



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



PROCESE DE SORBȚIE PENTRU ELIMINAREA POLUANȚILOR PRIORITARI DIN APELE UZATE

Rezumatul tezei de doctorat

Conducător de doctorat:

prof.univ.dr.ing. Carmen Teodosiu

Doctorand:

ing. Irina Chihăiței (căs. Moroșanu)

IAȘI, 2017

Către

Vă facem cunoscut că, în ziua de **04.04.2017** 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:

" PROCESE DE SORBȚIE PENTRU ELIMINAREA POLUANȚILOR PRIORITARI DIN APELE UZATE"

elaborată de doamna ing. **Irina Chihăiței (căs. Moroșanu)** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|--|-------------------------------|
| 1. Prof.univ.dr.habil.ing. Irina Volf , Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | președinte |
| 2. Prof.univ.dr.ing. Carmen Teodosiu , Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | conducător de doctorat |
| 3. Prof.univ.dr.chim. Camelia Drăghici , Universitatea “Transilvania” din Brașov | referent oficial |
| 4. Prof.univ.dr. Jacques Desbrieres , Universitatea Pau et des Pays de l’Adour din Franța | referent oficial |
| 5. Conf.dr.chim. Carmen Păduraru , 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

Mulumiri

Această teză de doctorat este rodul efortului susținut al celor 3 ani de muncă al autoarei, precum și al profesorilor care au supravegheat îndeaproape și au îndrumat ucenicul pe drumul spre reușită.

În primul rând, se cuvin sincere mulțumiri și înaltă grațitudine doamnei prof.univ.dr.ing. Carmen Teodosiu, coordonatorul științific al acestei teze de doctorat și un dascăl de excepție. Sinceră recunoștință pentru îndrumarea, încurajările și bunăvoința oferite în toți acești ani.

Deosebită recunoștință doamnei conf.dr.chim. Carmen Nella Păduraru, pentru lungile discuții utile avute, pentru răbdarea, generozitatea și deschiderea pe care le-a avut față de mine.

Mulțumiri doamnei prof.univ.dr. Cornelia Palivan (Universitatea din Basel, Elveția) și doamnei prof.univ.dr. Camelia Drăghici (Universitatea Transilvania din Brașov) pentru șansa de a ajunge la Universitatea din Basel, Elveția, unde a fost realizată o parte din caracterizarea biosorbentului. Aprecieri deosebite față de grupul de cercetare a prof.dr. Meier pentru facilitarea integrării în colectivul de lucru.

Recunoștință adâncă colectivului de cercetare Ingineria și Managementul Apei și Apei Uzate, pentru primirea călduroasă, colaborare, suportul și grija cu care m-au susținut pe parcursul acestor ani.

Mulțumiri familiei pentru sprijin, ajutor și îngăduință, îndeosebi scumpului meu partener de viață pentru răbdarea în clipele grele și complicitatea în momentele de bucurie.

Irina Moroșanu

februarie 2017

Cuprins

CAPITOLUL 1

Introducere	1
1.1. Contextul în care a fost făcută cercetarea	1
1.2. Motivația cercetării	3
1.3. Obiectivele cercetării	6
1.4. Organizarea tezei de doctorat	7

CAPITOLUL 2

Stadiul actual al cercetărilor privind eliminarea plumbului și coloranților din apele uzate ..	11
2.1 Poluanți model	11
2.1.1 Plumbul	11
2.1.2 Colorantul Remazol Brilliant Blue (Reactive Blue 19, RB19)	14
2.2 Procese de epurare a apelor uzate	16
2.3 Procesul de biosorbție pentru îndepărtarea din apa uzată a metalelor grele și a coloranților	20
2.3.1 Factori de influență a procesului de biosorbție	22
2.3.2 Biosorbenți	25
2.3.3 Echilibrul de biosorbție	27
2.3.4 Mecanismul biosorbției	34
2.3.5 Biosorbția secvențială a metalelor grele și coloranților	38
2.3.6 Desorbția	39
2.3.7 Biosorbția în regim dinamic	39
2.3.8 Rapița în procesul de sorbție	41

CAPITOLUL 3

Materiale, metode și proceduri experimentale	44
3.1 Materiale	44
3.2 Metode de caracterizare a biosorbentului	44
3.2.1 Spectroscopia în domeniul infraroșu (IR)	44
3.2.2 Microscopia electronică	47

3.3 Metode de analiză a calității apelor uzate sintetice	49
3.3.1 Determinarea ionilor de plumb	49
3.3.2 Determinarea concentrației de colorant	51
3.4 Proceduri experimentale	52
3.4.1 Teste de biosorbție/desorbție în sistem mono-component	52
3.4.1.1 Teste de biosorbție în regim static	52
3.4.1.2 Teste de biosorbție în regim dinamic	55
3.4.1.3 Teste de desorbție.....	57
3.4.2 Teste de biosorbție/desorbție în sistem bi-component	57
3.4.2.1 Teste de biosorbție secvențială	58
3.4.2.2 Teste de desorbție a poluanților în urma biosorbției selective.....	59
3.5 Exprimarea eficienței procesului și modele folosite	59
3.5.1 Eficiența procesului.....	59
3.5.2 Modele cinetice.....	60
3.5.3 Modele de izoterme la echilibru	62
3.5.4 Parametrii termodinamici	64
3.5.5 Modele pentru biosorbția dinamică	64
3.5.6 Factori de corelare statistică	66
3.6 Analiza procesului de biosorbție utilizând metodologia suprafeței de răspuns	67

CAPITOLUL 4

Biosorbția ionilor de plumb din apa uzată pe rapiță	72
4.1 Teste de biosorbție în regim static.....	72
4.1.1 Influența pH-ului soluției.....	72
4.1.2 Influența cantității de biosorbent	74
4.1.3 Influența concentrației inițiale.....	75
4.1.4 Influența timpului de contact	76
4.1.5 Influența temperaturii	77
4.1.6 Izotermele de biosorbție.....	77
4.1.7 Cinetica procesului de biosorbție	81
4.1.8 Parametrii termodinamici ai biosorbției	84
4.2 Caracterizarea biosorbentului.....	86
4.3 Teste de desorbție	91
4.4 Teste experimentale în regim dinamic.....	92
4.4.1 Influența concentrației inițiale asupra curbei de străpungere.....	93
4.4.2 Influența înălțimii stratului de biosorbent asupra curbei de străpungere	95
4.4.3 Modelarea curbelor de străpungere	97

4.5 Teste experimentale cu apă uzată reală.....	100
Concluzii parțiale.....	100

CAPITOLUL 5

Biosorbția colorantului RB19 din apa uzată pe rapiță.....	104
5.1 Influența pH-ului inițial.....	104
5.2 Influența concentrației inițiale de colorant.....	106
5.3 Influența cantității de biosorbent RS.....	107
5.4 Influența timpului de contact.....	107
5.5 Cinetica procesului de biosorbție.....	108
5.6 Izotermele de biosorbție.....	113
5.7 Termodinamica biosorbției.....	116
5.8 Caracterizarea biosorbentului.....	119
5.9 Teste de desorbție.....	119
5.10 Mecanismul biosorbției colorantului RB19.....	120
Concluzii parțiale.....	121

CAPITOLUL 6

Biosorbția secvențială a plumbului și a colorantului RB19 pe rapiță	124
6.1 Biosorbția secvențială a ionilor Pb(II) pe biosorbentul încărcat cu colorant.....	125
6.1.1 Analiza procesului de biosorbție secvențială cu ajutorul metodologiei suprafeței de răspuns	125
6.1.2 Influența concentrației inițiale.....	134
6.1.3 Influența timpului de contact	135
6.1.4 Izotermele de biosorbție.....	135
6.1.5 Cinetica procesului de biosorbție secvențială a Pb(II)	139
6.1.6 Desorbția ionilor Pb(II) după procesul de biosorbție secvențială	143
6.1.6.1 Analiza procesului de desorbție a ionilor Pb(II) și a colorantului RB19 după procesul de biosorbție secvențială	144
6.2 Biosorbția secvențială a colorantului RB19 pe sistemul rapiță încărcată cu plumb	153
6.2.1 Analiza procesului de biosorbție secvențială cu ajutorul metodologiei suprafeței de răspuns	153
6.2.2 Influența concentrației inițiale asupra procesului secvențial de biosorbție	163
6.2.3 Influența timpului de contact asupra biosorbției secvențiale a colorantului pe rapiță încărcată cu Pb(II)	164
6.2.4 Izotermele de biosorbție.....	165
6.2.5 Cinetica procesului de biosorbție secvențială a RB19 pe rapiță încărcată cu plumb	168

6.2.6 Desorbția colorantului RB19 de pe RS-Pb	172
Concluzii parțiale.....	173
Concluzii generale.....	175
Bibliografie.....	180

Rezumatul tezei de doctorat prezintă o selecție a rezultatelor originale din cadrul tezei de doctorat, păstrându-se numerotarea capitolelor, subcapitolelor, ecuațiilor, tabelelor și figurilor.

CAPITOLUL 1

Introducere

Resursele de apă constituie un element fundamental pentru dezvoltarea ecosistemelor și habitatelor naturale, cât și pentru calitatea vieții umane. Cererea ridicată de apă la nivel global este determinată de creșterea populației, fenomenul de urbanizare, creșterea producției industriale, preferința spre o dietă bazată pe carne și lactate (cu o amprentă de apă mai mare), schimbările climatice, deșertificare și altele (WssTP, 2016). Sistemele de apă existente, care urmăresc succesiunea liniară sursă de apă – consumator – sursă de apă, continuă să mărească diferența între cererea și consumul de apă, datorită pierderii, poluării, risipirii și utilizării incorecte a apei (IWA, 2016).

Se poate afirma că apa stă în centrul dezvoltării durabile. De la accesibilitatea ușoară la o sursă de apă sigură până la un mediu sănătos, apa reprezintă un factor-cheie în reducerea sărăciei, susținerea activităților economice și protejarea și dezvoltarea ecosistemelor. Managementul defectuos și risipa acestei resurse prețioase împiedică progresul pe toate cele trei direcții ale dezvoltării durabile – socială, economică și mediul. Abordarea integrată consideră, în asociere cu cadrul legislativ, includerea cercetării multidisciplinare, educației, comunicării, participării publicului și a cooperării la nivel național și internațional în circuitul complet de utilizare al apei (sursă, utilizare, reutilizare/reciclare) (Teodosiu, 2007).

Din punctul de vedere al managementului resurselor de apă, dezvoltarea industrială a implicat utilizarea intensivă a unor volume mari de apă dulce, dar și generarea unor efluenți conținând o diversitate de poluanți, în cantități care pun în pericol sănătatea ecosistemelor și a omului. Poluarea apei cu acești contaminanți industriali, majoritatea substanțe de sinteză, toxice și nebiodegradabile, a determinat scăderea calității apelor de suprafață și din acvifere.

Dintre acești poluanți, metalele grele, coloranții, compușii organici (poli)halogenați, pesticidele, produsele de îngrijire cosmetică etc. sunt prezenți în mod obișnuit în apele uzate. Printre multitudinea de poluanți, o categorie aparte o constituie poluanții prioritari, recunoscuți pentru riscul semnificativ pe care îl au asupra

mediului acvatic și asupra omului și folosințelor de apă. Stațiile municipale de epurare a apei uzate constituie o sursă punctuală importantă de deversare a poluanților organici și anorganici în receptori naturali (Teodosiu *et al.*, 2012; Gavrilesco *et al.*, 2015). Procesele convenționale de epurare (cum ar fi epurarea mecanică, mecano-chimică, biologică) nu sunt capabile să îndepărteze din efluenți acești poluanți toxici, precum metale grele, coloranți etc. De aceea, necesitatea unei trepte terțiare (avansate) de epurare este obligatorie pentru majoritatea efluenților municipali.

Biosorbția se bazează pe abilitatea unor biomateriale (biomolecule sau masă vegetală) de a reține metalele grele sau moleculele organice din soluții apoase printr-un mecanism fizico-chimic și independent metabolic. Avantajele procedeele de biosorbție sunt: costul mic, lipsa produșilor secundari și a reactivilor chimici, eficiența ridicată, posibilitatea recuperării sorbentului și a metalelor grele. În cazul în care materialele lignocelulozice provin din deșeuri de la culturile agricole, deșeuri forestiere sau deșeuri de la producerea biocombustibililor, se obține un beneficiu sporit datorită valorificării deșeurilor respectiv. În cadrul economiei circulare, este o situație în care toți participanții au de câștigat: sectorul agro-industrial reduce costurile de eliminare a deșeurilor, acesta din urmă devenind o sursă abundentă și sigură pentru stația de epurare.

Prezenta teză de doctorat propune o soluție pentru reducerea presiunii asupra resurselor limitate de apă, prin dezvoltarea cercetării în domeniul epurării apei uzate. Investigarea unor noi biosorbenți eficienți și stabili pentru îndepărtarea din apa uzată a diferitor tipuri de poluanți este în continuare în centrul atenției în comunitatea științifică. Disponibilitatea mare și prelucrarea ușoară a biosorbentului prezintă mare importanță în aplicațiile practice. Cunoașterea mecanismelor implicate în proces și studiul în regim dinamic de operare a coloanei de biosorbție contribuie la dezvoltarea și aplicarea procesului la scară industrială.

Studiile și cercetările acestei teze de doctorat au avut ca **obiectiv principal** evaluarea potențialului deșeurilor de semințe de rapiță pentru eliminarea din apa uzată a ionilor de plumb și colorantului Reactive blue 19 (RB19) prin procese de biosorbție.

Structura tezei de doctorat urmărește două **direcții de cercetare**: studii de biosorbție a ionilor de Pb(II) sau colorant RB19 în sistem mono-component și studii de biosorbție a celor doi poluanți în sistem bi-component (Fig. 1.3). Investigarea influenței parametrilor de operare și a mecanismului, cât și determinarea capacității de

biosorbție au fost realizate în condiții statice de operare. Gradul de saturare al biosorbentului față de plumb a fost determinat prin experimente în regim dinamic. Eficiența procesului de biosorbție a fost evaluată în cazul prezenței secvențiale a celor doi poluanți în soluție. De asemenea, au fost realizate și studii de desorbție pentru a putea verifica modul de recuperare a capacității de sorbție a biosorbentului. Obținerea unor informații importante pentru analiza și optimizarea sistemului biosorbtiv poate fi realizată prin intermediul unui design al experimentelor, cu economie de timp, resurse și costuri.

Originalitatea prezentei lucrări reiese din utilizarea în procesul de biosorbție a unui material mai puțin investigat, dar și din evaluarea procesului de biosorbție secvențială a sistemului bi-component Pb(II)-RB19. Totodată, studierea biosorbției colorantului Reactive blue 19 aduce contribuții importante în sfera deficitară a studiilor de eliminare din apele uzate a coloranților acizi reactivi, prezentând grupare vinil-sulfonică.

Strategia și organizarea cercetării sunt prezentate în Fig. 1.3.

Partea introductivă a tezei de doctorat este reprezentată de capitolele 1 și 2. **Primul capitol** prezintă contextul în care a fost realizată lucrarea, motivația cercetării, precum și obiectivele acesteia.

Al doilea capitol conține un studiu bibliografic referitor la poluanții-model, procesele specifice de epurare a apelor uzate cu conținut de metale grele și coloranți, cât și despre procesul de biosorbție. În acest capitol sunt prezentate fundamentele teoretice cu privire la procesul de biosorbție și a factorilor ce influențează acest proces. În urma analizei literaturii de specialitate, s-a observat interesul pentru materiale ieftine și cu largă răspândire cu potențial biosorbtiv din cadrul biomasei microbiene (bacterii, fungi, drojdii) sau vegetale (alge, plante, deșeuri vegetale și agro-industriale). Sunt prezentate de asemenea noțiuni introductive despre modelele matematice care descriu procesul de biosorbție. Este de asemenea considerat și mecanismul biosorbtiv, care se poate baza pe interacțiuni fizice, chimice sau de schimb ionic.

Cel de **al treilea capitol** prezintă metodologia experimentală și materialele și metodele utilizate în cadrul acestei lucrări. Sunt descrise metodele de caracterizare a biosorbentului și metodele de analiză a poluanților. Ecuațiile cinetice și cele ale izotermelor de adsorbție care au fost utilizate pentru modelarea datelor experimentale obținute în urma testelor în regim static și respectiv, dinamic sunt ilustrate în această

secțiune. Este discutată și metodologia pentru analiza și optimizarea procesului de biosorbție secvențială și desorbție.

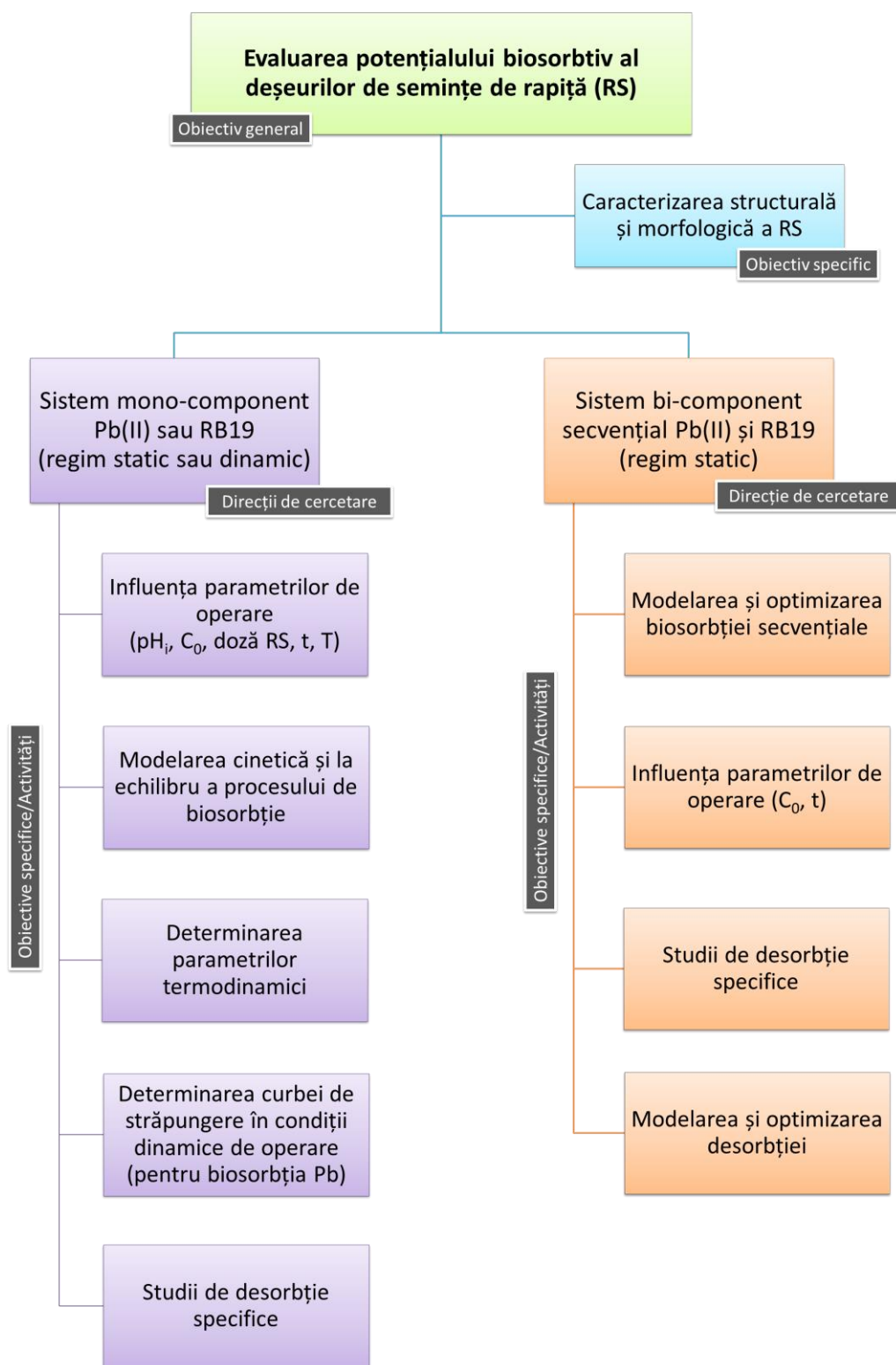


Fig. 1.3 Strategia cercetării și a activităților experimentale

În **capitolul patru** se discută rezultatele experimentale obținute în urma studiilor realizate pentru investigarea potențialului biosorbiv al rapiței cu scopul eliminării ionilor de plumb. Strategia experimentală a urmărit realizarea unui studiu cât mai complet. Astfel, a fost determinată influența mai multor parametri de operare, precum pH-ul inițial al soluției, doza de biosorbent, concentrația inițială a ionilor de Pb(II), timpul de contact și temperatura. Utilizând condițiile cele mai favorabile de lucru, s-au realizat studii în condiții de echilibru, pentru determinarea capacității de biosorbție a rapiței față de ionii de Pb(II). Cele mai uzuale modele de izoterme, izoterma Langmuir și izoterma Freundlich, au fost aplicate. Diferite modele cinetice, precum modelul Lagergren, modelul de ordin pseudo-unu, modelul difuziei intraparticule, au fost utilizate pentru determinarea vitezei de reacție. De asemenea, mecanismul biosorbției a fost explicat prin corelarea rezultatelor modelelor cinetice cu cele obținute în urma analizei de spectrometrie în infraroșu cu transformată Fourier cuplată cu reflexie totală atenuată (ATR-FTIR) și a microscopiei electronice de baleiaj în tandem cu spectroscopia de raze X prin dispersie de energie (SEM/EDX). Au fost determinați parametrii termodinamici, indicând fezabilitatea procesului.

Studiile în regim dinamic a biosorbției plumbului au vizat determinarea parametrilor caracteristici ai curbei de străpungere (punctele de străpungere și respectiv, de saturare a coloanei), cât și determinarea capacității de biosorbție în cazul unei coloane cu strat fix de biosorbent, aspecte foarte importante pentru funcționarea la scară pilot sau industrială.

Desorbția plumbului și regenerarea sorbentului a fost realizată cu diferiți eluanți, urmărindu-se obținerea celei mai mari eficiențe de desorbție.

Capitolul cinci conține rezultatele testelor în regim static a biosorbției colorantului RB19 pe rapiță. S-a urmărit efectul următorilor parametri de operare asupra eficienței de decolorare: pH-ul inițial al soluției, doza de biosorbent, concentrația inițială a colorantului RB19, timpul de contact și temperatura. Procesul de biosorbție în condiții de echilibru a fost descris de modelele izotermelor Langmuir, Freundlich și Dubinin-Raduskevich. Indicații referitoare la treapta limitativă de viteză și mecanismul biosorbției au fost obținute prin aplicarea modelelor cinetice de ordin pseudo-unu și pseudo-doi, difuziei intraparticulă și a difuziei prin film. Natura termodinamică și fezabilitatea procesului au fost determinate prin calcularea parametrilor termodinamici specifici, precum variația energiei libere Gibbs (ΔG), a

entalpiei (ΔH) și a entropiei (ΔS). Studiile de desorbție au presupus determinarea eficienței procesului la aplicarea diferitor eluanți.

Rezultatele studiului biosorbției secvențiale pentru sistemul bi-component Pb(II)—RB19 sunt discutate în **capitolul șase**. Abordarea experimentelor de biosorbție secvențială au avut în vedere modificarea capacității biosorbitive a rapiței față de colorantul RB19 atunci când biosorbentul era deja încărcat cu ionii de plumb și invers. Au fost realizate și teste de desorbție. Modelarea și optimizarea procesului de biosorbție selectivă, precum și a procesului de desorbție, s-a realizat prin aplicarea metodologiei suprafețelor de răspuns.

Ultimul capitol prezintă concluziile generale, contribuțiile originale și recomandările acestui studiu, fiind urmat de prezentarea referințelor bibliografice utilizate pentru elaborarea tezei de doctorat și de lista de publicații.

CAPITOLUL 2

Stadiul actual al cercetărilor privind eliminarea plumbului și coloranților din apele uzate

În această teză de doctorat au fost utilizați următorii compuși ca poluanți model: plumbul – metal greu, cu toxicitate mare, compus prioritar anorganic și colorantul Remazol Brilliant Blue (RB19) – compus organic reactiv, refractar. Plumbul este un metal de interes în activitățile industriale, fiind eliberat în efluenții industriali în cantități semnificative. Colorantul RB19 este un colorant caracteristic industriei textile. Datorită solubilității mari în apă și gradului insuficient de reținere pe fibra celulozică, apele uzate provenite de la vopsitorii conțin încărcări foarte mari de coloranți. Ambii compuși menționați prezintă importanță datorită impactului exercitat asupra mediului și sănătății umane.

Îndepărtarea metalelor grele sau/și coloranților se poate realiza prin procedee fizico-chimice sau biologice. Procedeele fizico-chimice includ procesele de adsorbție (Gautam et al. 2014a; Salleh et al. 2011), precipitarea chimică, schimbul ionic (Abo-Farha et al., 2009; Wawrzekiewicz and Zbigniew, 2015), procedeele de membrană

(Kasperchik, Yaskevich and Bil'dyukevich, 2012; Cailean *et al.*, 2014; Cailean, Teodosiu and Friedl, 2014; Chung *et al.*, 2014; Gao *et al.*, 2014; Huang *et al.*, 2016) și procesele de oxidare avansată (oxidarea în prezența H₂O₂, O₃ sau razelor UV) (Catrinescu, Arsene and Teodosiu, 2011; Apopei *et al.*, 2013, 2014; Chelba *et al.*, 2014; Asghar, Abdul Raman and Wan Daud, 2015; Basturk and Karatas, 2015). Procesele biologice includ bioremedierea cu ajutorul microorganismelor (bacterii, fungi etc.) sau a plantelor (Saratale *et al.*, 2009; Yousefi and Kariminia, 2010; Phugare *et al.*, 2011; Rezania *et al.*, 2016) și utilizarea enzimelor (Liu, Huang and Zhang, 2009; Silva *et al.*, 2013).

Tabelul 2.1 Proprietățile fizico-chimice ale plumbului

Parametri	Valori
Configurație electronică	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Număr atomic Z	82
Masă atomică (g/mol)	207.2
Electronegativitate Pauling	2.33
Număr de oxidare	+2, +4
Rază atomică (Å)	1.75

Tabelul 2.3 Proprietățile colorantului Reactive blue 19

Parametri	Valori
Denumire	Reactive blue 19, Remazol brilliant blue R, Cavalite brilliant blue R, Remalan brilliant blue R, Diamira brilliant blue R, CI 61200
Formulă chimică	C ₂₂ H ₁₆ N ₂ Na ₂ O ₁₁ S ₃
Cromofor	Antrachinonă
Sistem de ancorare reactiv	Vinilsulfonă
Masă molară	626 g/mol
Lungime de undă, λ (nm)	590
Solubilitate în apă la 20°C	10-50 g/L
Toxicitate orală acută LD ₅₀	2000 mg/kg
Doză letală orală la șoarece TDLo (mg/L)	87 g/kg/2Y-I

În acord cu abundența studiilor din literatura de specialitate, procesul de adsorbție este una dintre opțiunile de epurare avansată care poate produce un efluent de calitate foarte bună. Atractivitatea acestuia crește dacă se utilizează sorbenți ieftini, disponibili, care să nu necesite un pre-tratament înainte de aplicarea în proces.

Pentru a reduce costurile pentru producerea cărbunelui activ, s-au căutat alte surse mai economice și disponibile la scară largă – așa-numiți adsorbanți cu cost redus (din engl., “*low cost*”). Deșeuri precum coji de alune (Taşar, Kaya and Özer, 2014), coajă de pepene verde și nucă (Moreno-Barbosa *et al.*, 2013), nămol de epurare și reziduu de trestie de zahăr (Chihaiti *et al.*, 2014; Tao *et al.*, 2015), teacă de orez (Yao *et al.*, 2016), conuri de pin (Momčilović *et al.*, 2011), rumeguș (Sreejalekshmi, Krishnan and Anirudhan, 2009), argile (Eloussaief and Benzina, 2010; Kul and Koyuncu, 2010; Drweesh *et al.*, 2016), cenușă zburătoare (Papandreou *et al.*, 2011), nămol roșu (Sahu *et al.*, 2013) au fost utilizați pentru reținerea ionilor metalici din apele uzate.

Procesul de biosorbție a fost definit ca un proces independent de metabolismul celular. Se distinge de bioacumulare, care se bazează pe un transport metabolic activ al moleculelor în interiorul celulelor organismelor. În contrast, biosorbția de către biomasa inactivă, sau de alte biomolecule și/sau grupări active ale biomasei, este un fenomen pasiv, care are loc în principal datorită afinității dintre biosorbent și sorbat (Naja, Murphy and Volesky, 2010; Fomina and Gadd, 2014).

Procesul de biosorbție este potrivit efluenților cu încărcare mică de contaminanți (Fomina and Gadd, 2014). Pentru ca o tehnologie să fie fezabilă economic, este necesară alegerea biosorbentului potrivit și a condițiilor favorabile pentru obținerea unei eficiențe maxime (Volesky, 2007). În acest scop, studiul procesului de sorbție începe la scară de laborator, iar din testele de sorbție la echilibru prin metoda statică sunt obținute informațiile preliminare despre eficiența procesului, mai exact despre capacitatea de sorbție a sorbentului. În vederea aplicării practice a sorbției, este utilă cunoașterea dependenței procesului față de factorii de influență (parametrii de operare) și descrierea teoretică a acestora. Acest lucru presupune trei etape (Worch, 2012): echilibrul de sorbție, cinetica procesului de sorbție și dinamica procesului.

Literatura de specialitate nu prezintă prea multe studii de biosorbție în sistem bi-component, iar cele mai multe dintre ele tratează amestecuri de același tip de poluant (spre ex., colorant-colorant, metal-metal). De asemenea, colorantul este de obicei bazic, iar studiile referitoare la coloranții anionici reactivi sunt limitate. De cele mai

multe ori, studiile de biosorbție nu sunt urmate și de studii de desorbție, cu încercarea regenerării biosorbentului. Desorbția poluanților prezintă importanță practică pentru recuperarea capacității de biosorbție și re folosirea sorbentului. La scară reală, configurația preferabilă a procesului de biosorbție este coloana cu strat fix de sorbent, iar operarea acesteia depinde de diferiți factori, precum concentrația poluantului la intrarea în coloană, înălțimea stratului de biosorbent, debitul de curgere în coloană etc. Din nou, studiile în literatura de specialitate sunt limitate.

Rapița este utilizată ca plantă furajeră și pentru obținerea uleiului de rapiță sau a biocumbustibililor. Tuta de semințe din rapiță prezintă numeroase grupări funcționale care ar putea interacționa cu poluanții din apa uzată. Există câteva studii în care deșeurile de rapiță au fost utilizate pentru obținerea carbonului activ sau folosite ca atare pentru îndepărtarea unor metale grele (Cd, Cu, Co, Ni, Zn, Fe, Mn) sau a unor coloranți textili. Teza de față propune utilizarea deșeurilor din semințe de rapiță, fără o prelucrare semnificativă în prealabil, pentru reținerea din apă uzată sintetică a unor poluanți care până acum nu au mai fost studiați: plumbul și colorantul Reactive Blue 19. Ambii sunt poluanți prioritari, cu biodegradabilitate redusă și efecte toxice, cancerigene și mutagene.

CAPITOLUL 3

Materiale, metode și proceduri experimentale

3.1 Materiale

Biosorbentul de rapiță (RS)

Materialul utilizat ca biosorbent în acest studiu este rapița provenită de la unitățile agricole din regiunea de nord-est a României (Iași). Turta din semințe presate, obținută în urma extracției uleiului pentru producția de biodiesel, a fost spălată cu apă ultrapură. Acest procedeu a fost repetat de câteva ori pentru a elimina impuritățile existente pe suprafața acesteia. Materialul rezultat a fost uscat la o temperatură de 40°C, timp de 24 de ore, și mărunțit cu ajutorul aparatului Retsch-Grindomix-GM-200 pentru a obține particule cu dimensiuni cuprinse între 0.1 și 0.2 mm.

Apa sintetică utilizată

Au fost preparate soluții stoc de 1 g/L prin dizolvarea unor cantități corespunzătoare de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ și respectiv, colorant RB19 în apă ultrapură (Adrona Crystal E). Soluția stoc de plumb a fost standardizată prin titrare complexonometrică în prezența indicatorului Erio T. Soluțiile de lucru au fost obținute prin diluarea soluției stoc cu apă ultrapură.

3.4 Proceduri experimentale

3.4.1 Teste de biosorbție/desorbție în sistem mono-component

Biosorbentul de rapiță (RS) a fost utilizat în experimente de biosorbție pentru reținerea din soluții apoase sintetice a fiecăruia dintre poluanții-model considerați: ionii de plumb și colorantul RB19. În continuare, acest tip de test experimental va fi utilizat cu denumirea de *biosorbție individuală (în sistem mono-component)*. Strategia experimentală este ilustrată în Fig. 3.10.

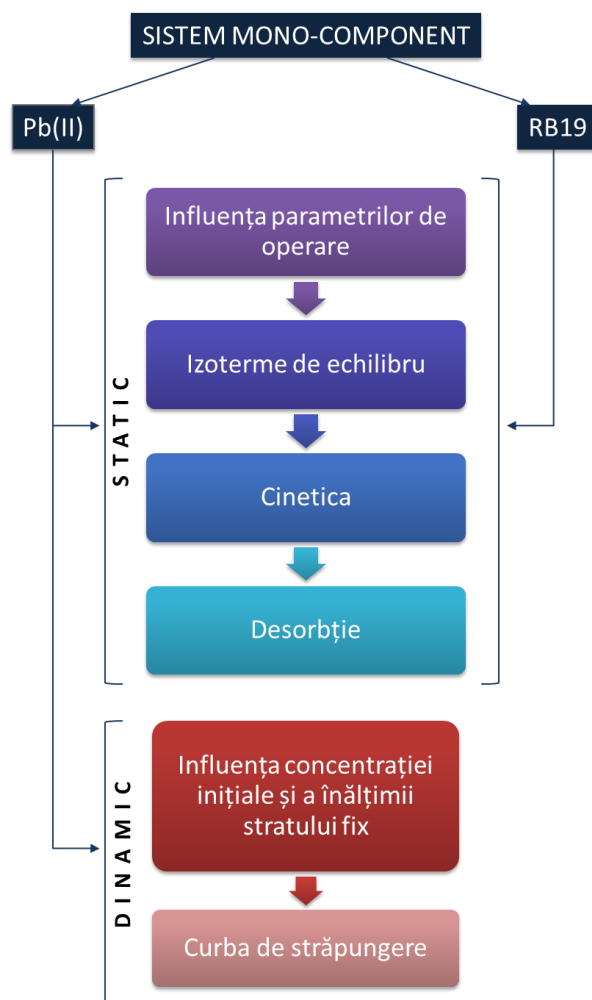


Fig. 3.10 Strategia experimentală pentru testele de biosorbție în sistem mono-component

3.4.2 Teste de biosorbție/desorbție în sistem bi-component

Testele experimentale de biosorbție în sistem bi-component a metalului și colorantului au fost realizate etapizat, prin contactarea pe rând a biosorbentului cu fiecare dintre poluanții-model. În continuare, acest tip de test experimental va fi utilizat cu denumirea de *biosorbție secvențială (în sistem bi-component)*.

Procedura experimentală a studiului biosorbției secvențiale este prezentată în Fig. 3.13.

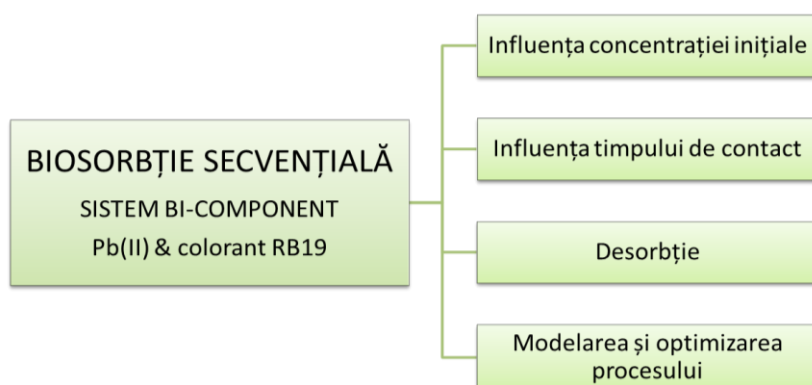


Fig. 3.13 Strategia experimentală pentru testele de biosorbție secvențială în sistem bi-component

CAPITOLUL 4

Biosorbția ionilor de plumb din apa uzată pe rapiță

Studiul procesului de biosorbție a ionilor Pb(II) pe biomaterialul de rapiță (RS) a fost realizat conform strategiei experimentale prezentate în Capitolul 3. Planificarea experimentelor în laborator au presupus investigații în regim static, pentru a determina efectul individual al parametrilor de operare, inclusiv: aciditatea inițială a soluției de Pb(II), concentrația inițială a ionilor metalici, cantitatea de biosorbent RS, timpul de contact al fazelor și temperatura. Izotermele Langmuir și Freundlich au fost utilizate pentru descrierea procesului în condiții de echilibrare a fazelor. În scopul modelării cinetice a datelor experimentale au fost aplicate modelele cinetice de ordinul pseudo-

unu și de ordin pseudo-doi, precum și modelul de difuzie intraparticulă. Studiul termodinamic a implicat determinarea parametrilor termodinamici ai procesului. Metodele de caracterizare a biosorbentului RS au inclus spectroscopia în infraroșu (ATR-FTIR) și analiza microscopică SEM/EDX. Testele de desorbție a poluantului au avut ca obiectiv posibilitatea regenerării biosorbentului RS. Au fost realizate și studii de biosorbție a plumbului în coloană cu strat fix de biosorbent, cu determinarea parametrilor curbei de străpungere.

4.1 Teste de biosorbție în regim static

4.1.1 Influența pH-ului soluției

Încărcarea electronică a suprafeței biosorbentului și specierea metalului sunt influențate de pH-ul soluției apoase. La $\text{pH} < 6$, forma predominantă a plumbului este forma cationică divalentă (Pb^{2+}). Speciile hidrolizate ale plumbului, precum $\text{Pb}(\text{OH})^+$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ and $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$, încep să se formeze la un pH mai bazic (Xu *et al.*, 2008; Reddy *et al.*, 2010). Pentru a evita reținerea altor specii de plumb și precipitarea $\text{Pb}(\text{OH})_2$, efectul acidității soluției asupra biosorbției plumbului pe RS a fost studiată pentru un pH inițial (pH_i) cuprins între 2 și 7. Variația gradului de îndepărtare a $\text{Pb}(\text{II})$ și a pH-ului final al soluției (pH_f) în funcție de aciditatea inițială a mediului este ilustrată în Fig. 4.1. Se poate observa o creștere a gradului de epurare de la 46.25% la un $\text{pH}_i = 2$ până la un maxim de 94.04% la un $\text{pH}_i = 5$.

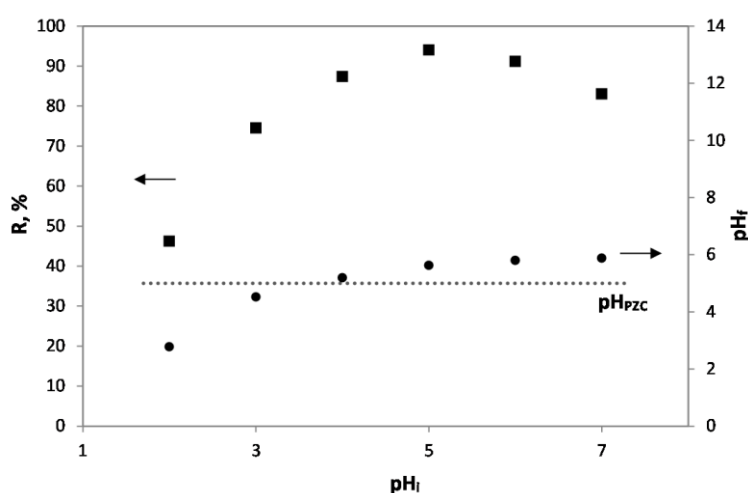


Fig. 4.1 Influența pH-ului inițial și al variației pH-ului soluției în timpul biosorbției $\text{Pb}(\text{II})$ pe RS ($C_0 = 50 \text{ mg/L}$, doză biosorbent = 10 g/L , $T = 20^\circ\text{C}$, $t = 24 \text{ h}$)

Pe măsura creșterii pH-ului, are loc deprotonizarea grupărilor funcționale, forțele de repulsie între ionii H_3O^+ și Pb^{2+} se diminuează, în timp ce accesul poluantului la centrul activi devine mai facil.

Evoluția gradului de epurare ($R\%$) – pH_i poate fi explicată considerând pH-ul la *punctul de încărcare zero* (pH_{PZC}) a biosorbentului. Paduraru et al. (2015) au determinat valoarea pH-ului la punctul de încărcare zero a biosorbentului de rapiță ca fiind 5. Încărcarea la suprafața a biosorbentului este pozitivă atunci când pH-ul soluției este mai mic decât pH_{PZC} , și negativă pentru un $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ (Ahmaruzzaman, 2011; Paduraru et al., 2015). În consecință, atunci când pH-ul soluției este sub 5, ionii pozitivi de hidroniu de pe suprafața biosorbentului RS pot fi schimbați ionic de către cationii de plumb. Astfel se poate explica modificarea pH-ului final al soluției (de la 2.1 la 2.78). Pe de altă parte, la valori mai mari ale pH-ului, la suprafața biosorbentului încep să predomine grupe funcționale cu sarcini negative. În acest caz, ionii Pb^{2+} vor putea interacționa electrostatic cu centrul activi și vor fi reținuți pe suprafața solidului (Morosanu et al., 2016).

La pH-ul nativ al soluției de Pb(II) (aproximativ 5.2), biosorbția datorată forțelor de atracție electrostatică și/sau schimbului ionic poate fi responsabilă pentru îndepărtarea din soluție a cantității mari de ioni poluanți. În consecință, pH-ul soluțiilor de Pb(II) nu va fi modificat pentru următoarele teste de biosorbție studiate experimental. În acest fel se evită: (i) introducerea unor ioni străini în soluție și (ii) costurile inerente controlării pH-ului înainte și după proces.

4.1.4 Influența timpului de contact

În Fig. 4.4 sunt prezentate rezultatele experimentale la diferiți timpi de contact între faze, pentru concentrații inițiale de Pb(II) de 50 și 100 mg/L, temperatura de 20°C și pH-ul natural al soluției. În primele 60 min., se poate observa o creștere abruptă a cantității de plumb reținute, care poate fi explicată de disponibilitatea mare a centrilor activi care pot fi accesați.

Condiția de echilibru se poate distinge în Fig. 4.4 prin creșterea mai mică a capacității de biosorbție până la atingerea unui platou indicat de o valoare cvasi-constantă a acesteia (Morosanu et al., 2016). În concordanță cu aceste rezultate, un interval de 3 ore a fost considerat suficient pentru atingerea echilibrului de biosorbție.

Un timp de contact redus pentru reținerea plumbului de către biosorbentul RS prezintă importanță practică, deoarece permite proiectarea unor reactoare cu volum mai mic, ceea ce oferă eficiență și costuri mai reduse (Blázquez et al., 2011).

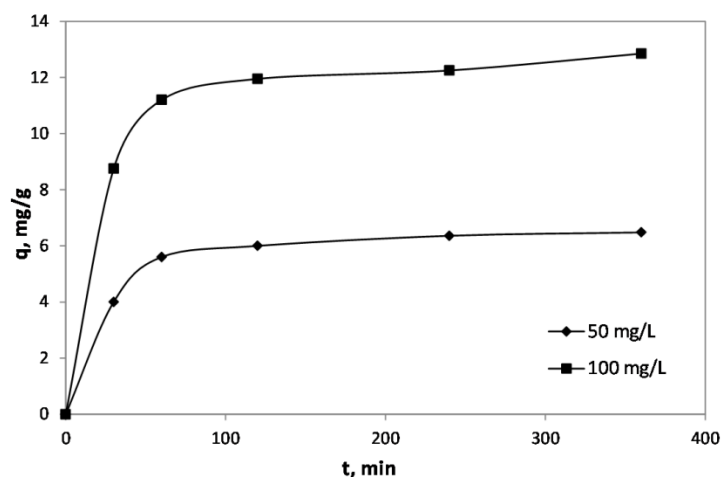


Fig. 4.4 Influența timpului de contact asupra sistemului Pb(II)-RS
(doză biosorbent = 10 g/L, pH = 5.2, T = 20°C)

4.1.6 Izotermele de biosorbție

Datele experimentale au fost analizate cu ajutorul modelelor izotermelor Langmuir și Freundlich, iar caracterizarea la echilibru a sistemului biosorbant Pb(II)-RS pentru trei valori ale temperaturii de lucru este ilustrată în Fig. 4.6.

Validitatea modelului Langmuir pentru temperaturile considerate de 4, 20 și 50°C este asigurată de factorii de determinare R^2 mari, care depășesc valoarea 0.99, și de valori mici ale factorilor χ^2 . Capacitățile maxime de biosorbție obținute asumând ipoteza unei sorbții în monostrat a ionilor Pb(II) sunt 18.35, 21.29 și 22.7 mg/g la 4, 20 și respectiv, 50°C (Tabelul 4.1). Corelația pozitivă dintre capacitatea de biosorbție q_m și temperatură demonstrează faptul că biosorbția este favorabilă la temperaturi mai mari.

Valorile parametrilor Freundlich, K_F și n , sunt indicate în Tabelul 4.1. Valorile coeficienților de determinare R^2 sunt mai mari de 0.9, însă pentru factorul χ^2 au fost determinate valori mari, ceea ce sugerează aplicabilitatea mai redusă a modelului Freundlich pentru datele experimentale, mai ales în ceea ce privește izoterma la 4°C (Tabelul 4.1, Fig. 4.6b). În cazul de față, datele experimentale arată o izotermă cu tendință convexă mai degrabă decât concavă, iar din analiza ecuației liniare Freundlich reiese un parametru n cu valori subunitare pentru temperaturile mai mici (Fig. 4.5 și Tabelul 4.1). Rezultate similare au fost obținute în cazul biosorbției Ni(II) pe alginat de calciu (Vijaya *et al.*, 2008) și Cr(VI) pe *Spirulina plantensis* (Gokhale, Jyoti and Lele, 2008). Această neconcordanță între datele experimentale și izoterma

derivată din modelul Freundlich poate datora naturii complexe a procesului de biosorbție și a varietății centrilor activi ai rapiței.

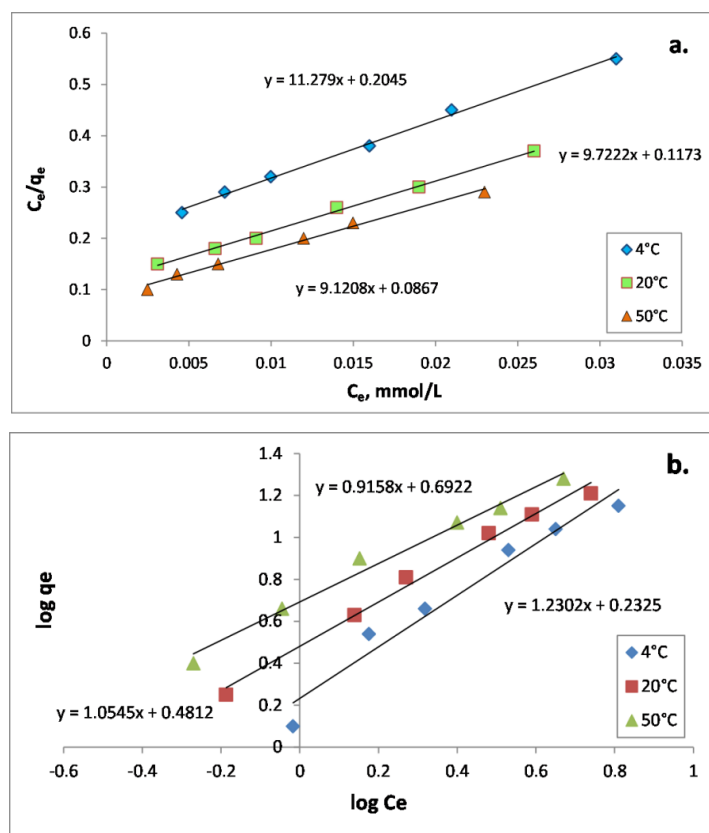


Fig. 4.6 Descrierea la echilibru a sistemului Pb(II)-rapiță conform modelelor izotermelor Langmuir (a) și Freundlich (b)

Tabelul 4.1 Descrierea cantitativă a sistemului Pb(II)-RS cu ajutorul modelelor de izotermă Langmuir și Freundlich

Model	Temperatură		
	4°C	20°C	50°C
<i>Langmuir</i>			
q_m (mg/g)	18.35	21.29	22.70
K_L (L/mg)	0.266	0.400	0.508
R^2	0.997	0.997	0.991
χ^2	0.009	0.0173	0.074
<i>Freundlich</i>			
K_F (mg/g)	1.70	3.02	4.92
n	0.81	0.94	1.09
R^2	0.958	0.989	0.985
χ^2	12.06	3.69	3.88

Capacitatea maximă de biosorbție a ionilor de Pb(II) de către rapiță este comparabilă cu alte biomateriale lignocelulozice utilizate în literatura de specialitate pentru îndepărtarea plumbului din efluenți apoși, după cum reiese din Tabelul 4.2. Abilitatea rapiței de eliminare a ionilor de plumb din soluții apoase este comparabilă cu coaja de semințe Marula (Moyo *et al.*, 2015), deșeuri de la recoltarea porumbului (Guyo, Mhonyera and Moyo, 2015), deșeuri de la curățarea măslinilor (Blázquez *et al.*, 2011), coaja de nuci caju (Coelho *et al.*, 2014) și sfere poroase obținute din lignină (Li, Ge and Wan, 2015). Acest lucru demonstrează fezabilitatea deșeurilor agricole și a biomasei vegetale pentru decontaminarea apei uzate conținând ioni de plumb.

Tabelul 4.2 Comparație între capacitatea de biosorbție la saturație (mg/g) a ionilor Pb(II) de către rapiță cu alți biosorbenți (la temperatura camerei)

Biosorbent	$q_{\max}$ (mg/g)	Referință
Bagasa de trestie de zahăr nemodificată	6.36	(Martín-Lara <i>et al.</i> , 2010)
Bagasa de trestie de zahăr modificată cu H ₂ SO ₄	7.297	
Scoarță de <i>Moringa oleifera</i>	34.6	(Reddy <i>et al.</i> , 2010)
Deșeuri de la curățarea măslinilor	26.24	(Blázquez <i>et al.</i> , 2011)
Coaja de nuci caju	28.65	(Coelho <i>et al.</i> , 2014)
Deșeuri netratate de la recoltarea porumbului	19.65	(Guyo, Mhonyera and Moyo, 2015)
Deșeuri tratate de la recoltarea porumbului	27.1	
Cenușă de frunze de cedru	8.04	(Hafshejani <i>et al.</i> , 2015)
Sfere poroase obținute din lignină	27.1	(Li, Ge and Wan, 2015)
Coaja de semințe Marula	20	(Moyo <i>et al.</i> , 2015)
<i>Phytolacca americana</i>	10.83	(Wang <i>et al.</i> , 2014)
<i>P.americana</i> modificată cu HNO ₃	12.66	
Rapiță	21.29	Prezentul studiu

4.1.7 Cinetica procesului de biosorbție

Viteza cu care are loc procesul de sorbție determină timpul de staționare a efluentului în reactor, fiind în strânsă legătură cu gradul de îndepărtare al poluantului din mediul apos. Din aceste considerente, cunoașterea cineticii procesului prezintă importanță practică, datorită faptului că este utilă în proiectarea sistemului.

Pentru a investiga mecanismul și etapele limitative de viteză în procesul de biosorbție a ionilor de plumb pe rapiță, datele cinetice au fost modelate utilizând modelele cinetice de ordin pseudo-unu, pseudo-doi și difuzia intraparticulă. Fig. 4.7 ilustrează corelarea liniară a modelelor cinetice pentru biosorbția ionilor de plumb de către RS. În Tabelul 4.3 sunt prezentați parametrii cinetici obținuți în urma analizei datelor experimentale.

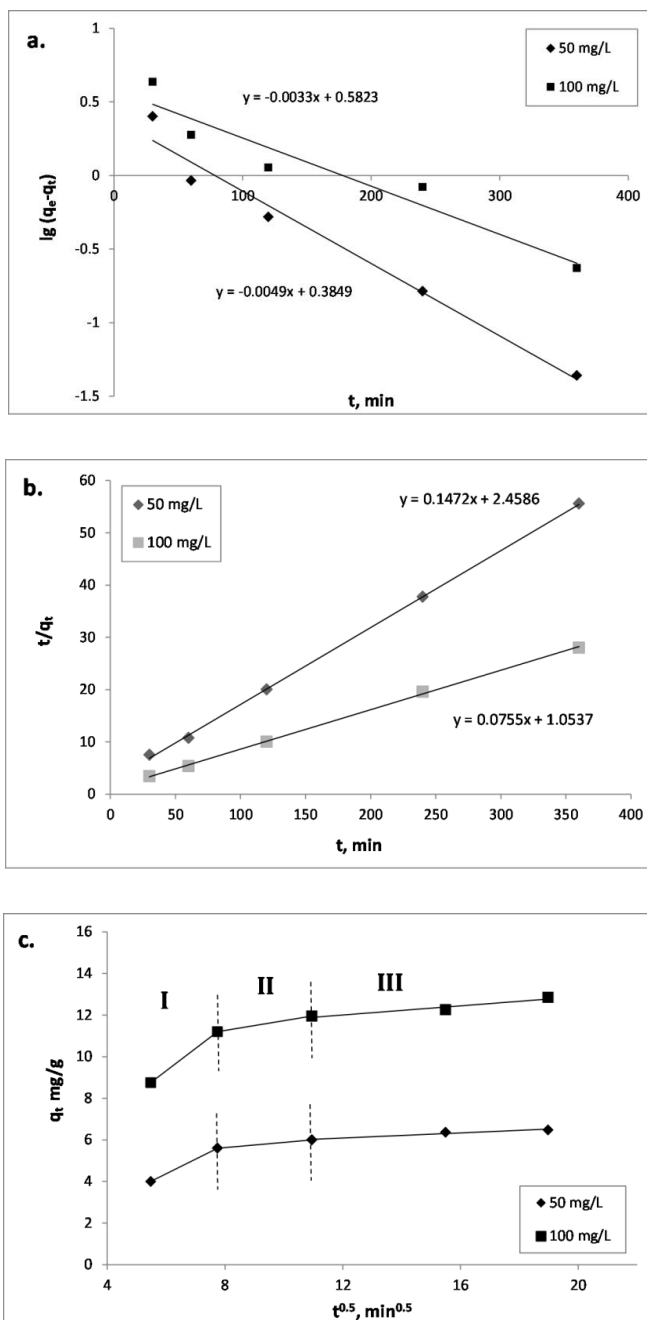


Fig. 4.7 Reprezentarea cinetică a biosorbției ionilor Pb(II) pe RS: a. modelul de ordin pseudo-unu, b. modelul de ordin pseudo-doi, c. modelul difuziei intraparticulă

Capacitatea de biosorbție la echilibru și constanta de viteză pot fi determinate din panta și interceptul graficelor liniare corespunzătoare modelelor cinetice de ordin pseudo-unu și pseudo-doi, care sunt prezentate în Fig. 4.7 (a și b). Informația dedusă prin aplicarea celor două modele cinetice menționate sugerează că biosorbția Pb(II) cu ajutorul rapiței corespunde modelului cinetic de ordin pseudo-doi.

Tabelul 4.3 Descrierea cinetică a biosorbției Pb(II) pe rapiță cu ajutorul modelelor de ordin pseudo-unu și pseudo-doi

C_0 (mg/g)	Model de ordin pseudo-unu				Model de ordin pseudo-doi				q_{exp} (mg/g)
	$k_1 \cdot 10^{-3}$ (1/min)	q_e (mg/g)	R^2		$k_2 \cdot 10^{-3}$ (mg/g·min)	q_e (mg/g)	R^2		
50	11.28	2.43	0.973		8.81	6.79	0.999		6.52
100	7.6	3.82	0.919		5.41	13.24	0.999		13.08

Fig. 4.7c evidențiază că graficele obținute sunt niște curbe care pot fi împărțite în trei regiuni liniare, corespunzătoare etapelor sorbției metalelor de către sorbenți. Prima regiune liniară, cu o pantă mai abruptă, reprezintă reținerea rapidă a ionilor de plumb pe suprafața externă a biosorbentului de rapiță (difuzia prin masa de lichid). Urmează apoi o etapă de sorbție treptată, în care ionii metalici pătrund în porii biosorbentului. Pe măsură ce porii devin încărcăți în ioni Pb(II), viteza difuzională scade, iar difuzia în mezopori este etapa determinantă de viteză. La final, în regiunea III, difuzia intraparticulă în micropori încetinește considerabil, în timp ce se atinge echilibrul între ionii metalici din soluție și cei de pe suprafața biosorbentului.

Tabelul 4.4 prezintă constantele de viteză difuzională pentru fiecare etapă descrisă. Coeficienții de corelare obținuți R^2 sunt între 0.93 și 1. Valorile mici ale parametrului $k_{id,III}$ indică ca etapă determinantă de viteză difuzia intraparticulă în microporii biosorbentului (Morosanu *et al.*, 2016). Alți autori au raportat rezultate similare de multiliniaritate a graficelor obținute în urma modelării difuziei intraparticulă în cazul biosorbției ionilor de plumb cu ajutorul rumegușului de lemn de *Mansonia* (Ofomaja, 2010), biomasă de *Phytolacca americana* L. (Wang *et al.*, 2014) și carbon activat obținut din coajă de *Mangostana Garcinia* (Chowdhury, Zain and Khan, 2012) sau a reținerii Cu(II), Co(II) and Fe(III) cu ajutorul biosorbenților pe bază de coji de orez, frunze de palmier și zambilă de apă (Sadeek *et al.*, 2015) sau biosorbția ionilor Cu(II) de către pudră obținută din semințe de *Tamarindus indica* (Chowdhury and Saha, 2011).

Tabelul 4.4 Constantele de viteză obținute conform modelului difuziei intraparticulă pentru biosorbția Pb(II) pe rapiță

	Concentrația inițială C_0 (mg/g)	
	50	100
Regiunea I		
Ecuatie	$y = 0.7052x + 0.1373$	$y = 1.0799x + 2.8352$
R^2	1	1
$k_{id,I}$ (mg/g·min ^{0.5})	0.7052	1.0799
Regiunea II		
Ecuatie	$y = 0.1247x + 4.6343$	$y = 0.2338x + 9.3893$
R^2	1	1
$k_{id,II}$ (mg/g·min ^{0.5})	0.1247	0.2338
Regiunea III		
Ecuatie	$y = 0.0608x + 5.3592$	$y = 0.11x + 10.685$
R^2	0.9585	0.9309
$k_{id,III}$ (mg/g·min ^{0.5})	0.0608	0.1100

4.2 Caracterizarea biosorbentului

Pentru a înțelege mai bine mecanismul de biosorbție, grupările funcționale de pe suprafața biosorbentului au fost identificate cu ajutorul spectroscopiei ATR-FTIR. Spectrele FTIR au fost înregistrate înainte și după biosorbția Pb(II), în intervalul 4000-400 cm⁻¹. Fig. 4.9 prezintă natura complexă a acestui biomaterial, dezvăluind o pletoară de pic-uri caracteristice. Dispariția, reducerea și/sau modificarea picurilor în diagrama FTIR a RS-Pb sugerează implicarea grupărilor hidroxil, carboxil, amino, C=O, C-O, C=S și P=C în procesul de biosorbție. O schimbare a poziției picului spre frecvențe mai mici indică slăbirea legăturii chimice, în timp ce modificarea spre numere de undă mai mari denotă o legătură mai puternică (Wang *et al.*, 2014).

Rezultatele spectroscopiei FTIR au arătat că, în afară de atracția electrostatică, un alt mecanism, bazat pe interacțiuni chimice, este implicat în reținerea plumbului din faza lichidă. Afinitatea mare a rapiței pentru ionii de plumb se datorează probabil mai multor mecanisme care au loc simultan: (i) interacțiuni electrostatice și (ii) interacțiuni chimice, inclusiv reacții de schimb ionic (cu K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ sau H⁺ de la grupările hidroxil) și/sau reacții de complexare.

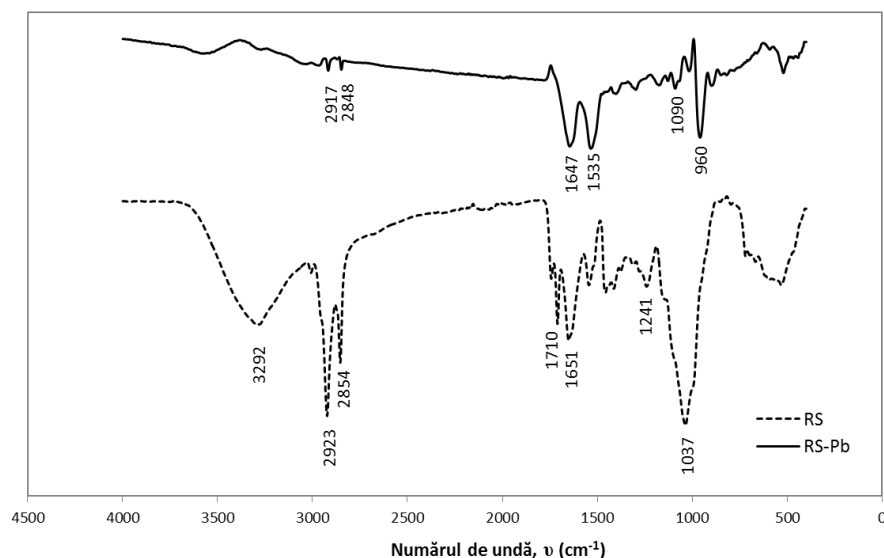


Fig. 4.9 Spectrul IR pentru biosorbentul RS nativ și RS încărcat cu plumb

Pe baza spectrelor FTIR și diagramelor EDX, interacțiunile posibile care pot avea loc între ionii de plumb și centrii activi de la suprafața rapiței au fost schematizate în Fig. 4.11 (Morosanu *et al.*, 2016).

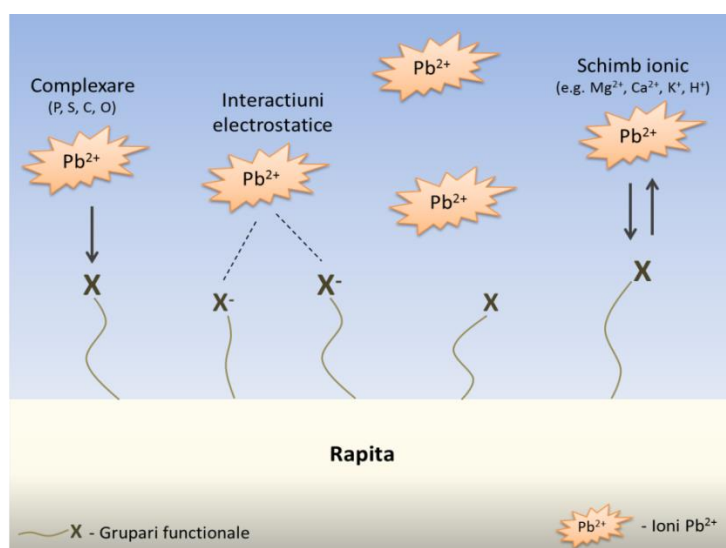


Fig. 4.11 Reprezentarea schematică a posibilelor interacțiuni implicate în procesul de biosorbție a Pb(II) pe RS (Morosanu *et al.*, 2016)

4.4 Teste experimentale în regim dinamic

Studiile de biosorbție în regim static de operare oferă informații importante despre starea la echilibru și cinetica procesului investigat. Cu toate acestea, la scară pilot sa industrială este preferată operarea continuă și timpul de contact este limitat, iar aceste informații nu sunt suficiente (Cruz-Olivares *et al.*, 2013). În condiții

dinamice, curba de străpungere este o condiție necesară pentru a evalua și înțelege mai bine comportamentul sorbtiv și capacitatea limitată a sorbentului de a reține ionii metalici. O curbă de străpungere caracteristică este de obicei reprezentată prin construcția grafică a concentrației efluentului la un anumit moment în timp (C_t) sau a concentrației efluentului normalizate la concentrația inițială (C_t/C_0) funcție de volumul de soluție trecut prin coloană (V) sau timpul de serviciu al coloanei (t).

4.4.1 Influența concentrației inițiale asupra curbei de străpungere

Așa cum apare în Fig. 4.14, curba de străpungere obținută pentru biosorbția Pb(II) pe rapiță este dependentă de concentrația influentului (Morosanu *et al.*, 2016).

Parametrii caracteristici ai curbei de străpungere includ timpul și volumul la punctul de străpungere și respectiv, la punctul de saturație, și capacitatea dinamică de biosorbție (q_{dyn}). Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 4.7. La concentrații mai mari de Pb(II), au fost obținute curbe de străpungere cu o pantă mai abruptă și o zonă de transfer de masă mai mare, conform Tabelului 4.7. Panta curbei de străpungere este indicativă a eficienței coloanei de biosorbție – cu cât este mai mare, cu atât eficiența crește (Naja, Murphy and Volesky, 2010).

O creștere a concentrației inițiale a plumbului este asociată cu o cantitate mai mare de ioni metalici pentru aceeași cantitate de sorbent, rezultând într-un volum mai mic de apă decontaminată înainte ca stratul de sorbent să devină saturat. Creșterea capacității de biosorbție la concentrații mai ridicate poate fi cauzată de o forță mai mare de transfer de masă manifestată datorită unui gradient de concentrație a Pb(II) mai mare între faza lichidă și faza solidă (Luo *et al.*, 2011; Tofan *et al.*, 2015).

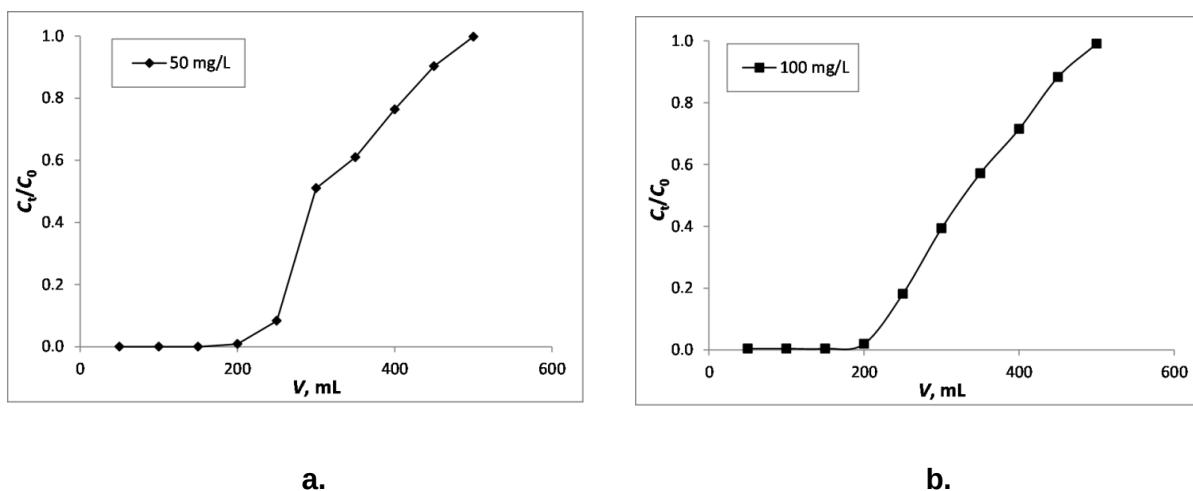


Fig. 4.14 Curba de străpungere pentru biosorbția Pb(II) pe rapiță la diferite concentrații inițiale: a. 50 mg/L, b. 100 mg/L (debit 2.5 mL/min, 0.7 g RS, pH = 5.2, T = 20°C)

Tabelul 4.7 Parametrii experimentali ai curbelor de străpungere pentru biosorbția Pb(II) în coloană cu strat fix de RS la diferite concentrații de poluant

C_0 (mg/L)	t_b (min)	V_b (L)	t_s (min)	V_s (L)	q_t (mg/g)	ZTM (cm)
50	100.78	0.25	188.48	0.47	20.37	2.79
100	89.91	0.22	181.63	0.45	40.04	3.03

C_0 (mg/L) – concentrația influentului, t_b (min) – timp de străpungere ($C_t/C_0 = 0.1$), V_b (L) – volum de străpungere, t_s (min) – timp de saturație ($C_t/C_0 = 0.9$), V_s (L) – volum de saturație, q_t (mg/g) – capacitate dinamică totală de biosorbție, ZTM (cm) – zona de transfer de masă.

Scăderea concentrației influentului determină ca un volum mai mare de soluție să fie procesat, rezultând în deplasarea curbei de străpungere spre dreapta. Aceste rezultate sunt în concordanță cu alte studii ale reținerii plumbului pe *Agaricus bisporus* (Long *et al.*, 2014) și pe reziduuri de la cuișoare (Cruz-Olivares *et al.*, 2013).

Tabelul 4.8 prezintă capacitatea de biosorbție la punctul de străpungere a RS în comparație cu alți biosorbenți utilizați pentru reținerea plumbului din efluenți apoși în diferite condiții de operare ale coloanei de biosorbție. Deși parametrii experimentali ai coloanei variază în literatura de specialitate, rezultatele obținute în acest studiu sunt comparabile cu cele obținute de alți autori.

Tabelul 4.8 Compararea capacității de biosorbție a RS pentru ionii Pb(II) cu alți biosorbenți în regim dinamic

Biosorbent	C_0 (mg/L)	Debit (mL/min)	h (cm)	q_b (mg/g)	Referință
Rumeguș de <i>Pinus sylvestris</i>	3	10	13	1.7	(Taty-Costodes <i>et al.</i> , 2005)
	5			1.6	
	10			2.2	
Reziduuri de cuișoare	15	20	15	13.1	(Cruz-Olivares <i>et al.</i> , 2013)
	20			48.2	
<i>Agaricus bisporus</i>	50	3	4	48.2	(Long <i>et al.</i> , 2014)
	100			50.3	
<i>A. hydrophila</i>	103.6	2	7	36.68	(Hasan, Srivastava and Talat, 2010)
Sâmburi de măslina tratați cu acid	150	6	4.4	17.7	(Martín-Lara <i>et al.</i> , 2012)

Biosorbent	C_0 (mg/L)	Debit (mL/min)	h (cm)	q_b (mg/g)	Referință
Deșeu de rapiță	50	2.5	6	11.98	Prezentul studiu
	100			28.16	

4.4.3 Modelarea curbelor de străpungere

Datele experimentale ale biosorbției Pb(II) în coloană cu strat fix de RS au fost corelate cu modelele Thomas și Yoon-Nelson, iar rezultatele sunt ilustrate grafic în Fig. 4.16 (Morosanu *et al.*, 2016). Tabelul 4.10 oferă informații referitoare la parametrii modelelor și la coeficienții de corelare.

Modelul Thomas presupune o adsorbție în monostrat și descrie procesele de sorbție atunci când limitările difuziei externe și interne nu sunt prezente (Muthusamy and Venkatachalam, 2015). Buna corelare cu acest model este în concordanță cu rezultatele testelor în regim static.

Modelul Thomas, precum și modelul Yoon-Nelson, au prezentat capacități de sorbție care sunt mai mari decât cele obținute din modelul izotermei Langmuir, i.e. 21.29 mg/g la temperatura camerei. Aceasta sugerează că biosorbentul de rapiță prezintă rezultate mai bune pentru difuzia în regim de coloană cu strat fix decât condițiile de reactor cu agitare (Tofan *et al.*, 2015).

Tabelul 4.10 Parametrii modelelor Thomas și Yoon-Nelson pentru biosorbția Pb(II) în regim dinamic

C_0 (mg/L)	Modelul Thomas			Modelul Yoon-Nelson			
	$K_T 10^{-3}$ (L/min/mg)	$q_{0(T)}$ (mg/g)	R^2	k_{YN} (1/min)	τ (min)	$q_{0(YN)}$ (mg/g)	R^2
50	1.55	23.98	0.930	0.0367	197.47	35.17	0.916
100	0.58	48.81	0.947	0.0479	143.11	51.11	0.927

4.5 Teste experimentale cu apă uzată reală

Caracteristicile fizico-chimice ale apei uzate industriale înainte și după biosorbția în regim dinamic sunt prezentate în Tabelul 4.12. După trecerea prin coloană a unui volum de 200 mL de apă uzată, conținutul de Pb(II) a fost redus cu peste 94%. Acest lucru arată afinitatea biosorbentului RS pentru ionii de plumb chiar și în prezența altor compuși (Morosanu *et al.*, 2016). În plus, alți indicatori de calitate considerați în acest

studiu, precum consumul chimic de oxigen (CCO-Cr), materiile solide în suspensie (MTS), cloruri și duritatea apei, au arătat o îmbunătățire semnificativă (Tabelul 4.12).

În concluzie, aceste rezultate reflectă capacitatea rapiței de a îndepărta ionii Pb(II) și compușii organici din apele uzate reale.

Tabelul 4.12 Caracteristicile fizico-chimice ale apei uzate înainte și după biosorbție

Indicator de calitate	Înainte de biosorbție	După biosorbție	R(%)
pH	7.78	7.01	9.89
MTS (mg/L)	69	48	30.43
CCO-Cr (mg/L)	515.65	256	50.35
Pb ²⁺ (mg/L)	4.88	0.27	94.47
Cl ⁻ (mg/L)	150	124	17.33
Duritate totală (°G)	12.4	3.52	71.61

CAPITOLUL 5

Biosorbția colorantului RB19 din apa uzată pe rapiță

Biosorbția individuală a colorantului Reactive Blue 19 (RB19) a fost realizată considerând aspectele de planificare experimentală prezentate în Capitolul 3. Mai întâi, s-a urmărit determinarea influenței parametrilor de operare, precum: pH-ul inițial al soluției, concentrația inițială de colorant, cantitatea de biosorbent de rapiță (RS), timpul de contact, temperatura. Studiile de cinetică a procesului de biosorbție au constatat în aplicarea modelelor de ordin pseudo-unu și pseudo-doi, precum și a modelelor difuzionale cele mai cunoscute. Descrierea în condiții de echilibru a sistemului colorant-rapiță a fost realizată la diferite temperaturi (4, 20 și 50°C), cu ajutorul modelelor izotermelor Langmuir, Freundlich și Dubinin-Raduskevich (D-R). De asemenea, parametrii termodinamici ai procesului au fost calculați. Analiza de spectroscopie în infraroșu (ATR-FTIR) și microscopia de baleiaj (SEM) au fost utilizate pentru caracterizarea suprafeței biomaterialului. Au fost realizate și teste de desorbție a colorantului de pe biosorbent.

5.1 Influența pH-ului inițial

Sorbția coloranților este dependentă de aciditatea mediului, întrucât o variație a pH-ului soluției este în strânsă legătură cu modificarea încărcării superficiale a biosorbentului, precum și cu gradul de ionizare a moleculei reținute.

În lucrarea de față, efectul pH-ului asupra comportamentului sorbtiv a rapiței asupra colorantului Reactive Blue 19 a fost investigat în intervalul de pH 2–10, pentru o concentrație inițială a colorantului de 50 mg/L și un raport $m_{\text{biosorbent}}/V_{\text{solut}}$ de 10 g/L, la temperatura camerei. Rezultatele experimentale au indicat o variație a eficienței de decolorare a soluției având o formă ca în Fig. 5.1.

Deși pH-ul inițial al soluției este un parametru de influență important al procesului de biosorbție, rezultatele experimentale sugerează că biosorbția RB19 de către RS este independentă de aciditatea inițială a mediului pentru intervalul de pH studiat. Rezultate similare au fost raportate pentru adsorbția colorantului Reactive Orange 16 pe chitosan (Rosa *et al.*, 2008) și Acid Orange 6 pe turtă de ricin (Magriotis *et al.*, 2014).

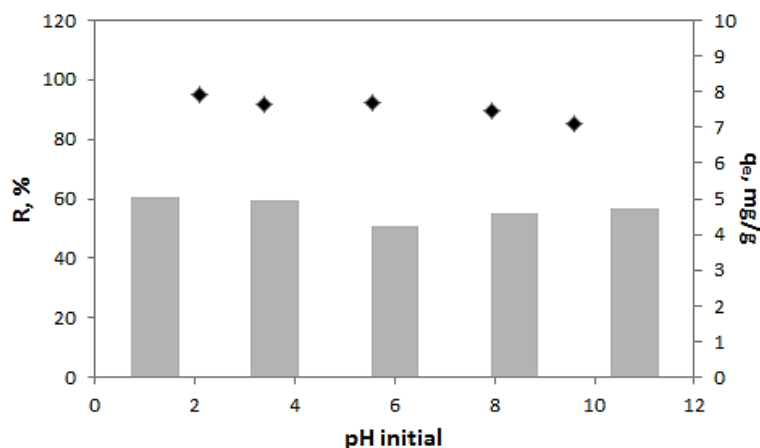


Fig. 5.1 Influența pH-ului inițial asupra biosorbției colorantului RB19 pe RS

($C_0 = 50$ mg/L, doză biosorbent = 10 g/L, $T = 20^\circ\text{C}$, $t = 24$ h)

Influența pH-ului asupra echilibrului de sorbție poate fi explicat cu ajutorul a mai multor mecanisme. Analiza FTIR (Fig. 4.9) a evidențiat că suprafața biosorbentului RS conține o varietate de grupări funcționale (hidroxil, carboxil etc.) care pot interacționa chimic cu molecula de colorant. Aciditatea mediului influențează aceste interacțiuni prin modificarea sarcinilor de pe suprafața solidului (Mahmoodi *et al.*, 2010; Paduraru *et al.*, 2015). Astfel, la $\text{pH} > 6$ suprafața biosorbentului RS, fiind încărcată cu sarcini pozitive, poate atrage moleculele polare ($\text{R}-\text{SO}_3^-$) de colorant. O altă explicație posibilă constă în existența interacțiunilor Van der Waals (biosorbție fizică) între

moleculele de colorant și centrii activi de la suprafața biosorbentului (Morosanu *et al.*, 2017). În comparație cu primul mecanism, cel de-al doilea poate să nu fie influențat de variația pH-ului (Sharma and Bhattacharyya, 2005).

5.5 Cinetica procesului de biosorbție

Pentru a investiga mecanismele biosorbitive, cinetica procesului a fost studiată prin aplicarea modelelor cinetice de ordin pseudo-unu și de ordin pseudo-doi.

Constantele modelului cinetic de ordin pseudo-doi q_e și k_2 pot fi calculate din interceptul și panta graficului liniar t/q_t vs t prezentat în Fig. 5.5b. Conform datelor prezentate în Tabelul 5.1, valorile calculate pentru capacitatea de biosorbție q_e au fost similare rezultatelor obținute experimental $q_{e,exp}$.

Tabelul 5.1 Parametrii cinetici ai modelelor de ordin pseudo-unu și pseudo-doi pentru biosorbția RB19 pe RS la diferite concentrații inițiale de colorant; doză sorbent = 10 g/L, T = 20°C

C_0 (mg/g)	Modelul de ordin pseudo-unu			Modelul de ordin pseudo-doi			$q_{e,exp}$ (mg/g)
	$k_1 \cdot 10^{-3}$ (1/min)	q_e (mg/g)	R^2	$k_2 \cdot 10^{-3}$ (mg/g·min)	q_e (mg/g)	R^2	
50	6.7	2.85	0.951	5.3	4.75	0.995	4.68
100	6.4	5.00	0.942	3.2	8.55	0.996	8.58
150	4.6	6.54	0.967	3.1	10.58	0.995	11.70

Din punct de vedere mecanistic, interpretarea datelor experimentale necesită identificarea etapelor implicate în procesul de biosorbție. Se poate considera că există patru etape rezistente la transportul solutului din faza lichidă până la accesarea centrilor activi de pe suprafața biosorbentului (Belaid *et al.*, 2013): (i) transportul din masa de soluție la filmul de lichid care înconjoară particulele solide, (ii) difuzia externă (prin filmul de lichid), (iii) transportul în interiorul particulei de sorbent și (iv) sorbția la suprafața solidă. Ultima etapă decurge foarte rapid și poate fi considerată neglijabilă.

În plus, coeficienții de determinare R^2 cu valori peste 0.995 asigură aplicabilitatea modelului de ordin pseudo-doi pentru a descrie cinetica biosorbției colorantului RB19 pe RS. Acest model presupune că molecula de colorant interacționează cu doi centri activi de pe suprafața biosorbentului sau că două molecule sunt sorbite pe un singur centru activ, indicând un mecanism de sorbție chimică (Hemmati *et al.*, 2015).

Pentru elucidarea etapei determinante de viteză în cazul biosorbției colorantului RB19 pe RS, au fost aplicate diferite modele difuzionale (Morosanu *et al.*, 2017).

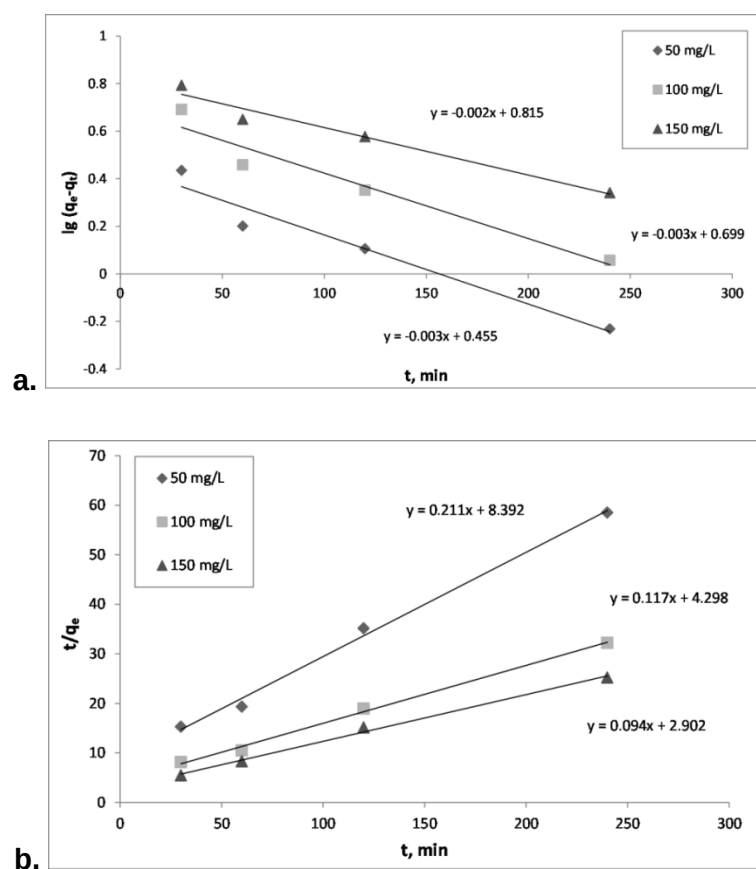


Fig. 5.5 Reprezentarea grafică a modelelor cinetice de ordin pseudo-unu (a) și pseudo-doi (b) pentru biosorbția colorantului RB19 pe RS

Modelul difuziei prin film este descris de ecuația prezentată în Tabelul 3.3. Constanta de viteză a modelului, k_f , și constanta b pot fi calculate din reprezentarea grafică $\ln(1 - q_t/q_e)$ în funcție de t . Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 5.2.

Tabelul 5.2 Parametrii cinetici ai modelelor difuziei intraparticulă și prin film pentru biosorbția RB19 pe RS la diferite concentrații inițiale de colorant

C_0 (mg/g)	Modelul Weber-Morris		Modelul difuziei prin film		
	k_{id} (mg/g.min)	R^2	k_f (1/min)	b	R^2
50	0.19	0.889	0.0067	0.49	0.951
100	0.34	0.880	0.0063	0.54	0.942
150	0.37	0.949	0.0046	0.58	0.967

Valorile constantei modelului, b , pentru cele trei concentrații RB19 considerate sunt diferite de zero, ceea ce indică faptul că graficele liniare nu trec prin origine. În acest caz, difuzia prin film nu este singura etapă determinantă de viteză.

Etapă determinantă de viteză a fost investigată și cu ajutorul ecuației Boyd (Tabelul 3.3). În cazul în care reprezentarea grafică Bt vs t este o linie ce trece prin origine, biosorbția este guvernată de difuzia intraparticulă, iar în caz contrar, etapa determinantă de viteză este difuzia prin film (Cheng *et al.*, 2016). Graficele Boyd obținute în cazul biosorbției colorantului RB19 la diferite concentrații inițiale pe RS sunt ilustrate în Fig. 5.7. În urma analizei de regresie au rezultat coeficienți de determinare R^2 peste 0.98, indicând liniaritatea reprezentărilor grafice. Rezultatele au arătat că interceptul fiecărei drepte este diferit de zero, iar procesul de biosorbție este dominat de difuzia prin film.

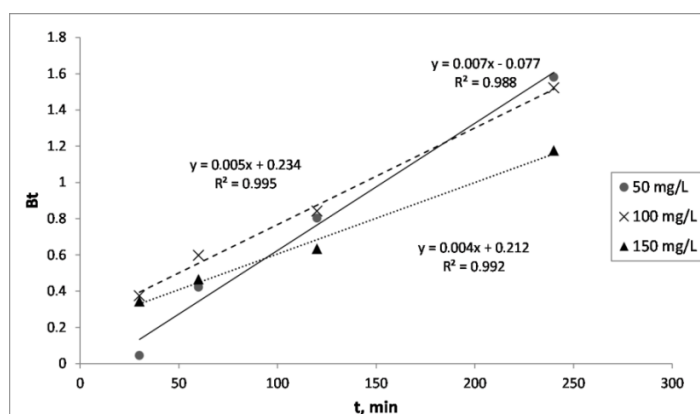


Fig. 5.7 Reprezentarea grafică a modelului Boyd pentru biosorbția RB19 pe RS

5.6 Izotermele de biosorbție

Studiile de echilibru oferă informații despre interacțiunea moleculelor de colorant cu centrii activi ai biosorbentului în timpul procesului de sorbție (Isah *et al.*, 2015). Diferite modele de izoterme, precum Langmuir, Freundlich și Dubinin-Raduskevich, au fost aplicate pentru a descrie datele la echilibru pentru biosorbția RB19 pe RS (Fig. 5.8).

Izoterma Langmuir este unul din modele empirice cel mai des utilizate și presupune o reținere a moleculelor de solut în monostrat pe o suprafață ce conține un număr specific și finit de centri activi omogeni, echivalenți energetic și fără să aibă loc o interacțiune între moleculele sorbite (Yagub *et al.*, 2014).

Gradul de corelare cu datele experimentale a fost măsurat prin intermediul coeficientului de determinare R^2 . În acest caz, valorile R^2 obținute s-au încadrat între 0.987 și 0.994 pentru temperaturile considerate (Tabelul 5.3). Valorile mici ale factorului χ^2 confirmă buna aplicabilitate a modelului pentru biosorbția RB19 pe RS. Verificarea rezultatelor experimentale cu izoterma Langmuir confirmă natura omogenă a biosorbției în monostrat a colorantului RB19.

Izoterma Langmuir poate fi folosită pentru a indica posibilitatea desfășurării procesului de sorbție, prin utilizarea factorului de separare R_L . În funcție de valoarea obținută pentru acest parametru, sorbția poate fi nefavorabilă ($R_L > 1$), liniară ($R_L = 1$), favorabilă ($0 < R_L < 1$) sau ireversibilă ($R_L = 0$) (Malakootian *et al.*, 2015). Pentru toate temperaturile de lucru, valorile calculate pentru coeficientul de separare R_L (Tabelul 5.3) sunt subunitare, sugerând reținerea favorabilă a moleculelor organice pe suprafața biosorbentului RS.

Tabelul 5.3 Parametrii izotermelor biosorbției RB19 pe RS la diferite temperaturi; doză sorbent: 10 g/L, t: 240 min

Izotermă	Parametri	Temperatură		
		4°C	20°C	50°C
Langmuir	q_m , mg/g	9.63	11.81	13.86
	$K_L \cdot 10^{-2}$, L/mg	3.51	8.69	13.15
	R^2	0.987	0.988	0.994
	χ^2	0.32	0.17	0.24
	R_L	0.16 – 0.52	0.07 – 0.29	0.05 – 0.22
Freundlich	n	1.72	1.94	2.05
	K_F	1.56	1.51	2.25
	R^2	0.976	0.964	0.940
	χ^2	0.14	0.39	0.65
Dubinin-Raduskevich	$-\beta$, mmol ² /J ²	0.0166	0.0112	0.0078
	q_s , mg/g	11.33	16.58	19.55
	E , kJ/mol	5.49	6.68	8.01
	R^2	0.967	0.985	0.972
	χ^2	0.23	0.15	0.35

Modelul izotermei D-R poate oferi informații despre mecanismul de biosorbție, prin determinarea energiei de sorbție E dată de Eq. (3.8). Aceasta a fost calculată cu

ajutorul coeficientului β în cazul celor trei temperaturi considerate, iar rezultatele sunt menționate în Tabelul 5.3.

Se consideră că pentru $E < 8$ kJ/mol procesul de biosorbție este controlat de un mecanism fizic, pentru $8 < E < 16$ kJ/mol predomină un mecanism de schimb ionic, iar pentru $E > 16$ kJ/mol, sorbția are loc printr-o reacție chimică (Magriotis *et al.*, 2014).

Cu toate acestea, o energie mai mică de 8 kJ/mol pentru temperatura de 4 și respectiv, 20°C indică faptul că mecanismul de reținere a colorantului RB19 pe rapiță este predominant de natură fizică (Morosanu *et al.*, 2017). Rezultate similare au fost obținute de Fathi, Asfaram și Farhangi (2015) când au studiat biosorbția colorantului Direct Red 23 pe tulpini de porumb.

Natura chemosorbțivă a reținerii colorantului RB19 la temperatură mare indicată de o valoare $E = 8.01$ kJ/mol este în concordanță cu aplicabilitatea mai mare a izotermei Langmuir la 50°C ($R^2 = 0.994$) la temperaturi mai mici.

Eficiența biosorbentului de rapiță pentru reținerea colorantului RB19 din efluenți apoși a fost comparată cu alți sorbenți raportați în literatură. Capacitățile maxime de biosorbție q_m se regăsesc în Tabelul 5.4. Deșeul de rapiță prezintă o capacitate de biosorbție moderată a RB19, ceea ce îl face aplicabil în epurarea apelor uzate conținând acest poluant.

Tabelul 5.4 Comparație între capacitatea de biosorbție la saturație (mg/g) a colorantului RB19 de către rapiță cu alți sorbenți (la temperatura camerei)

Biosorbent	q_m (mg/g)	Referință
Carbon activ obținut din coajă de nucă de cocos	2.22	(Isah <i>et al.</i> , 2015)
Carbon activ pe bază de nămol provenit de la spălătorii industriale	33.47	(Silva <i>et al.</i> , 2016)
Pirina	14.08	(Dağdelen <i>et al.</i> , 2014)
Nanotuburi de alumina/carbon	3.67	(Malakootian <i>et al.</i> , 2015)
Frunze de ananas	42.02	(Rahmat <i>et al.</i> , 2016)
Coajă de lămâi verzi	37.37	(Rahmat <i>et al.</i> , 2016)
Rapiță	11.81	Prezentul studiu

5.7 Termodinamica biosorbției

Investigarea parametrilor termodinamici a facilitat evaluarea fezabilității și naturii procesului de biosorbție a colorantului RB19 pe rapiță. Ecuațiile (3.9) – (3.12) au fost

utilizate pentru determinarea energiei libere Gibbs, a variației entalpiei și a variației entropiei. În studiul de față, constanta K_C a fost calculată conform Eq. (5.1).

$$K_C = \frac{C_a}{C_e} \quad (5.1)$$

unde: C_a – cantitatea de RB19 reținută pe biosorbent ($C_a = C_0 - C_e$), în mg/L.

Constanta K_C a fost determinată din reprezentarea grafică C_a/C_e vs C_a ca interceptul curbei liniare pentru fiecare temperatură de lucru ilustrată în Fig. 5.9.

Rezultatele parametrilor termodinamici sunt prezentate în Tabelul 5.5.

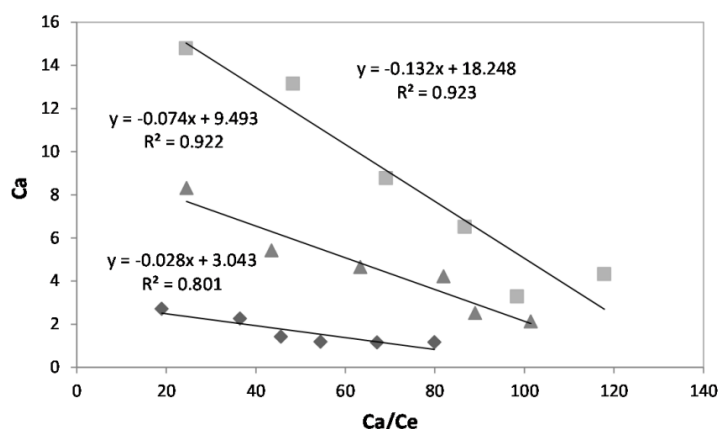


Fig. 5.9 Reprezentarea liniară C_a/C_e vs C_a pentru determinarea constantei K_C

În general, se consideră că ΔG între -20 și 0 kJ/mol corespunde sorbției fizice, iar sorbția chimică e caracterizată de valori cuprinse între -80 și -400 kJ/mol (Karmaker *et al.*, 2015). În cazul de față, valorile ΔG sugerează că biosorbția colorantului RB19 pe rapiță ar fi controlată de un proces de natură fizică, în concordanță cu valorile energiei de sorbție E (Tabelul 5.3).

Tabelul 5.5 Parametrii termodinamici în cazul biosorbției colorantului RB19 pe RS

T (°C)	K_C	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol K)
4	3.04	-2.56	27.80	0.11
20	9.49	-5.47		
50	18.25	-7.78		

Au fost obținute valori pozitive ale entalpiei ΔH și entropiei ΔS (Tabelul 5.5). Valoarea pozitivă a ΔH și creșterea energiei de sorbție E la temperaturi ridicate arată existența unei bariere de energie în cazul reținerii colorantului RB19 de către rapiță (Mahmoodi *et al.*, 2010).

$\Delta H > 0$ poate fi cauzată de creșterea vitezei difuziei în filmul de lichid ce înconjoară particulele solide și în porii biosorbentului (Ahmad, Ahmad Puad and Bello, 2014).

Procesul este spontan ($\Delta S > 0$), ceea ce înseamnă că gradul de dezordine la interfața solid-lichid a crescut datorită biosorbției (Argun, Güclü and Karatas, 2014).

5.8 Caracterizarea biosorbentului

Caracteristicile morfologice ale biosorbentului de rapiță înainte și după reținerea colorantului au fost observate cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj. Imaginile SEM ale RS înainte de biosorbție (Fig. 5.10a) au arătat o suprafață neregulată și o structură cu cavități, caracterizată de eterogenitate.

După punerea în contact a soluției de colorant cu rapița, imaginile SEM evidențiază o suprafață mai omogenă, pe care s-a depus colorantul (Fig. 3.10b).

Rezultatele spectroscopiei IR prezentate în Fig. 4.9 au relevat diferite grupări funcționale pe suprafața RS: O-H din grupările carboxilice sau hidroxilice ale ligninei și celulozei și N-H ale aminelor din proteine ($\nu = 3292 \text{ cm}^{-1}$), C-H ale compușilor alifatici ($\nu = 2917$ și 2854 cm^{-1}), O-H din grupările alcoolice ($\nu = 1037 \text{ cm}^{-1}$).

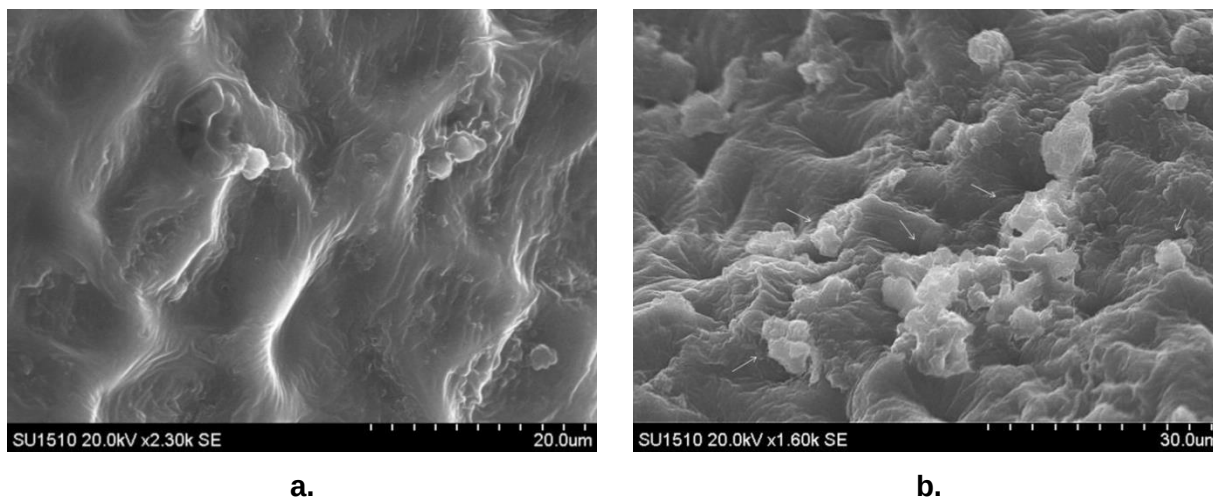


Fig. 5.11 Imagini SEM ale biosorbentului RS (a) și RS-RB19 (b) (colorantul reținut e indicat prin săgeți)

CAPITOLUL 6

Biosorbția secvențială a plumbului și a colorantului RB19 pe rapiță

Testele de sorbție secvențială au constat în punerea în contact pe rând a RS cu fiecare din speciile poluante studiate. Colorantul RB19 prezintă în structura sa chimică gruparea vinilsulfonică și amino, cu care ionul metalic ar putea reacționa. În plus, studiul biosorbției secvențiale poate constitui o alternativă pentru reutilizarea biosorbentului încărcat cu unul dintre poluanți.

Conform metodologiei experimentale prezentate în Capitolul 3, acest studiu a avut în vedere determinarea efectului concentrației inițiale și a timpului de contact asupra biosorbției uneia din speciile poluante atunci când biosorbentul era încărcat cu cealaltă specie poluantă ($C_0 = 100 \text{ mg/L}$). Condițiile experimentale au presupus parametri de operare stabiliți la testele statice de biosorbție individuală, și anume: temperatura camerei, pH 5–5.6, un raport solid/lichid de 10 g/L. Concentrația colorantului RB19 a fost determinată spectrofotometric, iar determinarea concentrației ionilor Pb(II) s-a realizat cu ajutorul analizei de spectroscopie de absorbție atomică.

În urma procesului de biosorbție, biosorbentul uzat, încărcat cu ambii poluanți, a fost introdus în soluții de eluare (apă ultrapură) de pH diferit, între 2.5 și 10.5, timp de 6 h. A fost menținut același raport solid/lichid de la testele de biosorbție (10 g/L).

Modelarea procesului de biosorbție secvențială a speciilor poluante studiate a fost realizată cu ajutorul metodologiei suprafeței de răspuns (RSM) având în vedere trei factori, și anume: pH-ul inițial al soluției, concentrația inițială a speciei poluante și cantitatea de biosorbent. Aceeași metodologie RSM a fost aplicată și pentru optimizarea condițiilor de desorbție în cazul biosorbției secvențiale a Pb(II), considerând doi factori (pH-ul soluției de eluare și doza de biosorbent uzat). Testele experimentale au fost realizate la temperatura camerei ($20 \pm 1^\circ\text{C}$).

6.1 Biosorbția secvențială a ionilor Pb(II) pe biosorbentul încărcat cu colorant

6.1.3 Influența timpului de contact

Profilul variației în timp a capacității de biosorbție a Pb(II) pe sistemul rapiță-RB19 este redat în Fig. 6.7.

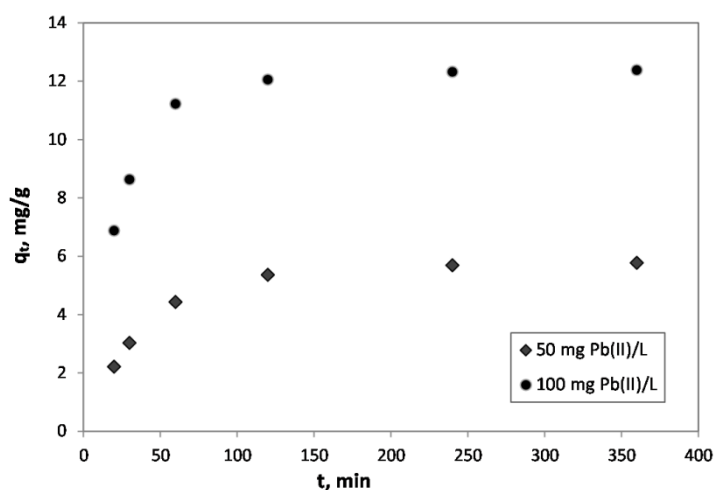


Fig. 6.7 Influența timpului de contact pentru biosorbția secvențială a Pb(II) pe RS-RB19

Se poate observa că în primele 60 min. are loc o creștere mai rapidă a capacității de biosorbție a Pb(II), apoi viteza procesului scade până nu se mai observă o diferență semnificativă în variația cantității de plumb reținute. O viteză de biosorbție mai mare la început poate fi rezultatul unei suprafețe mai mari de sorbție disponibile pentru reținerea speciei poluante. În timp, dificultatea ocupării centrilor activi ar putea surveni datorită interacțiunilor care au loc între ionii metalici din faza lichidă și cei din faza solidă (Nadeem *et al.*, 2016). Se poate considera așadar că biosorbția Pb(II) pe RS-RB19 are loc în două trepte: una cu viteză mai mare, urmată de o biosorbție mai lentă. Această observație este în concordanță cu rezultatele raportate de Muntean, Rădulescu-Grad and Sfârloagă (2014) pentru sorbția ionilor Cu(II) și Zn(II) pe un copolimer în urma sorbției unui colorant direct.

S-a observat că echilibrul de biosorbție a ionilor metalici pe RS-RB19 a fost atins în aproximativ 2-2.5 ore.

6.2 Biosorbția secvențială a colorantului RB19 pe sistemul rapiță încărcată cu plumb

6.2.6 Desorbția colorantului RB19 de pe RS-Pb

Influența pH-ului asupra eficienței de desorbție a coloranului RB19 de pe RS-Pb este reprezentată grafic în Fig. 6.34. Pentru tot domeniul de pH studiat (2.5 – 10.5) s-au remarcat cantități mici de poluant organic eliberat în soluția de eluare la sfârșitul perioadei de desorbție.

Eficiențele de desorbție se pot considera neglijabile ($Y_{RB19} < 1\%$), fiind indicative ale existenței unor legături chimice cu substratul solid.

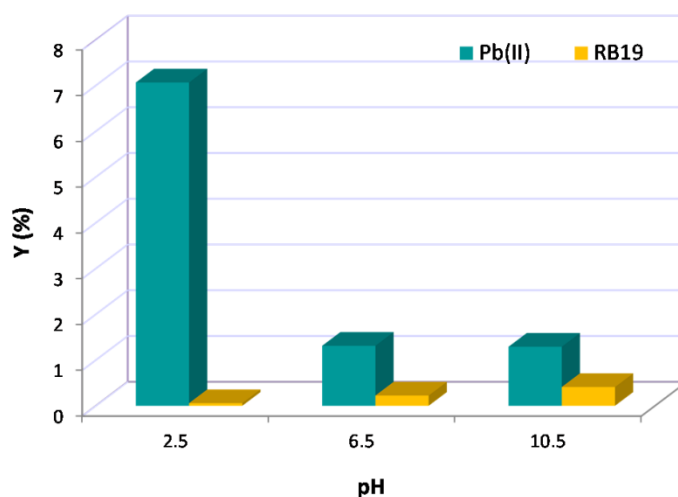


Fig. 6.34 Efectul pH-ului asupra desorbției colorantului RB19 de pe RS-Pb

La un pH foarte acid s-a observat eliberarea ionilor metalici în soluție într-o cantitate mică, datorită slăbirii tăriei legăturilor electrostatice.

Rezultatele obținute pun în evidență posibilitatea interacțiunilor de natură chimică existente între speciile poluante și substratul solid și/sau între ionii metalici și colorantul reactiv.

Întrucât în acest caz au fost obținute eficiențe mici de desorbție pentru ambii poluanți, modelarea cu ajutorul RSM nu a mai fost realizată.

Concluzii generale

Teza de doctorat intitulată “**Procese de sorbție pentru reținerea poluanților prioritari din apele uzate**” a investigat potențialul biosorbentiv al deșeurilor de rapiță, un biomaterial abundent pe plan național și internațional, a cărui valorificare ar putea răspunde unor probleme de mare actualitate din domeniul epurării apelor uzate și a managementului deșeurilor, urmând modelul economiei circulare. În acest sens, au fost selectați ca poluanți-model plumbul (compus anorganic, metal greu, cu toxicitate ridicată) și colorantul Reactive Blue 19 (compus organic, cationic, cu grupare vinilsulfonică) și au fost urmărite două direcții de cercetare: biosorbția ionilor Pb(II) și respectiv, a colorantului RB19 în sistem mono-component și biosorbția alternativă a celor doi poluanți.

În urma caracterizării fizice și chimice a biosorbentului, cu ajutorul spectroscopiei în infraroșu ATR-FTIR și a microscopiei SEM/EDX, s-a determinat că particulele de RS prezintă o suprafață cu topografie neuniformă, cu denivelări și (crăpături), cu dimensiuni și forme variabile. Au fost identificate o varietate de grupări funcționale, inclusiv –OH, –COOH, –NH₂, C=O, C-O, C=S, P=C, care pot participa în reacții de complexare sau schimb ionic cu poluanții. De asemenea, biosorbentul mai conține cationi ai metalelor alcaline sau alcalino-pământoase (K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺).

Studiile de biosorbție individuală în regim static a plumbului au indicat o corelație pozitivă a capacității de biosorbție cu pH-ul soluției, concentrația inițială de metal și temperatură, dar o scădere a capacității de biosorbție o dată cu creșterea cantității de biosorbent. Procesul de biosorbție a urmat o cinetică de ordinul pseudo-doi, majoritatea interacțiunilor având loc în primele 3 h. Difuzia intraparticulă este multiliniară, având loc o biosorbție foarte rapidă la începutul perioadei de contact între faze, urmată de o difuzie lentă în porii solidului. Datele experimentale la echilibru au prezentat o corelație mai bună cu modelul izotermei Langmuir, iar coeficienții de sorbție au indicat o biosorbție favorabilă la toate temperaturile studiate. Biosorbentul RS a prezentat o afinitate mare pentru ionii toxici de Pb(II), capacitatea maximă de biosorbție ajungând la valoarea de 22.7 mg/g la 50°C, comparabilă cu a altor biosorbenți raportați în literatura de specialitate. Procesul de biosorbție a Pb(II) este

endoterm și spontan în domeniul de temperaturi 4–50°C. Valorile energiei libere Gibbs (între -34.39 și -35.88 kJ/mol) indică prezența simultană a interacțiunilor de natură fizică și chimică între metal și centrii activi ai RS. Desorbția metalului a fost realizată cu mai mulți agenți de eluare, iar HNO₃ 0.1M a dat cele mai bune rezultate. După șapte cicluri de sorbție-desorbție, capacitatea de sorbție a RS a scăzut cu 12.4% în condițiile testate (50 mg Pb(II)/L, 10 g RS/L, 24 h, 20°C).

Comportarea biosorbentului RS în coloană cu strat fix a fost evaluată în funcție de concentrația metalului în influent și a înălțimii stratului de biosorbent. Timpul de străpungere a coloanei, t_b , a scăzut de la 100.78 min la 89.91 min pentru modificarea concentrației de la 50 mg/L la 100 mg/L, iar volumul de soluție la punctul de străpungere, V_b , s-a redus semnificativ o dată cu scăderea înălțimii stratului de biosorbent de la 6 la 2.8 cm. Modelul Bohart-Adams a oferit o descriere mai bună a biosorbției ionilor Pb(II) comparativ cu modelele Yoon-Nelson și Thomas. Biosorbția în regim continuu a plumbului dintr-un efluent industrial real arată potențialul bun al rapiței pentru reținerea poluantului anorganic din apa uzată.

În ceea ce privește biosorbția individuală a colorantului RB19 pe RS, biomaterialul de rapiță a reușit să îndepărteze, în regim static, peste 60% din cantitatea de colorant (50 mg/L) în primele 60 min, ajungând până la un grad de epurare de peste 80% după 4 ore. Nu s-a observat o modificare semnificativă a gradului de epurare în funcție de pH-ul soluției de colorant, însă capacitatea de biosorbție a variat de la 2 la 12.3 mg/g pentru o creștere a concentrației inițiale între 25 și 250 mg/L. Creșterea cantității de RS a condus la îmbunătățirea eficienței de decolorare pentru intervalul 2–10 g/L, după care nu a mai avut un efect semnificativ. Datele experimentale au corespuns mai bine cineticii unei reacții de ordin pseudo-doi. Modelul Boyd a indicat probabilitatea ca difuzia prin filmul extern de lichid al particulelor de biosorbent să constituie etapa limitativă de viteză a biosorbției colorantului. Izoterma Langmuir descrie bine procesul de biosorbție în cazul unor temperaturi moderate și mari, obținându-se o capacitate de biosorbție la saturație de 11.81 mg/g la 20°C și de 13.86 mg/g la 50°C. În urma analizei modelului izotermei Dubinin-Raduskevich, s-a concluzionat că la temperaturi mici ar avea loc un proces de sorbție fizică, iar la temperaturi mari ar exista interacțiuni mai puternice între colorantul cationic și centrii de sorbție ai RS. Studiile termodinamice indică un proces endoterm și spontan. Datorită interacțiunii puternice cu biosorbentul, colorantul reactiv a putut fi desorbit în prezența acetonei. Studiile de biosorbție au indicat potențialul rapiței de a

îndepărta colorantul RB19 din apele uzate, fiind un proces adecvat de epurare avansată (treapta terțiară) a efluenților din industria textilă.

Biosorbția secvențială în sistem bi-component a metalului și a colorantului a avut în vedere succesiunea reținerii poluanților pe biomaterialul de rapiță.

Studiile procesului secvențial de biosorbție au urmărit o programare a experimentelor care să permită aplicarea metodologiei suprafețelor de răspuns (RSM) și optimizării procesului.

Aplicarea metodologiei RSM în cazul biosorbției ionilor Pb(II) pe RS-RB19 a evidențiat dependența procesului față de pH-ul soluției de metal, concentrația ionilor metalici, precum și cantitatea de biosorbent RS-RB19. În plus, interacțiunea ultimilor doi parametri a prezentat importanță pentru procesul studiat. Optimizarea funcției răspuns obținute a determinat următoarele condiții optime: pH = 4.67, $C_0 = 75$ mg/L și doză RS-RB19 = 5 g/L. Testele experimentale pentru caracterizarea cinetică și la echilibru a biosorbției au fost realizate considerând optimul experimental de la studiile de biosorbție individuală. Comparativ cu reținerea în sistem mono-component, capacitatea de biosorbție a Pb(II) pe RS-RB19 a scăzut la concentrații peste 50 mg/L, probabil datorită mascării centrilor activi ai RS sau a unei competiții între cei doi poluanți pentru materialul biosorbentiv. De asemenea, echilibrarea fazelor s-a produs într-un timp relativ mai scurt. S-a determinat că există o corespondență bună între datele cinetice experimentale și modelul de ordin pseudo-doi. Biosorbția secvențială a metalului decurge cu o viteză inițială mare la suprafața particulelor de RS-RB19, etapă urmată de o difuzie mai lentă în profunzimea biosorbentului. Modelul Boyd indică difuzia prin film ca etapă determinantă de viteză a procesului. Pe baza unei corelații bune cu modelul izotermei Langmuir, s-a obținut o capacitate de biosorbție la saturație de 19.61 mg/g. Energia de biosorbție obținută cu ajutorul izotermei Dubinin-Raduskevich a sugerat că procesul de biosorbție al ionilor Pb(II) pe RS-RB19 are la bază un mecanism de schimb ionic. Studiile de desorbție au arătat dependența procesului într-o anumită măsură de aciditatea soluției de eluare (apă ultrapură), observându-se atât desorbția plumbului, cât și a colorantului. Conform metodologiei RSM, condițiile optime pentru desorbția în regim static a ionilor Pb(II) ar fi la pH 4.5 și doză de biosorbent 15 g/L, iar pentru desorbția colorantului RB19 ar fi necesar un pH 8.5 și o doză de 15 g/L. Desorbția selectivă a celor doi poluanți poate fi avantajoasă pentru recuperarea separată a acestora. Totodată, gradele de desorbție obținute (<25%) indică că o cantitate relativ mare de poluanți ar putea fi reținută ireversibil pe suprafața RS.

În cazul biosorbției secvențiale a colorantului RB19 pe RS-Pb, modelul RSM a evidențiat o dependență puternică a procesului de concentrația inițială de colorant și doza de biosorbent și mai puțin față de pH-ul soluției. De asemenea, interacțiunea primilor doi parametri menționați a prezentat importanță pentru procesul studiat. Biosorbția inițială a plumbului pe RS a condus la condiționarea suprafeței biosorbentului, cu posibilitatea creării unor noi centri activi, care a rezultat în creșterea capacității de sorbție pentru colorantul RB19. Și în acest caz s-a observat o biosorbție rapidă la începutul perioadei de contact între faze, după care procesul se desfășoară gradual, până la atingerea echilibrului (aproximativ 240 min). Rezultatele experimentale în condiții de echilibru au fost bine descrise atât de modelul izotermei Langmuir, cât și de modelul izotermei Freundlich. A fost obținută o capacitate maximă de biosorbție de 14.93 mg/g. Aplicarea izotermei Dubinin-Raduskevich a sugerat că ar avea loc o sorbție fizică mai degrabă decât o sorbție chimică. În urma analizei cinetice a datelor experimentale, modelul de ordin pseudo-doi a prezentat o aplicabilitate mai bună, iar difuzia prin film ar controla procesul de biosorbție. Prin modificarea pH-ului soluției de eluare (apă ultrapură) au fost obținute grade de desorbție mici (<8%) pentru plumb și foarte mici pentru colorant. În acest caz a avut loc o biosorbție ireversibilă a celor poluanți.

Contribuții originale

Cercetarea prezentată în această teză de doctorat prezintă caracter inovativ, atât prin materialul biosorbent utilizat, deșeurilor de rapiță, cât și a poluanților-model cu care s-a lucrat — plumbul (compus anorganic) și colorantul anionic reactiv Reactive Blue 19 (compus organic). Drept urmare, rezultatele experimentale obținute în urma studiului proceselor de biosorbție efectuate și discuțiile acestora prezintă informații care se constituie ca aport original în domeniul biosorbției. Aspectele-cheie ale acestor contribuții pot fi sumarizate astfel:

- determinarea condițiilor optime din punct de vedere experimental pentru biosorbția în regim static pentru fiecare dintre cei doi poluanți și a mecanismelor de biosorbție;
- investigarea comportării sistemului Pb-RS în coloană cu strat fix de sorbent;
- studiile de biosorbție secvențială a celor doi poluanți, urmărind două abordări: reținerea Pb(II) pe RS-RB19 și respectiv, reținerea colorantului RB19 pe RS-Pb;
- studii de desorbție în sistem mono-component, precum și în sistem bi-component a poluanților-model;

➤ analiza procesului de biosorbție secvențială și a desorbției poluanților în vederea modelării și optimizării cu ajutorul metodologiei suprafeței de răspuns.

Recomandări

Având în vedere disponibilitatea pe plan național și potențialul cert al deșeului de rapiță pentru reținerea din apele uzate a plumbului, precum și a colorantului Reactive Blue 19, studiile ulterioare ar putea avea în vedere îmbunătățirea eficienței procesului și valorificarea deșeului obținut (biosorbentul uzat). În acest sens, următoarele recomandări pot fi făcute pentru investigațiile viitoare:

- modificarea fizică sau chimică a RS pentru creșterea omogenității suprafeței acestuia și reducerea colorației efluentului supus epurării pe o durată mai mare de timp;
- investigarea posibilităților de reutilizare a biosorbentului după epuizarea completă a acestuia, conform principiilor dezvoltării durabile; astfel de modalități ar include: valorificarea energetică prin combustie cu recuperarea metalului (Won *et al.*, 2010; Martín-Lara *et al.*, 2016), utilizarea ca și catalizator în alte procese (Liu *et al.*, 2012; Wu *et al.*, 2014), material de umplutură în construcții (Visa, 2012) sau ca substrat pentru dezvoltarea culturilor microbiene sau fungice și producerea unor enzime (Siddiquee, Rovina and Azad, 2015);
- analiza de fezabilitate a procesului pentru posibilitatea implementării la scară pilot ulterior la scară industrială.

Trebuie menționat că deșeul de rapiță utilizat, ca majoritatea biosorbenților, prezintă un caracter eterogen și versatil, derivat în principal din varietatea de rapiță utilizată și procesul tehnologic de obținere a turtei de semințe. Cercetarea de față constituie o etapă inițială pentru practicabilitatea biomaterialului de rapiță în procesul de epurare avansată a apelor uzate, rezultatele prezentate demonstrând potențialul larg rapiței pentru atingerea acestui scop. De asemenea, au fost stabilite fundamentele pentru continuarea investigațiilor pe acest material biosorbativ complex.

Bibliografie selectivă

- Abo-Farha, S. A., Abdel-Aal, A. Y., Ashour, I. A. and Garamon, S. E. (2009) 'Removal of some heavy metal cations by synthetic resin purolite C100', *Journal of Hazardous Materials*, 169(1–3), pp. 190–194.
- Ahmad, M. A., Ahmad Puad, N. A. and Bello, O. S. (2014) 'Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of synthetic dye removal using pomegranate peel activated carbon prepared by microwave-induced KOH activation', *Water Resources and Industry*. Elsevier, 6, pp. 18–35.
- Ahmaruzzaman, M. (2011) 'Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals', *Advances in Colloid and Interface Science*, 166(1–2), pp. 36–59.
- Apopei, P., Arsene, D., Morosanu, I. and Teodosiu, C. (2013) 'Study of the synergetic effect of separated Anatase and Rutile from Degussa P25 in the photocatalytic oxidation of 4-chlorophenol from aqueous effluents'. Timisoara, Romania: Ecolimpuls 2013 International Conference.**
- Apopei, P., Catrinescu, C., Teodosiu, C. and Royer, S. (2014) 'Mixed-phase TiO₂ photocatalysts: Crystalline phase isolation and reconstruction, characterization and photocatalytic activity in the oxidation of 4-chlorophenol from aqueous effluents', *Applied Catalysis B: Environmental*, 160–161, pp. 374–382.
- Argun, M. E., Güclü, D. and Karatas, M. (2014) 'Adsorption of Reactive Blue 114 dye by using a new adsorbent: Pomelo peel', *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(3), pp. 1079–1084.
- Asghar, A., Abdul Raman, A. A. and Wan Daud, W. M. A. (2015) 'Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review', *Journal of Cleaner Production*, 87, pp. 826–838.
- Basturk, E. and Karatas, M. (2015) 'Decolorization of anthraquinone dye Reactive Blue 181 solution by UV/H₂O₂ process', *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 299, pp. 67–72.
- Belaid, K. D., Kacha, S., Kameche, M. and Derriche, Z. (2013) 'Adsorption kinetics of some textile dyes onto granular activated carbon', *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(3), pp. 496–503.
- Blázquez, G., Martín-Lara, M. A., Tenorio, G. and Calero, M. (2011) 'Batch biosorption of lead(II) from aqueous solutions by olive tree pruning waste: Equilibrium, kinetics and thermodynamic study', *Chemical Engineering Journal*, 168(1), pp. 170–177.

- Cailean, D., Teodosiu, C. and Friedl, A. (2014) 'Integrated Sono-Fenton ultrafiltration process for 4-chlorophenol removal from aqueous effluents: assessment of operational parameters (Part 1)', *Clean Technologies and Environmental Policy*, 16(6), pp. 1145–1160.
- Cailean, D., Wukovits, W., Teodosiu, C., Ungureanu, F. and Friedl, A. (2014) 'Integrated Sono-Fenton ultrafiltration process for 4-chlorophenol removal from aqueous effluents: process modeling and simulation Part 2', *Clean Technologies and Environmental Policy*, 16(6), pp. 1161–1177.
- Catrinescu, C., Arsene, D. and Teodosiu, C. (2011) 'Catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of para-chlorophenol over Al/Fe pillared clays (AlFePILCs) prepared from different host clays', *Applied Catalysis B: Environmental*, 101(3–4), pp. 451–460.
- Chelba, A., Arsene, D., Morosanu, I., Tofan, L. and Teodosiu, C. (2014) 'Secondary Municipal Effluent Treatment By Catalytic Wet Hydrogen Peroxide Oxidation', 13(9), pp. 2401–2410.**
- Cheng, L., Sun, L., Xue, W., Zeng, Z. and Li, S. (2016) 'Adsorption equilibrium and kinetics of Pb(II) from aqueous solution by modified walnut shell', *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 35(6), pp. 1724–1731.
- Chihaitei, I., Musteret, C. P., Paduraru, C. and Teodosiu, C. (2014) 'Sorption of Cd(II) ions from wastewater by sewage sludge-based adsorbent'. Cluj-Napoca, Romania: ELSEDIMA International Conference.**
- Chowdhury, S. and Saha, P. Das (2011) 'Biosorption kinetics, thermodynamics and isosteric heat of sorption of Cu(II) onto Tamarindus indica seed powder', *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. Elsevier B.V., 88(2), pp. 697–705.
- Chowdhury, Z. Z., Zain, S. M. and Khan, R. A. (2012) 'Studies of lead (II) cations from aqueous solutions onto granular activated carbon derived from Mangostana Garcinia', *BioResources*, 7(II), pp. 2895–2915.
- Chung, S., Kim, S., Kim, J.-O. and Chung, J. (2014) 'Feasibility of combining reverse osmosis–ferrite process for reclamation of metal plating wastewater and recovery of heavy metals', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(39), pp. 15192–15199.
- Coelho, G. F., Gonçalves Jr., A. C., Tarley, C. R. T., Casarin, J., Nacke, H. and Francziskowski, M. A. (2014) 'Removal of metal ions Cd (II), Pb (II), and Cr (III) from water by the cashew nut shell Anacardium occidentale L', *Ecological Engineering*. Elsevier B.V., 73, pp. 514–525.
- Cruz-Olivares, J., Pérez-Alonso, C., Barrera-Díaz, C., Ureña-Nuñez, F., Chaparro-Mercado, M. C. and Bilyeu, B. (2013) 'Modeling of lead (II) biosorption by residue of allspice in a fixed-bed column', *Chemical Engineering Journal*. Elsevier B.V., 228, pp. 21–27.
- Dağdelen, S., Acemioğlu, B., Baran, E. and Koçer, O. (2014) 'Removal of Remazol Brilliant Blue R from aqueous solution by pirina pretreated with nitric acid and commercial activated carbon', *Water, Air, & Soil Pollution*, 225(3), p. 1899.

- Drweesh, S. A., Fathy, N. A., Wahba, M. A., Hanna, A. A., Akarish, A. I. M., Elzahany, E. A. M., El-Sherif, I. Y. and Abou-El-Sherbini, K. S. (2016) 'Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of Pb(II) adsorption from aqueous solutions on HCl-treated Egyptian kaolin', *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Elsevier B.V., 4(2), pp. 1674–1684.
- Eloussaief, M. and Benzina, M. (2010) 'Efficiency of natural and acid-activated clays in the removal of Pb(II) from aqueous solutions', *Journal of Hazardous Materials*. Elsevier B.V., 178(1–3), pp. 753–757.
- Fathi, M. R., Asfaram, A. and Farhangi, A. (2015) 'Removal of Direct Red 23 from aqueous solution using corn stalks: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies', *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. Elsevier B.V., 135, pp. 364–372.
- Fomina, M. and Gadd, G. M. (2014) 'Biosorption: Current perspectives on concept, definition and application', *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd, 160, pp. 3–14.
- Gao, J., Sun, S.-P., Zhu, W.-P. and Chung, T.-S. (2014) 'Chelating polymer modified P84 nanofiltration (NF) hollow fiber membranes for high efficient heavy metal removal', *Water Research*, 63, pp. 252–261.
- Gautam, R. K., Mudhoo, A., Lofrano, G. and Chattopadhyaya, M. C. (2014) 'Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration', *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Elsevier B.V., 2(1), pp. 239–259.
- Gavrilescu, M., Demnerová, K., Aamand, J., Agathos, S. and Fava, F. (2015) 'Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation', *New Biotechnology*, 32(1), pp. 147–156.
- Gokhale, S. V., Jyoti, K. K. and Lele, S. S. (2008) 'Kinetic and equilibrium modeling of chromium (VI) biosorption on fresh and spent *Spirulina platensis*/*Chlorella vulgaris* biomass', *Bioresource Technology*, 99(9), pp. 3600–3608.
- Guyo, U., Mhonyera, J. and Moyo, M. (2015) 'Pb(II) adsorption from aqueous solutions by raw and treated biomass of maize stover - A comparative study', *Process Safety and Environmental Protection*. Institution of Chemical Engineers, 93(June), pp. 192–200.
- Hafshejani, L. D., Nasab, S. B., Gholami, R. M., Moradzadeh, M., Izadpanah, Z., Hafshejani, S. B. and Bhatnagar, A. (2015) 'Removal of zinc and lead from aqueous solution by nanostructured cedar leaf ash as biosorbent', *Journal of Molecular Liquids*, 211, pp. 448–456.
- Hasan, S. H., Srivastava, P. and Talat, M. (2010) 'Biosorption of lead using immobilized *Aeromonas hydrophila* biomass in up flow column system: Factorial design for process optimization', *Journal of Hazardous Materials*, 177(1–3), pp. 312–322.
- Hemmati, F., Norouzbeigi, R., Sarbisheh, F. and Shayesteh, H. (2016) 'Malachite green removal using modified sphagnum peat moss as a low-cost biosorbent: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies', *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58, pp.

482-489.

- Huang, Y., Wu, D., Wang, X., Huang, W., Lawless, D. and Feng, X. (2016) 'Removal of heavy metals from water using polyvinylamine by polymer-enhanced ultrafiltration and flocculation', *Separation and Purification Technology*, 158, pp. 124–136.
- Isah, U. A., Abdulraheem, G., Bala, S., Muhammad, S. and Abdullahi, M. (2015) 'Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies of C.I. Reactive Blue 19 dye adsorption on coconut shell based activated carbon', *International Biodeterioration and Biodegradation*. Elsevier Ltd, 102, pp. 265–273.
- IWA (2016) *Water utility pathways in a circular economy*.
- Karmaker, S., Uddin, M. N., Ichikawa, H., Fukumori, Y. and Saha, T. K. (2015) 'Adsorption of reactive orange 13 onto jackfruit seed flakes in aqueous solution', *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Elsevier B.V., 3(1), pp. 583–592.
- Kasperchik, V. P., Yaskevich, A. L. and Bil'dyukevich, A. V. (2012) 'Wastewater treatment for removal of dyes by coagulation and membrane processes', *Petroleum Chemistry*, 52(7), pp. 545–556.
- Kul, A. R. and Koyuncu, H. (2010) 'Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study', *Journal of Hazardous Materials*, 179(1–3), pp. 332–339.
- Li, Z., Ge, Y. and Wan, L. (2015) 'Fabrication of a green porous lignin-based sphere for the removal of lead ions from aqueous media', *Journal of Hazardous Materials*. Elsevier B.V., 285(0), pp. 77–83.
- Liu, W.-J., Tian, K., Jiang, H., Zhang, X.-S., Ding, H.-S. and Yu, H.-Q. (2012) 'Selectively improving the bio-oil quality by catalytic fast pyrolysis of heavy-metal-polluted biomass: Take copper (Cu) as an example', *Environmental Science & Technology*, 46(14), pp. 7849–7856.
- Liu, Y., Huang, J. and Zhang, X. (2009) 'Decolorization and biodegradation of remazol brilliant blue R by bilirubin oxidase', *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 108(6), pp. 496–500.
- Long, Y., Lei, D., Ni, J., Ren, Z., Chen, C. and Xu, H. (2014) 'Packed bed column studies on lead(II) removal from industrial wastewater by modified *Agaricus bisporus*', *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd, 152, pp. 457–463.
- Luo, X., Deng, Z., Lin, X. and Zhang, C. (2011) 'Fixed-bed column study for Cu²⁺ removal from solution using expanding rice husk', *Journal of Hazardous Materials*, 187(1–3), pp. 182–189.
- Magriotis, Z. M., Carvalho, M. Z., De Sales, P. F., Alves, F. C., Resende, R. F. and Saczk, A. A. (2014) 'Castor bean (*Ricinus communis* L.) presscake from biodiesel production: An efficient low cost adsorbent for removal of textile dyes', *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Elsevier B.V., 2(3), pp. 1731–1740.
- Mahmoodi, N. M., Arami, M., Bahrami, H. and Khorramfar, S. (2010) 'Novel biosorbent (Canola hull): Surface characterization and dye removal ability at different cationic dye concentrations', *Desalination*. Elsevier B.V., 264(1–2), pp. 134–142.

- Malakootian, M., Mansoorian, H. J., Hosseini, A. and Khanjani, N. (2015) 'Evaluating the efficacy of alumina/carbon nanotube hybrid adsorbents in removing Azo Reactive Red 198 and Blue 19 dyes from aqueous solutions', *Process Safety and Environmental Protection*. Institution of Chemical Engineers, 96, pp. 125–137.
- Martín-Lara, M. A., Blázquez, G., Ronda, A. and Calero, M. (2016) 'Kinetic study of the pyrolysis of pine cone shell through non-isothermal thermogravimetry: Effect of heavy metals incorporated by biosorption', *Renewable Energy*, 96, pp. 613–624.
- Martín-Lara, M. A., Blázquez, G., Ronda, A., Rodríguez, I. L. and Calero, M. (2012) 'Multiple biosorption–desorption cycles in a fixed-bed column for Pb(II) removal by acid-treated olive stone', *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(3), pp. 1006–1012.
- Martín-Lara, M. Á., Rico, I. L. R., Vicente, I. de la C. A., García, G. B. and de Hoces, M. C. (2010) 'Modification of the sorptive characteristics of sugarcane bagasse for removing lead from aqueous solutions', *Desalination*. Elsevier B.V., 256(1–3), pp. 58–63.
- Momčilović, M., Purenović, M., Bojić, A., Zarubica, A. and Randelović, M. (2011) 'Removal of lead(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto pine cone activated carbon', *Desalination*, 276(1–3), pp. 53–59.
- Moreno-Barbosa, J. J., Lopez-Velandia, C., Maldonado, A. D. P., Giraldo, L. and Moreno-Pirajan, J. C. (2013) 'Removal of lead(II) and zinc(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon synthesized from watermelon shell and walnut shell', *Adsorption*, 19(2–4), pp. 675–685.
- Morosanu, I., Gilca, A. F., Paduraru, C., Fighir (Arsene), D., Peptu, C. A. and Teodosiu, C. (2017) 'Valorisation of rapeseed as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous effluents', *Cellulose Chemistry and Technology*, 51(1–2), pp. 175–184.**
- Morosanu, I., Teodosiu, C., Paduraru, C., Ibanescu, D. and Tofan, L. (2016) 'Biosorption of lead ions from aqueous effluents by rapeseed biomass', *New Biotechnology*, in press. DOI: 10.1016/j.nbt.2016.08.002.**
- Moyo, M., Guyo, U., Mawenyiyo, G., Zinyama, N. P. and Nyamunda, B. C. (2015) 'Marula seed husk (*Sclerocarya birrea*) biomass as a low cost biosorbent for removal of Pb(II) and Cu(II) from aqueous solution', *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry, 27, pp. 126–132.
- Muntean, S. G., Rădulescu-Grad, M. E. and Sfârloagă, P. (2014) 'Dye adsorbed on copolymer, possible specific sorbent for metal ions removal', *RSC Advances*, 4(52), p. 27354.
- Muthusamy, S. and Venkatachalam, S. (2015) 'Competitive biosorption of Cr(VI) and Zn(II) ions in single- and binary-metal systems onto a biodiesel waste residue using batch and fixed-bed column studies', *RSC Adv.* Royal Society of Chemistry, 5(57), pp. 45817–45826.
- Nadeem, R., Manzoor, Q., Iqbal, M. and Nisar, J. (2016) 'Biosorption of Pb(II) onto immobilized and native *Mangifera indica* waste biomass', *Journal of Industrial and*

- Engineering Chemistry*, 35, pp. 185–194.
- Naja, G., Murphy, V. and Volesky, B. (2010) 'Biosorption, Metals', in *Encyclopedia of Industrial Biotechnology*, pp. 1–29.
- Ofomaja, A. E. (2010) 'Intraparticle diffusion process for lead(II) biosorption onto mansonia wood sawdust', *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd, 101(15), pp. 5868–5876.
- Paduraru, C., Tofan, L., Teodosiu, C., Bunia, I., Tudorachi, N. and Toma, O. (2015) 'Biosorption of zinc(II) on rapeseed waste: Equilibrium studies and thermogravimetric investigations', *Process Safety and Environmental Protection*. Institution of Chemical Engineers, 94(C), pp. 18–28.
- Papandreou, A. D., Stournaras, C. J., Panias, D. and Paspaliaris, I. (2011) 'Adsorption of Pb(II), Zn(II) and Cr(III) on coal fly ash porous pellets', *Minerals Engineering*. Elsevier Ltd, 24(13), pp. 1495–1501.
- Phugare, S. S., Kagalkar, A. N., Govindwar, S. P. and Jadhav, J. P. (2011) 'A study on significant microbial interaction leading to decolorization and degradation of textile dye Rubine 3GP', *Journal of Basic Microbiology*, 51(5), pp. 499–514.
- Rahmat, N. A., Ali, A. A., Salmiati, Hussain, N., Muhamad, M. S., Kristanti, R. A. and Hadibarata, T. (2016) 'Removal of Remazol Brilliant Blue R from Aqueous Solution by Adsorption Using Pineapple Leaf Powder and Lime Peel Powder', *Water, Air, & Soil Pollution*, 227(4), p. 105.
- Reddy, D. H. K., Seshaiyah, K., Reddy, A. V. R., Rao, M. M. and Wang, M. C. (2010) 'Biosorption of Pb²⁺ from aqueous solutions by *Moringa oleifera* bark: Equilibrium and kinetic studies', *Journal of Hazardous Materials*, 174(1–3), pp. 831–838.
- Rezania, S., Taib, S. M., Md Din, M. F., Dahalan, F. A. and Kamyab, H. (2016) 'Comprehensive review on phytotechnology: Heavy metals removal by diverse aquatic plants species from wastewater', *Journal of Hazardous Materials*, 318, pp. 587–599.
- Rosa, S., Laranjeira, M. C. M., Riela, H. G. and Fávere, V. T. (2008) 'Cross-linked quaternary chitosan as an adsorbent for the removal of the reactive dye from aqueous solutions', *Journal of Hazardous Materials*, 155(1–2), pp. 253–260. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.11.059.
- Sadeek, S. A., Negm, N. A., Hefni, H. H. H. and Wahab, M. M. A. (2015) 'Metal adsorption by agricultural biosorbents: Adsorption isotherm, kinetic and biosorbents chemical structures', *International Journal of Biological Macromolecules*. Elsevier B.V., 81, pp. 400–409..
- Sahu, M. K., Mandal, S., Dash, S. S., Badhai, P. and Patel, R. K. (2013) 'Removal of Pb(II) from aqueous solution by acid activated red mud', *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Elsevier B.V., 1(4), pp. 1315–1324.
- Salleh, M. A. M., Mahmoud, D. K., Karim, W. A. W. A. and Idris, A. (2011) 'Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review', *Desalination*. Elsevier B.V., 280(1–3), pp. 1–13.
- Saratale, R. G., Saratale, G. D., Chang, J. S. and Govindwar, S. P. (2009) 'Ecofriendly

- degradation of sulfonated diazo dye C.I. Reactive Green 19A using *Micrococcus glutamicus* NCIM-2168', *Bioresource Technology*, 100(17), pp. 3897–3905.
- Sharma, A. and Bhattacharyya, K. G. (2005) 'Utilization of a biosorbent based on *Azadirachta indica* (Neem) leaves for removal of water-soluble dyes', *Indian Journal of Chemical Technology*, 12(3), pp. 285–295.
- Siddiquee, S., Rovina, K. and Azad, S. Al (2015) 'Heavy Metal Contaminants Removal from Wastewater Using the Potential Filamentous Fungi Biomass: A Review', *Journal of Microbial & Biochemical Technology*, 7(6)..
- Silva, M. C., Torres, J. A., Vasconcelos de Sá, L. R., Chagas, P. M. B., Ferreira-Leitão, V. S. and Corrêa, A. D. (2013) 'The use of soybean peroxidase in the decolourization of Remazol Brilliant Blue R and toxicological evaluation of its degradation products', *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 89, pp. 122–129.
- Silva, T. L., Ronix, A., Pezoti, O., Souza, L. S., Leandro, P. K. T., Bedin, K. C., Beltrame, K. K., Cazetta, A. L. and Almeida, V. C. (2016) 'Mesoporous activated carbon from industrial laundry sewage sludge: Adsorption studies of reactive dye Remazol Brilliant Blue R', *Chemical Engineering Journal*, 303, pp. 467–476.
- Sreejalekshmi, K. G., Krishnan, K. A. and Anirudhan, T. S. (2009) 'Adsorption of Pb(II) and Pb(II)-citric acid on sawdust activated carbon: Kinetic and equilibrium isotherm studies', *Journal of Hazardous Materials*, 161(2–3), pp. 1506–1513.
- Tao, H.-C., Zhang, H.-R., Li, J.-B. and Ding, W.-Y. (2015) 'Biomass based activated carbon obtained from sludge and sugarcane bagasse for removing lead ion from wastewater.', *Bioresource technology*. Elsevier Ltd, 192, pp. 611–7.
- Taşar, Ş., Kaya, F. and Özer, A. (2014) 'Biosorption of lead(II) ions from aqueous solution by peanut shells: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies', *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(2), pp. 1018–1026.
- Taty-Costodes, V. C., Fauduet, H., Porte, C. and Ho, Y.-S. (2005) 'Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: Adsorption on a fixed-bed column', *Journal of Hazardous Materials*, 123(1–3), pp. 135–144.
- Teodosiu, C. (2007) 'Challenges for Integrated Water Resources Management in Romania', *Environmental Engineering and Management Journal*, 6(5), pp. 363–374.
- Teodosiu, C., Barjoveanu, G., Robu, B. and Ene, S. A. (2012) 'Sustainability in the water use cycle: Challenges in the romanian context', *Environmental Engineering and Management Journal*, 11(11), pp. 1987–2000.
- Tofan, L., Paduraru, C., Teodosiu, C. and Toma, O. (2015) 'Fixed Bed Column Study on the Removal of Chromium (III) Ions From Aqueous Solutions By Using Hemp Fibers With Improved Sorption Performance', 49(III), pp. 219–229.
- Vijaya, Y., Popuri, S. R., Boddu, V. M. and Krishnaiah, A. (2008) 'Modified chitosan and calcium alginate biopolymer sorbents for removal of nickel (II) through adsorption',

- Carbohydrate Polymers*, 72(2), pp. 261–271.
- Visa, M. (2012) 'Tailoring fly ash activated with bentonite as adsorbent for complex wastewater treatment', *Applied Surface Science*, 263, pp. 753–762.
- Volesky, B. (2007) 'Biosorption and me', *Water Research*, 41(18), pp. 4017–4029.
- Wang, G., Zhang, S., Yao, P., Chen, Y., Xu, X., Li, T. and Gong, G. (2014) 'Removal of Pb(II) from aqueous solutions by *Phytolacca americana* L. biomass as a low cost biosorbent', *Arabian Journal of Chemistry*. King Saud University, pp. 0–11.
- Wawrzekiewicz, M. and Zbigniew, H. (2015) 'Anion exchange resins as effective sorbents for removal of acid, reactive, and direct dyes from textile wastewaters', in Kilislioglu, A. (ed.) *Ion Exchange - Studies and Applications*. InTech, pp. 37–72.
- Won, S. W., Mao, J., Kwak, I.-S., Sathishkumar, M. and Yun, Y.-S. (2010) 'Platinum recovery from ICP wastewater by a combined method of biosorption and incineration', *Bioresource Technology*, 101(4), pp. 1135–1140.
- Worch, E. (2012) *Adsorption Technology in Water Treatment*. Berlin, Boston: De Gruyter.
- WssTP (2016) *WssTP Water Vision 2030 Report*.
- Wu, Y., Luo, H., Wang, H., Zhang, L., Liu, P. and Feng, L. (2014) 'Fast adsorption of nickel ions by porous graphene oxide/sawdust composite and reuse for phenol degradation from aqueous solutions', *Journal of Colloid and Interface Science*, 436, pp. 90–98.
- Xu, D., Tan, X., Chen, C. and Wang, X. (2008) 'Removal of Pb(II) from aqueous solution by oxidized multiwalled carbon nanotubes', *Journal of Hazardous Materials*, 154(1–3), pp. 407–416.
- Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S. and Ang, H. M. (2014) 'Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review', *Advances in Colloid and Interface Science*. Elsevier B.V., 209, pp. 172–184.
- Yao, S., Zhang, J., Shen, D., Xiao, R., Gu, S., Zhao, M. and Liang, J. (2016) 'Removal of Pb(II) from water by the activated carbon modified by nitric acid under microwave heating', *Journal of Colloid and Interface Science*. Elsevier Inc., 463, pp. 118–127.
- Yousefi, V. and Kariminia, H.-R. (2010) 'Statistical analysis for enzymatic decolorization of acid orange 7 by *Coprinus cinereus* peroxidase', *International Biodeterioration & Biodegradation*, 64(3), pp. 245–252.

Activitatea științifică

Articole publicate în reviste de specialitate internaționale cotate ISI

- **Morosanu I.**, Gilca A.F., Paduraru C., Fighir (Arsene) D., Peptu C.A., Teodosiu C., (2017), "Valorisation of Rapeseed as Biosorbent for the Removal of Textile Dyes from Aqueous Effluents", *Cellulose Chemistry and Technology*, 51(1-2), 175-184
- **Morosanu I.**, Teodosiu C., Paduraru C., Ibanescu D., Tofan L., (2016), "Biosorption of Lead Ions from Aqueous Effluents by Rapeseed Biomass", *New Biotechnology*, DOI: 10.1016/j.nbt.2016.08.002
- Dascalescu I.G., **Morosanu I.**, Ungureanu F., Musteret C.P., Minea M., Teodosiu C., (2017) "Development of a Versatile Water Quality Index for Water Supply Applications" – acceptată spre publicare în *Environmental Engineering and Management Journal*
- Chelba A., Arsene D., **Morosanu I.**, Tofan L., Teodosiu C., (2014), "Secondary Municipal Effluent Treatment by Catalytic Wet Hydrogen Peroxide Oxidation", *Environmental Engineering and Management Journal*, 13, 2401-2410

Participări la conferințe internaționale

- Fighir (Arsene) D., Musteret C.P., Gherghel A., **Morosanu I.**, Gilca A.F., Minea M., Apopei P., Teodosiu C., "Evaluation of landfill leachate treatment by combined Fenton oxidation and membrane separation processes", *3rd International Conference on Chemical Engineering (ICCE2016)*, Iasi, Romania, 9-11 Nov. 2016 (poster).
- **Morosanu I.**, Paduraru C., Tofan L., Teodosiu C., "Removal of Pb(II) Ions from Aqueous Effluents by Rapeseed Sorption", *8th International Conference on Environmental Engineering and Management (ICEEM08)*, Iasi, Romania, 9-12 Sept. 2015 (poster).
- Teodosiu C., Cailean D., Barjoveanu G., Arsene D., Chelba A., **Chihaitai (Morosanu) I.**, Dascalescu I., "Selection of Advanced Wastewater Treatment Processes for Effluent Reclamation based on Multi-criteria Decision Analysis", *International Conference on Chemical Engineering – Innovative Materials and Processes*, Iasi, Romania, 5–8 Nov. 2014 (poster).

- **Chihaitei (Morosanu) I.**, Musteret C.P., Paduraru C., Teodosiu, „Sorption of Cd(II) ions from wastewater by sewage sludge-based adsorbent” (poster), *ELSEDIMA International Conference*, Cluj-Napoca, Romania, 18-19 Sept. 2014 (poster).

- Apopei P., Arsene D., **Morosanu I.**, Teodosiu C., ”Study of the synergetic effect of separated Anatase and Rutile from Degussa P25 in the photocatalytic oxidation of 4-chlorophenol from aqueous effluents” (poster), *Ecolimpuls 2013 International Conference*, Timisoara, Romania, 7–8 Nov. 2013 (poster).

Stagii de cercetare, cursuri de specializare

- Stagiul de cercetare la Universitatea din Basel, Elveția, 10 Nov. 2014 – 23 Ian. 2015

- Curs de specializare “*Management of micropollutants in the urban water cycle*”, Narbonne, Franța, 04-08 Iulie 2016, organizat de Institutul național francez de cercetare în științe și tehnologii pentru mediu și agricultură (*Institut national de recherche en sciences et technologies pour l'environnement et l'agriculture*, IRSTEA) și Institutul național francez de cercetare agronomică (*Institut national de la recherche agronomique*, INRA)

- Curs de specializare WATUSER pentru profesioniștii din cadrul operatorilor regionali de apă, 28-30 Sept. 2016, Iași, România, organizat de Universitatea Tehnică ”Gheorghe Asachi” Iași și APAVITAL Iași

Participarea în proiecte naționale și cu agenții economici în calitate de membru în colectiv

- Inginer de laborator în cadrul Laboratorului de Analiză și Control a Factorilor de Mediu (LACMED), coordonat de către prof.univ.dr.ing. Carmen Teodosiu, Departamentul de Ingineria și Managementul Mediului, Universitatea Tehnică ”Gheorghe Asachi” Iași

- PN-II-PT-PCCA-2011-1491, Contract nr. 60/2012, „Sistem integrat pentru reducerea impacturilor și riscurilor de mediu și asupra sănătății umane în ciclul de utilizare al apei”, (15.06-30.11.2016), director proiect: prof.univ.dr.ing. Carmen Teodosiu, <http://www.ch.tuiasi.ro/cercetare/parteneriate/watuser/Home.htm>

- Contract 3633P/11.11.2011, Analize fizico-chimice ale apei uzate provenite de la Stația de epurare a apelor menajere a S.C. DELPHI DIESEL SYSTEMS ROMANIA S.R.L, (2013-2017), director proiect: conf.dr.ing. Carmen Teodosiu

- Contract 70P/2015, Analize fizico-chimice privind calitatea apelor pluviale, levigat și ape subterane, (2015-2016) beneficiar Urban Serv S.A. Botosani, director proiect: prof.univ.dr.ing. Carmen Teodosiu
- Evaluarea indicatorilor de calitate ai apelor uzate provenite de la Stația de epurare de la Rădăuți, (13.11.2015-31.12.2016), beneficiar: S.C. UTI GRUP S.A., director proiect: prof.univ.dr.ing. Carmen Teodosiu
- Contract 638/15.04.2013, Analize fizico-chimice ale apei uzate provenite de la stații de epurare a apelor uzate, (2013-2017), beneficiar: S.C. ADISS S.A., director proiect: prof.univ.dr.ing. Carmen Teodosiu