea grafică a răspunsului sistemului și verificarea modelului (ANOVA);
6. determinarea condițiilor optime și validarea acestora.

Selecția variabilelor independente are o influență determinantă asupra planificării experimentelor și a răspunsului sistemului. Selecția strategiei de planificare a experimentelor este o etapă foarte importantă în elaborarea programului experimental și stabilirea punctelor în care ar trebui estimat răspunsul sistemului. Un program foarte aplicat este programul compus central rotabil de ordinul 2, care generează predicții de înaltă calitate pentru interacțiunile liniare și pătratice ale parametrilor care influențează procesul studiat.

Concordanța dintre ecuația modelului și datele experimentale și reprezentarea grafică reprezintă etape decisive în elaborarea modelului. Analiza concordanței modelului în tehnica RSM implică două etape: *codificarea datelor experimentale și regresia*. Analiza de varianță (ANOVA) este reprezentată de un set de metode statistice și funcții matematice utilizate pentru identificarea factorilor semnificativi ai modelului (Mihail, 1986; Iversen și Norpoth, 1987).

2.6.2. Rețele neuronale artificiale

Rețelele neuronale artificiale includ trei categorii de elemente caracteristice: modelul adoptat pentru elementul de procesare individual (*neuronul*), structura particulară de interconexiuni

(*arhitectura*) și mecanismul de ajustare a legăturilor dintre neuroni (*algoritmul de învățare*) (Ciocoiu, 2001; Curteanu, 2011).

2.6.2.1. Metodologia modelării

În scopul modelării procesului considerat s-a aplicat o metodologie bazată pe rețele neuronale artificiale (ANN). Faptul că ANNs nu necesită existența unor modele fenomenologice este un avantaj în domeniul ingineriei chimice, care a permis crearea unor modele adecvate pentru procese complexe și pentru care legile fizice și chimice care guvernează sistemul nu sunt pe deplin cunoscute.

2.6.2.2. Algoritmul evolutiv diferențial auto-adaptiv hibrid cu rețele neuronale (*hybrid self-adaptive differential evolution with neural network, hSADE-NN*)

În lucrarea de față se are în vedere o abordare neuro-evolutivă bazată pe o nouă versiune a algoritmului DE care împreună cu combinația propusă pentru modelul de optimizare în această lucrare se concretizează într-un nou algoritm de tip *evolutiv diferențial auto-adaptiv hibrid cu rețele neuronale (hybrid self-adaptive differential evolution with neural network, hSADE-NN)*. Tipul de codificare aplicată în studiul curent este reprezentat de codificarea directă. Într-o primă etapă a modelării sunt considerate cinci intrări și o ieșire, numărul de componente vectoriale este de 1230.

2.7. Metodologia evaluării ciclului de viață (LCA)

2.7.1. Prezentare generală

Evaluarea ciclului de viață este un sistem care coroborează și evaluează informații privind performanța de mediu a unui proces, produs, serviciu, activitate de-a lungul ciclului de viață (de la „leagăn” până la „mormânt” – „from cradle-to-grave”). LCA este susținut la nivel internațional de standardele ISO 14040 și ISO 14044 (ISO, 2006a, b).

2.7.2. Metode de evaluare a impactului asociate LCA. Metoda ReCiPe

2.7.2.1. Scurtă caracterizare a metodologiilor LCA

Evaluarea ciclului de viață a progresat semnificativ după anii '90 când au fost dezvoltate primele metode de evaluare a impactului, urmată apoi de armonizarea și standardizarea acestora (Ghinea, 2012; Glavic și Lukman, 2007).

Primele metode de evaluare a ciclului de viață au apărut înainte de 1992 (ILCD, 2010) și anume:

- Metoda EPS (*Environmental Priority Strategies*) - se bazează pe modelarea asociată cu obiectul final („endpoint”) exprimând rezultatele, de regulă, în unități monetare;
- Metoda Ecopoints (*Suiss Ecoscarcity*) - bazată pe principiul distanței până la ținta evaluării;
- Metoda CML 1992 (*Dutch Guidelines*) - bazată pe modelarea asociată cu obiectivul median („midpoint”).

Metodele LCA se pot clasifica în:

- metode orientate spre problematica mediului (care au o abordare bazată pe obiectivele mediane ale evaluării, „midpoint”);
- metode orientate spre evaluarea deteriorării calității mediului (a efectelor în mediu) („endpoint”).

2.7.2.2. Metoda ReCiPe

Metoda ReCiPe pentru evaluarea impacturilor asociate ciclului de viață armonizează abordarea de tip „midpoint” cu cea de tip „endpoint” (Goedkoop și colab., 1998; Goedkoop și colab., 2009; Simion, 2013; Șchiopu, 2010), în sensul în care poluanții/stressorii generează în mediu diverse categorii de impact care afectează componente ale mediului („midpoints”) și care, ulterior

se manifestă sub forma altor categorii de impact prin mecanisme specifice care pot afecta sănătatea umană, ecosistemele, resursele ("endpoints").

Aplicarea metodei ReCiPe pentru LCIA s-a realizat utilizând mediul software GaBi (PE International, 2011). În analiza LCA pentru îndeplinirea celor două obiective au fost utilizate datele obținute în urma realizării programelor experimentale din Capitolele 3 - 6. De asemenea, pentru realizarea acestor obiective au fost parcurse toate etapele specifice analizei ciclului de viață (ISO, 2006a, b):

- definirea scopului și domeniului analizat;
- analiza de inventariere;
- evaluarea impactului;
- interpretarea rezultatelor.

Capitolul 3.

UTILIZAREA BIOSORBENȚILOR PE BAZĂ DE SOIA PENTRU ÎNDEPĂRTAREA IONILOR METALICI DIN SOLUȚII APOASE

3.1. Scopul și obiectivele studiului

În acest capitol s-a urmărit descrierea performanțelor de biosorbție a deșeurilor de soia obținute după extracția cu solvenți a uleiurilor necesare obținerii biocombustibililor, pentru o serie de ioni metalici (Pb(II), Cd(II) și respectiv Zn(II)) care apar frecvent în apele uzate industriale și, care datorită potențialului lor toxic, contribuie semnificativ la poluarea mediului. Evaluarea performanțelor biosorbitive ale acestor deșeuri a fost făcută prin comparație cu biomasa de soia (obținută prin măcinarea semințelor de soia), recunoscută deja în literatura de specialitate pentru capacitatea sa destul de mare de a reține ionii metalici din soluții apoase (Fertu și colab., 2015a, b).

3.2. Caracterizarea fizico-chimică a biosorbenților pe bază de soia

Caracterizarea fizico-chimică a biomasei de soia și a deșeurilor de soia a fost realizată cu ajutorul a trei metode de analiză și anume: *spectrometria EDX*, *spectrometria IR*, *microscopia electronică SEM*. Rezultatele analizei EDX au arătat că, atât biomasa de soia cât și deșeurile de soia conțin în structura lor cantități mari de elemente organogene (C, O, P, S), dar și o serie de ioni ai metalelor alcaline și alcalino-pământoase (K, Mg, Al) care, datorită mobilității lor mari pot participa cu ușurință la procesele de schimb ionic.

În cazul deșeurilor de soia conținutul de C, P și S scade semnificativ, spre deosebire de biomasa de soia, în timp ce valorile procentelor de oxigen și a ionilor mobili (K și Al) cresc. Ne permitem să afirmăm că în urma etapei de extracție cu n-hexan, în compoziția deșeurilor de soia există încă numeroase grupări funcționale, chiar dacă o parte din compuși organici (cel mai probabil lipidele și sărurile acizilor grași) au fost îndepărtați.

Natura grupărilor funcționale de pe suprafața acestor biosorbenți și diferențele care apar în structura biomasei de soia după etapa de extracție au fost evidențiate cu ajutorul spectrometriei IR. Analiza detaliată a spectrelor IR înregistrate pe materialul uscat (fig. 3.2) au arătat că, în spectrul biomasei de soia (spectrul 1), cele mai importante benzi de absorbție corespund grupărilor funcționale ale proteinelor și polizaharidelor din pereții celulari. Imaginele SEM (fig. 3.3) arată că, din punct de vedere morfologic, atât biomasa de soia cât și deșeurile de soia au o suprafață rugoasă și neregulată, ce prezintă numeroase neuniformități. Cu toate acestea se poate observa că, după etapa de extracție, suprafața biomasei de soia (fig. 5.3 (b)) devine mai poroasă și are mai multe „rupturi”,

cea ce poate influența destul de mult eficiența procesului de biosorbție în cazul deșeurilor de soia, deoarece determină o creștere a suprafeței sale specifice.

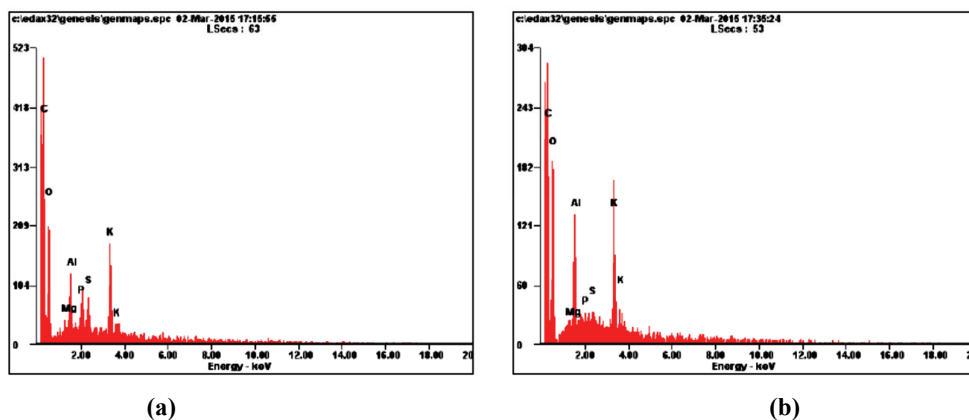


Fig. 3.1. Spectrele EDX înregistrate pentru biomasa de soia (a) și deșeul de soia (b)

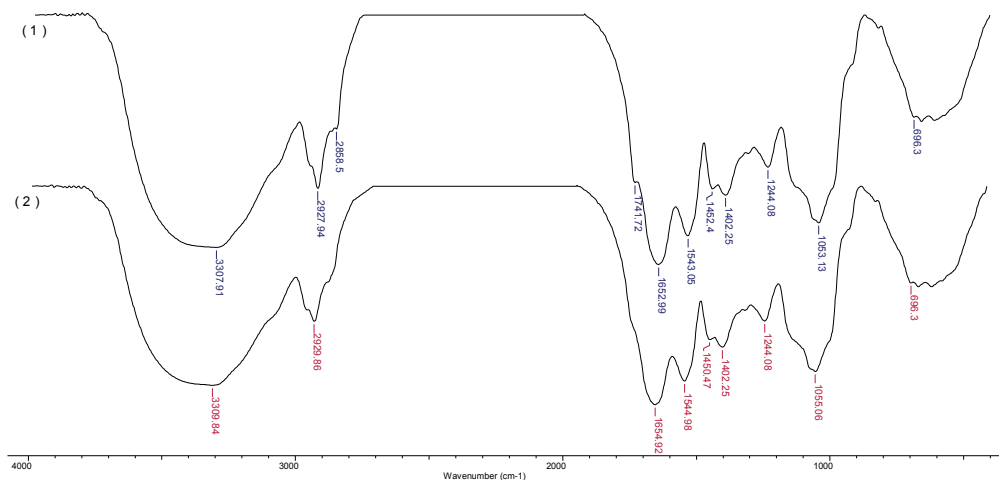


Fig. 3.2. Spectrele IR înregistrate pentru biomasa de soia (1) și deșeurile de soia (2)

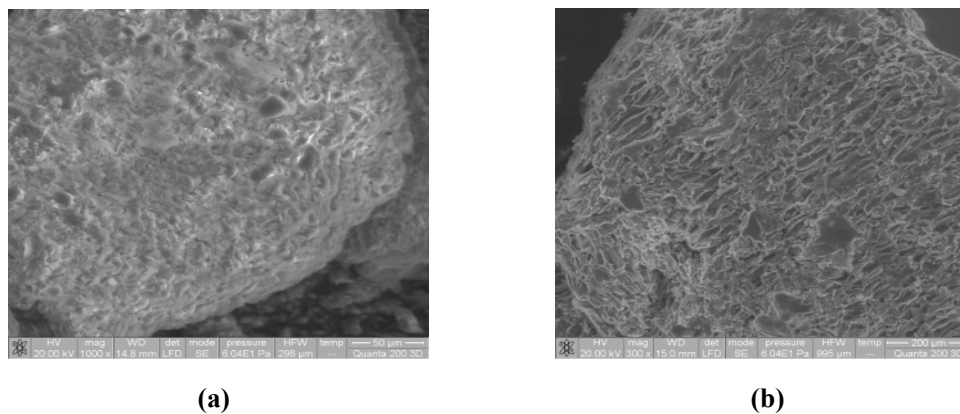


Fig. 3.3. Imaginile SEM înregistrate pentru biomasa de soia (a) și deșeurile de soia (b)

3.3. Stabilirea condițiilor experimentale optime de biosorbție a ionilor metalici utilizând biosorbenți pe bază de soia

Îndeplinirea acestui deziderat presupune studiul influenței principalilor parametri experimentali (cum sunt: pH-ul inițial al soluției ce conține ionii metalici, doza de biosorbent, concentrația inițială a ionilor metalici din soluția apoasă, timpul de contact și temperatura) asupra capacității de biosorbție a materialului utilizat ca biosorbent, pentru fiecare ion metalic în parte.

3.3.1. Influența pH-ului inițial al soluției asupra capacității de biosorbție

Unul dintre cei mai importanți parametri experimentali care pot influența semnificativ caracteristicile biosorptive ale unui material dat este pH-ul inițial al soluției apoase datorită faptului că valoarea pH-ului inițial al soluției afectează atât forma de speciație și solubilitatea ionilor metalici prezenți în soluție, dar mai ales gradul de disociere al grupărilor funcționale de pe suprafața biosorbentului (Demirbas, 2008; Febrianto și colab., 2009), care funcționează ca centri de legare. Din punct de vedere experimental, caracteristicile biosorptive ale biomasei de soia și ale deșeurilor de soia au fost testate variind pH-ul inițial al soluției în intervalul 1,0 – 6,5.

Intervalul de pH considerat a fost ales deoarece:

- (i) acoperă domeniul acid și slab acid spre neutru, ceea ce determină o variație semnificativă a gradului de disociere a grupărilor funcționale de pe suprafața celor doi biosorbenți;
- (ii) este evitată schimbarea de speciație a ionilor metalici studiați (Pb(II), Cd(II) și respectiv Zn(II)), deoarece în acest interval aceștia se găsesc predominant sub formă de ioni divalenți liberi.

Variația capacității de biosorbție a biomasei de soia și a deșeurilor de soia în funcție de pH-ul inițial al soluției apoase, pentru fiecare ion metalic în parte este prezentată în fig. 3.4 - 3.6(a).

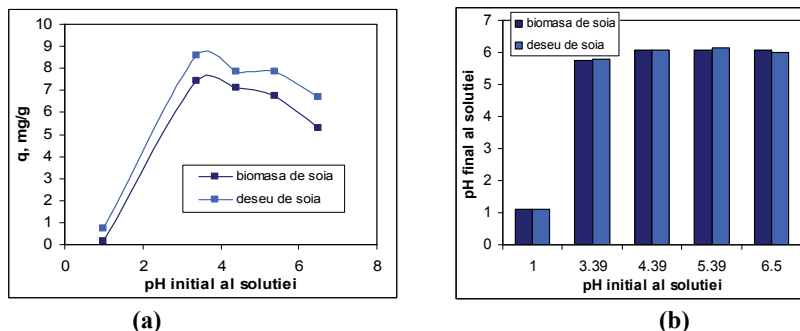


Fig. 3.4. Variația capacității de biosorbție a celor doi biosorbenți (a) și a pH-ului final al soluției (b) în cazul reținerii ionilor de Pb(II)

Capacitatea de biosorbție a biomasei de soia și a deșeurilor de soia crește semnificativ odată cu creșterea pH-ului inițial al soluției în domeniul de pH cuprins între 1,09 și 3,39 după care scade, pentru toți ionii metalici studiați. La utilizarea deșeurilor de soia, eficiența procesului de biosorbție crește doar în cazul ionilor de Pb(II) (de la 50% la 60 %), în timp ce pentru ionii de Cd(II) (de la 61% la 60%) și Zn(II) (de la 45% a 46%) rămâne aproximativ constantă, în comparație cu utilizarea biomasei de soia ca biosorbent.

În cazul biomasei de soia și a deșeurilor de soia pH optim = 3,39, această valoare fiind utilizată în toate celelalte studii experimentale și oferă posibilitatea de a utiliza acești biosorbenți în procesele de tratare ale apelor uzate acide (cum sunt cele provenite din industria acoperirilor metalice). Rezultatele experimentale au arătat că valorile de pH măsurate în soluțiile obținute după finalizarea procesului de biosorbție sunt considerabil mai mari decât cele inițiale.

3.3.2. Influența dozei de biosorbent asupra capacității de biosorbție

Influența dozei de biosorbent asupra capacității de biosorbție a biomasei de soia și a deșeurilor de soia pentru ionii de Pb(II), Cd(II) și respectiv Zn(II) din soluții apoase a fost testată utilizând diferite cantități de biosorbent (în intervalul 4,0 – 40,0 g/L) și menținând ceilalți parametri experimentali constanți. Rezultatele experimentale obținute în urma acestor studii sunt prezentate în fig. 3.7-3.9.

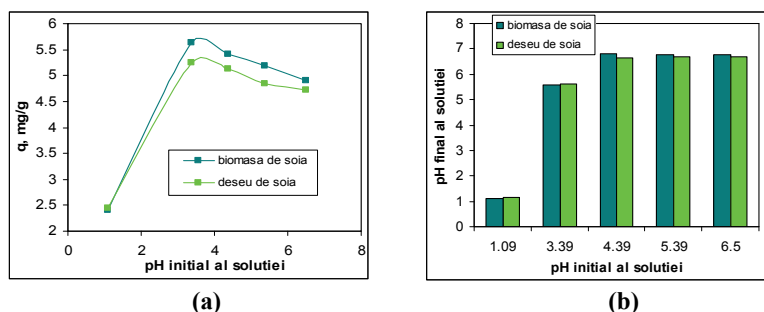


Fig. 3.5. Variația capacității de biosorbție a celor doi biosorbenți (a) și a pH-ului final al soluției (b) în cazul reținerii ionilor de Cd(II)

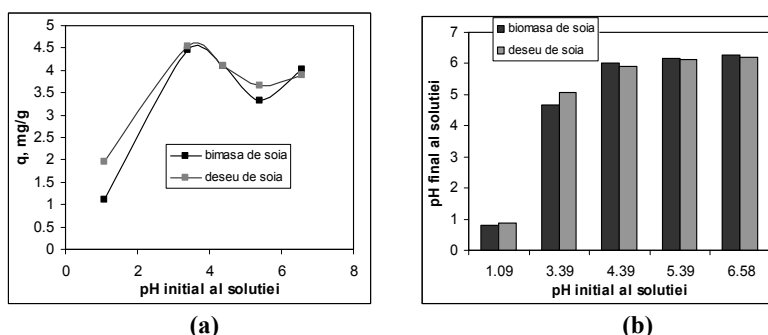


Fig. 3.6. Variația capacității de biosorbție a celor doi biosorbenți (a) și a pH-ului final al soluției (b) în cazul reținerii ionilor de Zn(II)

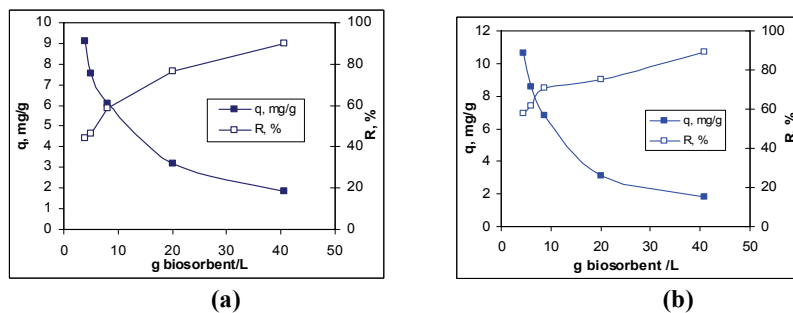


Fig. 3.7. Influența dozei de biosorbent asupra eficienței procesului de biosorbție a ionilor de Pb(II) din soluții apoase: (a) biomasa de soia; (b) deșeuri de soia
(pH = 3,39; c_0 = 83,29 mg/L; timp de contact = 24 ore, temperatura = 22°C)

Creșterea cantității de biosorbent în intervalul studiat (4,0 – 40,0 g/L) determină o creștere puțin semnificativă a procentelor de îndepărtare a ionilor metalici (de la 44 la 90 % în cazul Pb(II), de la 57 la 73% în cazul Cd(II) și respectiv de la 40 la 56% în cazul Zn(II)), care nu diferă semnificativ în funcție de natura biosorbentului. Totodată, cantitatea de ion metalic reținut pe unitatea de masă de biosorbent (q , mg/g) scade mult mai semnificativ odată cu creșterea cantității de biomasa adăugată, de la 10,62 la 1,81 pentru Pb(II), de la 6,56 la 0,83 pentru Cd(II) și respectiv

de la 5,76 la 0,67 pentru Zn(II), valori care sunt nesemnificativ influențate de tipul biosorbentului (biomasă de soia sau deșeu de soia).

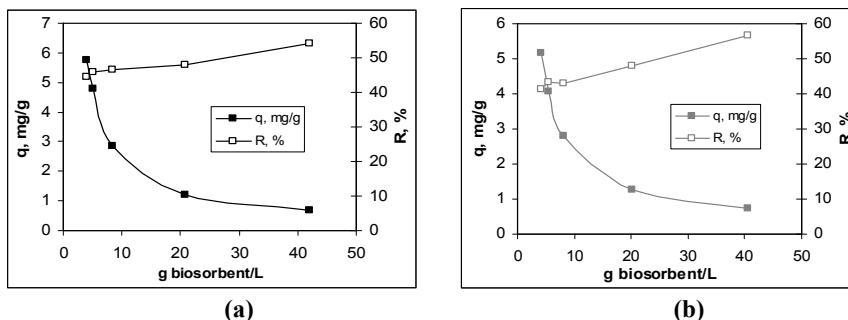


Fig. 3.9. Influența dozei de biosorbent asupra eficienței procesului de biosorbție a ionilor de Zn(II) din soluții apoase: (a) biomasă de soia; (b) deșeuri de soia
(pH = 3,39; $c_0 = 52,31$ mg/L; timp de contact = 24 ore, temperatura = 21°C).

Valorile apropiate ale parametrilor de biosorbție obținute pentru biomasa de soia și deșeurile de soia, pentru fiecare ion metalic în parte, ne permite să spunem că în urma etapei de extracție cu solvenți, numărul centrilor activi de pe suprafața biomasei nu s-a modificat semnificativ. Prin urmare, aceste deșeuri au aproximativ aceeași eficiență în procesele de biosorbție ca și biomasa de soia, deși din punct de vedere economic ele au un cost mult mai scăzut. Comparând valorile cantităților de ion metalic reținut pe unitatea de masă de biosorbent (q , mg/g) și valorile procentelor de îndepărtare a ionilor metalici (R , %) s-a stabilit că o doză de biosorbent de 5 g/L poate fi considerată optimă pentru reținerea ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Zn(II) din soluții apoase, atât pentru biomasa de soia cât și pentru deșeurile de soia, și această valoare a fost utilizată în studiile experimentale ulterioare.

3.3.3. Influența concentrației inițiale a ionilor metalici asupra capacității de biosorbție

Se poate observa din reprezentările grafice că, odată cu creșterea concentrației ionilor metalici în domeniul de concentrație studiat are loc creșterea valorilor q (cantitatea de ion metalic reținută pe unitatea de masă de biosorbent), în timp ce valorile procentelor de reținere (R %) se diminuează. Această variație în sens contrar a lui q și R este valabilă pentru toți ionii metalici studiați și pentru ambii biosorbenți, cu toate că limitele de variație a celor doi parametri depind de natura ionului metalic și a biosorbentului utilizat în procesul de biosorbție (fig. 3.10-3.12). Reținerea ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Zn(II) prin biosorbție pe biomasă de soia și respectiv deșeuri de soia predominant prin interacțiuni electrostatice are următoarele **consecințe**, ce pot fi verificate experimental:

- *Eficiența procesului de biosorbție este moderată* Procentele de îndepărtare au valori moderate care urmează seria: **Cd(II) > Pb(II) > Zn(II)** pentru ambii biosorbenți. Cu toate acestea, valorile procentelor de reținere pentru toți ionii metalici studiați sunt sensibil mai mari în cazul deșeurilor de soia decât în cazul biomasei de soia (cu până la 5%), ceea ce arată că ruperea pereților celulari din biomasa de soia în urma etapei de extracție cu solvenți determină o creștere a disponibilității grupărilor funcționale superficiale de a interacționa cu ionii metalici din soluția apoasă.
- Creșterea cantității de biosorbent în intervalul studiat (4,0 – 40,0 g/L) determină o creștere puțin semnificativă a procentelor de îndepărtare a ionilor metalici (de la 44 la 90 % în cazul Pb(II), de la 57 la 73% în cazul Cd(II) și respectiv de la 40 la 56% în cazul Zn(II)), care nu diferă semnificativ în funcție de natura biosorbentului. Totodată, cantitatea de ion metalic reținut pe unitatea de masă de biosorbent (q , mg/g) scade mult mai semnificativ odată cu creșterea cantității de biomasă adăugată, de la 10,62 la 1,81 pentru Pb(II), de la 6,56 la 0,83 pentru Cd(II)

și respectiv de la 5,76 la 0,67 pentru Zn(II), valori care sunt nesemnificativ influențate de tipul biosorbentului (biomasă de soia sau deșeu de soia).

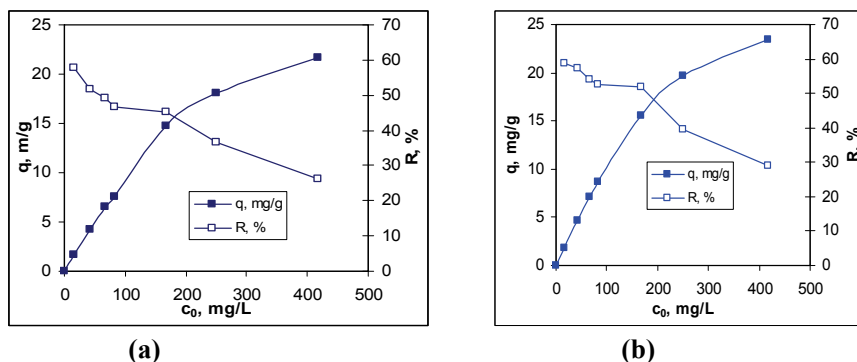


Fig. 3.10. Influența concentrației inițiale a ionilor de Pb(II) asupra performanțelor biosorptive ale biomasei de soia (a) și ale deșeurilor de soia (b)
(pH = 3,39; doza de biosorbent = 5,0 g/L; timp de contact = 24 ore; temperatura = 23 °C)

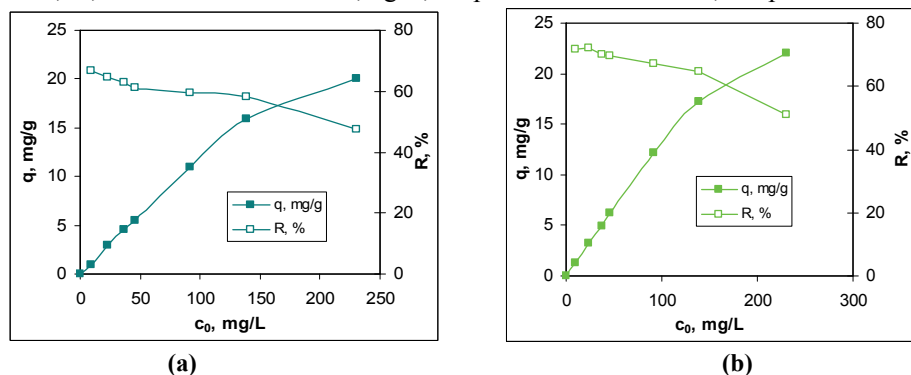


Fig. 3.11. Influența concentrației inițiale a ionilor de Cd(II) asupra performanțelor biosorptive ale biomasei de soia (a) și ale deșeurilor de soia (b)
(pH = 3,39; doza de biosorbent = 5,0 g/L; timp de contact = 24 ore; temperatura = 26 °C)

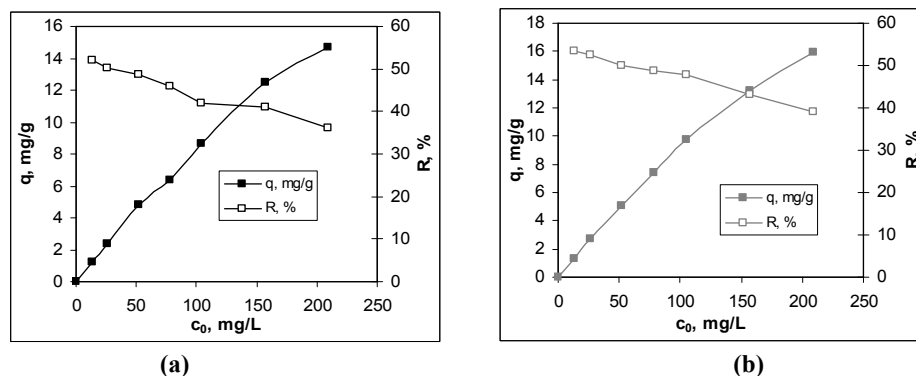


Fig. 3.12. Influența concentrației inițiale a ionilor de Zn(II) asupra performanțelor biosorptive ale biomasei de soia (a) și ale deșeurilor de soia (b)
(pH = 3,39; doza de biosorbent = 5,0 g/L; timp de contact = 24 ore; temperatura = 20 °C)

Creșterea cantității de biosorbent în intervalul studiat (4,0 – 40,0 g/L) determină o creștere puțin semnificativă a procentelor de îndepărtare a ionilor metalici (de la 44 la 90 % în cazul Pb(II), de la 57 la 73% în cazul Cd(II) și respectiv de la 40 la 56% în cazul Zn(II)), care nu diferă semnificativ în funcție de natura biosorbentului. Totodată, cantitatea de ion metalic reținut pe unitatea de masă de biosorbent (q , mg/g) scade mult mai semnificativ odată cu creșterea cantității de biomasă adăugată, de la 10,62 la 1,81 pentru Pb(II), de la 6,56 la 0,83 pentru Cd(II) și respectiv

de la 5,76 la 0,67 pentru Zn(II), valori care sunt nesemnificativ influențate de tipul biosorbentului (biomasă de soia sau deșeu de soia).

Reținerea neselectivă a ionilor de Pb(II), Cd(II) și Zn(II), pe biomasă de soia și deșeuri de soia, predominant prin interacțiuni electrostatice face ca, în soluția obținută după finalizarea proceselor de biosorbție concentrația reziduală să fie relativ mare. Astfel, indiferent de ionul metalic utilizat, concentrația acestora în soluția finală este mai mare decât concentrația maxim admisă de legislația în vigoare (NTPA 001, 2005; NTPA 002, 2005), chiar și pentru valorile cele mai mici ale concentrației inițiale. Reducerea concentrației ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Zn(II) sub valoarea maximă admisă, prin biosorbție pe biomasă de soia și respectiv deșeuri de soia, din apele uzate necesită utilizarea a două sau mai multe etape de biosorbție, în fiecare etapă în parte fiind necesară utilizarea unor cantități noi de biosorbent (fig. 3.15).

Performanțele modeste ale biosorbenților pe bază de soia (biomasă de soia și deșeuri de soia) în procesele de tratare a apelor uzate industriale impune creșterea eficienței procesului de biosorbție prin găsirea unor procedee de activare a acestor materiale. În acest studiu activarea celor doi biosorbenți s-a realizat prin tratare cu soluții alcaline, iar performanțele biosorptive ale biosorbenților activați pentru ionii metalici considerați în acest caz, vor fi prezentate detaliat în capitolul următor.

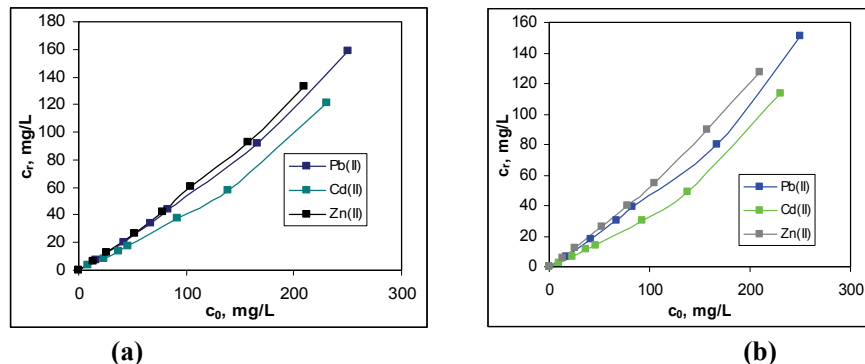


Fig. 3.15. Variația concentrației reziduale în funcție de concentrația inițială a ionilor metalici în cazul utilizării biomasei de soia (a) și a deșeurilor de soia (b) ca biosorbenți.

3.3.4. Influența timpului de contact asupra capacității de biosorbție

Timpul de contact dintre cele două faze, necesar pentru atingerea stării de echilibru este un alt parametru important al procesului de biosorbție, mai ales atunci când se urmărește punerea în practică a unui astfel de proces pentru epurarea apelor uzate industriale. O valoare prea mare a timpului de contact crește costurile procesului de biosorbție, în timp ce o valoare prea mică a acestui parametru duce la scăderea drastică a eficienței procesului ca atare (Anastopoulos și Kyzas, 2015). Influența pe care timpul de contact dintre cele două faze (biosorbentul– soluția apoasă ce conține ionii metalici studiați) o are asupra eficienței procesului de biosorbție, în condițiile experimentale considerate este prezentată în fig. 3.16. Dependențele prezentate în fig. 3.16 arată că, odată cu creșterea timpului de contact dintre faze crește și cantitatea de ioni metalici reținută pe unitatea de masă de biosorbent, atât în cazul biomasei de soia, cât și în cazul deșeurilor de soia.

O valoare a timpului de contact de 2 ore este suficientă pentru atingerea stării de echilibru în cazul biosorbției ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Zn(II), atât pe biomasă de soia cât și pe deșeuri de soia. În consecință procesele de biosorbție a ionilor metalici considerați pe cele două tipuri de biosorbenți pe bază de soia pot fi considerate procese rapide.

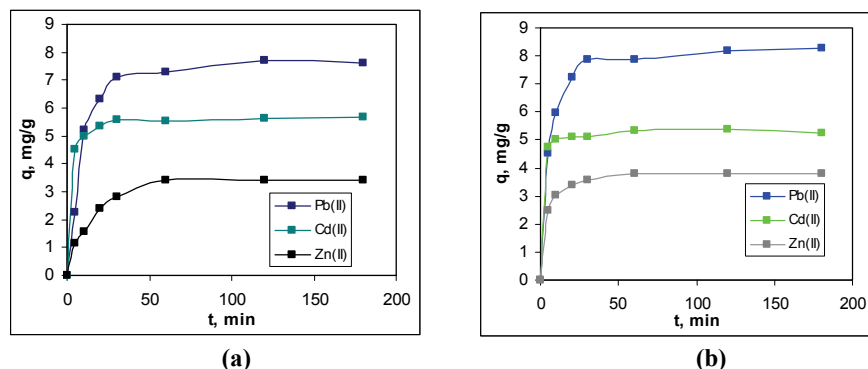


Fig. 3.16. Influența timpului de contact pentru reținerea ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Zn(II) din soluții apoase pe biomasa de soia (a) și deșeuri de soia (b) (pH = 3,39; doza de biosorbent = 5 g/L, c_0 = 83,29 mg Pb(II)/L; 46,11 mg Cd(II)/L; 52,31 mg Zn(II)/L; temperatura T = 24°C)

3.3.5. Influența temperaturii asupra capacității de biosorbție

Influența pe care temperatura o are asupra capacității de biosorbție a biomasei de soia și a deșeurilor de soia pentru ionii de Pb(II), Cd(II) și respectiv Zn(II) a fost studiată la trei valori diferite de temperatură, cuprinse în intervalul 5 – 50°C, pentru diferite concentrații ale fiecărui ion metalic în parte, considerând un timp de contact de 3 ore (fig. 3.17-3.19). Rezultatele experimentale obținute în urma acestor studii arată faptul că temperatura are o influență relativ redusă asupra capacității de biosorbție, atât în cazul biomasei de soia, cât și în cazul deșeurilor de soia, pentru toți ionii metalici studiați.

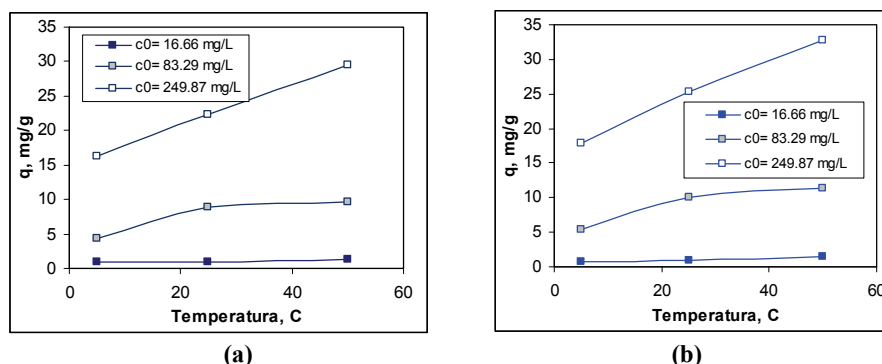


Fig. 3.17. Influența temperaturii asupra capacității de biosorbție a biomasei de soia (a) și a deșeurilor de soia (b) pentru reținerea ionilor de Pb(II) (pH = 3,39; 5 g biosorbent/L; 3 ore)

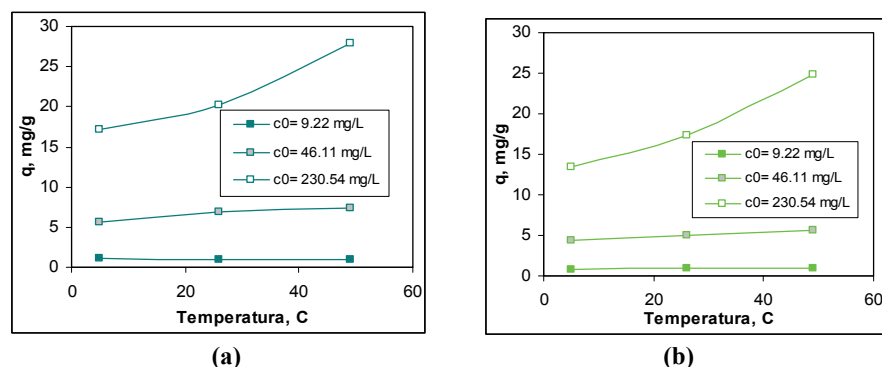


Fig. 3.18. Influența temperaturii asupra capacității de biosorbție a biomasei de soia (a) și a deșeurilor de soia (b) pentru reținerea ionilor de Cd(II) (pH = 3,39; 5 g biosorbent/L; 3 ore)

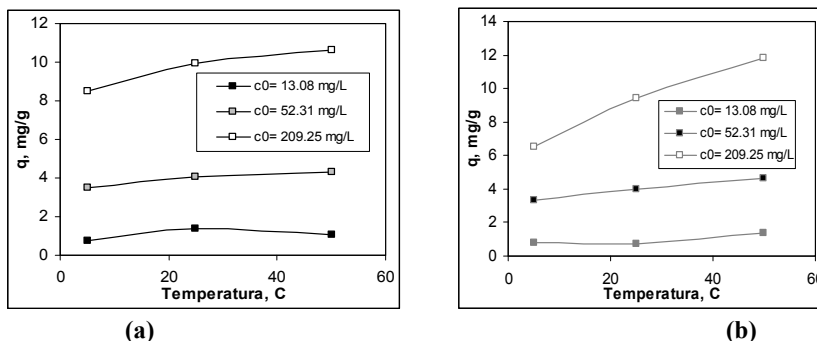


Fig. 3.19. Influența temperaturii asupra capacității de biosorbție a biomasei de soia (a) și a deșeurilor de soia (b) pentru reținerea ionilor de Zn(II) (pH = 3,39; 5 g biosorbent/L; 3 ore)

Creșterea temperaturii cu 45°C determină o creștere a capacității de biosorbție a celor doi biosorbenți de numai câteva unități, iar aceasta este vizibilă mai ales la valori mari ale concentrației inițiale a ionilor metalici în soluția apoasă. Creșterea capacității de biosorbție a biomasei de soia și a deșeurilor de soia odată cu creșterea temperaturii sugerează natura endotermă a proceselor de biosorbție a ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Zn(II) pe cei doi biosorbenți. Realizarea procesului de biosorbție la temperaturi ridicate nu este neapărat un avantaj. Reținerea ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Zn(II) pe biomasă de soia și pe deșeuri de soia se poate realiza cu succes la temperatura mediului ambiant, iar aceste condiții sunt avantajoase atât din punct de vedere economic, cât și a eficienței procesului de biosorbție.

3.4. Modelarea izotermelor de biosorbție

Atât în cazul utilizării biomasei de soia, cât și în cazul utilizării deșeurilor de soia ca biosorbent, izotermele de biosorbție obținute experimental sunt neliniare pentru toți ionii metalici (Pb(II), Cd(II) și respectiv Zn(II)), pe întreg domeniul de concentrație studiat, iar alura curbelor experimentale sugerează existența a cel puțin două regiuni. În prima regiune, care corespunde concentrațiilor mici ale ionilor metalici, creșterea temperaturii nu determină modificări semnificative ale concentrațiilor de echilibru (c, mg/L), în timp ce în cea de-a doua regiune, valorile concentrației de echilibru variază mult mai semnificativ cu temperatura, iar curbele tind să se aplatizeze (fig. 3.20-3.22)

Concentrația de echilibru care separă cele două regiuni depinde de natura ionului metalic implicat în procesul de biosorbție, dar este puțin influențată de natura biosorbentului. Valoarea acestor concentrații este de 30 mg/L în cazul ionilor de Pb(II), 15 mg/L în cazul ionilor de Cd(II) și respectiv de 65 mg/L în cazul ionilor de Zn(II), valori care nu diferă semnificativ de la o temperatură la alta, în intervalul de temperatură studiat.

Pentru modelarea izotermelor de biosorbție, în acest studiu au fost utilizate trei modele, și anume: Langmuir, Freundlich și Dubinin-Radushkevich. Atât în cazul biomasei de soia, cât și în cazul deșeurilor de soia biosorbția ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Zn(II) din soluții apoase este descrisă cel mai bine de modelul Langmuir, pentru toate valorile de temperatură studiate. În consecință se poate spune că suprafața celor doi biosorbenți poate fi considerată ca fiind una omogenă din punctul de vedere al distribuției centrilor activi de sorbție, iar procesul de biosorbție a ionilor metalici considerați are loc până la formarea unui monostrat care acoperă suprafața biosorbentului. Modelul Dubinin-Radushkevich poate fi considerat acceptabil pentru descrierea procesului de biosorbție a ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Zn(II) pe biomasă de soia și deșeuri de soia, ținând cont de valorile coeficienților de regresie (R^2) obținute, cuprinse între 0,9142 și 0,9806. Valorile energiei medii de biosorbție (E , kJ/mol) calculate, de asemenea, din modelul Dubinin-Radushkevich se situează în jurul valorii de 8 kJ/mol, fiind caracteristice unui proces de schimb ionic.

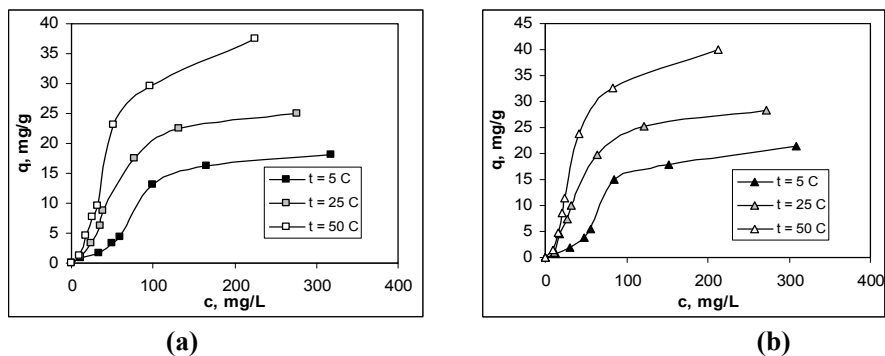


Fig. 3.20. Izotermele de biosorbție obținute la reținerea ionilor de Pb(II) pe biomasă de soia (a) și respectiv pe deșeuri de soia (b)

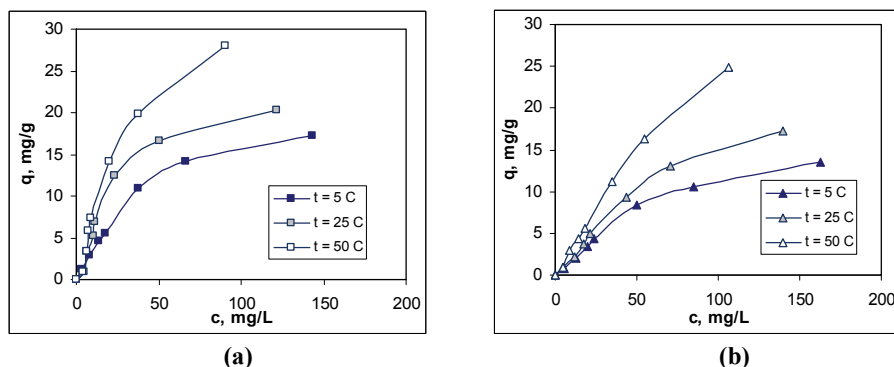


Fig. 3.21. Izotermele de biosorbție obținute la reținerea ionilor de Cd(II) pe biomasă de soia (a) și respectiv pe deșeuri de soia (b)

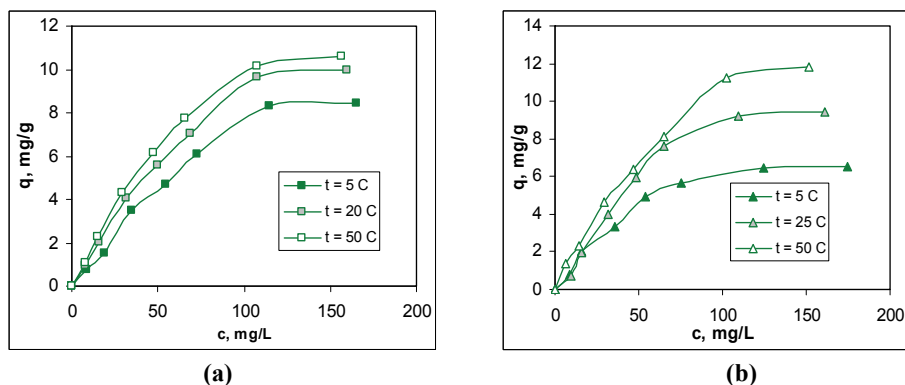


Fig. 3.22. Izotermele de biosorbție obținute la reținerea ionilor de Zn(II) pe biomasă de soia (a) și respectiv pe deșeuri de soia (b)

Toate aceste observații arată că reținerea ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Zn(II) din soluții apoase pe biomasă de soia și pe deșeuri de soia decurge cel mai probabil până la formarea unui monostrat care acoperă suprafața particulei de biosorbent, ca urmare a proceselor elementare de schimb ionic dintre ionii metalici și grupările funcționale superficiale, iar aceste procese elementare sunt cu atât mai intense cu cât disponibilitatea grupărilor funcționale de pe suprafața biosorbentului este mai mare.

3.5. Modelarea termodinamică a proceselor de biosorbție

Modelarea termodinamică a unui proces de biosorbție dat presupune calculul parametrilor termodinamici caracteristici și anume: variația energiei libere Gibbs (ΔG), variația entalpiei (ΔH)

și a entropiei (ΔS), Toți acești parametrii pot fi calculați cu ușurință plecând de la valorile constantelor Langmuir (K_L), obținute la cel puțin trei valori diferite de temperatură, și folosind ecuațiile van t'Hoff (3.1 - 3.3), unde: T – temperatura soluției (K); R – constanta universală a gazelor.

$$\ln K_L = \text{const} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (3.1)$$

$$\ln K_L = - \frac{\Delta G}{RT} \quad (3.2)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (3.3)$$

Valorile negative ale variației energiei libere Gibbs (ΔG), obținute pentru toți ionii metalici la toate cele trei valori de temperatură arată că procesul de biosorbție decurge spontan, atât în cazul utilizării biomasei de soia cât și în cazul deșeurilor de soia ca biosorbenți. Mai mult, analizând valorile obținute pentru acest parametru se poate observa că, pentru toate sistemele de biosorbție ele se situează în intervalul $-14 \div -19$ kJ/mol, ceea ce, conform studiilor din literatură (Chong și Volesky, 1999; Shaker, 2007) indică faptul că, în mecanismul de biosorbție, predominante sunt interacțiunile de tip electrostatic (cel mai probabil de schimb ionic) și nu cele covalente sau de coordinare. Valorile variației entalpiei de biosorbție (ΔH) confirmă natura endotermă a proceselor de reținere a ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Zn(II), atât pe biomasa de soia cât și pe deșeurile de soia și, prin urmare, aceste procese vor fi favorizate de creșterea temperaturii. Mai mult, valorile relativ mici ale acestui parametru, care nu diferă semnificativ în funcție de natura biosorbentului utilizat, deci reținerea ionilor metalici din soluții apoase are loc predominant printr-un mecanism de schimb ionic, care nu implică ruperea și respectiv formarea unor legături chimice cu stabilitate ridicată. Valorile pozitive ale variației de entropie (ΔS) care caracterizează procesele de biosorbție studiate cresc odată cu creșterea temperaturii, pentru toți ionii metalici, atât la utilizarea biomasei de soia cât și la utilizarea deșeurilor de soia ca biosorbenți, ceea ce arată că dezordinea sistemelor crește, iar acest lucru este datorat fie scăderii gradului de ordonare a moleculelor de apă la interfața biosorbent/soluție, fie faptului că, în urma reținerii ionilor metalici, gradele lor de libertate nu se modifică semnificativ.

3.6. Modelarea cinetică a proceselor de biosorbție

În acest studiu, modelarea cinetică a procesului de biosorbție a ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Zn(II) din soluții apoase pe biomasă de soia și pe deșeuri de soia a fost realizată plecând de la date cinetice ($q = f(t, \text{min})$) obținute experimental în condițiile stabilitate ca fiind optime, care au fost analizate cu ajutorul a trei modele și anume: modelul cinetic de ordin pseudo-unu, modelul cinetic de ordin pseudo-doi și modelul difuziei intra-particulă (tabelul 3.6).

Concordanța foarte bună dintre valorile capacităților de biosorbție la echilibru obținute experimental și calculate cu ajutorul ecuației matematice a modelului cinetic de ordin pseudo-doi, sugerează faptul că acest model este cel mai adecvat pentru a descrie procesele de biosorbție a ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Zn(II) din soluții apoase pe biomasă de soia și respectiv pe deșeuri de soia.

Tabelul 3.6. Valorile parametrilor modelului Langmuir (calculați din ecuațiile de regresie prezentate în fig. 3.23)

Model cinetic	Parametru	Biomasă de soia			Deșeuri de soia		
		Pb(II)	Cd(II)	Zn(II)	Pb(II)	Cd(II)	Zn(II)
	$q_{e, \text{exp}}, \text{mg/g}$	7,8693	5,6896	3,6419	8,5249	5,3279	3,8356
	R^2	0,8263	0,8028	0,6369	0,7565	0,9399	0,9692
	$q_{e, \text{calc}}, \text{mg/g}$	4,0738	1,5502	1,8416	2,8853	1,2319	1,8963

Modelul de ordin pseudo-unu	k_1, min^{-1}	0,0085	0,0054	0,0106	0,0085	0,0092	0,0146
Modelul de ordin pseudo-doi	R^2	0,9997	0,9999	0,9979	0,9999	0,9997	0,9999
	$q_e, \text{calc}, \text{mg/g}$	7,8493	5,6947	3,6403	8,4246	5,3191	3,8550
	$k_2, \text{g/mg min}$	0,0303	0,1398	0,0281	0,0330	0,3914	0,1108
Modelul difuziei intra-particulă	zona 1	R^2	0,8812	0,9748	0,9912	0,9827	0,8609
		$k_{dif}^1, \text{min}^{1/2}$	1,7441	0,3655	0,5750	1,2046	0,1563
		$c, \text{mg/L}$	1,1454	3,7495	0,1936	1,9472	4,4322
	zona 2	R^2	0,8407	0,8198	0,7653	0,9272	0,8724
		$k_{dif}^2, \text{min}^{1/2}$	0,0698	0,0186	0,0628	0,0546	0,0135
		$c, \text{mg/L}$	6,7814	5,4724	2,6654	7,5325	5,1015

Capitolul 4. **CREȘTEREA PERFORMANȚELOR BIOSORBTIVE ALE BIOSORBENȚILOR PE BAZĂ DE SOIA PRIN ACTIVARE CU SOLUȚII ALCALINE**

4.1. Scopul și obiectivele studiului

Cele mai importante aspecte tehnice ce trebuie rezolvate înainte ca astfel de materialele "low-cost" să fie utilizate pentru epurarea apelor uzate la scară largă sunt:

- găsirea unei metode simple de diminuare a poluării secundare și de îndepărtare a urmelor de solvenți organici din compoziția deșeurilor de biomasă, deoarece încălzirea acestora la temperaturi ridicate poate degrada structura biomasei și reduce numărul de grupări funcționale;
- îmbunătățirea performanțelor biosorbtive ale acestor materiale, deoarece o capacitate scăzută de biosorbție înseamnă de fapt o cantitate mult mai mare de biomasă încărcată cu ioni metalici, care este de asemenea o problemă pentru mediu (Long și colab., 2014).

O soluție la aceste probleme poate fi tratarea cu soluții alcaline a biosorbenților, care în acest studiu s-a realizat prin tratarea biomasei de soia și a deșeurilor de soia cu soluții diluate de baze tari (NaOH, 0,1 N), la rece. Hidroxidul de sodiu (NaOH) a fost ales pentru realizarea acestui tratament deoarece este o bază tare și prin urmare disociază complet în soluții apoase, iar ionii de Na^+ rezultați în urma disocierii au o mobilitate ridicată și pot participa cu ușurință la procese de schimb ionic. Studiile experimentale de biosorbție au fost realizate în condițiile stabilite anterior ca fiind cele optime și anume: pH-ul inițial al soluției 3,39 (1,0 mL HNO_3 0,1N) și o doză de biosorbent de 5,0 g/L, la temperatura mediului ambiant ($22 \pm 1,0^\circ\text{C}$) și au urmărit:

- influența concentrației inițiale a ionilor metalici din soluția apoasă asupra capacității de sorbție și a eficienței de reținere pentru a evalua eficiența biosorbenților activați prin tratare cu soluții alcaline în procesele de biosorbție a ionilor metalici în comparație cu biosorbenții neactivați;
- influența timpului de contact dintre faze asupra capacității de sorbție și a eficienței de reținere care va permite aprecierea modului în care tratarea cu soluții alcaline modifică disponibilitatea grupărilor funcționale de pe suprafața fiecărui biosorbent de a interacționa cu ionii metalici, și deci viteza procesului de biosorbție.

De asemenea, o atenție deosebită a fost acordată caracterizării fizico-chimice a biosorbenților activați prin tratare cu soluții alcaline, care a permis evidențierea schimbărilor la nivel structural care au loc în urma aplicării unui astfel de tratament.

4.2. Caracterizarea fizico-chimică a biomasei de soia și a deșeurilor de soia activate prin tratare cu soluții alcaline

Pentru caracterizarea fizico-chimică a biosorbenților activați prin tratare cu soluții alcaline au fost utilizate, și în acest caz următoarele metode și tehnici de investigare: spectrometria EDX, spectrometria IR și microscopia electronică SEM.

Rezultatele analizelor EDX au arătat că, în urma tratării biomasei de soia și a deșeurilor de soia cu soluție de NaOH, apar unele modificări în compoziția celor două categorii de biomasă și anume:

- conținutul de C scade, iar această scădere poate fi pusă pe seama dizolvării compușilor organici cu masă moleculară mică în cazul biomasei de soia, sau a eliminării urmelor de solvenți organici în cazul deșeurilor de soia;
- apare Na în compoziția celor două biomase, acest lucru fiind datorat tratamentului aplicat, concomitent cu reducerea conținutului de K, Mg și Al (ca urmare, probabil a înlocuirii acestor ioni de către ioni de Na^+ , care sunt mai mobili).

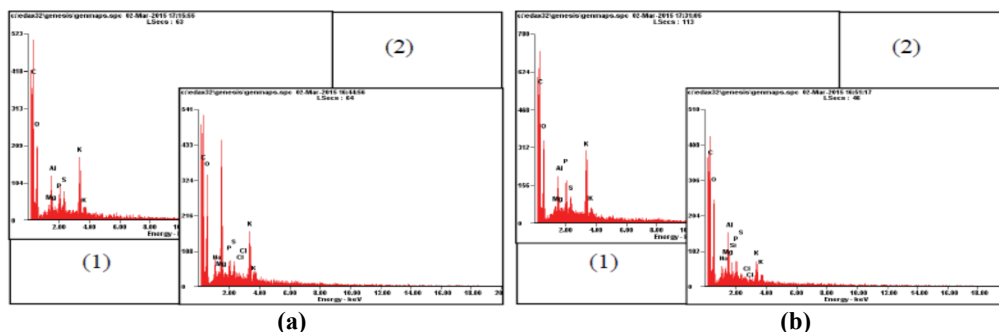


Fig. 4.1. Spectrele EDX înregistrate pentru biomasa de soia (a) și pentru deșeurile de soia (b), înainte (1) și după (2) tratarea cu soluții alcaline

Imaginile SEM arată că, după tratarea biomasei de soia și a deșeurilor de soia cu soluții alcaline gradul de neuniformitate al suprafețelor celor doi biosorbenți se accentuează în comparație cu morfologia suprafețelor biosorbenților înainte de tratare. Deplasările benzilor de absorbție observate în spectrele IR ale celor doi biosorbenți sugerează faptul că, după tratarea lor cu soluții alcaline, la suprafața particulelor de biosorbent au loc o serie de procese elementare, cele mai importante dintre acestea fiind hidroliza grupărilor eterice, esterice și a altor grupări funcționale ale derivaților acizilor carboxilici precum disocierea grupărilor funcționale carboxilice și hidroxilice libere. Este de așteptat ca după tratarea celor doi biosorbenți cu soluții alcaline, capacitatea lor de a reține ioni metalici din soluții apoase să crească și, implicit eficiența proceselor de biosorbție.

4.3. Evaluarea performanțelor biosorbitive ale biosorbenților pe bază de soia activați prin tratare cu soluții alcaline

Studiile experimentale au urmărit influența concentrației inițiale a ionilor metalici asupra capacității de biosorbție a celor doi biosorbenți activați (în același domeniu de concentrație ca și în cazul biosorbenților neactivați – Capitolul 3) și în condițiile stabilite ca fiind optime (pH = 3,39; 5 g biosorbent/L; temperatura mediului ambiant). Rezultatele obținute arată creșterea capacității de biosorbție a biomasei de soia și a deșeurilor de soia activate prin tratare cu soluții alcaline în comparație cu cea a biosorbenților neactivați, pentru toți ionii metalici studiați, iar aceste diferențe sunt cu atât mai mari cu cât concentrația inițială a ionilor metalici din soluție este mai mare. Această

creștere a capacității de biosorbție depinde de natura biosorbentului (fiind mai mare în cazul deșeurilor de soia decât în cazul biomasei de soia, pentru toți ionii metalici studiați) și de natura ionului metalic din soluția apoasă, urmând seria: $Pb(II) > Cd(II) > Zn(II)$.

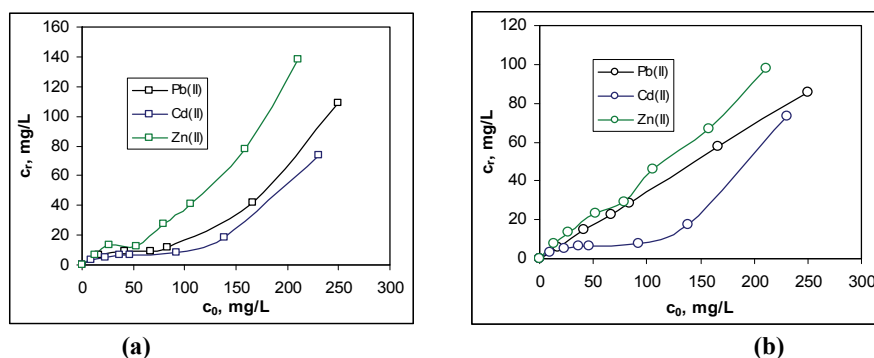


Fig. 4.7. Variația concentrației reziduale (c_r , mg/L) în funcție de concentrația inițială (c_0 , mg/L) pentru reținerea ionilor de $Pb(II)$, $Cd(II)$ și $Zn(II)$ din soluții apoase pe biomasă de soia (a) și deșeuri de soia (b) activate prin tratare cu soluții alcaline

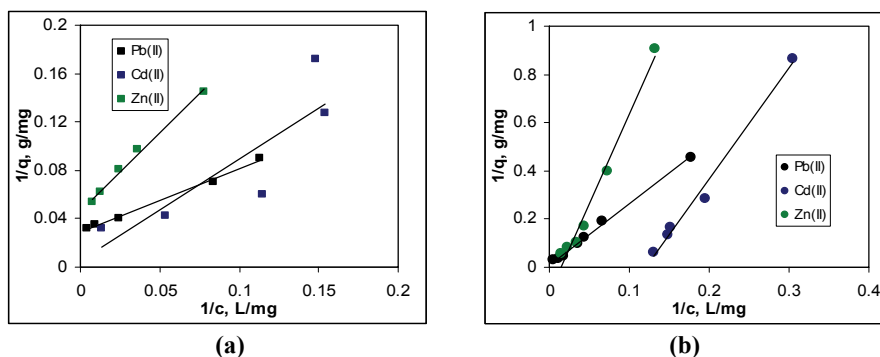


Fig. 4.8. Reprezentarea liniară a modelului Langmuir pentru biosorbția ionilor de $Pb(II)$, $Cd(II)$ și respectiv $Zn(II)$ utilizând ca biosorbenți biomasă de soia (a) și deșeuri de soia (b) activați prin tratare cu soluții alcaline

Totuși, utilizarea biomasei de soia și a deșeurilor de soia activate prin tratare cu soluții alcaline pentru reținerea ionilor de $Pb(II)$, $Cd(II)$ și respectiv $Zn(II)$ din soluții apoase nu îmbunătățește considerabil eficiența procesului de biosorbție, îndepărtarea ionilor metalici considerați din ape uzate prin biosorbție necesitând mai multe etape succesive, astfel încât concentrația acestora să fie redusă sub valoarea maximă admisă. Izotermele de biosorbție obținute experimental la utilizarea biomasei de soia și a deșeurilor de soia activate prin tratare cu soluții alcaline au fost modelate utilizând cele trei modele prezentate în Capitolul 2 și anume: Langmuir, Freundlich și Dubinin-Radushkevich.

Se poate observa că biosorbția ionilor de $Pb(II)$, $Cd(II)$ și respectiv $Zn(II)$ din soluții apoase pe biomasă de soia și deșeuri de soia activate prin tratare cu soluții alcaline este descrisă cel mai adecvat de modelul Langmuir. Chiar și după activarea celor doi biosorbenți, procesul de biosorbție implică predominant interacțiuni de schimb ionic, care au un grad redus de selectivitate, și care, așa cum s-a putut constata din datele experimentale, depind destul de puțin de natura ionului metalic din soluția apoasă.

4.4. Evaluarea performanțelor cinetice ale biosorbenților pe bază de soia activați prin tratare cu soluții alcaline

Pentru evaluarea performanțelor cinetice ale biosorbenților pe bază de soia activați prin tratare cu soluții alcaline, studiile experimentale au urmărit influența timpului de contact dintre

soluția apoasă ce conține ionii metalici considerați (Pb(II), Cd(II) și respectiv Zn(II)) și biosorbentul activat (biomasă de soia activată și respectiv deșeuri de soia activate), în condițiile stabilite ca fiind optime (pH = 3,39; 5 g biosorbent/L; temperatura mediului ambiant). Și în cazul biomasei de soia și a deșeurilor de soia activate prin tratare cu soluții alcaline, cantitatea de ioni metalici reținuți pe unitatea de masă de biosorbent (q , mg/g) crește odată cu creșterea timpului de contact dintre faze.

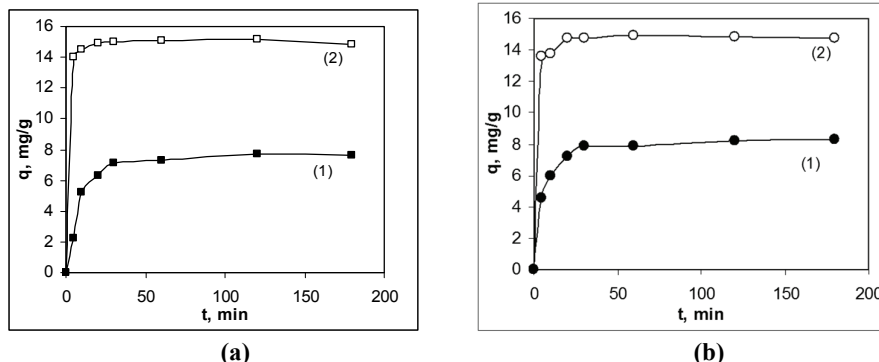


Fig. 4.11. Influența timpului de contact asupra capacității de biosorbție a biomasei de soia (a) și a deșeurilor de soia (b), înainte (1) și după activare prin tratare cu soluții alcaline (2) în cazul reținerii ionilor de Pb(II) din soluții apoase

Procesele de biosorbție decurg rapid în etapa inițială pentru toți ionii metalici considerați, iar timpul necesar atingerii echilibrului depinde atât de natura ionului metalic din soluția apoasă cât și de natura biosorbentului utilizat. Procesul de biosorbție a ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Zn(II) pe biomasă de soia activată și deșeuri de soia activate prin tratare cu soluții alcaline este controlat în principal de interacții electrostatice (de schimb ionic) dintre ionii metalici și grupările funcționale de pe suprafața celor doi biosorbenți. Curbele cinetice obținute experimental au fost modelate cu ajutorul modelului cinetic de ordin pseudo-unu, modelului cinetic de ordin pseudo-doi și a modelului de difuzie intraparticulă, iar alegerea modelului cinetic cel mai adecvat a fost făcută cu ajutorul coeficienților de regresie liniară. Modelul cinetic de ordinul pseudo-doi s-a dovedit a fi mult mai adecvat pentru modelarea cinetică a datelor experimentale.

Capitolul 5.

MODELAREA MATEMATICĂ ȘI OPTIMIZAREA PROCESULUI DE BIOSORBȚIE A UNOR IONI METALICI PE BIOSORBENȚI PE BAZĂ DE SOIA

5.1. Scopul și importanța cercetării

Studiile experimentale privind biosorbția ionilor unor metale grele pe biosorbenți naturali sau deșeuri provenite din aceștia au demonstrat faptul că procesul este unul complex, dependent de o serie de factori al căror efect are un impact direct asupra performanțelor procesului de biosorbție. De aceea pe lângă modelarea termodinamică și modelarea cinetică modelări este necesară și oportună găsirea celor mai bune soluții experimentale care să maximizeze performanțele procesului din punctul de vedere al eficienței acestuia, al maximizării capacității de reținere a biosorbentului, al concentrației remanente în soluție etc. Mai mult, optimizarea procesului este un pas important în abordarea inginerescă a procesului de biosorbție în vederea identificării unor condiții specifice la care procesul va da cel mai bun răspuns posibil, în vederea transpunerii la scară pilot și, ulterior industrială și pentru utilizarea durabilă a unor resurse (Witek-Krowiak și colab., 2014).

În această lucrare s-a realizat modelarea matematică empirică a procesului de biosorbție prin două tehnici: metoda suprafeței de răspuns și aplicarea unor algoritmi specifici rețelelor neuronale artificiale, urmată de optimizarea prin metode numerice. Modelarea a avut ca scop stabilirea celei mai probabile relații matematice între variabilele dependente (eficiența reținerii ionului metalic de către biosorbent, $R(\%)$; capacitatea de biosorbție a sorbentului, q (mg/g); eventual, concentrația reziduală a ionului metalic în soluție, c_r (mg/L)) și parametrii procesului (variabilele independente) (pH; doza de sorbent, DS (g/L); concentrația inițială a ionului metalic în soluție, c_0 (mg/L), timpul de contact, t_c (min); temperatura, T ($^{\circ}\text{C}$)), validate prin metodologia specifică analizei de regresie multiplă. Ulterior, prin optimizare s-au obținut seturi de soluții care corelează diverse valori ale parametrilor procesului pentru maximizarea funcției obiectiv. Rezultatele au fost validate experimental.

5.2. Aplicarea metodei suprafeței de răspuns pentru modelarea și optimizarea procesului de biosorbție folosind biosorbenți naturali pe bază de soia

5.2.1. Evaluarea preliminară a intervalelor de variație a mărimilor independente

Setul de experimente preliminare descrise în capitolele 2 și 3 (care au evidențiat intervalele de variație a parametrilor procesului și aspecte privind echilibrul procesului, modelarea acestuia precum și modelarea cinetică) au permis evaluarea capacității biomasei de soia și a deșeurilor de soia ca biosorbenți pentru ionii de metale grele Pb(II) , Cd(II) , Zn(II) și a eficienței procesului precum și determinarea intervalelor de variație ale parametrilor procesului.

Pentru modelare s-au ales ca variabile independente următorii parametri ai procesului: pH, doza de sorbent (DS , g/L), concentrația ionului metalic (c_0 , mg/L), timpul de contact (t_c , min), temperatura (T , $^{\circ}\text{C}$). Intervalele de variație sunt prezentate în tabelul 5.1 (Box-Wilson, 1951).

5.2.2. Planificarea experimentelor, elaborarea și validarea modelelor

Programul experimental a vizat identificarea condițiilor în care se obține cel mai bun răspuns al sistemului analizat. Dintre cele mai relevante tehnici de analiză statistică multivariată, *metoda analizei suprafeței de răspuns* (RSM) a fost aplicată ca tehnică de programare a experimentelor. În acest sens se examinează răspunsul pe întreg spațiul variabilelor independente, unde răspunsul are cea mai bună valoare (Mihail, 1986; Witek-Krowiak și colab., 2014). Comportarea sistemului este descrisă de regulă printr-o ecuație polinomială de gradul II (ec. 5.1):

$$y_i = A_0 + \sum_{i=1}^n A_i x_i + \sum_{i=1}^n A_{ii} x_i^2 + \sum_{\substack{i \neq j \\ j=1}}^n A_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (5.1)$$

în care y_i este răspunsul sistemului prezis, x_i și x_j sunt variabilele independente, A_0 este coeficientul constant (termenul liber), A_i , A_{ii} , A_{ij} sunt coeficienți de interacțiune liniari, pătratici (de ordinul doi), n este numărul de variabile independente, ε reprezintă eroarea întâmplătoare.

Tabelul 5.1. Variabilele independente ale procesului de biosorbție și intervalele de variație

x_1		x_2		x_3						x_4		x_5	
pH (A)		DS (g/L) (B)		$c_0 \text{ Pb(II)}$ (mg/L) (C)		$c_0 \text{ Cd(II)}$ (mg/L) (C)		$c_0 \text{ Zn(II)}$ (mg/L) (C)		t_c (min) (D)		T ($^{\circ}\text{C}$) (E)	
min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max
1	6.5	5	40	11.66	416.45	9.22	230.54	13.08	209.25	5	180	5	50

Concordanța modelului s-a evaluat cu ajutorul coeficientului de corelație (R^2). Pentru evaluarea semnificației termenilor modelului s-a aplicat testul Fisher (F) și valoarea probabilității

(Prob>F). RSM a fost aplicată pentru a evalua eficiența procesului de eliminare (reținere) prin biosorbție (R, %) a ionilor metalelor grele Pb(II), Cd(II), Zn(II) din soluții apoase folosind biomasa de soia și deșeuri de semințe de soia provenite din procesul industrial de extracție a uleiului de soia (pentru biodiesel). De asemenea a fost evaluată prin metoda RSM și capacitatea de biosorbție a biosorbenților studiați (q, mg/g). În partea a doua s-a avut în vedere optimizarea eficienței procesului de (R%) precum și a capacității de biosorbție (q, mg/g). **Matricea programului experimental a fost cea corespunzătoare unui program central compus rotabil 2⁵, întreg, cu 45 experimente, dintre care 3 în punctul central** (tabelul 5.2). Prelucrarea datelor experimentale a fost realizată în mediul software Design-Expert 6.0. **Pe baza informațiilor rezultate a fost confirmată selecția modelului de tip polinomial (cuadratic) recomandat pentru toate cele 6 cazuri experimentale (3 ioni metalici și 2 biosorbenți testați).** Variabilele independente au fost selectate pentru a găsi cel mai bun set de predictorii în fiecare caz și, prin urmare cea mai simplă formă a modelului matematic în bună concordanță cu datele experimentale. ANOVA confirmă adecvanța modelelor elaborate deoarece Prob > F este mai mică decât 0,05. Modelele elaborate au abateri standard mici și valori ale coeficientului de determinare R² în general peste 0,9. Rezultatele obținute sunt în concordanță cu constatările menționate în Capitolul 3 al tezei de doctorat și anume **că eficiența reținerii ionilor metalelor grele analizate pe cele două categorii de biosorbenți este influențată într-o mare măsură de pH, concentrația inițială a soluției ionului metalic, urmată de doza de sorbent, timpul de contact și temperatură.** Atât curbele de contur cât și suprafețele de răspuns demonstrează faptul că există o strânsă corelație între parametrii procesului (pH, DS, c₀, t_c, T) și răspunsurile sistemului (eficiența reținerii ionilor metalici Pb(II), Cd(II), Zn(II)) (R%) și capacitatea de biosorbție a ionilor metalici de către biosorbent (q, mg/L).

5.3. Optimizarea procesului de biosorbție

Pentru optimizarea procesului de biosorbție se pot avea în vedere următoarele alternative: maximizarea răspunsului, minimizarea răspunsului, atingerea unei anumite ținte impuse în domeniul experimental, sau stabilirea de seturi de valori ale variabilelor independente pentru obținerea unei anumite valori a răspunsului sistemului sau o anumită valoare a dezirabilității. **Pentru cercetarea funcțiilor scop (obiectiv sau de performanță) în legătură cu variantele optime de operare a sistemului de biosorbție s-a considerat variația parametrilor procesului (a variabilelor independente) pe domeniul experimental stabilit anterior, cu condiția maximizării eficienței reținerii (R,%) și respectiv a capacității de biosorbție (q, mg/g).** Pentru determinarea soluției optimale (cele mai favorabile) a funcționării sistemului din punctul de vedere al celor două variabile dependente (R, q) s-a stabilit un nivel minim și maxim al fiecărei variabile independente. Prin urmare am aplicat o metodă cu răspuns multiplu pentru optimizarea combinațiilor celor 5 variabile independente (pH, DS, c₀, t_c, T).

Se poate spune că deșeul de biomasă poate asigura o eficiență a reținerii celor 3 ioni metalici la o valoare maximă relativ egală cu cea obținută în cazul biomasei. În toate cazurile valorile pH-ului de lucru sunt în intervalul 3-4,5, timpul de contact 120-130 min, iar temperatura influențează într-o măsură relativ mică optimul pentru R (%).

În ceea ce privește soluția optimă pentru capacitatea de biosorbție a ionilor metalici (q, mg/g) se constată că valoarea maximă pentru deșeul de biomasă este superioară celei obținute în cazul biosorbției pe biomasă (12% în cazul Pb(II), 16% în cazul Cd(II) și cca. 45% în cazul Zn(II)). Obiectivul optimizării este atins cu o probabilitate mai mare de 0,89. Dacă procesul de biosorbție se va transpune la scară, se impune analiza cost- beneficiu a celor două alternative de optimizare. Valorile maximelor R și q au fost verificate experimental (pentru probabilitatea cea mai mare a realizării scopului funcției obiectiv - soluția 1).

Tabelul 5.10. Valorile experimentale ale R(%) la verificarea soluțiilor optime din tabelul 5.7

Biomasa soia, Pb(II), R %							
Nr.	x_1 (pH)	x_2 (DS)	x_3 (c ₀)	x_4 (t _c)	x_5 (T)	R _{exp} %	R _{calc} %
1	4.03	15.14	299.15	129.29	19.77	62,07	57,78
Deșeu biomasă soia, Pb(II) R%							
2	4.18	15.14	299.15	129.29	29.25	65,18	57,21
Biomasa soia, Cd(II), R %							
3	4.03	15.14	166.31	129.29	34.12	59,91	66,49
Deșeu biomasă soia, Cd(II) R%							
4	4.00	15.18	167.52	129.29	36.96	63,17	67,08
Biomasa soia, Zn(II), R %							
5	4.05	15.72	152.40	129.29	35.07	42,46	49,76
Deșeu biomasă soia, Zn(II) R%							
6	4.19	15.14	152.40	118.38	18.67	53,02	51,00

5.4. Modelarea procesului de biosorbție a ionilor metalici pe sorbenți pe bază de soia aplicând rețele neuronale artificiale

În a doua etapă a modelării procesului de biosorbție a ionilor metalelor grele folosind biosorbenți naturali pe baza de soia, am considerat o abordare bazată pe rețele neuronale pentru analiza și modelarea performanței sorbției pe biomasă de soia a ionilor metalelor grele, precum și pentru optimizarea procesului în vederea generării bazei științifice pentru transpunere la scară.

5.4.1. Modelarea pe baza ANN

Înainte de a începe procedura de modelare, toate datele experimentale colectate au trecut printr-un set de tehnici de prelucrare a datelor (normalizare, randomizare și selecție de grup). Scopul acestei proceduri a fost de a ne asigura că modelele determinate generează cea mai mică eroare posibilă. În continuare au fost efectuate un set de 50 de simulări cu scopul de a determina cel mai bun model. Abordarea ce implică aplicarea algoritmului hSADE-NN a avut o serie de setări fixe legate de topologia maximă permisă și la numărul maxim de iterații pentru care modelele evoluează pe principiul DE. numărul maxim de generații este de 1000, iar topologia maximă permisă este de 6:20:10:3, unde **6 indică numărul de intrări, 20 numărul de neuroni din primul strat ascuns, 10 numărul de neuroni în al doilea strat ascuns și 3 numărul de ieșiri**. Ca ieșiri s-au ales: concentrația reziduală a ionului metalic în soluție (cr, mg/L), capacitatea de biosorbție (q, mg/g), eficiența reținerii ionului metalic (R, %). În tabelul 5.11 este determinată concordanța pe baza erorii medii pătratice în faza de formare (training MSE) și topologia indică aranjamentul general al neuronilor în straturile modelului.

Tabelul 5.11. Rezultatele obținute la modelarea cu algoritmul hibrid hSADE-NN cu toate ieșirile incluse în model

	Concordanța	Eroarea medie pătratică pentru antrenare (training)	Eroarea medie pătratică pentru testare	Topologia
Cel mai bun model	51,542	0,0194	0,0375	6:14:03
Cel mai slab model	48,849	0,0205	0,0359	6:18:03
Media	50,030	0,0199	0.0372	-

Atunci când se determină un model pentru fiecare ieșire (variabilă dependentă) pentru fiecare ion metalic sorbit, gradul de acuratețe a acestora se îmbunătățește și dreapta ce reprezintă valorile calculate vs. valori experimentale este mai aproape de linia teoretică (de trend) așteptată.

Capitolul 6.

DESORBȚIA IONILOR METALICI ȘI REGENERAREA BIOSORBENȚILOR PE BAZĂ DE SOIA

6.1. Scopul și importanța cercetării

Regenerarea și re-utilizarea unui anumit biosorbent este un aspect important, care trebuie luat în considerare mai ales atunci când se urmărește utilizarea în procesele de biosorbție pentru tratarea apelor uzate industriale. Posibilitatea reutilizării unui biosorbent în mai multe cicluri de biosorbție reduce semnificativ atât costurile proceselor de epurare a apelor uzate industriale, cât și problemele de mediu legate de depozitarea biosorbentilor epuizați. Pe lângă aceste aspecte, desorbția ionilor metalici reținuți pe un anumit biosorbent, simultan cu regenerarea acestuia este deosebit de importantă deoarece oferă posibilitatea recuperării ionilor metalici desorbiți în soluția apoasă. În aceste condiții se poate evalua dacă biosorbția poate fi considerată o metodă economică și sustenabilă și dacă aceasta poate fi aplicată la decontaminarea componentelor de mediu, la scară largă.

Regenerarea unui anumit biosorbent se poate realiza printr-o serie de procedee, cele mai importante dintre acestea fiind: **regenerarea chimică, tratamentul termic, bioregenerarea, regenerarea supercritică, iradierea cu microunde, regenerarea ultrasonică** (Mishra, 2014). Dintre aceste procedee de regenerare, aplicabilitatea cea mai largă o are **regenerarea chimică**, care presupune tratarea biosorbentului epuizat cu un agent de desorbție adecvat, care să asigure atât refacerea grupărilor funcționale ale biosorbentului, cât și eliberarea cantitativă a ionilor metalici reținuți. Studiile de desorbție trebuie să aibă în vedere două direcții majore și anume (Wankasi și colab., 2005):

(i) găsirea agentului de desorbție cel mai adecvat care să asigure eliberarea cantitativă a ionilor metalici din biosorbentul epuizat și astfel să asigure recuperarea lor;

(ii) stabilirea eficienței biosorbentului într-un anumit număr de cicluri succesive de biosorbție/desorbție;

Ambele aspecte pot fi direct corelate cu scăderea costului de operare și protecția mediului.

6.2. Stabilirea condițiilor de desorbție a ionilor metalici

Realizarea experimentală a studiilor de desorbție a ionilor metalici reținuți pe biosorbenți pe bază de soia în sisteme discontinue presupune parcurgerea a două etape:

► **biosorbția** - așa cum s-a descris în capitolele anterioare, reținerea ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Zn(II) din soluții apoase pe biosorbenți pe bază de soia are loc cu eficiență maximă la un pH inițial al soluției de 3,39 (1,0 mL HNO₃ 0,1 N), 5 g biosorbent /L și la temperatura mediului ambiant.

► **desorbția** - cantități exact cântărite de biosorbent încărcat cu ioni metalici (0,1 g) au fost tratate cu 10 mL soluție agent de desorbție, agitate intermitent, iar după o anumită perioadă de timp (cuprinsă între 5 minute și 24 ore), fazele au fost separate și analizate în vederea determinării concentrației ionilor metalici care au trecut în soluție. Pe baza rezultatelor obținute au fost calculate valorile parametrilor de desorbție: cantitatea de ion metalic desorbit pe unitatea de masă de biosorbent ($q_{desorbit}$, mg/g) și procentul de desorbție (R_d , %), conform relațiilor prezentate în Capitolul 2.

În studiile experimentale de desorbție, **pentru fiecare ion metalic și biosorbent în parte, au fost testate trei tipuri de agenți de desorbție**: acizi minerali (HCl și respectiv HNO₃, 0,01 M; pH = 2,0), săruri fără hidroliză (NaCl, 0,01 M; pH = 5,9) și apă distilată (pH = 6,0). Rezultatele experimentale obținute la studiul influenței naturii agentului utilizat asupra eficienței procesului de

desorbție a ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Zn(II) de pe biomasă de soia și deșeuri de soia încărcăți cu ioni metalici sunt prezentate în fig. 6.1.

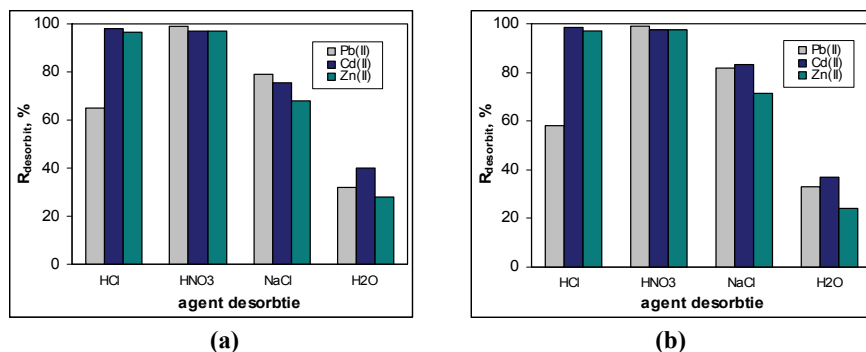


Fig. 6.1. Desorbția ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Zn(II) de pe biomasă de soia (a) și deșeuri de soia (b) încărcate cu ioni metalici

Se poate observa din fig. 6.1 faptul că cele mai mari procente de desorbție se obțin atunci când se utilizează acizii minerali (HCl sau HNO₃) ca agenți de desorbție, pentru toți ionii metalici, indiferent de natura biosorbentului epuizat. În consecință, odată eliberați de pe suprafața biosorbentului, ionii metalici rămân în soluție, iar acest lucru face ca procentele de desorbție obținute experimental să fie mai mari de 97% în toate cazurile studiate. O singură excepție poate fi observată și anume în cazul desorbției ionilor de Pb(II) de pe biomasă de soia și deșeuri de soia, când la tratare cu soluție de HCl 0,01 M, procentele de desorbție obținute nu depășesc valoarea de 65%. Acest lucru este determinat de faptul că în prezența ionilor clorură și în mediu acid, ionii de plumb precipită. Soluțiile acizilor minerali pot fi utilizate pentru desorbția ionilor metalici în vederea recuperării ulterioare a acestora și a regenerării biosorbentului. Soluțiile de NaCl pot fi, de asemenea, utilizate ca și agenți de desorbție pentru ionii de Pb(II), Cd(II) și respectiv Zn(II) de pe biomasă de soia și de pe deșeuri de soia, dar eficiența lor este mult mai redusă. În cazul utilizării apei distilate ca agent de desorbție (fig. 6.1) procentele de desorbție obținute au valori mult mai modeste (până la 40%) pentru toate cazurile studiate și sunt probabil determinate de pH-ul slab acid (6,0) măsurat în acest caz.

6.3. Reutilizarea biosorbenților pe bază de soia regenerați

Un alt aspect important care poate fi elucidat cu ajutorul studiilor de desorbție este **posibilitatea reutilizării biosorbenților regenerați în alte cicluri de biosorbție**. Pentru a testa posibilitatea de reutilizare a biomasei de soia și a deșeurilor de soia în procesele de reținere a ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Zn(II) din soluții apoase, au fost efectuate trei cicluri succesive de biosorbție/desorbție, folosind aceeași cantitate de biosorbent. Atât după etapa de biosorbție, cât și după etapa de desorbție, în filtratul obținut a fost determinată concentrația ionilor metalici, utilizând metodele de analiză descrise în Capitolul 4, iar valorile parametrilor calculați pe baza rezultatelor experimentale obținute au fost reprezentate grafic.

La tratarea biosorbenților încărcăți cu ioni metalici cu soluții de acizi minerali (0,01 M), eficiența procesului de desorbție scade semnificativ de la ciclul 1 la ciclul 3, pentru toți ionii metalici considerați. Mai mult, scăderea este mai accentuată în cazul deșeurilor de soia, unde valorile procentelor de desorbție variază de la 99% la 65% pentru Pb(II), de la 98% la 68% pentru Cd(II) și respectiv de la 97% la 60% pentru Zn(II), decât în cazul biomasei de soia, unde scăderea procentelor de desorbție în cel de-al treilea ciclu nu trece sub valoare de 75% pentru Pb(II), 67% pentru Cd(II) și respectiv 66% pentru Zn(II) (fig. 6.2). Toate aceste observații arată că acizi minerali pot fi utilizați cu succes pentru recuperarea ionilor metalici reținuți pe biomasă de soia și pe deșeuri de soia, dar pentru utilizarea aceleiași probe de biosorbent în mai multe cicluri de biosorbție /

desorbție se impune ca după desorbția ionilor metalici, biosorbentul să fie condiționat. O astfel de **condiționare a biosorbentului se poate face prin tratarea sa cu o soluție de NaOH**, care distruge legăturile fizice formate între grupările funcționale superficiale odată cu creșterea gradului lor de disociere.

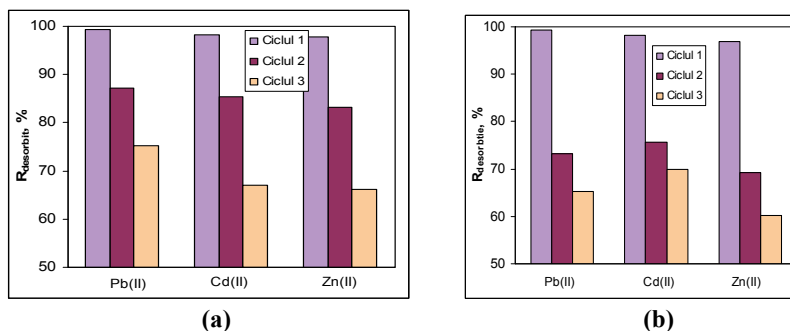


Fig. 6.2. Eficiența procesului de desorbție a ionilor de Pb(II), Cd(II) și Zn(II) de pe biomasa de soia (a) și deșeurile de soia (b), la tratare cu soluții de acizi minerali

Desorbția ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Zn(II) reținuți pe biomasă de soia și pe deșeurile de soia prin tratare cu soluție de NaCl nu este un procedeu eficient din punct de vedere al recuperării ionilor metalici și al regenerării biosorbenților în vederea reutilizării lui.

6.4. Studiul cinetic al procesului de desorbție al ionilor metalici de pe biosorbenții pe bază de soia epuizați

Studiile de desorbție au fost realizate prin punerea în contact a unei cantități de biosorbent (biomasă de soia și deșeurile de soia) pe care a fost reținută în prealabil o cantitate determinată de ioni metalici (Pb(II), Cd(II) și respectiv Zn(II)) cu agent de desorbție (HNO_3 (0,01M), NaCl (0,01 M) și apă distilată), la intervale de timp diferite (cuprinse între 5 și 180 min).

Rezultatele experimentale arată că, indiferent de natura biosorbentului utilizat, cantitatea de ioni metalici desorbită depinde de natura agentului de desorbție și *per global*, crește odată cu creșterea timpului de contact. Cele mai mari cantități de ioni metalici se desorb la tratarea biosorbenților epuizați cu soluții de acizi minerali (HNO_3 0,01 M), urmată de tratarea cu soluție de NaCl 0,01M și apoi apă distilată. De asemenea, ionii metalici, indiferent de natura lor sunt eliberați mai ușor de pe deșeurile de soia decât de pe biomasa de soia.

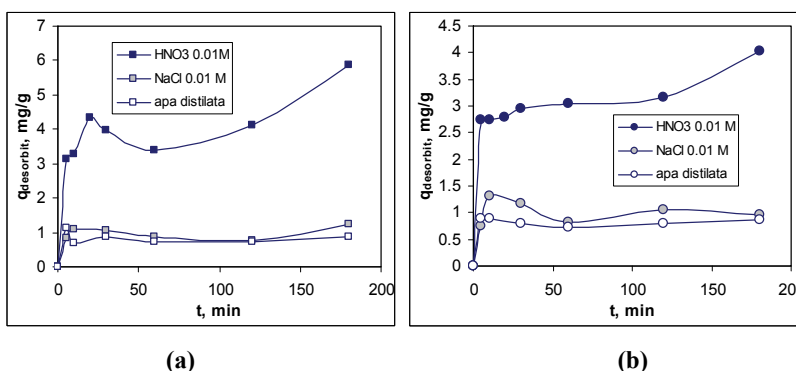


Fig. 6.5. Curbele cinetice obținute la desorbția ionilor de Cd(II) de pe biomasă de soia (a) și, respectiv de pe deșeurile de soia (b)

Pentru toate procesele de desorbție studiate, curbele cinetice pot fi împărțite în trei regiuni și anume:

- *prima regiune* – între 0 și 30 min – cantitatea de ion metalic desorbit crește semnificativ cu creșterea timpului de contact și este determinată de eliberarea ionilor metalici reținuți pe suprafața biosorbentului de către agentul de desorbție.
- *a doua regiune* – între 30 și 60 min – cantitatea de ioni metalici desorbiți scade odată cu creșterea timpului de contact, fiind determinată probabil de faptul că ionii metalici desorbiți de pe suprafața biosorbentului se acumulează local în concentrații mari și pot duce la schimbarea sensului de realizare a procesului de schimb ionic.
- *a treia regiune* – după 60 min – cantitatea de ioni metalici desorbiți de pe suprafața biosorbentilor crește foarte lent odată cu creșterea timpului de contact, ceea ce poate sugera atingerea stării de echilibru.

Tabelul 6.2. Valorile parametrilor cinetici obținute la desorbția Pb(II), Cd(II) și Zn(II) de pe biomasă de soia și deșeuri de soia

Ion metalic	Parametru cinetic	Biomasă de soia			Deșeuri de soia		
		HNO ₃	NaCl	H ₂ O (d)	HNO ₃	NaCl	H ₂ O (d)
Pb(II)	R^2	0,9950	0,9920	0,9475	0,9820	0,9922	0,9788
	q_e , mg/g	2,8765	2,0316	0,6445	2,9481	2,1093	0,6788
	k_2 , g/mg min	0,5527	0,3208	0,1593	0,7389	0,3731	0,2575
	h , mg/g min	4,5707	1,3241	0,0662	6,4219	1,6599	0,1186
Cd(II)	R^2	0,9864	0,9934	0,9978	0,9996	0,9886	0,9937
	q_e , mg/g	1,1085	0,7537	0,6873	1,2011	0,9858	0,7516
	k_2 , g/mg min	0,5011	0,3654	0,2016	0,5354	0,4989	0,3813
	h , mg/g min	0,6157	0,2075	0,0952	0,7724	0,4848	0,2155
Zn(II)	R^2	0,9973	0,9842	0,9848	0,9918	0,9953	0,7587
	q_e , mg/g	1,3895	0,8907	0,7239	1,4364	0,9658	0,6961
	k_2 , g/mg min	0,1309	0,1281	0,1143	0,3632	0,3028	0,1409
	h , mg/g min	0,2528	0,1016	0,0598	0,7493	0,3757	0,0683

Notații: H₂O(d) – apă distilată; h – viteza inițială a procesului de desorbție.

Analizând valorile parametrilor cinetici prezentate în tabelul 6.2 se poate observa că:

► pentru toți ionii metalici studiați, procesele de desorbție au loc cu viteze mai mari în cazul deșeurilor de soia decât în cazul biomasei de soia;

► viteza procesului de desorbție depinde de natura agentului de desorbție utilizat și urmează ordinea: HNO₃ > NaCl > apă distilată, pentru toți ionii metalici studiați, atât în cazul biomasei de soia, cât și în cazul deșeurilor de soia;

► eficiența procesului de desorbție depinde și de natura ionului metalic reținut putându-se observa că pentru ionii metalici studiați cel mai ușor se desoarbe Pb(II) (0,039 mmol/g min), urmat de Cd(II) și Zn(II) (0,0068 mmol/g min).

Utilizarea deșeurilor de soia este mult mai adecvată decât utilizarea biomasei de soia, deoarece: (i) capacitatea de biosorbție a acestui biosorbent este mai mare pentru toți ionii metalici studiați (Capitolul 3), dar și pentru că (ii) timpul necesar regenerării lui prin desorbție este semnificativ mai mic (cu până la 30% în cazul Pb(II), până la 20% în cazul Cd(II), și respectiv până la 67% în cazul Zn(II)). Dacă în urma analizei performanțelor biosorptive ale biomasei de soia și ale deșeurilor de soia pentru ionii metalici considerați se consideră că este mult mai viabilă economic depozitarea biosorbentilor încărcăți cu ioni de Pb(II), Cd(II) și respectiv Zn(II), atunci acest lucru trebuie să se facă în containere închise ermetic, pentru a evita contaminarea solului din depozit cu ionii metalici reținuți pe cei doi biosorbenți.

Ținând cont de faptul că biosorbenți sunt alcătuiți predominant din materie organică și că timpul necesar degradării lor este relativ scurt, **utilizarea lor pentru amendarea solurilor sărace în compuși organici și microelemente, poate fi o alternativă mult mai eficientă de rezolvare a problemelor legate de depozitarea unor astfel de materiale.**

În acest condiții, utilizarea biosorbenților pe bază de soia pe care au fost reținuți ioni de Zn(II), de exemplu, în amendarea solurilor are un dublu avantaj deoarece permite introducerea în sol a ionilor de Zn(II), considerați microelemente esențiale pentru dezvoltarea plantelor prin intermediul proceselor de desorbție, concomitent cu „îmbogățirea” solului cu materia organică rezultată din procesele de degradare ale biosorbentului.

Capitolul 7.

ANALIZA PERFORMANȚEI DE MEDIU A PROCESELOR DE BIOSORBȚIE ȘI DESORBȚIE A IONILOR METALELOR GRELE PE BIOMASĂ ȘI DEȘEU DE SOIA

7.1. Scopul și importanța cercetării

Conceptul de **ciclu de viață** și instrumentul cantitativ asociat, *evaluarea ciclului de viață* (*Life Cycle Assessment, LCA*) sunt aplicate pe scară largă în elaborarea, aplicarea și monitorizarea unor procese, produse și a politicilor de mediu asociate cu politicile de dezvoltare, producție și consum durabil (ILCD, 2010).

LCA este un instrument care, aplicat în condiții bine stabilite, constituie un sprijin în rezolvarea problemelor generate în mediul înconjurător în mod special de producție și consum, fără a genera alte probleme („transferul poverilor”), într-o altă zonă a ciclului de viață, de la un generator de impact la altul, ori între diferite categorii de impact pentru mediu și pentru sănătatea umană. S-a considerat oportună analiza impacturilor generate în mediu de procesele studiate în prezenta lucrare, luându-se în studiu două secvențe:

- analiza comparativă a durabilității procesului de biosorbție a ionilor metalelor grele folosind biomasa de soia și respectiv deșeu de biomasă de soia, prin prisma diferitelor categorii de impact induse în mediu;
- analiza potențialelor impacturi generate în mediu de scenarii de valorificare/tratare a biosorbenților rezultați în urma proceselor de biosorbție/desorbție.

În acest scop s-a aplicat metodologia LCA, selectându-se pentru analiză, dintre metodele conținute de această metodologie, **metoda ReCiPe** (De Schryver și colab., 2007; Huijbregts și colab., 2005a,b; ILCD, 2010; Struijs și colab., 2010; Wegener Sleeswijk și colab., 2008). Dezvoltarea etapelor lanțului de evaluare conform metodologiei LCA și aplicarea metodei s-a realizat în acord cu standardele ISO 14000 (ISO, 2006a, b), asistate de mediul software GaBi (PE Internațional, 2011). Pentru atingerea obiectivelor propuse în contextul acestui capitol, s-au parcurs toate etapele specifice evaluării ciclului de viață: identificarea și stabilirea scopului, stabilirea frontierelor proceselor analizate, stabilirea unității funcționale și analiza de inventariere, evaluarea impactului și interpretarea rezultatelor.

7.2. Evaluarea potențialelor impacturi generate în mediu la biosorbția metalelor grele folosind biosorbenți pe bază de biomasă de soia, aplicând metoda ReCiPe asociată metodologiei LCA

În acord cu cadrul metodologiei standardizat al LCA, pentru identificarea, cuantificarea și normalizarea categoriilor de impact asociate proceselor de biosorbție și desorbție s-au parcurs etapele descrise anterior.

7.2.1. Definirea scopului și a domeniului de aplicare

Scopul studiului din acest capitol este de a analiza impacturile posibile a fi generate în mediu de procesul de biosorbție a Pb(II), Cd(II) și Zn(II) folosind două tipuri de biosorbenți pe bază de soia:

- biomasa de soia (obținută din boabe de soia, prin procedura descrisă în Capitolul 2)
- deșeu de biomasă de soia (obținut și preparat prin procedura descrisă în Capitolul 2)

Unitatea funcțională a studiului este reprezentată de 1 kg de biosorbent.

S-a considerat doza de sorbent de 5g/L, timpul de contact de 3h, concentrația inițială a Pb(II) în soluție de 83,29 mg/L, iar eficiența reținerii de 50%. Sistemele supuse evaluării și limitele sunt ilustrate în fig. 7.1. Analiza a luat în considerare principalele etape ale procesului de biosorbție care au fost implicate în realizarea experimentelor la scară de laborator.

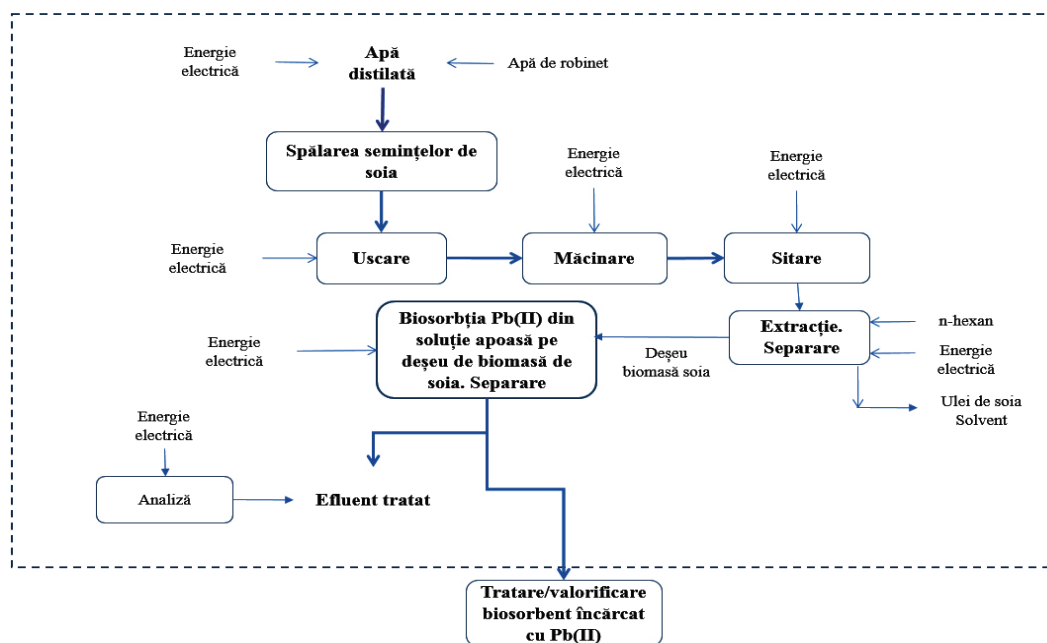


Fig. 7.1. Limitele sistemului pentru: biosorbția Pb(II) pe deșeu de biomasă de soia

7.2.2. Analiza inventarului ciclului de viață

Analiza inventarului ciclului de viață reprezintă o etapă a LCA în care se cuantifică, pe principiul bilanțului de materiale, fluxurile de materii prime, materiale, energie, emisii. Datele de inventar din acest studiu au fost colectate din procesul de laborator descris în Capitolul 3, considerând 1 kg biosorbent ca bază de calcul.

7.2.3. Evaluarea impactului ciclului de viață

În această etapă s-au grupat și cuantificat efectele utilizării resurselor materiale, energetice asociate celor două procese de biosorbție precum și ale emisiilor generate, într-un număr relativ limitat de categorii de impact evaluate prin **metoda ReCiPe** și ponderate în privința importanței lor, într-un lanț cauză-efect care includ punctele mediane („midpoints”) și efectele finale („endpoints”). Pentru a asigura o referință comună pentru toate categoriile de impact evaluate s-a realizat normalizarea rezultatelor, calculându-se impactul de fond generat de o persoană pe parcursul unui an în aria de interes pentru care se calculează impactul, indiferent dacă se are în vedere o abordare globală sau regională.

Din reprezentarea grafică comparativă din fig. 7.2 se constată că procesul de biosorbție a Pb(II) realizat folosind atât biomasa de soia (semințe), cât și deșeu de soia generează impacturi în mediu, atât negative dar și pozitive.

FD > PMF > HTP > IR > MD > POF > ALO > TE > TA > FEco > Meco

Procesul de biosorbție generează și impacturi favorabile, mai ales în cazul în care se folosește deșeul de biomasă ca biosorbent, care sunt asociate cu următoarele categorii de impact: efectul schimbărilor climatice asupra ecosistemului (CCE) și efectul schimbărilor climatice asupra sănătății umane (CCHH). Această analiză a impacturilor generate în mediu recomandă folosirea deșeului de biomasă de soia ca variantă durabilă pentru biosorbția unor metale grele din soluții apoase.

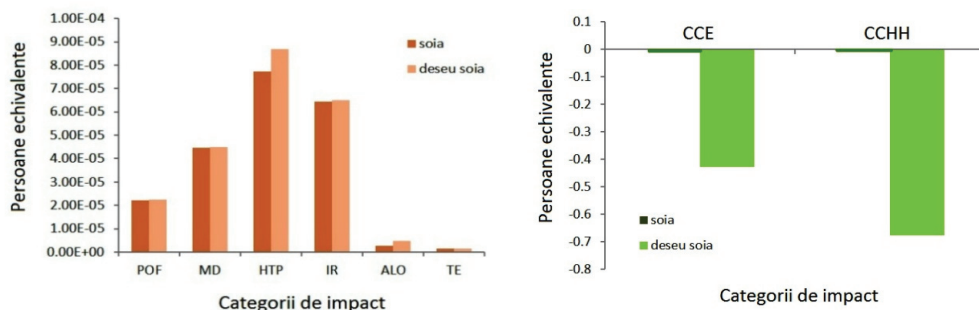


Fig. 7.2. Compararea impacturilor asupra mediului rezultate la biosorbția Pb(II) din soluții apoase pe biomasă de soia și deșeuri de biomasă de soia (metoda ReCiPe 1.08 Endpoint (H)) (Legendă: POF - formarea oxidanților fotochimici; MD - epuizarea metalelor; HTP - toxicitate umană; IR - radiații ionizante; ALO - gradul de ocupare a terenurilor agricole; TE - ecotoxicitatea la nivel terestru; CCE - efectul schimbărilor climatice asupra sistemului; CCHH - efectul schimbărilor climatice asupra sănătății umane)

7.3. Evaluarea impactului potențial generat în mediu de scenarii de tratare/valorificare a biosorbenților încărcăți cu metale grele

7.3.1. Scopul și importanța analizei

Problema tratării și valorificării biosorbenților încărcăți cu poluanții reținuți din soluțiile apoase este mai puțin studiată, cu toate că transferul poluanților din soluție apoasă pe biosorbent rezolvă o problemă de mediu, generând o altă problemă, cu impacturi care au fost evidențiate într-o foarte mică măsură prin studii specifice. Lucrarea de față a inițiat și dezvoltat un studiu privind impacturile potențiale ca indicatori de durabilitate sau performanță de mediu, generate în mediu de câteva scenarii propuse pentru tratarea/valorificarea biosorbenților rezultați de la biosorbția unor metale grele (Pb(II), Cd(II), Zn(II)) pe biomasa de soia și, respectiv deșeu de biomasă de soia, procese descrise și modelate în capitolele 2 - 6.

Analiza performanței de mediu a scenariilor propuse s-a realizat prin aplicarea metodologiei evaluării ciclului de viață (LCA) conform ISO 14000 (ISO, 2006a, b) folosind metoda ReCiPe, descrise în Capitolul 2 respectiv: definirea scopului și domeniului analizat; analiza de inventariere; evaluarea impactului; interpretarea rezultatelor.

7.3.2. Definirea scopului și a domeniilor de aplicare. Descrierea scenariilor propuse pentru tratarea/valorificarea biosorbenților încărcăți cu ioni ai metalelor grele în urma procesului de biosorbție

Analiza performanței de mediu a unor scenarii de tratare/valorificare a biosorbenților rezultați în urma proceselor de biosorbție a vizat evaluarea unor categorii de impact asociate cu metoda ReCiPe, utilizând datele experimentale obținute în prezenta lucrare, precum și baza de date oferită de mediul software GaBi (PE International, 2011). În acest scop au fost elaborate patru scenarii, particularizate din punctul de vedere al fluxurilor de materiale și energie pentru fiecare ion metalic (având în vedere faptul că fiecare dintre ionii metalici au caracteristici particulare în ceea

ce privește efectele induse în mediu asupra ecosistemelor și sănătății umane) și pentru fiecare categorie de biosorbent (biomasa de soia și deșeu de biomasă de soia).

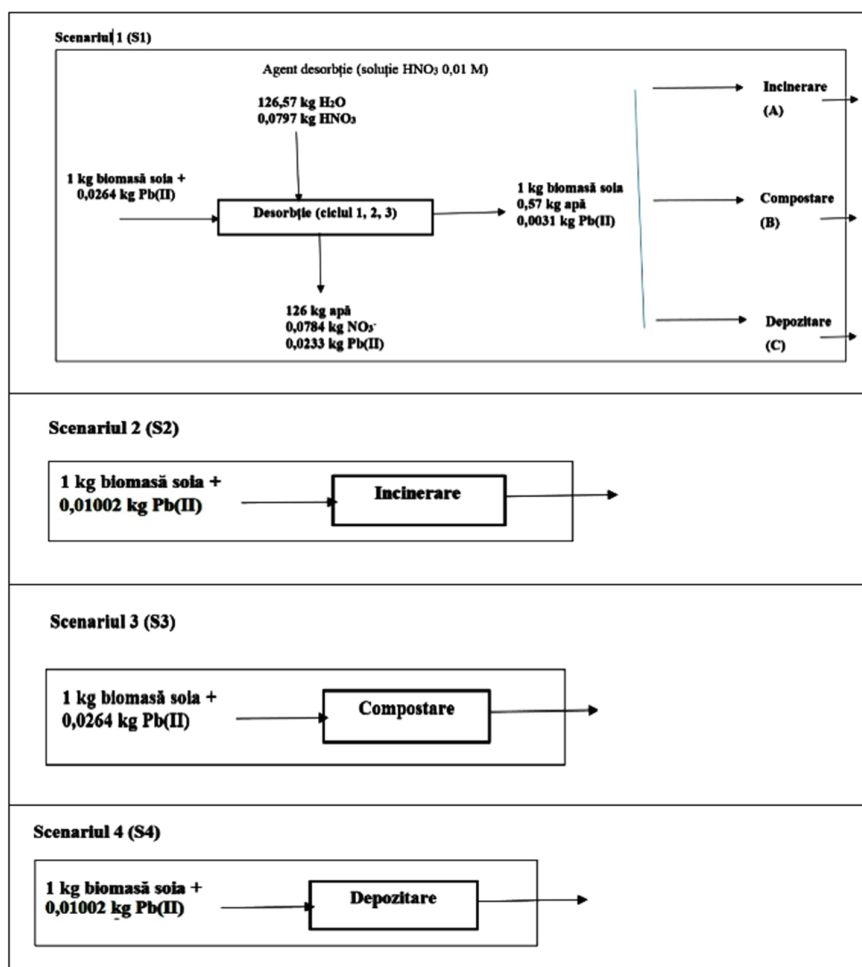


Fig. 7.4. Limitele sistemelor analizate cu metodologia LCA (scenarii) pentru tratarea/valorificarea biomasei de soia încărcată cu ioni Pb(II)

Primul scenariu (S1) cuprinde, ca etape, *desorbția cu recuperarea ionului metalic de pe biomasă, în trei cicluri, urmate de tratarea biomasei epuizate considerând trei alternative: (A) incinerare, (B) compostare, (C) depozitare*; **al doilea scenariu (S2)** implică numai *incinerarea biosorbentului* încărcat cu ion metalic, imediat după primul ciclu de biosorbție, fără desorbție; **al treilea scenariu (S3)** implică numai *compostarea biosorbentului* încărcat cu ion metalic, imediat după primul ciclu de biosorbție, fără desorbție, iar **al patrulea scenariu (S4)** implică numai *depozitarea biosorbentului* încărcat cu ion metalic, imediat după primul ciclu de biosorbție, fără desorbție, în condiții sigure pentru mediu.

7.3.3. Analiza de inventar

Toate datele folosite în analiza de inventar provin din seturile de date experimentale obținute în laborator (capitolele 3-6). Scenariile propuse includ fluxuri cantitative de materiale, restul informațiilor fiind preluate din baza de date a mediului software GaBi. Baza de calcul (unitatea funcțională) este reprezentată de 1 kg de sorbent (neîncărcat cu ioni metalici). Fluxul de ioni metalici este marcat separat la intrarea în prima treaptă de procesare.

7.3.4. Evaluarea impacturilor ciclului de viață la tratarea/valorificarea sorbenților încărcăți cu ioni metalici

Analiza de impact s-a efectuat pentru fiecare combinație biosorbent – ion metalic studiată pentru a genera o imagine fidelă a avantajelor și dezavantajelor fiecărui scenariu în raport cu performanța de mediu asociată categoriilor de impact incluse în metoda ReCiPe, așa cum au fost descrise în subcapitolul 7.2, pentru generarea unui model de suport pentru luarea deciziilor în vederea tratării/valorificării biosorbentului încărcat cu ioni metalici.

7.3.4.1. Evaluarea impacturilor ciclului de viață la tratarea/valorificarea sorbenților încărcăți cu Pb(II)

Din punctul de vedere al bilanțului de materiale, scenariul 1 este unul avantajos pentru că o mare cantitate din ionul metalic se poate recupera prin desorbție, iar procesele ulterioare (incinerare, compostare sau depozitare) vor fi asociate cu cantități mici de ion metalic (în special Pb(II), Cd(II) care au efecte toxice pentru ecosistem și sănătatea umană).

7.3.4.2. Evaluarea impacturilor ciclului de viață la tratarea/valorificarea sorbenților încărcăți cu Cd(II)

Tratarea/valorificarea biomasei de soia încărcată cu ioni Cd(II) induce preponderent impacturi negative în mediu la toate categoriile regăsite în metoda de evaluare aplicată (ReCiPe), cele mai semnificative fiind asociate categoriilor FD (epuizarea combustibililor fosili – ca urmare a utilizării energiei electrice și a carburanților) și IR (radiații ionizante) pentru scenariile S1A și S2 (care implică incinerarea). Se remarcă totuși valori mai mici (chiar dacă efectele sunt în sens negativ) ale categoriei de impact ALO (gradul de o cupare a terenurilor agricole) în cazul utilizării deșeului de biomasă ca biosorbent, tocmai pentru faptul că în proces nu se folosește biomasă recoltată direct din câmp și prelucrată doar ca biosorbent, ci deșeu de biomasă.

7.3.4.3. Evaluarea impacturilor ciclului de viață la tratarea/valorificarea sorbenților încărcăți cu Zn(II)

Categoriile de impact la tratarea/valorificarea biomasei de soia încărcată cu ioni Zn(II) induc în majoritate efecte negative în mediu (FD, IR, MD, CCHH, PMF, TA). O mențiune aparte se cuvine însă pentru categoria de impact HTP (*toxicitate umană*) pentru care scenariul S1C asociat cu depozitarea biosorbentului induce efecte pozitive.

7.3.4.4. Analiza scenariilor favorabile/nefavorabile din punctul de vedere al performanței de mediu

Dacă se analizează *impacturile pozitive* induse în mediu de scenariul S1C, comparativ cu S4, este evident faptul că treapta de desorbție este benefică pentru depozitare în cazul ambilor biosorbenți și pentru toți ioni metalici studiați. De asemenea se poate constata faptul că efectul pozitiv indus în mediu de categoria de impact HTP este de regulă, cu 1–2 unități mai mare în cazul utilizării deșeului de biomasă comparativ cu situația utilizării biomasei de soia. Scenariile de valorificare a biosorbenților încărcăți cu ioni ai metalelor grele generează – prin activitățile (etapele) incluse în fiecare scenariu, efecte la capătul lanțului de mecanisme care afectează mediul și care constituie suportul științific pentru luarea deciziilor în vederea alegerii celui mai favorabil scenariu de valorificare/tratare a biosorbenților.

CONCLUZII FINALE

Teza de doctorat cu tema *Utilizarea durabilă a unor materiale naturale și deșeuri pentru decontaminarea componentelor de mediu* are ca obiectiv fundamental **studiul și analiza posibilităților și eficienței utilizării unor biosorbenți pe bază de soia (semințe de soia și deșeu industrial rezultat la extracția uleiului din semințe de soia pentru obținerea de biodiesel) pentru eliminarea ionilor unor metale grele (Pb(II), Cd(II), Zn(II)) din efluenți industriali.**

Pentru îndeplinirea obiectivului principal, au fost formulate și realizate următoarele **obiective specifice:**

1. *Selectarea, prepararea și caracterizarea biosorbenților și a ionilor metalelor grele ce se elimină din efluenții industriali;*
2. *Selectarea și investigarea efectelor unor parametri ai procesului de sorbție (variabile independente) asupra eficienței reținerii $R(\%)$ și a capacității de biosorbție $q(\text{mg/g})$ a biosorbenților pe bază de soia pentru ioni ai metalelor grele selectați pentru studiu;*
3. *Studiul posibilităților de creștere a eficienței reținerii și a capacității de biosorbție prin tratamente fizico-chimice aplicate celor două tipuri de biosorbenți pe bază de soia;*
4. *Studiul condițiilor de desorbție a ionilor metalelor grele reținuți pe biosorbenți și valorificarea biosorbenților în cicluri repetate de biosorbție sau tratare în acord cu alternativele recomandate de ierarhia managementului durabil al deșeurilor;*
5. *Modelarea echilibrului, modelarea cinetică și termodinamică a procesului de biosorbție și desorbție;*
6. *Modelarea matematică și optimizarea procesului de biosorbție a ionilor metalelor grele pe biosorbenți pe bază de soia în vederea generării suportului științific pentru luarea deciziilor pentru transpunere la scară, proiectare, aplicare a proceselor de biosorbție studiate folosind biosorbenții examinați;*
7. *Analiza performanței de mediu a proceselor de sorbție, desorbție, tratare/valorificare a biosorbenților încărcăți cu ioni ai metalelor grele și epuizați;*
8. *Formularea de concluzii și recomandări în vederea dezvoltării și aplicării procesului de biosorbție pentru eliminarea unor ioni ai metalelor grele din efluenți industriali utilizând în mod durabil, biosorbenți pe bază de biomasă de soia, cu extindere și la alte categorii de biomasă și ioni ai metalelor grele.*

Teza de doctorat este structurată în două părți. În prima parte (Capitolul 1) se realizează o analiză critică a stadiului cunoașterii și al cercetărilor ce se desfășoară pe plan mondial privind utilizarea durabilă a unor materiale și deșeuri pentru decontaminarea componentelor de mediu afectate de fenomenul poluării cu specii chimice de natură anorganică și/sau organică. Analiza stadiului cunoașterii și cercetărilor privind utilizarea durabilă a unor biosorbenți naturali pe bază de biomasă sau deșeuri de biomasă a permis evidențierea unor aspecte mai puțin studiate sau elucidate ce privesc:

- performanțele pentru biosorbție a unor deșeuri de biomasă (comparativ cu ale biomasei din care provine și a cărei utilizare ca biosorbent ar genera unele disfuncții în utilizarea terenurilor agricole pentru scopuri asociate cu necesarul de produse alimentare din surse agricole);
- posibilități de ameliorare a eficienței reținerii și a capacității de biosorbție și performanțe asociate;
- gradul de utilizare a biosorbenților prin reciclare în mai multe cicluri de biosorbție;
- condițiile favorabile de desorbție cu recuperarea ionilor metalelor grele;
- tratarea/valorificarea durabilă a biosorbenților epuizați;

- aplicarea modelării matematice și optimizării care să conducă la seturi de soluții optime, validate experimental și care să includă combinații ale variabilelor independente care să maximizeze gradul de valorificare a biomasei ca biosorbent, în sensul eficienței reținerii sau a capacității de biosorbție,
- optimizarea procesului de biosorbție prin găsirea de seturi de soluții care să conducă la variante economice prin minimizarea dozei de sorbent și maximizarea concentrației inițiale a contaminantului în soluție, permițând, în același timp optimizarea procesului în sensul încadrării calității efluentului tratat în normele în vigoare;
- analiza performanței de mediu a întregului lanț tehnologic de biosorbție și a secvențelor care îl compun prin evaluarea impacturilor generate în mediu (ca indicatori de dezvoltare durabilă) de procesele de biosorbție - desorbție prin utilizarea biosorbenților naturali, în particular a biomasei și, mai ales a unor deșeuri de biomasă.

Analiza critică realizată în cadrul capitolul 1 a permis formularea și fundamentarea obiectivului principal și a obiectivelor specifice ale tezei de doctorat.

În partea a doua a tezei (capitolele 2 – 7) sunt prezentate rezultatele originale obținute în urma elaborării și realizării programului experimental stabilit în concordanță cu obiectivul principal și obiectivele specifice ale tezei de doctorat. Rezultatele experimentale prezentate în partea de contribuții originale a tezei de doctorat au permis formularea următoarelor concluzii finale:

Reținerea ionilor de Pb(II), Cd(II) și Zn(II) din soluții apoase prin biosorbție s-a realizat utilizând ca biosorbent biomasă de soia, înainte și după extracție cu solvenți, în sisteme discontinue. Studiile experimentale au urmărit ♦ evaluarea performanțelor biosorptive ale celor două categorii de biomasă (biomasă de soia și deșeu de soia – obținut după extracția cu solvenți a uleiurilor din biomasa de soia) pentru ionii metalici considerați (Pb(II), Cd(II) și Zn(II)) din soluții apoase, dar și ♦ găsirea unor modalități simple de activare a acestor biosorbenți care să îmbunătățească eficiența lor în procesele de decontaminare.

Pentru îndeplinirea acestor deziderate, metodologia de realizare a studiilor experimentale de reținere a ionilor de Pb(II), Cd(II) și Zn(II) pe cele două tipuri de biosorbenți a avut în vedere următoarele obiective (Capitolul 2):

- prepararea și caracterizarea biomasei de soia și a deșeurilor de soia utilizate ca biosorbenți în studiile experimentale;
- descrierea modalității de activare a biosorbenților considerați prin tratare cu soluții de baze tari (tratament alcalin);
- descrierea modalității experimentale de realizare a studiilor de biosorbție pentru ionii metalici considerați, în sisteme discontinue;
- descrierea modalității experimentale de realizare a studiilor de desorbție pentru ionii metalici considerați, în sisteme discontinue;
- descrierea metodelor de analiză utilizate pentru determinarea concentrației ionilor metalici din soluții apoase și a celor de investigare a biosorbenților.

Studiul utilizării biomasei de soia și a deșeurilor de soia pentru reținerea ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Zn(II) din soluții apoase prin biosorbție (Capitolul 3) a avut următoarele obiective majore:

- (i) caracterizarea fizico-chimică a biomasei de soia și a deșeurilor de soia;
- (ii) stabilirea condițiilor experimentale optime care să asigure desfășurarea procesului de biosorbție cu eficiență maximă;
- (iii) modelarea termodinamică și cinetică a procesului de biosorbție care să permită formularea mecanismelor posibile de reținere a ionilor metalici studiați pe acest tip de biosorbenți.

Rezultatele experimentale obținute în urma acestui studiu au arătat că:

➤ Atât biomasa de soia cât și deșeurile de soia conțin în structura lor cantități mari de elemente organogene (C, O, P, S), dar și o serie de ioni ai metalelor alcaline și alcalino-pământoase (K, Mg, Al) care, datorită mobilității lor mari pot participa cu ușurință la procesele de schimb ionic.

Mai mult, ambii biosorbenți au în structura lor numeroase și variate grupări funcționale (de tipul hidroxil, carbonil, carboxil, fosfat etc.), care pot avea un rol important în procesele de reținere a ionilor metalici studiați.

► Capacitatea de biosorbție a celor două materiale depinde semnificativ de valoarea pH-ului inițial al soluției, deși variația nu este una uniformă. Cele mai mari valori ale parametrilor de biosorbție se obțin la un pH al soluției inițiale de 3,39 unde mai mult de 50% din Pb(II), 60% din Cd(II) și respectiv 45% din Zn(II), pot fi îndepărtate din soluție apoasă folosind acești doi biosorbenți. Această comportare este determinată în mare măsură de capacitatea mare de tamponare a celor doi biosorbenți, deoarece valorile de pH măsurate în soluțiile obținute după finalizarea procesului de biosorbție sunt considerabil mai mari decât cele inițiale. Creșterea semnificativă a pH-ului soluției finale (cu 2-3 unități de pH) determină, la rândul ei, o schimbare a speciației ionilor metalici din soluția apoasă, care influențează de asemenea eficiența procesului de biosorbție.

► Eficiența reținerii ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Zn(II) din soluții apoase pe biomasă de soia și deșeuri de soia depinde și de cantitatea de biosorbent utilizată. Valorile parametrilor q și R calculați pentru fiecare caz în parte au arătat că o doză de biosorbent de 5 g/L este suficientă pentru reținerea cantitativă a ionilor metalici considerați și, prin urmare poate fi considerată optimă. De asemenea, valorile apropiate ale parametrilor de biosorbție obținute pentru biomasa de soia și deșeurile de soia arată că deșeurile de soia au aproximativ aceeași eficiență în procesele de biosorbție ca și biomasa de soia, deși din punct de vedere economic costul lor de obținere este mult mai scăzut.

► Capacitățile de biosorbție ale biomasei de soia și a deșeurilor de soia cresc odată cu creșterea concentrației inițiale a ionilor metalici din soluția apoasă, în domeniul de concentrație studiat. Reținerea ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Zn(II) prin biosorbție pe biomasă de soia și respectiv deșeuri de soia are loc predominant prin interacțiuni electrostatice, iar acest lucru face ca procentele de reținere să aibă valori moderate pentru toate cazurile studiate. Cu toate acestea, chiar și pentru cele mai mici valori ale concentrației inițiale ale ionilor metalici după finalizarea procesului de biosorbție, în soluție concentrația lor este mai mare decât valoarea maxim admisă de legislația în vigoare. Pentru îndepărtarea eficientă a acestora folosind cei doi biosorbenți este necesară, fie realizarea mai multor etape succesive de biosorbție, fie îmbunătățirea capacității de biosorbție a celor doi biosorbenți.

► Odată cu creșterea timpului de contact dintre faze crește și cantitatea de ioni metalici reținută pe unitatea de masă de biosorbent, atât în cazul biomasei de soia, cât și în cazul deșeurilor de soia. Astfel, timpul necesar pentru atingerea stării de echilibru este de 60 min în cazul ionilor de Pb(II) și Zn(II) și respectiv 30 min în cazul ionilor de Cd(II), pentru ambele tipuri de biosorbenți.

► Temperatura are o influență destul de redusă asupra capacității de biosorbție, atât în cazul biomasei de soia, cât și în cazul deșeurilor de soia, pentru toți ionii metalici studiați. Creșterea temperaturii cu 45°C determină o creștere destul de redusă a capacității de biosorbție a celor doi biosorbenți, care este vizibilă mai ales la valori mari ale concentrației inițiale a ionilor metalici.

► Modelarea izotermelor de biosorbție a evidențiat faptul că, atât în cazul biomasei de soia, cât și în cazul deșeurilor de soia, biosorbția ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Zn(II) din soluții apoase este descrisă cel mai bine de modelul Langmuir, pentru toate valorile de temperatură studiate. Reținerea ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Zn(II) din soluții apoase pe biomasă de soia și pe deșeuri de soia decurge cel mai probabil până la formarea unui monostrat care acoperă suprafața particulei de biosorbent, ca urmare a proceselor elementare de schimb ionic dintre ionii metalici.

► Valorile energiei medii de biosorbție (E , kJ/mol) calculate din modelul Dubinin-Radushkevich se situează în jurul valorii de 8 kJ/mol și corespund unui proces de schimb ionic.

► Valorile parametrilor termodinamici arată că biosorbția ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Zn(II) din soluții apoase pe biomasă de soia și deșeuri de soia este un proces spontan (ΔG

< 0) și endoterm ($\Delta H > 0$), iar reținerea ionilor metalici din soluții apoase are loc predominant printr-un mecanism de schimb ionic.

► Modelarea cinetică a proceselor de biosorbție considerate au evidențiat că datele experimentale sunt cel mai bine descrise de modelul cinetic de ordin pseudo-doi și, prin urmare, în procesul de biosorbție a ionilor metalici etapa determinantă de viteză implică interacții chimice (cel mai probabil de tip schimb ionic), indiferent de natura biosorbentului utilizat (biomasă de soia sau deșeuri de soia).

► Analiza cinetică a arătat că, indiferent de biosorbentul utilizat (biomasă de soia sau deșeuri de soia) procesul de reținere a ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Zn(II) din soluții apoase se desfășoară prin două etape succesive. În prima etapă, procesele de biosorbție au loc rapid, la suprafața particulelor de biosorbent și sunt probabil determinate de interacțiile de natură chimică (schimb ionic) care leagă ionii metalici de grupările funcționale superficiale ale biosorbentului, urmată de o a doua etapă, mult mai lentă, în care difuzia ionilor metalici spre interiorul particulelor de biosorbent are o contribuție semnificativă.

Activarea biomasei de soia și a deșeurilor de soia prin tratare cu soluții alcaline (Capitolul 4) a fost concepută pentru a îmbunătăți capacitatea de biosorbție a celor doi biosorbenți pentru ionii metalici din soluții apoase.

Studiile de biosorbție au fost realizate în condițiile experimentale optime și anume: pH-ul soluției inițiale = 3,39 (1,0 mL HNO₃ 0,1N) și o doză de biosorbent de 5 g/L, la temperatura camerei ($22 \pm 1^\circ\text{C}$) și au urmărit atât influența concentrației inițiale a ionilor metalici, cât și influența timpului de contact dintre cele două faze, în comparație cu biosorbenții neactivați.

Rezultatele experimentale obținute în urma acestor studii au arătat că:

► În urma activării prin tratare cu soluții alcaline, în structura și compoziția celor doi biosorbenți apar o serie de modificări: (i) scade conținutul de carbon – ca urmare a dizolvării compușilor organici cu masă moleculară mică, sau a eliminării urmelor de solvenți organici; (ii) apare Na în compoziția celor două tipuri de biomasă, concomitent cu reducerea conținutului de K, Mg și Al; (iii) gradul de neuniformitate a suprafețelor celor doi biosorbenți se accentuează, iar porii de pe suprafața celor doi biosorbenți devin mult mai deschiși; (iv) au loc deplasări ale benzilor de absorbție din spectrele IR, datorate probabil unor procese de hidroliză și disociere la care participă grupările funcționale superficiale.

► Capacitatea de biosorbție a biomasei de soia și a deșeurilor de soia activate prin tratare cu soluții alcaline crește în comparație cu cea a biosorbenților neactivați, pentru toți ionii metalici studiați și sunt cu atât mai mari cu cât concentrația inițială a ionilor metalici din soluție este mai mare. Cea mai semnificativă creștere a capacității de biosorbție se obține în cazul ionilor de Pb(II), urmată de Cd(II) și apoi de Zn(II), iar această ordine este valabilă atât în cazul biomasei de soia activată cât și în cazul deșeurilor de soia activate.

► Totuși, utilizarea biomasei de soia și a deșeurilor de soia activate prin tratare cu soluții alcaline pentru reținerea ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Zn(II) din soluții apoase nu îmbunătățește considerabil eficiența procesului de biosorbție. Chiar și în domeniul concentrațiilor mici ale ionilor metalici, cantitatea de ioni de Pb(II), Cd(II) și respectiv Zn(II) din soluția obținută după finalizarea procesului de biosorbție este mai mare decât valoarea maxim admisă de legislația în vigoare. În consecință, la utilizarea biomasei de soia și a deșeurilor de soia activate prin tratare cu soluții alcaline, îndepărtarea ionilor metalici considerați din ape uzate prin biosorbție sunt necesare mai multe etape succesive de biosorbție.

► Modelarea izotermelor de biosorbție arată că reținerea ionilor de Pb(II), Cd(II) și, respectiv Zn(II) din soluții apoase pe biomasă de soia și deșeuri de soia activate prin tratare cu soluții alcaline este descrisă cel mai adecvat de modelul Langmuir, pentru care au fost obținute valorile cele mai mari ale coeficienților de regresie.

► Capacitatea maximă de biosorbție ($q_{\max}$, mg/g) calculată din ecuația Langmuir, la utilizarea biosorbenților activați, depinde mult mai puțin de natura ionului metalic din soluția apoasă și de natura biosorbentului utilizat, decât în cazul biosorbenților neactivați.

► Valorile energiei medii de biosorbție (E , kJ/mol), calculate din modelul Dubinin-Radushkevich nu diferă semnificativ de la un ion metalic la altul și toate se situează în jurul valorii caracteristice proceselor de schimb ionic (8 kJ/mol).

► Studiul influenței timpului de contact a arătat că și în cazul biosorbenților activați prin tratare cu soluții alcaline, cantitatea de ioni metalici reținuți pe unitatea de masă de biosorbent (q , mg/g) crește odată cu creșterea timpului de contact dintre faze.

► După etapa inițială, viteza procesului de biosorbție rămâne practic constantă, iar timpul de contact necesar atingerii echilibrului în cazul utilizării biosorbenților activați este de 10 min pentru reținerea ionilor de Pb(II) și Cd(II) și, respectiv de 30 min în cazul reținerii ionilor de Zn(II).

► Evaluarea cantitativă a vitezelor de desfășurare a proceselor de biosorbție pe cei doi biosorbenți activați s-a realizat prin modelare cinetică.

► Rezultatele obținute au arătat că cel mai adecvat model este modelul cinetic de ordinul pseudo-doi, indiferent de natura ionului metalic sau de cea a biosorbentului utilizat. Prin urmare, în cazul utilizării biomasei de soia și a deșeurilor de soia activate prin tratare cu soluții alcaline, etapa determinantă de viteză este interacția chimică (cel mai probabil de schimb ionic) dintre ionii de Pb(II), Cd(II) și respectiv Zn(II) din soluția apoasă și grupările funcționale ale biosorbenților.

► Valorile parametrilor cinetici arată că, în comparație cu utilizarea biosorbenților neactivați, la utilizarea biomasei de soia și a deșeurilor de soia activate: (i) capacitatea de biosorbție este mai mare decât în cazul biomasei neactivate, iar această creștere indică faptul că, după activarea celor doi biosorbenți numărul grupărilor funcționale disponibile „chimic” de a interacționa cu ionii metalici din soluția apoasă crește; (ii) valorile constantelor de viteză, calculate pentru biosorbenții activați sunt mai mari decât cele obținute pentru biosorbenții neactivați, iar această creștere este datorată în principal faptului că grupările funcționale superficiale devin mai disponibile „geometrice”.

Procesul de biosorbție a ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Zn(II) pe biomasă de soia activată și deșeuri de soia activate prin tratare cu soluții alcaline este controlat în principal de interacții electrostatice (de schimb ionic) dintre ionii metalici și grupările funcționale de pe suprafața celor doi biosorbenți.

Utilizarea durabilă a materialelor naturale și a deșeurilor provenite din acestea pentru eliminarea prin biosorbție a unor ioni ai metalelor grele din efluenți apoși impune cunoașterea celor mai favorabile combinații ale valorilor variabilelor independente care determină performanța procesului de biosorbție în sensul maximizării eficienței reținerii contaminanților și a capacității de biosorbție a biosorbenților utilizați.

În acest scop, în Capitolul 5 al tezei de doctorat s-a realizat modelarea matematică empirică a procesului de biosorbție a ionilor de Pb(II), Cd(II), Zn(II) pe biosorbenți pe bază de soia prin aplicarea a două tehnici de modelare:

- metoda suprafeței de răspuns (RSM)
- rețele neuronale artificiale (ANN)

Scopul modelării a constat în găsirea celor mai probabile relații matematice între variabilele dependente (eficiența reținerii, $R(\%)$, respectiv capacitatea de biosorbție a biosorbentului, q (mg/g), concentrația reziduală a ionului metalic în soluție (mg/L)) și, respectiv parametrii procesului (pH; doza de sorbent, DS (g/L); concentrația inițială a ionului metalic în soluție, c_0 (mg/L); timpul de contact, t_c (min); temperatura, $T(^{\circ}C)$) și obținerea, prin tehnici de optimizare specifice, a unor seturi de soluții care să maximizeze eficiența reținerii și, respectiv capacitatea de biosorbție. Modelele au fost validate prin metodele specifice analizei de regresie multiplă, iar rezultatele procesului de optimizare au fost validate experimental.

(i) Într-o primă etapă, pentru modelarea procesului de biosorbție prin metoda suprafeței de răspuns (RSM) s-au utilizat informațiile obținute experimental în capitolele 2 - 4 ale tezei de doctorat și s-au stabilit variabilele independente și intervalele de variație ale acestora. Matricea programului experimental a fost cea corespunzătoare unui program central compus rotabil 2^5 întreg, cu 45 experimente, dintre care 3 în punctul central. Prelucrarea datelor experimentale s-a realizat în mediul software Design-Expert 6.0.

- Ecuațiile modelului generate de mediul software după prelucrarea statistică și analiza multivariată a datelor experimentale sunt polinoame de gradul II care conțin numai termenii semnificativi, restul fiind eliminați în procesul de verificare a concordanței modelului și semnificației coeficienților pentru un interval de încredere de 95%. Valorile negative ale coeficienților indică faptul că factorii individuali și/sau interacțiunile dintre aceștia afectează în mod negativ variabilele dependente (R și, respectiv q). Coeficienții pozitivi arată faptul că variabilele dependente sunt influențate în mod pozitiv de acțiunea variabilelor independente respective.

- ANOVA confirmă adecvanța modelelor elaborate [$(\text{Prob} > F) < 0,05$]. Abaterile standard sunt mici, iar valorile coeficienților de determinare (R^2) sunt, de regulă peste 0,9 - fapt ce confirmă acuratețea modelelor matematice. Valorile mari ale R^2_{adj} arată că variațiile totale ale R și, respectiv q pot fi descrise de modelele elaborate. De asemenea, valorile R^2_{pred} sunt în bună concordanță cu R^2_{adj} , fapt ce demonstrează corectitudinea modelelor prin aceea că sunt bine selectate (și nu ca o consecință numărului mare de variabile). Analiza de sensibilitate a modelelor arată că, în cazul biosorbției Pb(II), modificarea pH-ului și a concentrației inițiale a metalului în soluție influențează în mod semnificativ eficiența reținerii (R , %). În cazul biosorbției Cd(II) analiza de sensibilitate arată că pH-ul, concentrația metalului în soluția inițială, dar și doza de sorbent și timpul de contact pot influența sensibil eficiența reținerii. Temperatura are un efect mai accentuat asupra reținerii Cd(II) pe deșeu de biomasă de soia. Reținerea Zn(II) pe biomasa de soia este influențată semnificativ de pH (în sens pozitiv) și de concentrația ionului metalic în soluția inițială (în sens descrescător). Aceste observații sunt în concordanță cu cele incluse în capitolul 3 al tezei de doctorat și anume că eficiența reținerii ionilor metalici pe biosorbenti este influențată într-o mare măsură de pH, concentrația inițială a ionului metalic în soluție, urmată de doza de sorbent, timpul de contact și, într-o mică măsură de temperatură.

- Capacitatea de biosorbție q (mg/g) pentru Pb(II) este sensibilă la modificările pH-ului, ale dozei de sorbent și ale concentrației inițiale a ionului metalic, în special în cazul deșeului de biomasă de soia. Modificările concentrației inițiale a ionului Cd(II) în soluție și doza de sorbent afectează capacitatea de biosorbție, urmată de timpul de contact și temperatură. Influența co și DS asupra q este mai pronunțată în cazul biosorbției Cd(II) pe deșeu de biomasă, decât în cazul celorlalți doi ioni. În cazul biosorbției Zn(II), q este puternic influențată de variații ale dozei de sorbent și ale concentrației inițiale a ionului Zn(II) în soluție, urmată de modificările pH-ului și ale timpului de contact. Temperatura are un efect sensibil mai mare asupra q în cazul biosorbției pe deșeu de biomasă de soia.

Toate aceste informații demonstrează că, atât biomasa de soia cât și deșeu de biomasă de soia se pot folosi în mod eficient ca biosorbenti pentru eliminarea unor ioni ai metalelor grele din efluenți apoși, în anumite condiții de operare.

- Pentru cercetarea funcțiilor obiectiv în legătură cu variantele optime de operare a sistemului de biosorbție s-a considerat variația parametrilor procesului pe domeniul experimental stabilit anterior, cu condiția maximizării eficienței reținerii (R %) și, respectiv a capacității de biosorbție (q , mg/g).

- Pentru obținerea valorii maxime pentru fiecare din funcțiile obiectiv asociate ecuațiilor modelelor matematice elaborate s-a aplicat o metodă numerică, în cadrul mediului software Design-Expert 6.0. S-a utilizat metoda maximizării funcției obiectiv (de dezirabilitate), prin care se caută condițiile de operare care oferă "cel mai bun răspuns", valori maxime ale R și q .

- Valorile cele mai mari ale eficienței reținerii se obțin pentru ionul Cd(II), atât la sorbția pe biomasă de soia cât și pe deșeul de biomasă (85% - 89%), dar pentru concentrații inițiale ale ionului metalic în soluție de 73 - 76 mg Cd(II)/L. Eficiența reținerii ionului Pb(II) este de maximum 73 - 76% pentru cel mai favorabil set de soluții, atât pe biomasă de soia, cât și pe deșeul de biomasă, plecând de la o concentrație inițială de 128 - 129 mg Pb(II) în soluție. Ionul Zn(II) se adsorbe cu cea mai mică eficiența a reținerii (69%), la o concentrație inițială a ionului metalic în soluție de cca. 70 mg Pb(II)/L. Valorile celorlalți parametri ai procesului se mențin în domeniul experimental ($pH \sim 3 - 4,5$; $t_c \sim 120 - 130$ min).

Soluțiile optime obținute pentru capacitatea de biosorbție (q , mg/g) arată că valorile maxime ale acestora sunt superioare în cazul folosirii deșeului de biomasă ca biosorbent, pentru concentrații inițiale ale ionilor metalici în soluție ce reprezintă 70 - 72% din valoarea maximă a domeniului experimental.

În următoarea etapă de optimizare numerică s-au luat în considerare o serie de constrângeri de ordin economic, în sensul găsirii soluției optime, cu R și respective q maxime, când se folosește o cantitate minimă de biosorbent (biomasă de soia și, respectiv, deșeu de biomasă de soia) și o concentrație inițială maximă a ionului metalic în soluție (ceilalți parametri luând valori adecvate în domeniul experimental).

- În cazul ionului Pb(II), soluția optimă pentru R indică o diminuare cu 49% a dozei de sorbent, o creștere cu 120% a concentrației inițiale a ionului Pb(II) în soluție, dar eficiența maximă a reținerii se va diminua cu 26% față de valoarea obținută în absența acestor constrângeri, situația fiind aceeași în cazul utilizării ambelor categorii de biosorbenți. În cazul reținerii Cd(II) se înregistrează o situație similară cu cea din cazul ionului Pb(II), pentru ambii biosorbenți. Valorile maxime ale R și q obținute în procesul de optimizare asistată de mediul software Design-Expert 6.0 au fost validate experimental.

(ii) În a doua etapă a modelării s-au aplicat algoritmi de modelare specifici rețelelor neuronale artificiale. În acest context au fost selectați algoritmi evolutivi (EA) la trei nivele de evoluție: ponderi de antrenare, determinarea topologiei (arhitecturii rețelei) și învățare, aplicându-se tehnica reprezentată prin evoluție diferențială (DE), când se realizează simultan antrenarea și determinarea topologiei rețelei. Pentru a rezolva problema de modelare și optimizare propusă, modificările efectuate pentru DE s-au concretizat într-un nou algoritm de tip evolutiv diferențial autoadaptiv hibrid cu rețele neuronale (hybrid self-adaptive differential evolution with neural network, hSADE-NN), rezultat prin combinarea unei versiuni modificate DE cu doi algoritmi de tipul Random Search și BK.

- În prima fază a modelării s-au considerat, pentru fiecare biosorbent, cinci intrări și o ieșire. Datele experimentale colectate pentru cei trei ioni metalici și aranjate aleatoriu au trecut printr-un set de tehnici de prelucrare a datelor pentru a genera un model cu cea mai mică eroare posibilă. Pentru cel mai bun model (în care variabilele de ieșire sunt: concentrația reziduală a ionilor metalici în soluție c_r (mg/L), capacitatea de biosorbție (q , mg/g) și eficiența reținerii (R , %)) rezultă valori ale mediei absolute a valorii relative de 335,0595% (c_r), 71,3107% (q) și 35,9724% (R). Erorile mari (mai ales în cazul c_r și q) sunt consecința faptului că modelarea s-a realizat global, pentru datele experimentale obținute la biosorbția celor trei ioni metalici (datele de intrare fiind pH , DS , c_0 , t_c , T). Această diferență se explică prin faptul că variația celor trei ieșiri bazate pe intrările selectate nu urmează o regulă similară și un singur model neuronal pentru toți cei trei ioni metalici nu are capacitatea de a modela eficient parametrii doriți.

- În a doua fază a modelării, prin aplicarea unor algoritmi evolutivi specifici rețelelor neuronale artificiale de tip hSADE-NN au fost elaborate modele pentru cele trei variabile de ieșire, pentru fiecare ion metalic, constatându-se un grad sporit de acuratețe, valoarea mediei absolute a erorii medii pătratică reducându-se semnificativ, cu peste 15%.

(iii) Prin urmare, în vederea optimizării și transpunerii la scară a procesului de biosorbție folosind biosorbenți pe bază de soia, atât metodologia suprafeței de răspuns, cât și modelarea

folosind algoritmi bazați pe rețele neuronale recomandă luarea în considerare a specificului fiecărui ion metalic, a preferinței particulare pentru legarea de grupările funcționale ale biosorbentului, care poate depinde de raza ionică și de caracterul electronegativ al fiecărei specii sorbite. Seturile de soluții optime elaborate și validate experimental demonstrează că deșeul de biomasă de soia poate fi utilizat cu succes ca biosorbent pentru reținerea ionilor metalelor grele din efluenți industriali.

Studiile de desorbție a ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Zn(II) de pe biomasă de soia și de pe deșeuri de soia (Capitolul 6) au urmărit, în principal: (i) stabilirea condițiilor de regenerare a biosorbentilor pe bază de soia (biomasă de soia și deșeuri de soia) în vederea reutilizării lor în procesele de biosorbție a ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Zn(II) din soluții apoase; (ii) studiul cinetic al proceselor de desorbție care să permită găsirea unor eventuale aplicații practice ale biosorbentilor epuizați. În aceste condiții pentru fiecare ion metalic și biosorbent în parte, au fost testate trei tipuri de agenți de desorbție: acizi minerali (HCl și respectiv HNO₃, 0,01 M; pH = 2,0), săruri fără hidroliză (NaCl, 0,01 M; pH = 5,9) și apă distilată (pH = 6,0), iar rezultatele experimentale obținute în urma acestor studii au arătat că:

- Procesele de desorbție decurg cu eficiență maximă atunci când se utilizează acizii minerali (HCl sau HNO₃), pentru toți ionii metalici, indiferent de natura biosorbentului epuizat. Prin urmare, în urma tratării cu acizi minerali, procente de desorbție sunt mai mari de 97% în toate cazurile studiate. Există însă o excepție și anume, la tratarea cu HCl, procente de desorbție a ionilor de Pb(II) de pe biomasă de soia și deșeuri de soia epuizate nu sunt mai mari de 65 %, datorită precipitării lor.

- Soluțiile de NaCl pot fi, utilizate ca și agenți de desorbție pentru ionii de Pb(II), Cd(II) și respectiv Zn(II) de pe biomasă de soia și de pe deșeuri de soia, dar eficiența lor este mult mai redusă. Procente de desorbție obținute în acest caz nu depășesc 81% pentru Pb(II), 83% pentru Cd(II) și respectiv 71% pentru Zn(II), iar valorile obținute sunt mai mari în cazul desorbției ionilor metalici de pe deșeurile de soia, decât în cazul desorbției de pe biomasa de soia.

- La utilizarea apei distilate ca agent de desorbție, procente calculate au valori mult mai modeste (până la 40%) pentru toate cazurile studiate și sunt probabil determinate de pH-ul slab acid (6,0) măsurat în acest caz.

- Pentru a testa posibilitatea de re-utilizare a biomasei de soia și a deșeurilor de soia în procesele de reținere a ionilor de Pb(II), Cd(II) și respectiv Zn(II) din soluții apoase, au fost efectuate trei cicluri succesive de biosorbție / desorbție, folosind aceeași cantitate de biosorbent, iar valorile obținute experimental arată că:

- la tratarea biosorbentilor încărcăți cu ioni metalici cu soluții de acizi minerali (0,01 M), eficiența procesului de desorbție scade semnificativ de la ciclul 1 la ciclul 3, pentru toți ionii metalici considerați, iar această scădere mai accentuată în cazul deșeurilor de soia decât în cazul biomasei de soia;

- la tratarea biosorbentilor încărcăți cu ioni metalici cu soluție de NaCl (0,01 M), procente de desorbție în primul ciclu sunt mai mici decât cele obținute la tratarea cu acizi minerali, însă scăderea acestora la re-utilizare în ciclurile superioare, este mai mică.

- Studiile cinetice realizate în acest caz ne permit să spunem că indiferent de natura biosorbentului utilizat, cantitatea de ioni metalici desorbită depinde de natura agentului de desorbție și, per global, crește odată cu creșterea timpului de contact. Cele mai mari cantități de ioni metalici se desorb la tratarea biosorbentilor epuizați cu soluții de acizi minerali (HNO₃ 0,01 M), urmată de tratarea cu soluție de NaCl și apoi apă distilată, iar ioni metalici, indiferent de natura lor, sunt eliberați mai ușor de pe deșeurile de soia decât de pe biomasa de soia.

- Din punct de vedere cinetic, procesul de desorbție este unul rapid, a cărui viteză depinde de particularitățile ionilor metalici reținuți și de cele ale biosorbentului, în timp ce natura agentului de desorbție nu modifică desfășurarea cinetică a procesului și este responsabilă doar de eficiența acestuia.

► Evaluarea cantitativă a cineticii proceselor de desorbție studiate s-a realizat prin modelarea datelor experimentale cu ajutorul modelului cinetic de ordin pseudo-doi.

► Valorile obținute pentru parametrii cinetici au arătat că viteza procesului de desorbție depinde de: (i) natura biosorbentului – procesele de desorbție au loc cu viteze mai mari în cazul deșeurilor de soia decât în cazul biomasei de soia; (ii) natura agentului de desorbție utilizat – crește în ordinea: $\text{HNO}_3 > \text{NaCl} > \text{apă distilată}$, pentru toți ionii metalici studiați, atât în cazul biomasei de soia, cât și în cazul deșeurilor de soia; (iii) natura ionului metalic reținut – putându-se observa că cel mai ușor se desoarbe Pb(II) (0,039 mmol/g min), urmat de Cd(II) și Zn(II) (0,0068 mmol/g min).

► Dacă în urma desorbției se urmărește regenerarea biosorbentului și recuperarea ionilor metalici reținuți, atunci este necesară tratarea biosorbenților încărcăți cu soluții de acizi minerali (HNO_3 0,01 M în acest caz), când desorbția ionilor metalici este cantitativă, iar timpul necesar realizării procesului de desorbție este scurt. În acest caz se recomandă utilizarea deșeurilor de soia.

► Dacă se consideră că este mult mai viabilă economic depozitarea biosorbenților încărcăți cu ioni de Pb(II) , Cd(II) și respectiv Zn(II) , atunci acest lucru trebuie să se facă în containere închise ermetic, pentru a evita contaminarea solului din depozit cu ionii metalici reținuți pe cei doi biosorbenți, deoarece:

- timpul necesar desorbției ionilor metalici în soluții apoase cu salinitate ridicată (așa cum sunt cele caracteristice depozitelor de deșeuri) este destul de mic și nu garantează securitatea depozitării;

- chiar dacă timpul necesar desorbției ionilor metalici în soluții apoase cu salinitate scăzută este mai mare, există totuși un risc major de contaminare a mediului; de aceea, incinerarea lor poate fi o soluție ce trebuie avută în vedere și în acest caz.

► Viteza mult mai mică de desorbție a ionilor metalici de pe biomasa de soia și de pe deșeurile de soia în soluții cu salinitate scăzută, deschide însă și alte posibilități de utilizare a unor astfel de biosorbenți epuizați. O alternativă mult mai eficientă de rezolvare a problemelor legate de depozitarea unor astfel de materiale poate fi utilizarea lor pentru amendarea solurilor sărace în compuși organici și microelemente.

► Un calcul simplu arată că, în condițiile experimentale utilizate pentru aceste studii, 15 g de biosorbent pe bază de soia încărcăți cu ioni de Zn(II) ar permite amendarea a 1 kg de sol uscat, iar acest proces s-ar realiza în decurs de o zi (24 de ore), cu condiția ca solul să nu conțină deloc Zn(II) , iar desorbția ionilor reținuți să se facă folosind soluții cu salinitate scăzută.

► Astfel de calcule cu caracter previzionar permit dezvoltarea cercetărilor pentru punerea în practică a unei astfel de soluții, la scară mare, pe baza unor studii experimentale care să evidențieze biodisponibilitatea ionilor eliberați prin desorbție și a compușilor organici obținuți în urma degradării biosorbentului de a fi asimilați de sol și, respectiv de plantele cultivate.

Unul din obiectivele specifice ale tezei de doctorat se referă la analiza performanței în raport cu mediul al procesului de biosorbție a unor ioni de metale grele, respectiv Pb(II) , Cd(II) , Zn(II) , folosind biomasă și deșeu de biomasă de soia (Capitolul 7). În acest context s-au evaluat impacturile generate în mediu de o serie de scenarii de tratare/valorificare a biomasei/deșeu de biomasă încărcate cu ionii metalici, după procesul de biosorbție, pentru a oferi un suport științific de luare a deciziilor în vederea stabilirii celei mai bune tehnologii de tratare a efluenților contaminați utilizând, în mod durabil, cele două categorii de sorbenți naturali. Analiza s-a realizat aplicând metodologia evaluării ciclului de viață (LCA) în acord cu standardele ISO 14040 și ISO 14044, parcurgând toate etapele aferente acestei metodologii, asistate de mediul software GaBi, dedicat acestui tip de evaluări. Datele de intrare au fost inventariate în acord cu metodologia LCA și au provenit din studiul experimental efectuat în aceasă lucrare și descris în Capitolele 2-4, 6, precum și din baza de date asociată mediului software GaBi. Pentru analiza impactului ciclului de viață s-a ales metoda ReCiPe care evidențiază efectele finale în mediu ale mecanismelor de generare a impacturilor în mediu corelate cu activitățile avute în vedere pentru examinare din punctul de vedere al performanței de mediu.

Pentru evaluarea impacturilor potențiale generate în mediu la biosorbția ionilor metalelor grele studiată folosind două categorii de biosorbenți naturali: biomasa de soia și deșeuri de biomasă de soia s-au ales ca scenarii procesul de biosorbție a ionului Pb(II) pe biomasă de soia și respectiv pe deșeu de biomasă de soia rezultat în urma procesului de extracție a uleiului de soia cu n-hexan. Unitatea funcțională a studiului a fost reprezentată de 1 kg de biosorbent. Evaluarea impactului ciclului de viață a grupat și cuantificat efectele generate în mediu de utilizarea resurselor materiale și energetice pentru cele două scenarii asociate procesului de biosorbție a Pb(II) precum și ale emisiilor generate de activitățile induse în două scenarii. Categoriile de impact induse în metoda ReCiPe au fost exprimate în formă normalizată pentru a permite compararea acestora (unitatea rezultată după normalizare fiind „persoane echivalente” adică impactul de fond generat de o persoană pe parcursul unui an).

Analiza efectuată a arătat că procesul de biosorbție a Pb(II) realizat folosind biosorbenții naturali pregătiți în acest scop pot genera în mediu efecte pozitive și negative asociate cu diferite categorii de impact. Cele mai semnificative impacturi negative generate în mediu de ambele scenarii de biosorbție sunt: epuizarea combustibililor fosili (FD), formarea poluanților particulați (PMF), urmate de toxicitate umană (HTP), formarea oxidanților fotochimici (POF), ocuparea terenurilor agricole (ALO), ecotoxicitate la nivel terestru (TE). S-a stabilit o ierarhie a efectelor negative generate în mediu în forma:

FD > PMF > HTP > IR > MD > POF > ALO > TE > TA > FEco > MEco

Efectele pozitive sunt coroborate cu următoarele impacturi: efectul schimbărilor climatice asupra ecosistemului (CCE) și efectul schimbărilor climatice asupra sănătății umane (CCHH), în special în cazul scenariilor care utilizează deșeul de biomasă de soia ca sorbent. În urma acestei analize se recomandă luarea deciziei în favoarea utilizării deșeului de biomasă ca biosorbent în scopul eliminării ionilor metalici din soluții apoase, deoarece au performanțe similare biomasei neprelucrate (atât în privința eficienței reținerii poluantului și a capacității de biosorbție (q, mg/g)), dar și în privința efectelor generate în mediu asociate cu performanțe de mediu).

Scenariile de tratare/valorificare a biosorbenților încărcăți cu ioni ai metalelor grele au inclus procese unitare specifice precum desorbția, incinerarea, compostarea, depozitarea. Evaluarea performanței de mediu a acestei secvențe din procesul tehnologic de eliminare a ionilor metalelor grele din efluenți apoși s-a impus ca o necesitate pentru generarea unui suport pentru luarea deciziilor, deoarece, până în prezent, în literatura de specialitate nu s-au elaborat astfel de studii care să aibă în vedere tratarea/valorificarea biosorbenților încărcăți cu metale grele și performanța de mediu a unor scenarii posibile în acest sens, în ciuda numărului mare de publicații (peste 13000) care abordează problematica biosorbției. Analiza s-a realizat în conformitate cu metodologia LCA, aplicând metoda ReCiPe de evaluare a impactului, cu ajutorul mediului software GaBi în care s-au utilizat datele experimentale obținute în capitolele 2 – 6 și baza de date a softului.

Scenariile propuse au fost particularizate pentru fiecare combinație biosorbent – ion metalic studiată. Analiza a evidențiat faptul că scenariile de tratare/valorificare a biosorbenților încărcăți cu ioni ai metalelor grele produc efecte pozitive și negative în mediu asociate cu diferite categorii de impact, care depind de scenariul propus, biosorbent și ionul metalic.

Se constată că impacturile generate de scenariile care includ desorbția ionilor metalici induc aceleași categorii de impact în mediu, cu mențiunea că scenariile care conțin depozitarea biomasei/deșeului de biomasă din care ionii metalici au fost desorbiți, produc impacturi pozitive în mediu (efecte favorabile) la categoriile de impact toxicitate umană (HTP) și ecotoxicitate pentru apele dulci (FEco). De asemenea, se poate remarca faptul că scenariile examinate induc impacturi negative asociate cu epuizarea combustibililor fosili (FD), mai ales cele în care este inclusă incinerarea ca proces unitar (S1A, S2).

Prin urmare, analiza efectuată recomandă pentru aplicare scenariul S1C – implicând desorbția urmată de depozitarea controlată a materialului rezultat și, eventual, reactivarea acestuia folosind procedeele descrise în Capitolul 6, sau utilizarea ulterioară a biosorbentului epuizat în afara

limitelor sistemului utilizat pentru analiza LCA, în vederea amendării solurilor sărace în micro- și macroelemente. Studiile viitoare se vor focaliza și în aceasta direcție, având în vedere faptul că rezultatele activării chimice a biosorbenților au oferit rezultate în favoarea acestui procedeu, la biosorbția metalelor grele. De asemenea, studiile viitoare vor avea în vedere și elaborarea unei analize cost – beneficiu pentru a completa suportul științific pentru luarea deciziilor în vederea stabilirii procesului tehnologic de eliminare a metalelor grele din efluenți apoși folosind biomasa de soia și deșeul de biomasă de soia, care să ofere cele mai bune performanțe tehnico-economice și în raport cu mediul înconjurător.

Teza de doctorat are un profund caracter interdisciplinar și aduce o serie de contribuții originale pentru cercetarea în domeniul utilizării și reutilizării unor resurse naturale pentru controlul poluării și eliminarea unor contaminanți din mediu într-o manieră durabilă și anume:

- Teza de doctorat este printre puținele studii din literatura de specialitate care: (i) dezvoltă o analiză completă a modului de selectare, pregătire, testare a unor materiale naturale și deșeuri derivate din acestea ca biosorbenți pentru eliminarea unor contaminanți din efluenți industriali, în particular ioni ai metalelor grele; (ii) elaborează o analiză comparativă complexă și completă a performanțelor celor două categorii de biosorbenți (biomasă de soia și deșeu de biomasă de soia rezultat din prelucrarea industrială a biomasei) din punct de vedere al influenței a cinci factori ce controlează procesul de biosorbție (pH, doza de sorbent, concentrația inițială a ionului metalic, timp de contact, temperatură), al echilibrului procesului, aspectelor termodinamice și cinetice al mecanismului procesului de biosorbție; (iii) lucrarea este printre puținele studii care evaluează comparativ performanțele biomasei de soia și a deșeului industrial de biomasă de soia ca biosorbenți în procesul de biosorbție, utilizați ca atare sau în formă activată, prin tratamente chimice specifice.
- Lucrarea este printre puținele studii din literatură care face o analiză completă a proceselor post-biosorbție în condițiile în care, marea majoritate a studiilor din literatură tratează în mod aproape exhaustiv procesul de biosorbție, fără a aborda problematica utilizării/ reutilizării/ recuperării/ tratării biosorbentului încărcat cu ioni metalici sau epuizat și a contaminantului în sine. În acest context, teza oferă soluții durabile pentru (i) reutilizarea biosorbenților în câteva cicluri de biosorbție; (ii) condițiile de recuperare a ionilor metalici, pe baza unui studiu complet al factorilor care influențează procesul și al mecanismului desorbției prin prisma modelării cinetice și termodinamice; (iii) se propun soluții de tratare/valorificare a biosorbenților epuizați.
- Teza de doctorat este printre puținele studii din literatură care oferă o bază științifică pentru luarea deciziilor în vederea proiectării și transpunerii la scară a procesului de biosorbție, în sensul că dezvoltă un proces amplu de modelare matematică și validare a modelelor obținute pe baza cărora se generează seturi de soluții optime pentru maximizarea eficienței procesului de biosorbție sau pentru asigurarea unor performanțe economice pentru asigurarea încadrării calității efluenților tratați în cerințele normelor în vigoare.
- Teza de doctorat este (i) primul studiu amplu asupra performanțelor de mediu ale procesului de biosorbție prin prisma indicatorilor de durabilitate asociați unor impacturi de mediu, evaluați în cadrul utilizării biomasei de soia și a deșeului de biomasă de soia ca biosorbenți pentru metale grele și care recomandă soluții de aplicare a fiecărei categorii de biosorbenți în condiții specifice, pentru luarea deciziilor în vederea aplicării; (ii) lucrarea este primul studiu care evidențiază performanța de mediu a unor scenarii de tratare/valorificare a biosorbenților încărcăți cu ioni ai metalelor grele, prin prisma unor impacturi, pe care aceste scenarii le pot genera în mediu; (iii) în tot acest context teza este un model de abordare a problematicii performanței de mediu a proceselor de biosorbție în vederea generării unui suport științific robust pentru luarea deciziilor în vederea reducerii impactului negativ generat în mediu de prezența biosorbenților încărcăți cu metale grele și/sau epuizați.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- Ahluwalia S.S., Goyal D., (2007), Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metal from wastewater, *Bioresource Technology*, 98, 2243-2257.
- Ahmed M.J.K., Ahmaruzzaman M., (2016), A review on potential usage of industrial waste materials for binding heavy metal ions from aqueous solutions, *Journal of Water Process Engineering*, 10, 39-47.
- Akmil-Basar C., Onal Y., Kilicer T., Eren D., (2005), Adsorptions of high concentration malachite green by two activated carbons having different porous structures, *Journal of Hazardous Materials*, 127, 73-80.
- Aksu Z., (2005), Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review, process *Biochemistry*, 40, 997-1026.
- Al-Ashe S., (1997), Sorption of heavy metals by biological materials, Teză de doctorat, University of Ottawa, Canada.
- Ali I., Asim M., Khan T.A., (2012), Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater, *Journal of Environmental Management*, 113, 170-183.
- Anastopoulos I., Kyzas G.Z., (2014), Agricultural peels for dye adsorption: a review of recent literature, *Journal of Molecular Liquids*, 200 (Part B), 381-389.
- Anastopoulos I., Kyzas G.Z., (2015), Progress in batch biosorption of heavy metals onto algae, *Journal of Molecular Liquids*, 209, 77-86.
- Apostol L.C., Gavrilescu M., (2009), Application of natural materials as sorbents for persistent organic pollutants, *Environmental Engineering and Management Journal*, 8, 243-252.
- Apostol L.C., (2011), Procese fizico-chimice și biologice aplicate pentru decontaminarea unor medii poluate cu compuși organici, Teza de doctorat, Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași.
- Apostol L.C., Pereira L., Pereira R., Gavrilescu M., Alves M.M., (2012), Biological decolorization of xanthene dyes by anaerobic granular biomass, *Biodegradation*, 23, 725-737.
- Bhatnagar A., Sillanpää M., (2010), Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment - a review, *Chemical Engineering Journal*, 157, 277-296.
- Bhatnagar A., Vilar V.J.P., Botelho C.M.S., Boaventura R.A.R., (2011), A review of the use of red mud as adsorbent for the removal of toxic pollutants from water and wastewater, *Environmental Technology*, 32, 231-249.
- Bhatnagar A., Sillanpää M., Witek-Krowiak A., (2015), Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification - a review, *Chemical Engineering Journal*, 270, 244-271.
- Brinza L., Dring M.J., Gavrilescu M., (2007), Marine micro-and macro-algal species as biosorbents for heavy metals, *Environmental Engineering and Management Journal*, 6, 237-251.
- Brinza L., Nygård C.A., Dring M.J., Gavrilescu M., Benning L.G., (2009), Cadmium tolerance and adsorption by the marine brown alga *Fucus vesiculosus* from the Irish Sea and the Bothnian Sea, *Bioresource Technology*, 100, 1727-1733.
- Brinza L., (2011), Bioremedierea recuperativă prin biosorbție a factorilor de mediu poluați cu metale, Teză de doctorat, Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași.
- Bulgariu L., Hlihor R.M., Bulgariu D., Gavrilescu M., (2012), Sorptive removal of cadmium(II) ions from aqueous solution by mustard biomass, *Environmental Engineering and Management Journal*, 11, 1969-1976.
- Bulgariu D., Bulgariu L., (2013), Sorption of Pb(II) onto a mixture of algae waste biomass and anion exchanger resin in a packed-bed column, *Bioresource Technology*, 129, 374-380.
- Bulgariu L., Ratoi M., Bulgariu D., Macoveanu M., (2008), Equilibrium study of Pb (II) and Hg (II) sorption from aqueous solutions by moss peat, *Environmental Engineering and Management Journal*, 7, 511-516.
- Bulgariu D., Bulgariu L., (2012), Equilibrium and kinetics studies of heavy metal ions biosorption on green algae waste biomass, *Bioresource Technology*, 103, 489-493.
- Bulgariu L., Gavrilescu M., (2015), *Bioremediation of Heavy Metals by Microalgae*, In: *Handbook of Marine Microalgae: Biotechnology Advances*, Kim S.K. (Ed.), Elsevier Inc., 457-469.
- Chong K.H., Volesky B., (1995), Description of two-metal biosorption equilibria by Langmuir-type models, *Biotechnology and Bioengineering*, 47, 451-460.
- Christian G.D., (1994), *Analytical Chemistry*, Fifth Edition, John Willey & Sons Inc., New York.
- Çifçi D.I., Meriç S., (2015), A review on pumice for water and wastewater treatment, *Desalination and Water Treatment*, <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2015.1124348>.

- Coonery D.O., (1999), *Adsorption Design for Wastewater Treatment*, Lewis Publishers, USA.
- Curteanu S., (2011), *Different Types of Applications Performed with Different Types of Neural Networks*, In: *Artificial Neural Networks*, Kwon S.J. (Ed.), Nova Science Publishers, 2011-2032.
- Curteanu S., (2004), Direct and inverse neural network modeling in free radical polymerization, *Central European Journal of Chemistry*, 2, 113-140.
- Curteanu S., Cartwright H., (2012), Neural networks applied in chemistry. I. Determination of the optimal topology of multilayer perceptron neural networks, *Journal of Chemometrics*, 25, 527-549.
- Curteanu S., Suditu G.D., Buburuzan A.M., Dragoi E.N., (2014), Neural networks and differential evolution algorithm applied for modelling the depollution process of some gaseous streams, *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 12856-12867.
- De Gisi S., Lofrano G., Grassi M., Notarnicola M., (2016), Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review, *Sustainable Materials and Technologies*, 9, 10-40.
- Demirbas A., (2008), Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 157, 220-229. .
- Dragoi E.N., Curteanu S., Fissore D., (2013), On the use of artificial neural networks to monitor a pharmaceutical freeze-drying process, *Drying Technology*, 31, 72-81.
- Dragoi E.N., Curteanu S., Galaction A.I., Cascaval D., (2013), Optimization methodology based on neural networks and self-adaptive differential evolution algorithm applied to an aerobic fermentation process, *Applied Soft Computing*, 13, 222-238.
- Dragoi E.N., Curteanu S., Leon F., Galaction A.I., Cascaval D., (2011), Modeling of oxygen mass transfer in the presence of oxygen-vectors using neural networks developed by differential evolution algorithm, *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 24, 1214-1226.
- Dragoi E.N., Curteanu S., Lisa C., (2012), A neuro-evolutive technique applied for predicting the liquid crystalline property of some organic compounds, *Engineering Optimization*, 44, 1261-1277.
- Febrianto J., Kosasih A.N., Sunarso J., Ju Y.H., Indrawati N., Ismadji S., (2009), Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent : A summary of recent studies, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 616-645.
- Fertu Tudorache D.I., Gavrilescu M., (2012), Application of natural zeolites as sorbents in the clean-up of aqueous streams, *Environmental Engineering and Management Journal*, 11, 867-878.
- Fertu D.I., Roșca M., Hlihor R.M., Istrate B., Bulgariu L., Gavrilescu M., (2015a), Removal of Pb(II) ions from aqueous media by biosorption onto soy biomass, The 8th *International Conference Environmental Engineering and Management*, Iași, Septembrie 2015, acceptat pentru publicare în *Environmental Engineering and Management Journal*, 12, 2016.
- Fertu D.I., Istrate B., Bulgariu D., Bulgariu L., Gavrilescu M., (2015b), Valorisation of soy waste biomass as biosorbent for heavy metals removal from the environment, The 8th *International Conference Environmental Engineering and Management*, Iași, Septembrie 2015, acceptat pentru publicare în *Environmental Engineering and Management Journal*, 13, 2017.
- Fortună M.E., Simion I.M., Ghinea C., Petraru M., Cozma P., Apostol L.C., Hlihor R.M., Tudorache Fertu D., Gavrilescu M., (2012), Analysis and management of specific processes from environmental engineering and protection based on sustainability indicators, *Environmental Engineering and Management Journal*, 11, 333-350.
- Gautam R.K., Mudhoo A., Lofrano G., Chattopadhyaya M.C., (2014), Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 239-259.
- Gavrilescu M., (2004), Removal of heavy metals from environment by biosorption, *Engineering in Life Sciences*, 4, 219-232.
- Gavrilescu M., Chisti Y., (2005), Biotechnology - a sustainable alternative for chemical industry, *Biotechnology Advances*, 23, 471-499.
- Gavrilescu M., (2010), *Biosorption in Environmental Remediation*, In: *Bioremediation Technology – Theory & Application*, Fulekar M.H. (Ed.), Springer Verlag - Capital Publishing, New Delhi, 2010, 35-99.
- Gavrilescu M., Ungureanu F., Cojocaru C., Macoveanu M., (2005), *Modelarea și simularea proceselor în ingineria mediului*, vol. 1, Editura Ecozone, Iași, Romania.
- Gavrilescu M., (2011), *Producție industrială durabilă*, Editura Polytechnium, Iași, Romania.

- Gavrilescu M., (2014), *Biomass Potential for Sustainable Environment, Biorefinery Products and Energy*, In: *Sustainable Energy in the Built Environment - Steps Towards nZEB*, Visa I., (Ed.), Springer International Publishing Switzerland, 169-194.
- Gerente C., Lee V.C.K., Le Cloirec P., McKay G., (2007), Application of chitosan removal of metals from wastewaters by adsorption – mechanisms and model review, *Critical Review in Environmental Science and Technology*, 37, 41–127.
- Ghinea C., (2012), Waste management models and their application to sustainable management of recyclable waste, Teză de doctorat, Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași, Romania.
- Grassi M., Kaykioglu G., Belgiorio V., Lofrano G., (2012), *Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process*, In: *Emerging Compounds Removal from Wastewater*, Lofrano G. (Ed.), Springer, Netherlands, 15–37.
- Hlihor M., Gavrilescu M., (2009), Removal of some environmentally relevant heavy metals using low – cost natural sorbents, *Environmental Engineering and Management Journal*, 8, 353 – 372.
- Hlihor R.M., Apostol L.C., Smaranda C., Pavel V.L., Căliman F.A., Robu B.M., Gavrilescu M., (2009), Bioavailability processes for contaminants in soils and their use in risk assessment, *Environmental Engineering and Management Journal*, 8, 1199-1206.
- Hlihor R.M., (2011), Sorption processes applied for the removal of heavy metals from contaminated environment, Teza de doctorat, Universitatea Tehnică ”Gheorghe Asachi” din Iași, Romania.
- Hlihor R.M., Diaconu M., Tudorache Fertu D.I., Chelaru C., Sandu I., Tavares T., Gavrilescu M., (2013), Bioremediation of Cr(VI) polluted wastewaters by heat inactivated *Saccharomyces cerevisiae* biomass, *International Journal of Environmental Research*, 7, 581-594.**
- Hlihor R.M., Diaconu M., Leon F., Curteanu S., Tavares T., Gavrilescu M., (2015), Experimental analysis and mathematical prediction of Cd(II) removal by biosorption using support vector machines and genetic algorithms, *New Biotechnology*, 32, 358–368.
- Ho Y.S., (2006), Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods, *Water Research*, 40, 119-125.
- Ho Y.S., Huang C.T., Huang H.W., (2002), Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern, *Process Biochemistry*, 37, 1421-1430.
- Ho Y.S., McKay G., (1998), A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, *Process Safety and Environmental Protection*, 76, 332-340.
- Hossain M.A., Ngo H.H., Guo W.S., Setiadi T., (2012), Adsorption and desorption of copper(II) ions onto garden grass, *Bioresource Technology*, 121, 386-395.
- ISO, (2006a), Environmental management – Life cycle assessment – Principles and framework ISO 14040, International Standards Organization (ISO), On line: www.iso.org/iso/catalogue-detail?csnumber=37456
- ISO, (2006b), Environmental management – Life cycle assessment – Requirements and guidelines ISO 14040, International Standards Organization (ISO), On line: www.iso.org/iso/catalogue-detail?csnumber=38498.
- Iversen G.R., Norpoth H., (1987), *Analysis of Variance (Quantitative Applications in the Social Sciences)*, SAGE Publications, Thousand Oaks, Canada.
- Kordialik-Bogacka E., (2011), Cadmium and lead recovery from yeast biomass, *Central European Journal of Chemistry*, 9, 320-325.
- Kratochvil D., Volesky B., (1998), Advances in the biosorption of heavy metals, *Trends in Biotechnology*, 16, 291-300.
- Lofrano G., (2012), *Emerging Compounds Removal from Wastewater*, Springer, Amstardam, The Netherlands.
- Long Y., Lei D., Ni J., Ren Z., Chen C., Xu H., (2014), Packed bed column studies on lead(II) removal from industrial wastewater by modified *Agaricus bisporus*, *Bioresource Technology*, 152, 457-463.
- Lovley D.R., Coates J.D., (1997), Bioremediation of metal contamination, *Current Opinion in Biotechnology*, 8, 285–289.
- Mihail R., (1986), *Introducere în strategia experimentării, cu aplicații din tehnologia chimică*, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1976.
- Montazer-Rahmati M.M., Rabbani P., Abdolali A., Keshtkar A.R., (2011), Kinetics and equilibrium studies on biosorption of cadmium, lead, and nickel ions from aqueous solutions by intact and chemically modified brown algae, *Journal of Hazardous Materials*, 185, 401-407.

- Nguyen T.A.H., Ngo H.H., Guo W.S., Zhang J., Liang S., Yue Q.Y., Li Q., Nguyen T.V., (2013), Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater, *Bioresource Technology*, 148, 574-585.
- Nourbakhsh M., Sag Y., Ozer D., Aksu Z., Katral T., Calgar A., (1994), A comparative study of various biosorbents for removal of Cr(VI) ions from industrial wastewater, *Process Biochemistry*, 29, 1-5.
- Nurchi V.M., Villaescusa I., (2008), Agricultural biomasses as sorbents of some trace metals, *Coordination Chemistry Reviews*, 252, 1178-1188.
- NTPA 001, (2005), <http://www.gnm.ro/otherdocs/nsbhrtjqp.pdf>
- NTPA 002, (2005), <http://www.gnm.ro/otherdocs/nsbhrtjqp.pdf>
- Pavel V.L., (2012), Studii privind comportarea metalelor grele în sol și a unor alternative de remediere, Teză de doctorat, Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași, România.
- Pavel V.L., Sobariu D., Tudorache Fertu D.I., Stătescu F., Gavrilescu M., (2013), Symbiosys in the environment: Biomanagement of soils contaminated with heavy metals, *European Journal of Science and Theology*, 9, 211-224.**
- Smaranda C., (2011), Studii privind comportarea unor poluanți persistenți în mediu, Teză de doctorat, Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași, România.
- Sobariu D.L., Tudorache Fertu D.I., Diaconu M., Pavel V.L., Hlihor R.M., Drăgoi E.N., Curteanu S., Lenz M., Corvini P.F-X, Gavrilescu M., (2016), Rhizobacteria and plant symbiosis in heavy metal uptake and its implications for soil bioremediation, *New Biotechnology*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.nbt.2016.09.002>.**
- Tchounwou P.B., Yedjou C.G., Patlolla A.K., Sutton D.J., (2014), *Heavy Metals Toxicity and the Environment*, In: *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*, Luch A. (Ed.), Springer Basel, 133-164.
- Tran V.S., Ngo H.H., Guo W., Zhang J., Liang S., Ton-That C., Zhang X., (2015), Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water, *Bioresource Technology*, 182, 353-363.
- Vijayaraghavan K., Balasubramanian R., (2015), Is biosorption suitable for decontamination of metal – bearing wastewaters, A critical review on the state – of – the art of biosorption process and future directions, *Journal of Environmental Management*, 160, 283 – 296.
- Volesky B., (2000), Detoxification of metal – bearing effluents: biosorption on the next century, *Hydrometallurgy*, 59, 203 – 216.
- Volesky B., Schiewer S., (2000), *Biosorption Metals*, In: *Encyclopedia of Bioprocess Technology (Fermentation, Biocatalyst and Bioseparation)*, 1, 433-453.
- Volesky B., (2001), Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century, *Hydrometallurgy*, 59, 203-216.
- Volesky B., (2007), Biosorption and me, *Water Research*, 41, 4017-4029.
- Volesky B., Naja G., (2007), Biosorption technology: starting up an enterprise, *International Journal of Technology Transfer and Commercialisation*, 6, 196-211.
- Wang J.L., Chen C., (2006), Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a review, *Biotechnology Advances*, 24, 427-451.
- Wang J.L., Chen C., (2009), Biosorbents for heavy metals removal and their future a review, *Biotechnology Advances*, 27, 195–226.
- Wankasi D., Horsfall M., Spiff, A.I., (2005), Desorption of Pb²⁺ and Cu²⁺ from Nipa palm (*Nypa fruticans Wurmb*) biomass, *African Journal of Biotechnology*, 4, 923-927.
- Yagub M.T., Sen T.K., Afroze S., Ang H.M., (2014), Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172-184.
- Zouboulis A.I., Matis K.A., Hancock I.C., (1997), Biosorption of metals from dilute aqueous solutions, *Separation and Purification Methods*, 26, 255-295.

ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ

• Articole științifice publicate în reviste cotate ISI

1. D. L. Sobariu, **Ionela Daniela Tudorache Fertu**, M. Diaconu, L.V. Pavel, R.M. Hlihor, E. N. Drăgoi, S. Curteanu, M. Lenz, P. F. X. Corvini, M. Gavrilescu, (2016), Rhizobacteria and plant symbiosis in heavy metal uptake and its implications for soil bioremediation, *New Biotechnology*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.nbt.2016.09.002> (FI 3.199).
2. R.M. Hlihor, M. Diaconu, **Ionela Daniela Tudorache Fertu**, C. Chelaru, I. Sandu, T. Tavares, M. Gavrilescu (2013), Bioremediation of Cr(VI) polluted wastewaters by heat inactivated *Saccharomyces cerevisiae* biomass, *International Journal of Environmental Research*, 7(3), 581-594. (FI 1.818).
3. V.L. Pavel, D.L. Sobariu, **Ionela Daniela Tudorache Fertu**, F. Stătescu, M. Gavrilescu, (2013), Symbiosis in the environment: biomanagement of soils contaminated with heavy metals, *European Journal of Science and Theology*, 9(4), 211-224 (FI 0.389).
4. M.E. Fortună, I.M. Simion, C. Ghinea, M. Petraru, P. Cozma, L.C. Apostol, R.M. Hlihor, **Ionela Daniela Tudorache Fertu**, M. Gavrilescu (2012), Analysis and management of specific processes from environmental engineering and protection based on sustainability indicators, *Environmental Engineering and Management Journal*, 11(2), 333-350 (FI 1.117).
5. **Daniela Ionela Tudorache Fertu**, Maria Gavrilescu, (2012), Application of natural zeolites as sorbents in the clean-up of aqueous streams, *Environmental Engineering and Management Journal*, 11(4), 867-878 (FI 1.117).

• Articole științifice publicate în reviste indexate BDI

1. L. Bulgariu, **Daniela Ionela Tudorache Fertu**, M. Gavrilescu, (2014), Sustainable use of biomass for cleaning-up aqueous effluents contaminated with heavy metals, *Annals of the Academy of Romanian Scientists, Series on Chemistry Sciences*, 1(1), 5-18. (Index Copernicus)

• Lucrări prezentate la conferințe naționale și internaționale

1. M. Diaconu, L.V. Pavel, R.M. Hlihor, D.L. Sobariu, **Daniela Ionela Tudorache Fertu**, M. Lenz, M. Gavrilescu, *Heavy metals tolerance of some microorganisms and plants: Consequences and potential applications to environmental bioremediation*. The 8th International Conference Environmental Engineering and Management, 9-12 September 2015, Iasi, Romania (Poster).
2. **Daniela Ionela Tudorache Fertu**, B. Istrate, M. Roșca, L. Bulgariu, R.M. Hlihor, M. Gavrilescu, *Removal of Pb(II) ions from aqueous media by biosorption onto soy biomass*. The 8th International Conference Environmental Engineering and Management, 9-12 September 2015, Iasi, Romania (Poster).
3. **Daniela Ionela Tudorache Fertu**, B. Istrate, L. Bulgariu, D. Bulgariu, M. Gavrilescu, *Valorisation of soy waste biomass as biosorbent for heavy metals removal from the environment*. The 8th International Conference Environmental Engineering and Management, 9-12 September 2015, Iasi, Romania (Poster).

4. D.E. Comanita, R.M. Hlihor, **Daniela Ionela Tudorache Fertu**, G. Nacu, C. Smaranda, A.C. Puitel, D.A. Gavrilescu, L. Bulgariu, M. Gavrilescu, *Assessing biomass potential for environmental clean-up and sustainable energy*. 6th European Bioremediation Conference, June 29 – July 2, 2015, Chania, Crete, Greece (Poster).
5. L. Bulgariu, R.M. Hlihor, D.E. Comanita, **Daniela Ionela Tudorache Fertu**, G. Nacu, E.N. Dragoi, S. Curteanu, M. Gavrilescu, Modelling and optimization of the removal of some relevant heavy metals ions from aqueous effluents by waste biomass. 6th European Bioremediation Conference, June 29 – July 2, 2015, Chania, Crete, Greece (Poster).