



**UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI"  
DIN IAȘI**



# **UTILIZAREA BIOMASEI DE ALGE MARINE ROȘII ÎN PROCESSE DE BIOREMEDIERE A MEDIULUI**

**REZUMAT TEZĂ DE DOCTORAT**

**Drd.ALINA – ROXANA LUCACI**

**Conducător de doctorat : Prof.Univ.dr.habil.chim LAURA BULGARIU**

**IAȘI, 2022**

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI  
RECTORATUL

Către

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Vă facem cunoscut că, în ziua de \_\_\_\_\_ la ora \_\_\_\_\_ în \_\_\_\_\_, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

**"UTILIZAREA BIOMASEI DE ALGE MARINE ROȘII ÎN PROCESE DE BIOREMEDIERE A MEDIULUI"**

elaborate de doamna **Lucaci Alina - Roxana** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- |  |                        |
|--|------------------------|
| 1. <b>Prof.univ.dr.ing. Teodor Măluțan</b><br>Universitatea „Gheorghe Asachi”, Iași                                    | președinte             |
| 2. <b>Prof.univ.dr.habil.chim. Laura Bulgariu</b><br>Universitatea „Gheorghe Asachi”, Iași                             | conducător de doctorat |
| 3. <b>Prof.univ.dr.ing. Irina Volf</b><br>Universitatea „Gheorghe Asachi”, Iași  | referent oficial       |
| 4. <b>Prof.univ.dr.chim. Lucia – Carmen Trincă</b><br>Universitatea de Științele Vieții „Ion Ionescu de la Brad”, Iași | referent oficial       |
| 5. <b>Prof.univ.dr.habil.chim. Romeo – Iulian Olariu</b><br>Universitatea „Alexandru Ioan Cuza”, Iași                  | referent oficial       |

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

RECTOR,

Prof.univ.dr.ing. Dan Cașcaval



Secretar universitate,

Ing. Cristina Nagiț

***Mulțumiri,***

Finalizarea studiilor de doctorat reprezintă o etapă foarte importantă pentru mine, atât din punct de vedere a evoluției mele profesionale, cât și personal, care se datorează celor care au avut încredere în mine și mi-au oferit îndrumarea necesară, astfel încât, să reușesc să finalizez acest proces cu succes. Doresc să adrezez mulțumiri tuturor oamenilor minunați din jurul meu care și-au sacrificat timpul personal pentru a-mi oferi suport în demersul studiilor doctorale.

În primul rând, doresc să-i mulțumesc și să-mi exprim recunoștința față de doamna ***Prof.univ.dr.habil.chim. Laura Bulgariu***, în calitate de coordinator științific al tezei de doctorat pentru șansa de a fi admisă în programul studiilor de doctorat, pentru răbdarea, încrederea, sprijinul oferit pe parcursul studiilor doctorale și în realizarea tezei de doctorat, cât și pentru contribuția în formarea mea profesională. Doresc să-i mulțumesc pentru timpul acordat, răbdarea de a-mi oferi cunoștințele și sfaturile necesare pe tot parcursul studiilor de doctorat.

Doresc să le mulțumesc și să-mi exprim recunoștința față de membrii comisiei de îndrumare a tezei de doctorat, ***Prof.univ.dr.ing. Irina Volf, Prof.univ.dr.ing. Teodor Măluțan și Prof.univ.dr.chim. Lucia – Carmen Trincă*** pentru sfaturile, ideile și sugestiile oferite care au contribuit la îmbunătățirea tezei de doctorat.

Mulțumesc distinșilor referenți oficiali: ***Prof.univ.dr.ing. Irina Volf*** de la Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași, ***Prof.univ.dr.habil.chim. Romeo – Iulian Olariu***, de la Universitatea Al.I.Cuza din Iași, ***Prof.univ.dr.chim. Lucia – Carmen Trincă*** de la Universitatea de Științele Vieții „ Ion Ionescu de la Brad” din Iași pentru evaluarea tezei de doctorat.

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

Mulțumesc colegilor alături de care am lucrat în laborator și lui Cristian, Roxana, Alina, Mădălina pentru că m-ați susținut și încurajat și nu în ultimul rând, mulțumesc familiei mele pentru tot sprijinul necondiționat, înțelegerea și încurajare pe care mi-au oferit-o atât în realizarea studiilor doctorale, cât și pe parcursul vieții.

***Dedic această teză de doctorat dragilor mei părinți.***

CUPRINS

Introducere.....	1
Partea I: Stadiul actual al cercetărilor privind utilizarea resurselor de biomasă pentru decontaminarea mediului înconjurător.....	4
Capitolul 1: Poluarea cu ioni metalici a mediului înconjurător.....	4
1.1. Potențialul poluant al ionilor metalici.....	5
1.2. Potențialul toxic al ionilor metalici selectați pentru acest studiu.....	7
1.3. Metode de îndepărtare a ionilor metalici.....	14
CAPITOLUL 2: Reținerea ionilor metalici prin biosorbție.....	22
2.1. Biosorbția. Prezentare generală.....	22
2.2. Procesul de biosorbție.....	23
2.3. Materiale utilizate ca materiale biosorbitive proveniți din resursele de biomasă.....	26
2.4. Algele marine.....	31
2.4.1. Algele marine. Tipuri de alge marine prezente în Marea Neagră.....	32
2.4.2. Utilizarea algelor în procesele de îndepărtare a ionilor metalici.....	35
2.4.3. Tipuri de compuși activi care se găsesc în pereții celulari ai algelor.....	40
2.4.4. Alginatul – Material biosorbativ obținut din biomasa de alge marine roșii.....	42
Partea a-II-a: Contribuții personale și originale.....	47
CAPITOLUL 3: Metodologia de realizare a studiilor experimentale.....	47
3. Metodologia experimentală de realizare a studiilor de biosorbție.....	45
3.1. Realizarea studiilor de biosorbție în sisteme discontinue.....	48
3.1.1. Optimizarea parametrilor de biosorbție.....	50
3.1.2. Determinarea parametrilor cantitativi.....	53
3.1.3. Modelarea procesului de biosorbție.....	54
3.2. Caracterizarea materialelor biosorbitive utilizate.....	57
3.2.1. Pregătirea algelor marine roșii sp. <i>Callithamnion corymbosum</i> .....	58
3.1.2. Deșeurile de alge roșii.....	59
3.2.2. Alginatul.....	57
3.2.2.1. Metode de separare a alginatului din algele roșii.....	60
3.2.2.2. Testarea alginatului extras pentru reținerea ionilor de Cu(II) din mediile apoase.....	64
3.2.3. Prepararea microparticulele pe bază de oxid de fier (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MPs-Alg).....	66
3.3. Metodele de analiză utilizate în studiile experimentale.....	68
3.3.1. Metode de analiză a ionilor metalici selectați.....	68
3.3.1.1. Prepararea soluțiilor stoc ale ionilor metalici selectați.....	68
3.3.1.2. Determinarea cantitativă a ionilor metalici selectați.....	68

## Utilizarea biomasei de alge Marine roșii în procese de bioremediere a mediului

3.3.2. Metode de analiză utilizate pentru caracterizarea materialelor solide.....	72
3.4. Concluzii.....	74
<b>CAPITOLUL 4: Reținerea ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) din soluțiile apoase pe algele marine roșii (sp. <i>Callithamnion corymbosum</i>).....</b>	<b>76</b>
4.1. Caracterizarea algelor marine roșii.....	77
4.2. Stabilirea condițiilor optime de reținere a ionilor metalici pe biomasa de alge marine roșii (sp. <i>Callithamnion corymbosum</i> ).....	79
4.2.1. Influența pH-ului inițial al soluției.....	79
4.2.2. Influența dozei de material biosorbțiv.....	81
4.2.3. Studiul influenței temperaturii și modelarea termodinamică procesului de biosorbție.....	84
4.2.4. Studiul izotermelor de biosorbție a ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) pe biomasa algelor marine roșii.....	87
4.2.4. Studiu cinetic al proceselor de biosorbție a ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) pe biomasa algelor marine roșii.....	96
4.3. Concluzii.....	103
<b>CAPITOLUL 5: Reținerea ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) pe componentele separate din biomasa de alge roșii (sp. <i>Callithamnion corymbosum</i>) din soluțiile apoase.....</b>	<b>106</b>
5.1. Caracterizarea deșeurilor de alge roșii și a alginatului.....	107
5.2. Influența parametrilor de biosorbție asupra procesului de reținere a ionilor metalici selectați pe deșeurile de alge roșii și alginat.....	111
5.2.1. Influența pH-ului inițial al soluției.....	111
5.2.2. Influența dozei de material biosorbțiv.....	115
5.2.3. Influența concentrației inițiale.....	117
5.2.4. Influența timpului de contact.....	122
5.2.5. Influența temperaturii.....	125
5.3. Modelarea izotermelor de biosorbție pentru Cu(II), Co(II) și Zn(II).....	130
5.4. Modelarea cinetică a procesului de biosorbție.....	135
5.5. Termodinamica procesului de biosorbție.....	141
5.6. Concluzii.....	145
<b>CAPITOLUL 6: Reținerea ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) din soluțiile apoase pe microparticulele pe bază de oxid de fier funcționalizate cu alginat.....</b>	<b>148</b>
6.1. Prepararea microparticulelor de oxid de fier funcționalizate cu alginat ( $Fe_2O_3$ -MPs-Alg)..	149
6.2. Caracterizarea microparticulelor pe bază de oxid de fier funcționalizate cu alginat ( $Fe_2O_3$ -MPs-Alg).....	152

## Utilizarea biomasei de alge Marine roșii în procese de bioremediere a mediului

6.3. Influența parametrilor de biosorbție asupra procesului de reținere a ionilor metalici selectați pe Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MPs-Alg.....	155
6.3.1. Influența pH-ului inițial al soluției.....	155
6.3.2. Influența dozei de material biosorbțiv.....	156
6.3.3. Influența concentrației inițiale.....	158
6.2.4. Influența timpului de contact.....	162
6.2.5. Influența temperaturii.....	163
6.3. Modelarea izotermelor de biosorbție pentru Cu(II), Co(II) și Zn(II).....	167
6.4. Modelarea cinetică a procesului de biosorbție.....	170
6.4. Termodinamica procesului de biosorbție.....	176
6.5. Concluzii.....	178
<b>CAPITOLUL 7: Metalități de valorificare a materialelor biosorbitive obținute din biomasa de alge marine roșii.....</b>	<b>181</b>
7.1. Testarea potențialului aplicativ al materialelor studiate pentru îndepărtarea ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) din mediile apoase.....	182
7.2. Analiza procesului de biosorbție din punct de vedere economic.....	187
<b>CAPITOLUL 8: Concluzii finale.....</b>	<b>184</b>
<b>BIBLIOGRAFIE.....</b>	<b>199</b>
<b>Lucrări publicate și prezentate de doctorand.....</b>	<b>219</b>

*În rezumatul acestei teze de doctorat este prezentat succint studiul de literatură și o parte din rezultatele originale obținute, urmate de concluzii generale și bibliografia selectivă. Numerotarea tabelor, figurilor, schemelor de reacție, relațiilor de calcul și a bibliografiei este păstrată aceeași ca în manuscrisul tezei.*

## INTRODUCERE

Poluarea mediului înconjurător este un aspect foarte important al secolului actual. Datorită impactului negativ al activităților umane, mediul natural este afectat semnificativ, iar refacerea mediilor afectate presupune un timp îndelugat de recuperare sau iremediabilă. Există numeroase metode de îndepărtare a ionilor metalici din efluenții industriali, cum ar fi: precipitarea chimică, coagularea, flotația, procese de membrană, electrocoagularea etc., dar marea lor majoritate presupune un consum mare de energie, costuri mari, consum mare de reactivi, dificultatea de depozitare a deșeurilor etc. Prin urmare, având în vedere dezavantajele metodelor convenționale pentru îndepărtarea ionilor metalici, biosorbția este considerată o alternativă viabilă, economică, eficientă și ecologică din punct de vedere tehnologic pentru îndepărtarea ionilor metalici din apele contaminate.

Astfel, în ultima perioadă se pune un mare accent pe noile metode ecologice în procesele de reținere a ionilor metalelor grele, care utilizează materiale low-cost, astfel încât acestea să fie prietenoase cu mediul înconjurător. Resursele de biomasă sunt abundente în mediu și pot fi valorificate cu succes în procesele de îndepărtare a ionilor metalici.

Metoda de tratarea a efluenților industriali prin procesul de biosorbție prezintă numeroase avantaje: disponibilitatea foarte mare a resurselor de biomasă, ușurința de operare, costuri scăzute, posibilitatea de a utiliza în mai multe cicluri de biosorbție a materialului biosorbțiv, capacitatea de reținere a ionilor metalici într-un domeniu variat de pH, etc. Având în vedere avantajele menționate, se poate considera că procesul de biosorbție este o metodă ecologică și eficientă ce poate fi utilizată în procesele de bioremediere a mediului.

În acest context, algele marine fac parte din categoria materialelor „low-cost” și au o capacitate ridicată de reținere a ionilor metalici din medii apoase. Ele sunt disponibile în cantități mari și nu presupun costuri mari de achiziție.

Teza de doctorat „**Utilizarea biomasei de alge marine roșii în procesele de bioremediere a mediului**” propune *studiul procesului de biosorbție a ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) din soluțiile apoase, utilizând ca material biosorbțiv algele marine roșii, specia Callithamnion corymbosum, specie de algă care a fost prelevată de pe plaja Costinești, în vederea stabilirii condițiilor optime pentru reținerea eficientă a ionilor metalici selectați și pentru dezvoltarea unor metode de obținere a altor materiale biosorbțive, mult mai eficiente în procesele de biosorbție*. La rândul lor, materialele biosorbțive obținute, respectiv: deșeurile de alge roșii, alginatul și microparticulele de oxid de fier funcționalizate cu alginat, au fost testate în aceleași condiții experimentale pentru reținerea ionilor metalici selectați. Alegerea ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) în realizarea studiilor experimentale este justificată de importanța lor din

## Utilizarea biomasei de alge Marine roșii în procese de bioremediere a mediului

punct de vedere economic, a proprietăților de oligoelemente, dar și a potențialului toxic, atunci când sunt depășite limitele admise de legislația în vigoare.

Această lucrare a fost structurată în două părți, și anume: **partea I – Stadiul actual al cercetărilor privind utilizarea resurselor de biomasă pentru decontaminarea mediului înconjurător**, pe baza lucrărilor din literatura de specialitate, și **partea a II a – Contribuții originale**, unde sunt prezentate rezultatele obținute în studiile experimentale realizate și aplicabilitatea practică a utilizării metodei de îndepărtarea a ionilor metalici din efluenții industriali, utilizând ca materiale biosorbitive, materialele obținute din biomasa de alge roșii.

În realizarea tezei de doctorat au fost stabilite următoarele *obiective specifice* care au permis realizarea temei propuse, și anume:

- ✓ Realizarea unui studiu detaliat a literaturii de specialitate, în care s-a făcut referire la poluarea mediului înconjurător, tipuri de poluanți, metode de îndepărtare a ionilor metalici din apele uzate, tipuri de materiale biosorbitive care pot fi utilizate în îndepărtarea ionilor metalici, tipuri de alge marine și componenții activi care se găsesc în structura pereților celulari, metodologia de realizarea studiilor experimentale;
- ✓ Metode de separare a compușilor activi din algele roșii, specia *Calithamnion corymbosum*, respectiv, extracția alginatului în mediul acid și bazic și realizarea studiilor experimentale în vederea stabilirii a metodei eficiente de obținere și a performanțelor biosorbitive a alginatului;
- ✓ Metode de obținere a materialelor biosorbitive rezultate din biomasa de alge marine roșii, respectiv: deșeurile de alge roșii, alginat, microparticule de oxid de fier funcționalizate cu alginat;
- ✓ Caracterizarea algelor marine roșii, deșeurilor de alge roșii, alginat și a microparticulelor de oxid de fier funcționalizate cu alginat, prepararea lor ca material biosorbativ și stabilirea condițiilor optime de reținere a ionilor metalici selectați din soluțiile apoase;
- ✓ Descrierea procesului de biosorbție a ionilor metalici selectați pe materialele biosorbitive, care a constat în:
  - Studiul parametrilor experimentali (influența pH-ului, influența dozei de material biosorbativ, influența concentrației de ion metalic din soluție, influența timpului de contact, influența temperaturii);
  - Studiul izotermelor de biosorbție;
  - Modelarea cinetică al proceselor biosorbție;
  - Studiul termodinamic al proceselor de biosorbție;
  - Studii preliminare de desorbție a ionilor de Cu(II) reținuți.
- ✓ Metode de valorificare a materialelor biosorbitive obținute în reținerea ionilor metalici studiați din medii apoase, care a constat în:



## Utilizarea biomasei de alge Marine roșii în procese de bioremediere a mediului

- Aplicabilitatea practică a reținerii a ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) din medii apoase, astfel încât efluentul final să ajungă la o concentrație de ioni metalici sub limita admisă de legislația în vigoare;
- Analiza procesului de biosorbție din punct de vedere economic.

Concluziile prezentate la finalul tezei de doctorat prezintă evaluarea obiectivă a performanțelor biosorbitive a materialelor studiate în procesul de reținere a ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II), și evidențierea potențialului aplicativ al acestor materiale pentru îndepărtarea ionilor metalici din efluenții industriali.

### **Partea a-II-a: Contribuții personale și originale**

#### **CAPITOLUL 4.**

#### **REȚINEREA IONILOR DE Cu(II), Co(II) ȘI Zn(II) DIN SOLUȚIILE APOASE PE ALGELE MARINE ROȘII (*SP. CALLITHAMNION CORYMBOSUM*)**

Poluarea mediului înconjurător cu ionii metalici proveniți din activitățile industriale, a devenit o problemă de mare amploare pentru cercetătorii din ingineria mediului, datorită efectelor negative ale acestora, cum sunt: persistența lor în mediu, tendința de a se acumula, non-degradabilitatea, etc., (Hackbarth și colab., 2015). Selectarea ionilor metalici de Cu(II), Co(II) și Zn(II) pentru realizarea acestui studiu se datorează importanței lor economice și industriale. O alternativă în acest sens este utilizarea materialelor „low – cost,, provenite din resursele de biomasă, ca materiale biosorbitive pentru îndepărtarea ionilor metalici din medii apoase (Bhatnagar și colab., 2015). Aceste materiale sunt disponibile în cantități mari, sunt regenerabile, pot fi utilizate în mai multe cicluri biosorbție/desorbție, nu necesită costuri mari pentru achiziționarea lor, și nu necesită consum mare de energie sau alte cheltuieli pentru a putea fi preparate (Babel și Kurniawan, 2003; Igwe și Abia, 2006).

Din categoria materialelor „low – cost,, fac parte algele marine. Datorită complexității structurii lor chimice, care presupune, existența unui număr mare și variat de grupări funcționale ce pot reprezenta centri de legare cu ionii metalici, precum și a morfologiei lor, algele marine pot reprezenta un material biosorbativ ce poate să fie utilizat cu succes în procesele de reținere a ionilor metalici din medii apoase (Ortiz-Calderon și colab.,2017; Vilar și colab., 2008). Prin urmare, în realizarea acestei lucrări, algele marine roșii – specia *Challitamnion corymbosum*, care se găsesc în cantități mari pe plajele românești, au fost selectate ca material biosorbativ pentru reținerea ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) din soluțiile apoase.

#### 4.1. Caracterizarea algelor marine roșii

Caracterizarea biomasei de alge marine roșii a fost realizată prin intermediul spectrometriei FTIR, care oferă informații privind tipurile de grupări funcționale de pe suprafața algelor marine roșii, și prin microscopie electronică SEM, prin care se poate observa morfologia suprafeței biomasei de alge. Spectrul FTIR înregistrat pentru biomasa de alge marine roșii este prezentat în Figura 4. 1.,

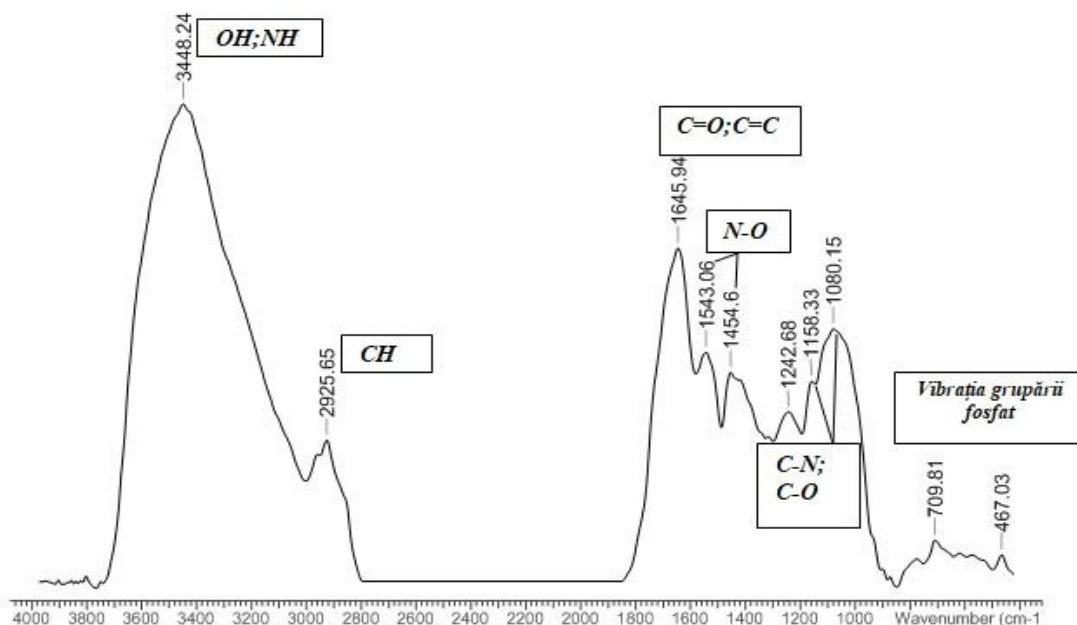


Figura 4.1. - Spectrul FTIR al algelor marine roșii (sp. *Callitjamnion corymbosum*).

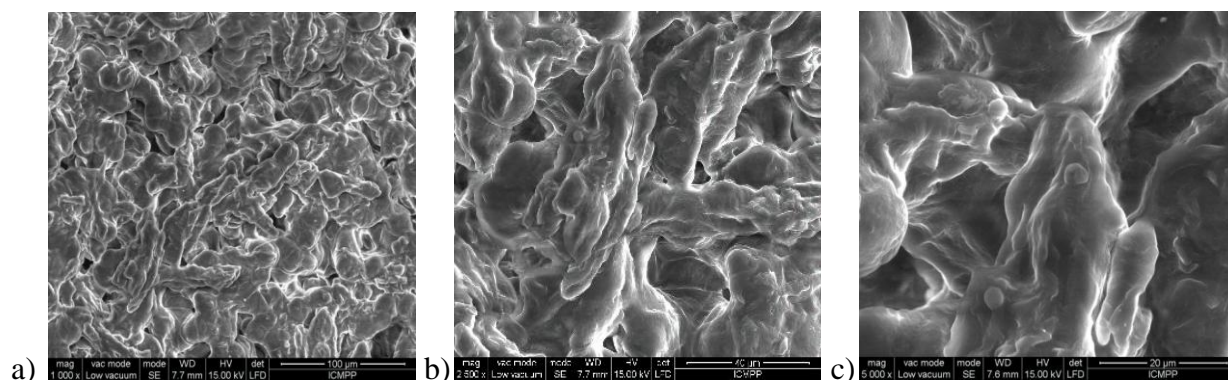


Figura 4.2. - Imajinile SEM a algelor marine roșii (sp. *Callitjamnion corymbosum*) la diferite ordine de mărime: a)100 μm; b) 40 μm și c) 20 μm.

Prin urmare se poate spune că pe suprafața algelor marine roșii se găsesc diferite tipuri de grupări funcționale (O-H, N-H, C-H, C=O etc.), iar aceste grupări pot reprezenta centrii de legare pentru ionii metalici din medii apoase. Prezența acestor grupelor funcționale pe suprafața

## Utilizarea biomasei de alge Marine roșii în procese de bioremediere a mediului

materialelor biosorbitive, împreună cu structura lor poroasă, demonstrată prin imaginile SEM (Figura 4.2.) sunt argumente care evidențiază posibilitatea utilizării acestui material ca biosorbent în procesele de îndepărtare a ionilor metalici din medii apoase.

### 4.2. Stabilirea condițiilor optime de reținere a ionilor metalici pe biomasa de alge marine roșii (sp. *Callitjamnion corymbosum*)

#### 4.2.1. Influența pH-ului inițial al soluției

În Figura 4.3. sunt prezentate rezultatele experimentale obținute la reținerea ionilor de Cu(II) pe biomasă de alge marine roșii (sp. *Callitjamnion corymbosum*) la diferite valori ale pH-ului inițial al soluției apoase.

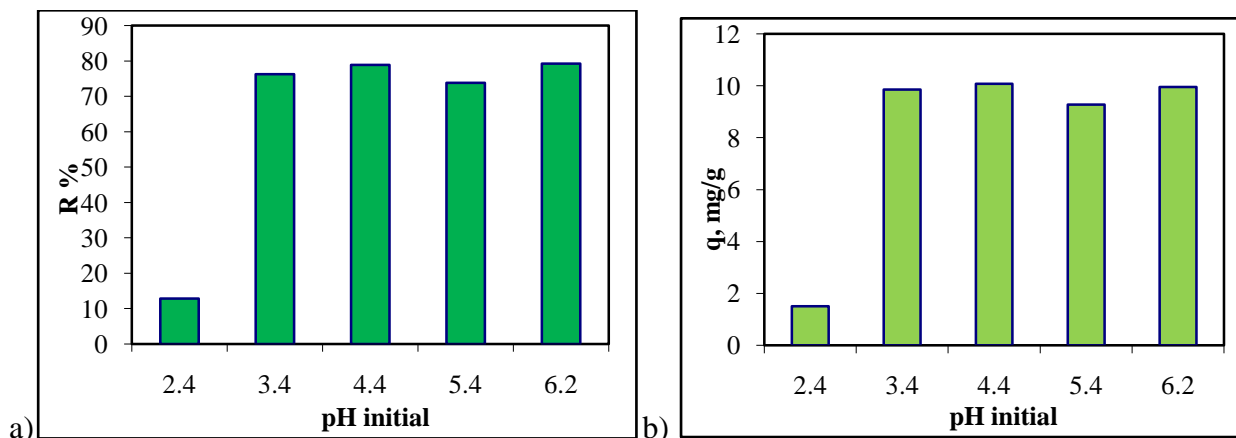


Figura 4.3. – a) Variația procentului de îndepărtare a ionilor de Cu(II) din soluția apoasă la diferite valori de pH; b) Variația lui  $q$  în funcție de valorile de pH (doza de material biosorbativ = 2,0 g/L;  $c_0 = 25,41$  mg Cu(II)/L; timp de contact = 24 ore; temperatură = 23<sup>0</sup> C).

Așa cum se poate observa din Figura 4.3., cantitatea de ioni de Cu(II) reținută pe biomasa de alge, crește odată cu creșterea pH-ului, cea mai mare valoare fiind atinsă la pH-ul de 4,4, unde 78,86% din ionii metalici de Cu(II), pot fi îndepărtați din soluția apoasă, prin biosorbție.

#### 4.2.2. Influența dozei de material biosorbativ

Creșterea cantității de material biosorbativ adăugate în soluția apoasă determină creșterea numărului de centrii activi (grupări funcționale superficiale) care pot interacționa cu ionii metalici, iar acest lucru determină:

### Utilizarea biomasei de alge Marine roșii în procese de bioremediere a mediului

(i) scăderea capacității de biosorbție ( $q$ , mg/g) – deoarece crește masa de material biosorbantiv adăugată;

(ii) scăderea procentelor de îndepărtare ( $R$ , %) – datorită fenomenului de aglomerare a particulelor de biomasă, care poate duce la blocarea (cel puțin parțială) a unor grupări funcționale superficiale (Ucun și colab., 2003).

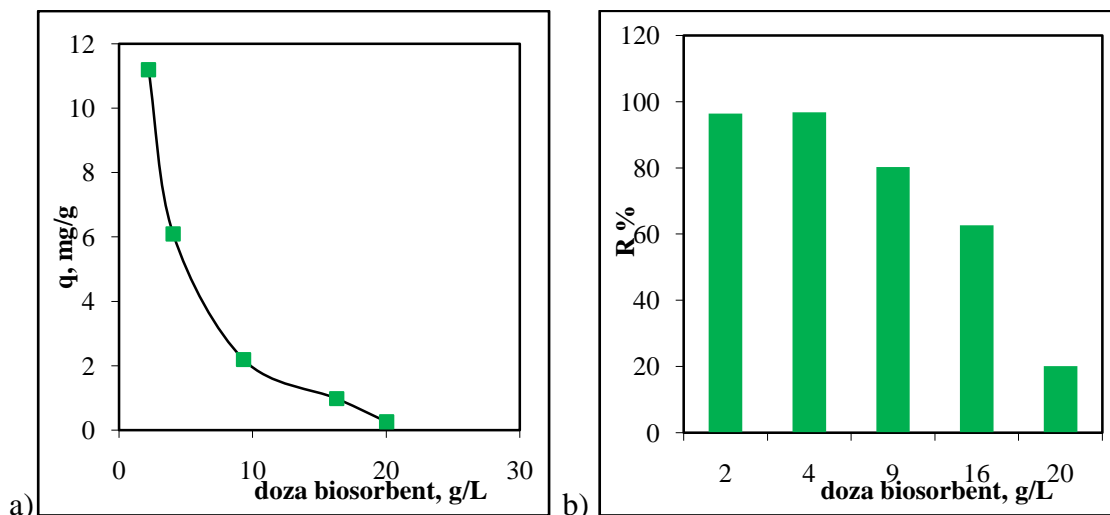


Figura 4.4. – Influența dozei de material biosorbantiv asupra eficienței reținerii ionilor de Cu(II) pe biomasă de alge marine roșii (sp. *Callitjamnion corymbosum*). ((a) – capacitatea de biosorbție; (b) procentul de îndepărtare). (pH=4,4;  $c_0 = 25,41$  mg Cu(II)/L; timp de contact = 24 ore; temperatură = 23<sup>0</sup> C).

#### **4.2.3. Studiul influenței temperaturii și modelarea termodinamică procesului de biosorbție**

Temperatura influențează (Figura 4.5.) destul de puțin eficiența procesului de biosorbție, în acest caz. Așa cum se poate observa din Figura 4.5., creșterea temperaturii de la 7<sup>0</sup>C la 40<sup>0</sup>C (o diferență de 33<sup>0</sup>C) determină o creștere a capacității de biosorbție de la 1,13 la 4,86 mg/g (pentru cea mai mică concentrație inițială a ionilor de Cu(II) (12,71 mg/L)), și de la 11,08 la 17,25 mg/g (pentru cea mai mare concentrație inițială a ionilor de Cu(II) (177,89 mg/L)).

Rezultatele experimentale obținute la studiul influenței temperaturii asupra eficienței procesului de reținere a ionilor metalici de Cu(II), demonstrează că procesul de reținere a ionilor de Cu(II) pe algele roșii este un proces endoterm și nu implică ruperea și formarea de legături mari consumatoare de energie (Chong și Volesky, 1999; Shaker, 2007), ci acesta are loc cel mai probabil prin interacțiuni de schimb ionic (electrostatice), între ionii de Cu(II) (încărcați pozitiv)

### Utilizarea biomasei de alge Marine roșii în procese de bioremediere a mediului

și grupările funcționale dissociate de pe suprafața particulelor de alge, încărcate negativ, în condițiile experimentale selectate.

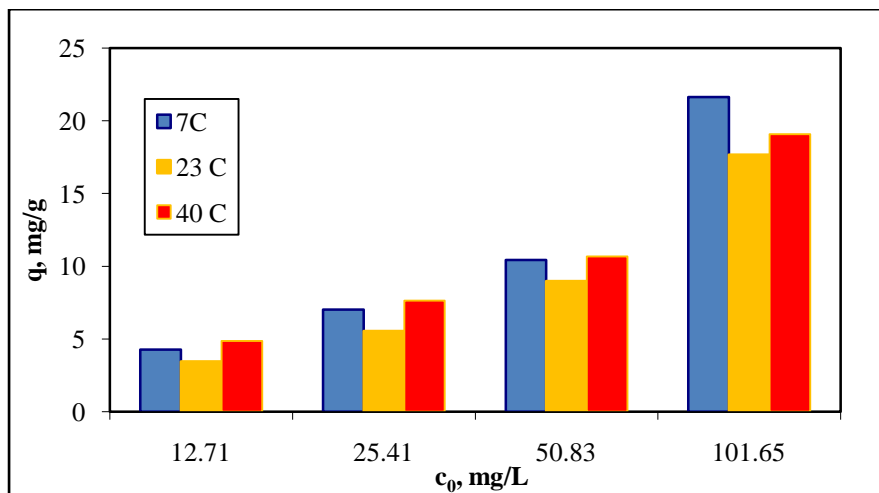


Figura 4.5. – Influența temperaturii în reținerea ionilor de Cu(II) selectați pe algele marine roșii (pH = 4,4; doza de material biosorbțiv = 2,0 g/L; timp de contact = 4 ore).

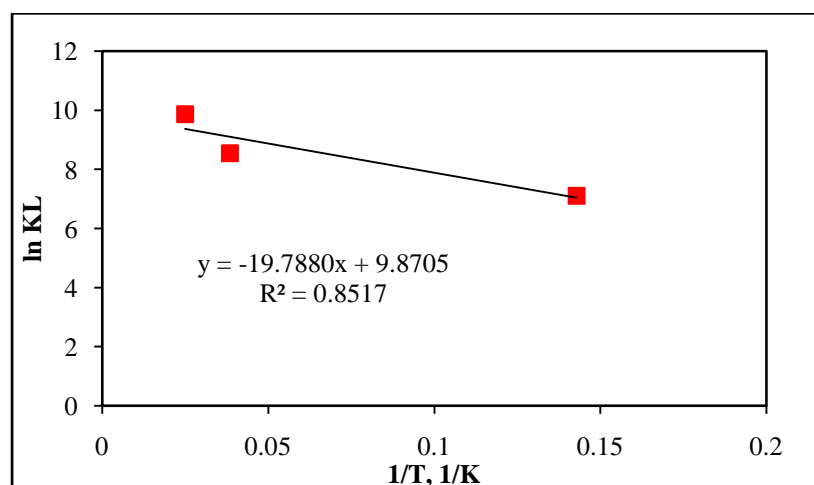


Figura 4.6. – Variația  $\ln_K$  vs  $1/T$  obținută pentru reținerea ionilor de Cu(II) pe algele roșii (doza de material biosorbțiv = 2,0 g/L; timp de contact = 4 ore; temperatură = 7 °C; 23 °C; 40 °C).

Tabelul 4.2. – Valorile parametrilor termodinamici calculați pentru reținerea ionilor de Cu(II) pe biomasa de alge roșii.

Metal ions	$t$ , °C	$\Delta G$ , kJ/mol	$\Delta H$ , kJ/mol	$\Delta S$ , J/mol K
Cu(II)	7	-16,5552	0,1645	105,4234
	23	-21,0456		93,4534
	40	-25,7058		82,4295

### Utilizarea biomasei de alge Marine roșii în procese de bioremediere a mediului

Toate aceste rezultate ne permit să spunem, ca din punct de vedere experimental, **condițiile care asigură eficiența maximă a procesului de biosorbție a ionilor metalici selectați din medii apoase pe biomasă de alge marine sunt: pH = 4,4, doză de material biosorbțiv = 2g/L, temperatură = 23 ° C, iar aceste condiții au fost considerate ca fiind optime.**

#### **4.2.4. Studiul izotermelor de biosorbție a ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) pe biomasa algelor marine roșii**

Analiza rezultatelor experimentale prezentate în Figurile 4.7. și 4.8. arată că eficiența procesului de biosorbție depinde de natura ionului metalic din soluția apoasă, iar această dependență urmează, în acest caz, seria: Cu(II) (81,39 %) > Zn(II) (51,05 %) ≈ Co(II) (49,17 %). Rezultatele experimentale obținute arată că, cu excepția ionilor de Cu(II), pentru care procentul de îndepărtare este mai mare de 80 % (deci procesul de biosorbție poate fi considerat cantitativ), reținerea ionilor de Co(II) și Zn(II) are o eficiență mult mai scăzută, procentele de îndepărtare obținute experimental pentru acești ioni fiind situate în jurul valorii de 50 %.

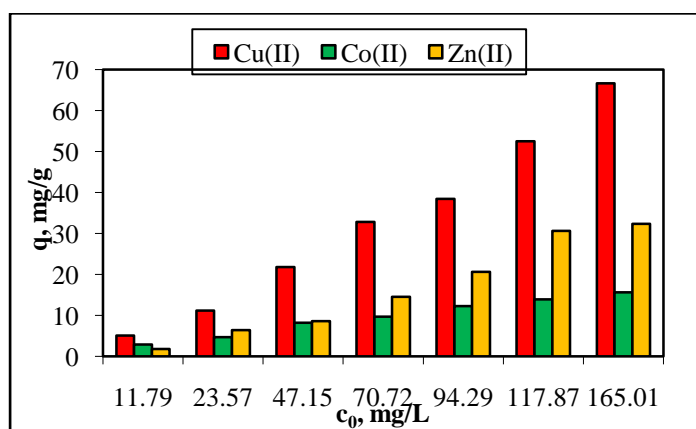


Figura 4.7. – Variația capacității de biosorbție ( $q$ , mg/g) în funcție de concentrația inițială a ionilor metalici în cazul reținerii ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) pe biomasa de alge marine roșii (pH=4,4; 2,0 g material biosorbțiv/L; timp de contact = 24 ore; temp. = 23<sup>0</sup> C).

În consecință, pentru ca ionilor metalici studiați să fie reținuți pe biomasa de alge marine roșii, astfel încât concentrația lor să ajungă sub limita maxim admisă vor fi necesare cel puțin 3 etape succesive de biosorbție în care trebuiesc folosite cantități noi („curate”) de material biosorbțiv. Acest lucru crește semnificativ costurile de operare ale procesului de biosorbție, și face ca biomasa de alge marine roșii să nu fie viabilă din punct de vedere aplicativ, la scară industrială.

## Utilizarea biomasei de alge Marine roșii în procese de bioremediere a mediului

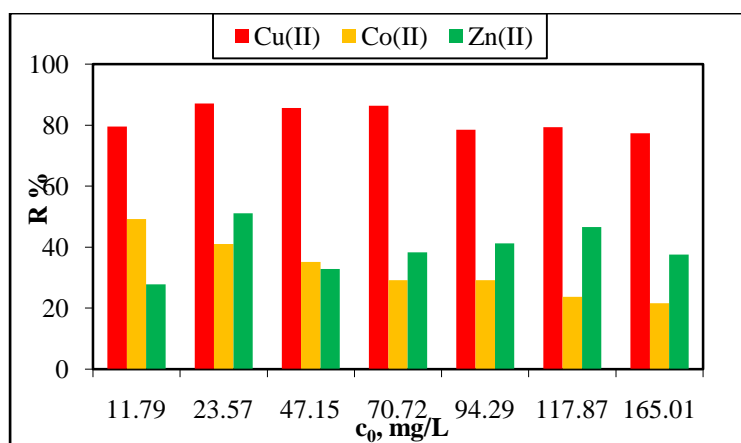


Figura 4.8. - Variația procentelor de îndepărtare a ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) din soluție prin biosorbție pe biomasă de alge roșii (pH=4,4; 2,0 g material biosorbțiv/L; timp de contact = 24 ore; temperatură = 23<sup>0</sup> C).

Tabelul 4.3. – Concentrația finală a ionilor metalici de Cu(II), Co(II) și Zn(II) obținută în urma procesul de biosorbție pe biomasa de alge marine roșii.

Ion metalic	Concentrația inițială (c <sub>0</sub> , mg/L)	Concentrația finală (c <sub>f</sub> , mg/L)	Concentrația maximă admisă	
			NTPA 001/2002	NTPA 002/2005
Cu(II)	12,70	2,36	0,1	0,2
Co(II)	11,78	5,99	0,5	-
Zn(II)	13,54	9,79	0,5	1,0

### *Modelarea izotermelor de biosorbție*

Analiza izotermelor de biosorbție prezentate în Figura 4.10. arată că pe întreg domeniul studiat de concentrație a ionilor metalici, aceste izoterme sunt neliniare, iar alura lor depinde de natura ionului metalic. Astfel, eficiența procesului de biosorbție depinde semnificativ de natura ionului metalic și crește în ordinea Cu(II) > Zn(II) > Co(II). Această ordine este cel mai probabil dictată de caracteristicile geometrice și de electronegativitatea acestor ioni (Tabelul 4.4).

Tabelul 4.4. – Valorile razelor ionice, razelor atomice și a electronegativității pentru ionii de Cu(II), Co(II) și Zn(II) (Nenițescu, 1972; Calu și colab., 1987).

Ion metalic	Raza ionică (angstromi)	Raza atomică (angstromi)	Electronegativitatea (Pauling)
Cu(II)	1,450	1,350	1,95
Co(II)	1,250	1,260	1,88
Zn(II)	1,420	1,370	1,65

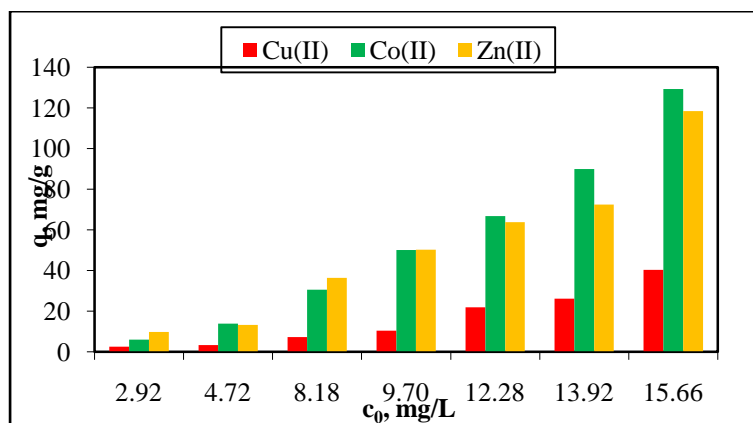


Figura 4.10. – Izotermele de biosorbție obținute în cazul reținerii ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) pe biomasă de alge marine roșii (pH=4,4; 2,0 g material biosorbțiv/L; timp de contact = 24 ore; temperatură = 23<sup>0</sup> C).

Datele obținute în urma modelării izotermelor de biosorbție a ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) pe biomasă de alge marine evidențiază două aspecte deosebit de importante din punct de vedere al posibilității de utilizare a biomasei de alge marine în procesele de bioremediere a mediului, și anume:

- (i) capacitatea de biosorbție a biomasei de alge marine depinde de natura și dimensiunile geometrice ale ionilor metalici din soluții apoase;
- (ii) reținerea ionilor metalici pe biomasa de alge roșii implică predominant interacțiuni de tip schimb ionic (electrostatice), în care sunt implicate grupările funcționale superficiale.

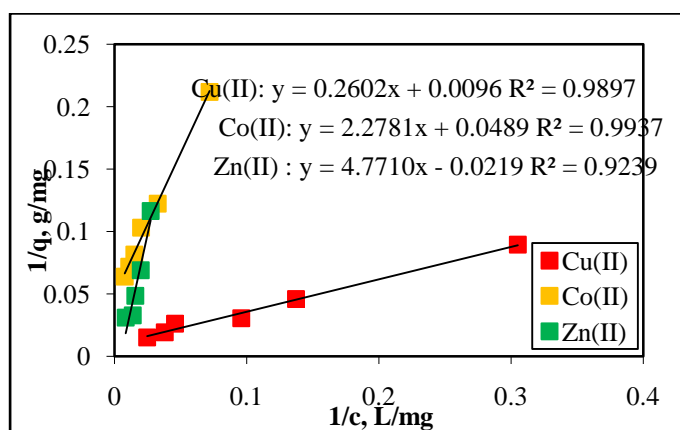


Figura 4.11. – Reprezentarea liniară a modelului Langmuir pentru biosorbția ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) din soluția apoasă pe biomasa de alge roșii (pH = 4,4; doza de material biosorbțiv = 2,0g/L; timp de contact = 24 ore; temperatură = 23<sup>0</sup> C).



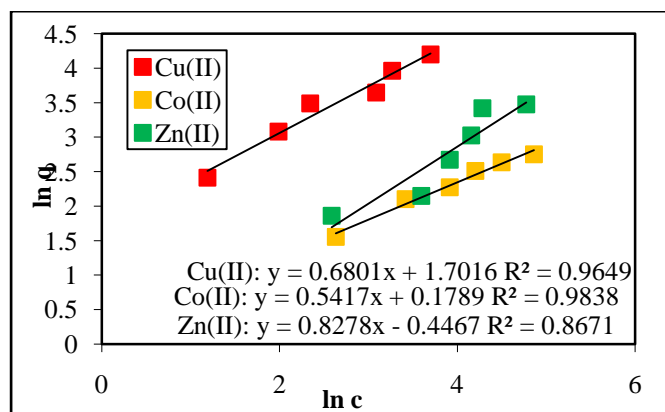


Figura 4.12. – Reprezentarea liniară a modelului Freundlich pentru biosorbția ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) din soluția apoasă pe biomasa de alge roșii (pH = 4,4; doza de material biosorbțiv = 2,0g/L; timp de contact = 24 ore; temperatură = 23<sup>0</sup> C).

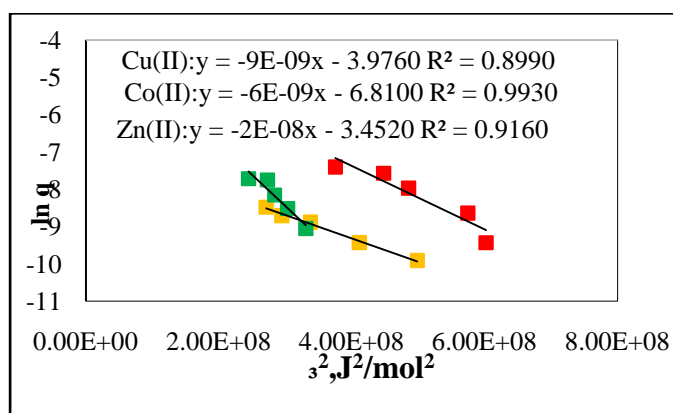


Figura 4.13. – Reprezentarea liniară a modelului Dubinin – Radushkevich pentru biosorbția ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) din soluția apoasă pe biomasa de alge roșii (pH = 4,4; doza de material biosorbțiv = 2,0g/L; timp de contact = 24 ore; temperatură = 23<sup>0</sup> C).

Tabelul 4.5. – Valorile parametrilor modelelor Langmuir, Freundlich și Dubinin – Radushkevich, obținute în cazul proceselor de biosorbție studiate.

Ion metalic	Parametrii	Cu(II)	Co(II)	Zn(II)
Langmuir	$R^2$	0,9897	0,9937	0,9239
	$q_{max}, mg/g$	104,1667	20,4499	47,619
	$K_L g/L$	0,0369	0,0215	0,0440
Freundlich	$R^2$	0,9649	0,9838	0,8671
	$1/n$	1,7016	0,1786	0,4467
	$K_F g/L$	50,3037	1,5097	2,7970
Dubinin – Radushkevich	$R^2$	0,8990	0,9930	0,9160
	$q^D mg/g$	17,7092	88,3995	78,4560

### Utilizarea biomasei de alge Marine roșii în procese de bioremediere a mediului

	<b>E k, J/mol</b>	7.4535	9.1287	7.0710
--	-------------------	--------	--------	--------

În consecință, realizarea unor astfel de procese de biosorbție necesită stabilirea unor condiții experimentale riguros selectate (care să asigure disocierea grupărilor funcționale superficiale ale materialului biosorbțiv), iar îmbunătățirea semnificativă a performanțelor acestor procese se poate face numai prin creșterea numărului de centrii activi de pe suprafața biomasei de alge marine roșii.

#### **4.2.4. Studiu cinetic al proceselor de biosorbție a ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) pe biomasa algelor marine roșii**

##### **a) Influența timpului de contact**

Așa cum se poate observa din Figura 4.14, odată cu creșterea timpului de contact dintre cele două faze ale sistemului de biosorbție, crește și capacitatea de biosorbție ( $q$ , mg/g), pentru toți ionii metalici studiați. Această creștere este mai pronunțată în etapa inițială (până la 30 min), când se rețin peste 78 % din concentrația inițială a ionilor de Cu(II), 30 % din concentrația inițială a ionilor de Co(II), și 38 % din concentrația inițială a ionilor de Zn(II), după care se atinge echilibrul, iar creșterea capacității de biosorbție este mult mai lentă (Figura 4.14.).

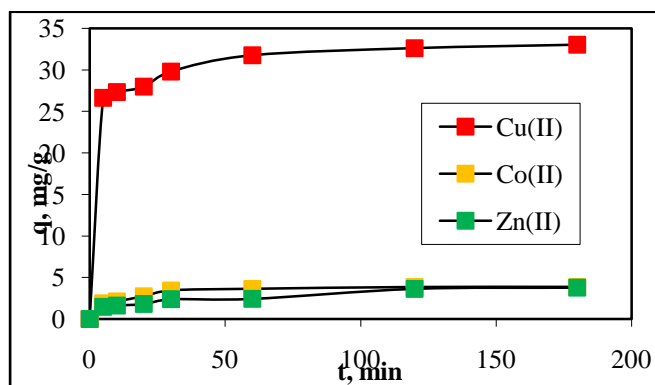


Figura 4.14. – Influența timpului de contact în reținerea ionilor metalici selectați pe biomasa de alge marine roșii (pH = 4,4; doza de material biosorbțiv = 2,0 g/L;  $c_0 = 25,41$  mg Cu(II)/L,  $c_0 = 23,39$  mg Co(II)/L,  $c_0 = 27,09$  mg Zn(II)/L; temperatură = 23<sup>0</sup> C).

Analiza detaliată a datelor experimentale prezentate în Figura 4.14. arată că: afinitatea mai mare a ionilor de Cu(II) pentru grupările funcționale ale biomasei de alge marine roșii în comparație cu ionii de Co(II) și Zn(II), se manifestă chiar și la concentrații mici, indiferent de natura ionului metalic, timpul necesar pentru atingerea echilibrului este același (60 min), ceea ce este încă o dovadă că în realizarea proceselor de biosorbție studiate sunt implicate același tip de

## Utilizarea biomasei de alge Marine roșii în procese de bioremediere a mediului

interacții între ionii metalici din soluția apoasă și grupările funcționale superficiale ale materialului biosorbiv.

Plecând de la aceste observații, se poate considera că o valoare a timpului de contact de 60 min este suficientă pentru atingerea stării de echilibru în cazul reținerii ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) pe biomasă de alge marine roșii.

### b) *Modelarea cinetică a procesului de biosorbție*

Se poate observa din Figurile 4.15 și 4.16, că datele cinetice obținute la biosorbția ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) pe biomasă de alge marine roșii sunt descrise mult mai bine de modelul cinetic de ordin pseudo-doi, comparativ cu modelul cinetic de ordin pseudo-unu, deoarece: coeficienții de regresie obținuți pentru acest model au valori mari apropiate de 1 ( $R^2 > 0,97$ ) și valorile capacităților de biosorbție calculate din ecuația matematică a acestui model ( $q_e$ , mg/g) sunt apropiate de valorile obținute experimental ( $q^{exp}$ , mg/g) (Tabelul 4.7).

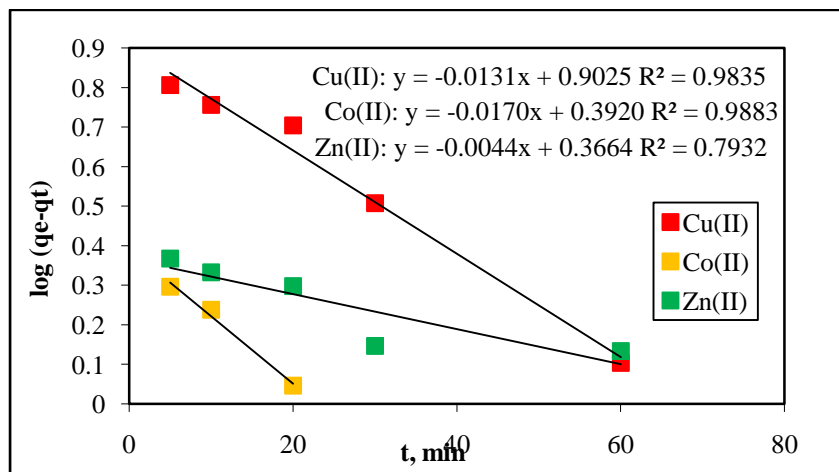
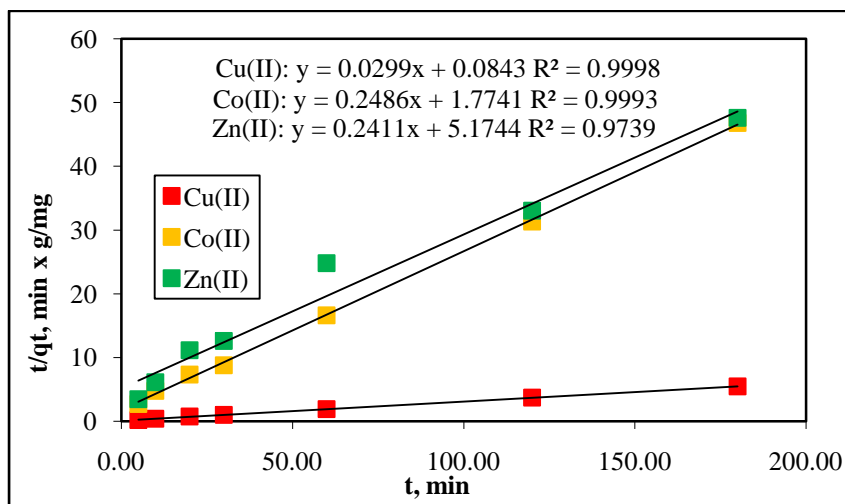


Figura 4.15. - Représentarea liniară a modelului cinetic de ordin pseudo-unu pentru biosorbția ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) din soluție apoasă pe biomasă de alge roșii.



### Utilizarea biomasei de alge Marine roșii în procese de bioremediere a mediului

Figura 4.16. - Reprezentarea liniară a modelului cinetic de ordin pseudo-doi pentru biosorbția ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) din soluție apoasă pe biomasă de alge marine roșii.

Tabelul 4.8. – Valorile parametrilor caracteristici modelului de difuzie intra-particulă obținute pentru reținerea ionilor de Cu (II), Co(II) și Zn(II) pe biomasa de alge marine roșii.

Ion metalic	Regiunea I			Regiunea II		
	R <sup>2</sup>	k <sub>dif</sub> , min <sup>1/2</sup>	c, mg/L	R <sup>2</sup>	k <sub>dif</sub> , min <sup>1/2</sup>	c, mg/L
Cu(II)	0,9850	0,5904	25,3709	0,8804	0,3843	28,2015
Co(II)	0,9800	0,3926	0,9499	0,9201	0,0537	3,1798
Zn(II)	0,9839	0,1529	1,1233	0,8949	0,2048	1,1298

Având în vedere că liniile drepte, obținute în urma modelării folosind modelul de difuzie intraparticulă nu trec prin origine sugerează că difuzia intra-particulă nu este etapa determinantă de viteză în procesele de biosorbție studiate, dar controlează aceste procese într-o oarecare măsură, astfel:

- prima regiune: poate fi atribuită efectului transferului de ioni metalici care are loc din masa de soluție către suprafața biosorbentilor;
- a doua regiune: poate fi atribuită difuziei ionilor metalici în interiorul particulelor de material biosorbantiv (Cheung și colab., 2007; Wu și colab., 2008).

## CAPITOLUL 5.

### REȚINEREA IONILOR DE Cu(II), Co(II) ȘI Zn(II) PE COMPONENTELE SEPARATE DIN BIOMASA DE ALGE ROȘII (*SP. CALLITHAMNION CORYMBOSUM*) DIN SOLUȚIILE APOASE

În realizarea studiilor experimentale prezentate în acest capitol, au fost utilizate ca materiale biosorbantive:

- alginatul separat în mediul bazic, după metoda adaptată după Wang și colab., 2018. Procedul experimental de extracție a alginatului (Figura 5.1.) a fost prezentat detaliat în Capitolul 3, unde au fost prezentate, pas cu pas, toate etapele elementare, dar și avantajele și dezavantajele procedeelelor de extracție a alginatului, care au stat la baza selectării procedeelelor de extracție în mediu bazic;
- deșeurile de alge roșii (biomasa de alge roșii dealginată), care rezultă în urma procesului de extracție a alginatului, și care după tratarea cu NaOH 1 N și-au schimbat culoarea, devenind verzi (Figura 5.1.).

## Utilizarea biomasei de alge Marine roșii în procese de bioremediere a mediului

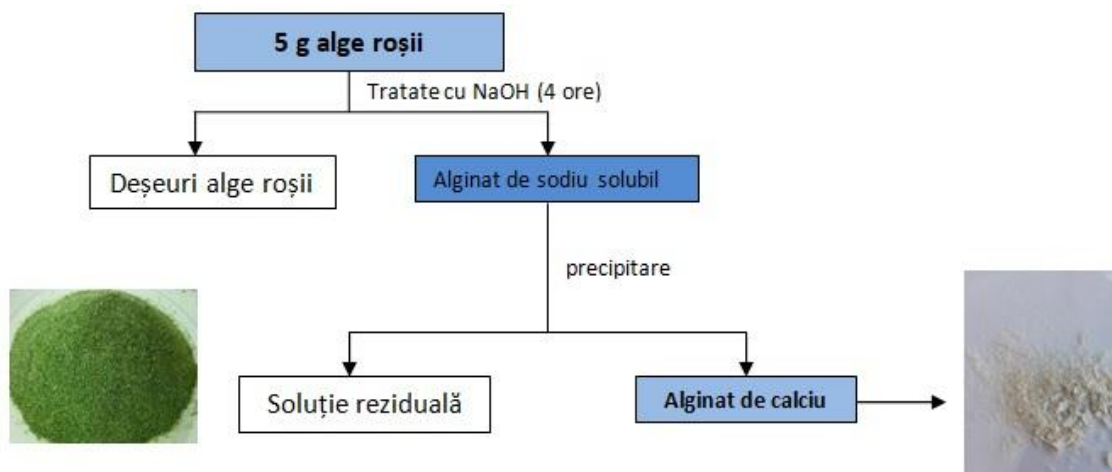


Figura 5.1. - Procedura experimentală utilizată pentru extracția alginatului din biomasa algelor marine roșii, în mediul bazic (vezi Capitolul. 3).

Aceste două materiale au fost testate în vederea reținerii ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) din soluțiile apoase.

### 5.1. Caracterizarea deșeurilor de alge roșii și a alginatului

Caracterizarea deșeurilor de alge și a alginatului extras din biomasa de alge roșii s-a realizat prin spectrometrie FTIR și microscopie SEM. În Figura 5.2. sunt prezentate comparativ

Pentru identificarea alginatului separat din biomasa algelor marine roșii, spectrul FTIR al acestuia a fost comparat cu spectrul FTIR al alginatului din catalog ([https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi)), iar maximele de absorbție corespunzătoare grupărilor funcționale, conform structurii ilustrate în Figura 5.3, sunt prezentate în Tabelul 5.1.

Așa cum se poate observa în Tabelul 5.1, alginatul extras în mediu bazic din biomasa de alge marine roșii, prin procedura experimentală adaptată după Wang și colab., 2018, are o structură și o compoziție similară cu cea a alginatului, prezentat ca material de referință ([https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi)).

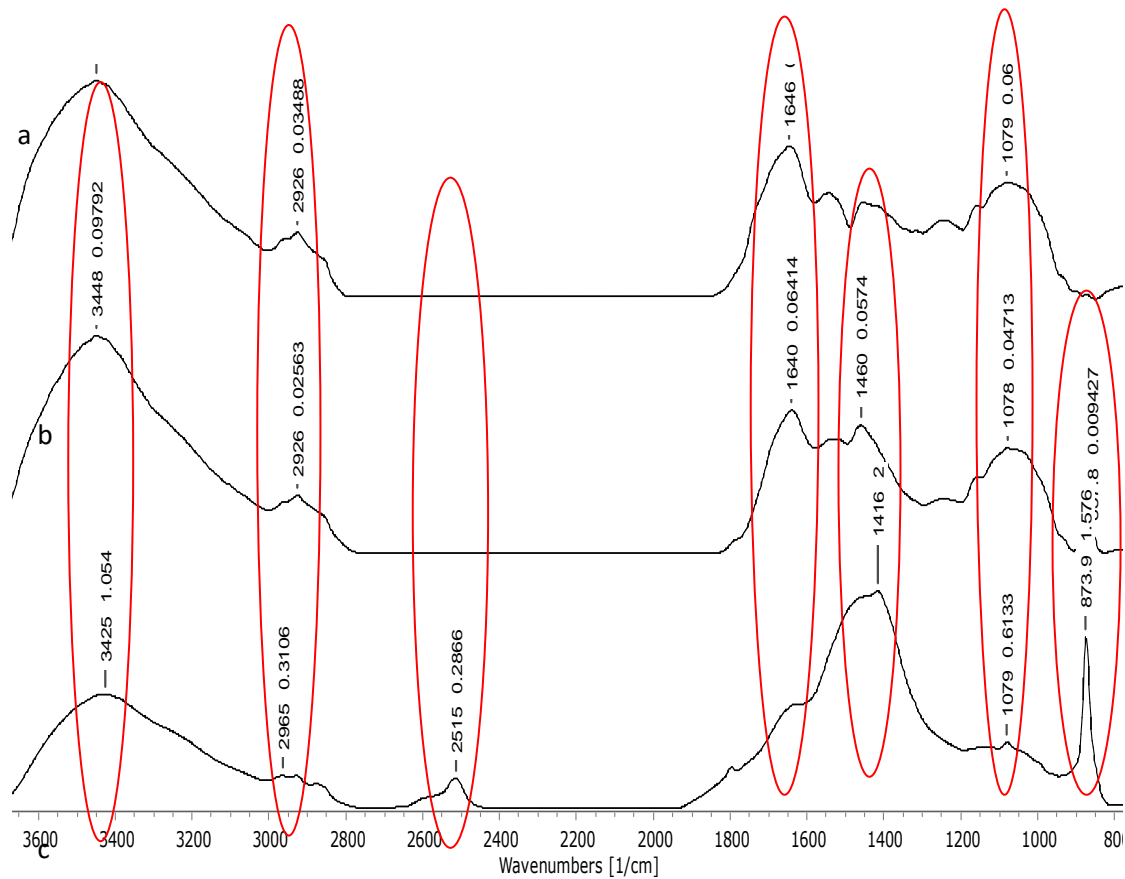


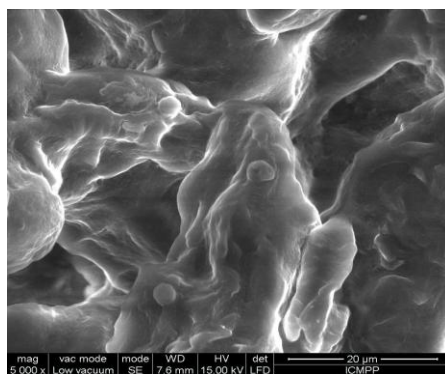
Figura 5.2. – Spectrele FTIR pentru: a - alge marine roșii, b - deșeuri de alge roșii și c - alginat.

Tabelul 5.1. – Maximele de absorbție corespunzătoare grupărilor funcționale prezente în structura alginatului (Figura 5. 2.).

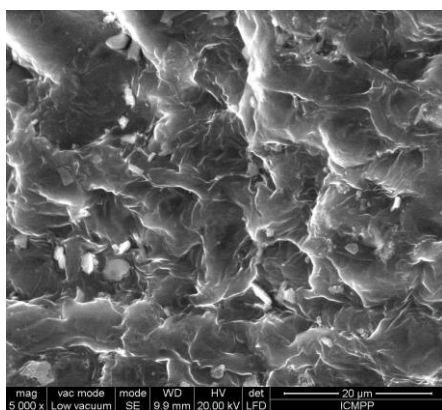
Gruparea funcționala	Maxim de absorbție, cm <sup>-1</sup>	
	Experimental (extras în mediu bazic) (vezi Figura V.2)	Baza de date <a href="https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi">https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi</a>
OH; N-H	3425	3431
C-H	2965	2930
C=O	1631	1630
N-O	1416	1431
C-O	1079	1080
Vibrația de deformare a grupării fosfat	873	879

### Utilizarea biomasei de alge Marine roșii în procese de bioremediere a mediului

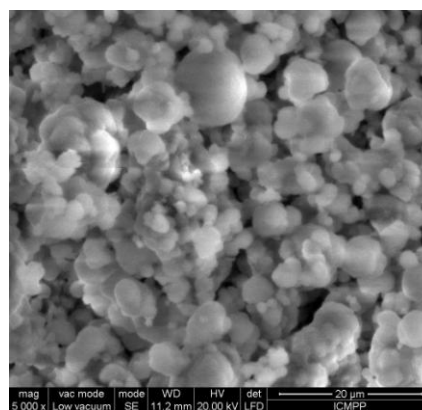
Imaginile SEM (Figura 5.3.) obținute pentru deșeurile de biomasă și pentru alginat arată că ambele materiale au suprafața neuniformă, care prezintă numeroase rupturi și fisuri. Această morfologie reprezintă un avantaj din punct de vedere al utilizării lor ca materiale biosorbitive în reținerea ionilor metalici din soluțiile apoase, deoarece poate fi corelată cu existența unei suprafețe specifice mari, adică cu un număr mai mare de centrii activi disponibili. Trebuie remarcat faptul că, în comparație cu algele roșii (Figura 5.3.a) și deșeurile de alge (Figura 5.3.b), alginatul (Figura 5.3.c) are o morfologie mai agregată. Această diferență este o consecință a modului de preparare a acestui material. În metoda de obținere a alginatului, în faza rece a fost adăugat  $\text{CaCl}_2$ , care ajută la formarea unui material bine structurat și granulat.



(a)



(b)



(c)

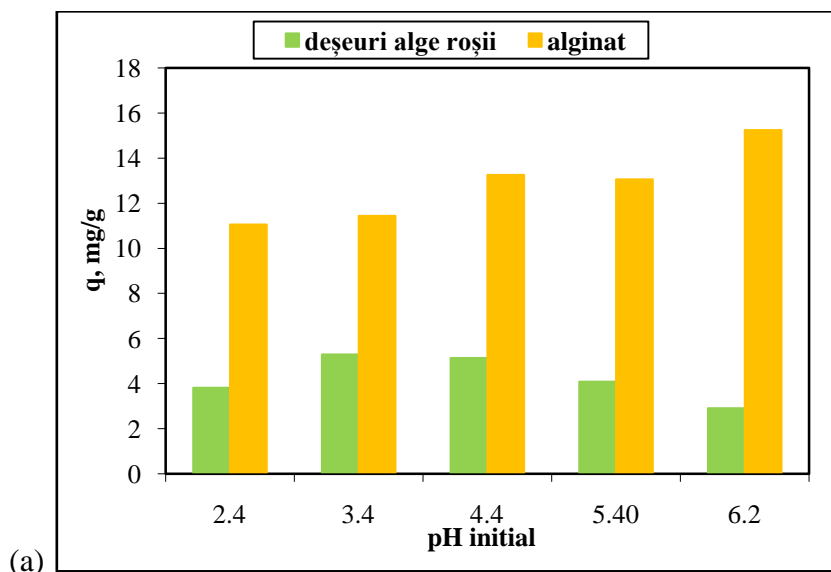
Figura 5.3. - Imagini SEM ale: a) algelor marine roșii (sp. *Callitjamnion corymbosum*), b) deșeurile de alge și c) alginat.

Luând în considerare toate aceste observații, se poate spune că deșeurile de alge roșii și alginatul sunt materiale ce au o structură poroasă și numeroase grupări funcționale pe suprafața lor, și prin urmare au potențial de a fi utilizate ca biosorbenți pentru îndepărtarea ionilor  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  și  $\text{Zn(II)}$  din soluțiile apoase.

## 5.2. Influența parametrilor de biosorbție asupra procesului de reținere a ionilor metalici selectați pe deșeurile de alge și alginat

### 5.2.1. Influența pH-ului inițial al soluției

Astfel, dacă în cazul alginatului, cantitatea de ioni de Cu(II) reținuți crește odată cu creșterea pH-ului inițial al soluției pe întreg domeniul de pH studiat, în cazul deșeurilor de alge roșii, eficiența procesului de biosorbție crește în intervalul de pH cuprins între 2,4 și 4,4, după care scade. În aceste condiții, procentele de îndepărtare a ionilor metalici pe alginat au valori semnificative ( $R > 98\%$  în cazul ionilor de Cu(II),  $R > 56\%$  în cazul ionilor de Co(II), și  $R > 76\%$  în cazul ionilor de Zn(II)) (Figura 5.5), iar procesul de biosorbție poate fi considerat eficient. Ionii de Cu(II) se rețin mult mai eficient pe alginat datorită electronegativității mari și a afinității ridicate față de grupările funcționale de pe suprafața alginatului.





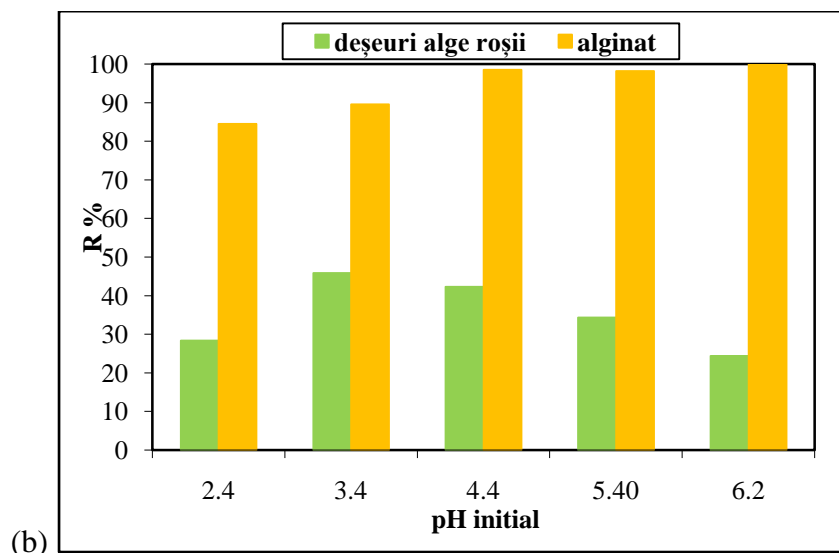


Figura 5.4. – Variația capacității de biosorbție (a) și a procentului de îndepărtare (b) în funcție de pH pentru reținerea ionilor de Cu(II) pe deșeurile de alge roșii și alginat (doza biosorbent = 2,0 g/L;  $c_0 = 25,41$  mg Cu(II)/L; timp de contact = 24 ore; temperatură =  $23^0 \pm 1^0$  C).

### 5.2.2. Influența dozei de material biosorbtiv

În cazul alginatului, studiul influenței dozei de material biosorbtiv nu a fost realizată, pentru a evita consumul unor cantități mari de material, a cărui obținere este destul de laborioasă și cu o eficiență moderată. Dar, prin similitudine, cantitatea optimă de material biosorbtiv stabilită în cazul deșeurilor de alge roșii, a fost considerată ca fiind optimă și în cazul alginatului. Odată cu creșterea dozei de material biosorbtiv de la 2,0 la 20,0 g/L, capacitatea de biosorbție a deșeurilor de alge roșii scade la fel, precum și valorile procentelor de îndepărtare (Figura 5.6).

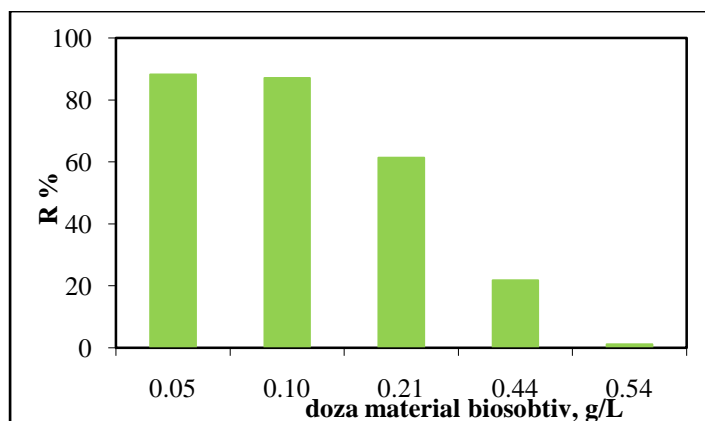


Figura 5.6. – Variația capacității de biosorbție și a procentului de îndepărtare a ionilor de Cu(II) din soluție pe deșeurile de alge roșii (pH=4,4;  $c_0 = 25,41$  mg Cu(II)/L; timp de contact = 24 ore; temperatură =  $23^0$  C).

### Utilizarea biomasei de alge Marine roșii în procese de bioremediere a mediului

Prin urmare, o doză de material biosorbantiv de 2,0 g/L a fost selectată ca fiind optimă, iar această valoare a fost utilizată în toate celelalte studii experimentale.

#### 5.2.3. Influența concentrației inițiale

Din analiza detaliată a datele experimentale prezentate în Figura 5.7, se pot evidenția următoarele aspecte, deosebit de importante:

- dintre cele două materiale biosorbantive separate din biomasa de alge roșii, deșeurile de alge au o performanță mai ridicată, comparativ cu cea a alginatului, în soluțiile apoase unde concentrația ionului metalic este mare (peste 100 mg/L). Diferența dintre cele două materiale fiind de 11% în cazul ionilor de Cu(II), de 34% în cazul ionilor de Co(II), iar în cazul ionilor de Zn(II), de 2 %;
- când în soluția apoasă sunt prezente concentrații mici de ioni metalici (sub 50 mg/L), se observă că, alginatul este mai eficient în reținerea ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II), diferențele fiind de 16% în cazul ionilor de Co(II), de 55% în cazul ionilor de Zn(II), iar în cazul ionilor de Cu(II), de 5%.

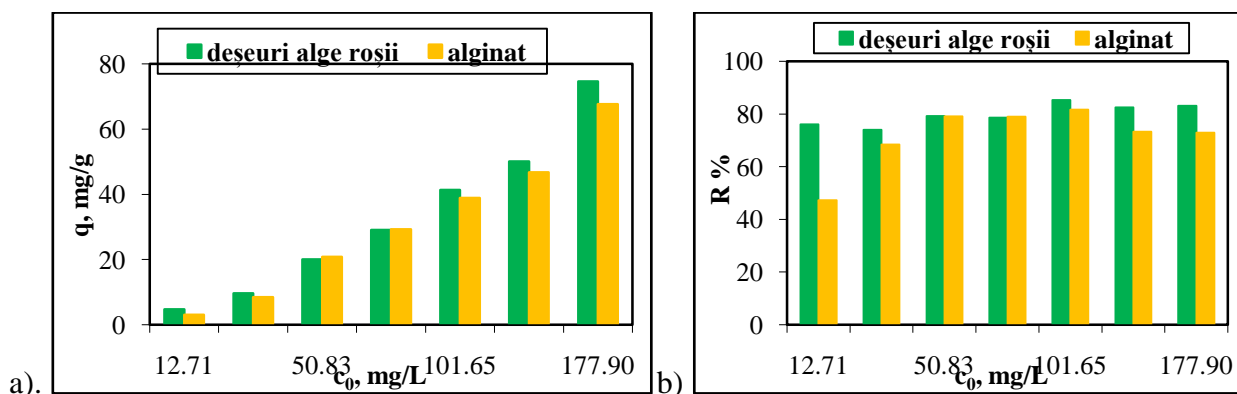


Figura 5.7. – a) Variația capacității de biosorbție și b) și a procentului de îndepărtare, în funcție de concentrația inițială a ionilor de Cu(II) din soluție, pe deșeurile de alge roșii (pH=4,4; doză material biosorbantiv = 2,0 g/L; timp de contact = 24 ore; temperatură = 23<sup>0</sup> C).

Astfel, în procesul de biosorbție a ionilor metalici de Cu(II), Co(II) și Zn(II) pe cele două materiale studiate, sunt implicate predominant grupările funcționale de pe suprafața biosorbentilor, iar interacțiile dintre acestea și ioni metalici sunt cel mai probabil, interacții de tip electrostatic (schimb ionic) (vezi Figura 4.20.).

***Utilizarea biomasei de alge Marine rosii în procese de bioremediere a mediului***

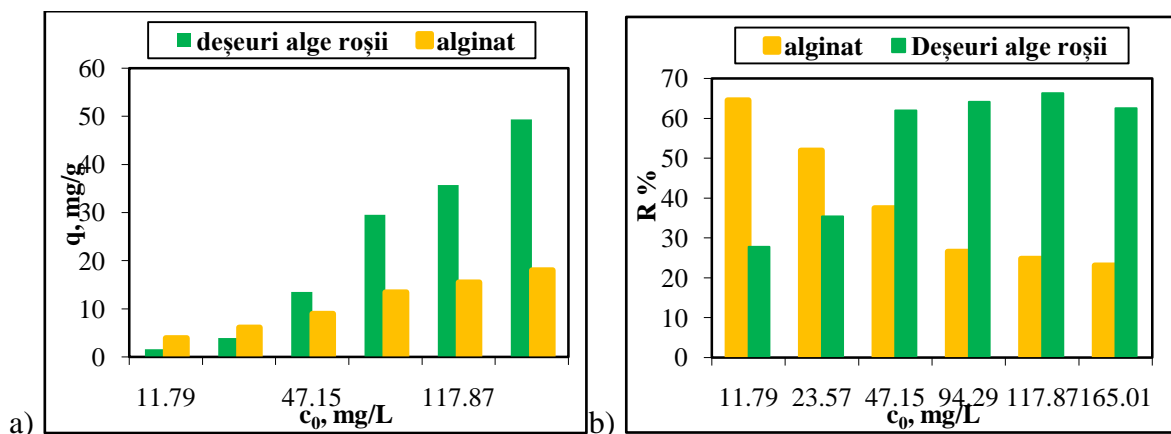


Figura 5.8. – a) Variația capacității de biosorbție și b) și a procentului de îndepărtare, în funcție de concentrația inițială a ionilor de Co(II) din soluție, pe deșeurile de alge roșii (pH=4,4; doză material biosorbțiv = 2,0 g/L; timp de contact = 24 ore; temperatură = 23<sup>0</sup> C).

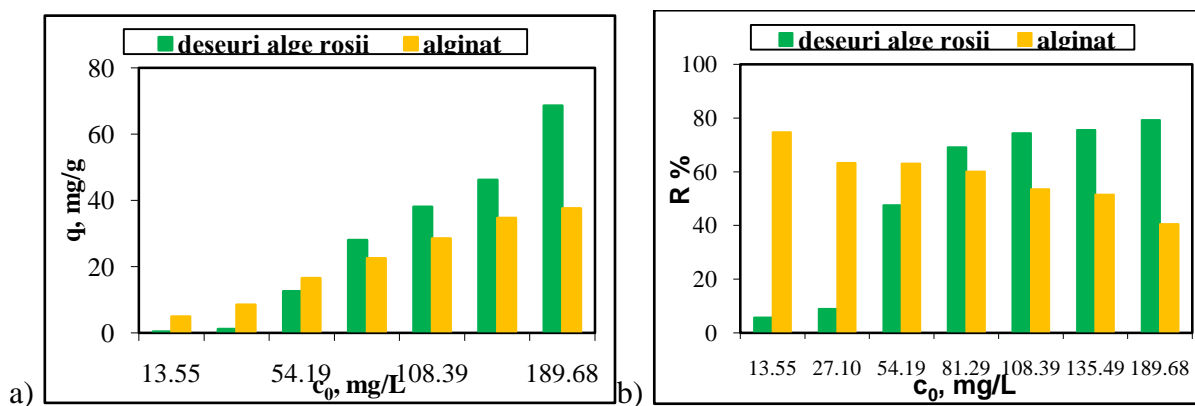


Figura 5.9. – a) Variația capacității de biosorbție și b) și a procentului de îndepărtare, în funcție de concentrația inițială a ionilor de Zn(II) din soluție, pe biomasa de alge roșii, deșeurile de alge roșii (pH=4,4; doză de material biosorbțiv = 2,0 g/L; timp de contact = 24 ore; temperatură = 23<sup>0</sup> C).

Datele experimentale prezentate în Fig. 5.10, arată că odată reținuți pe alginat, nu toți ionii de Cu(II) se pot recupera prin desorbție. Astfel, chiar și la concentrații mari de HNO<sub>3</sub> (10<sup>-1</sup> N), procentul de ioni de Cu(II) desorbți nu depășește 42 %. Acest lucru limitează aplicabilitatea practică a utilizării alginatului ca biosorbent pentru reținerea ionilor metalici, deoarece demonstrează că un astfel de material este eficient doar în primul ciclu de biosorbție, după care trebuie găsite soluții pentru depozitarea lui.

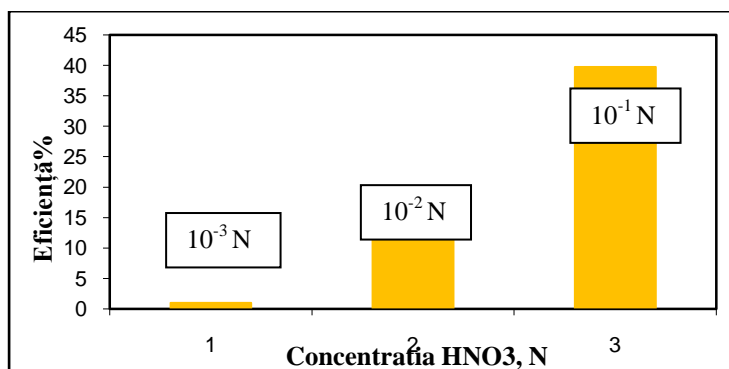


Figura 5.10. – Eficiența procesului de desorbție a ionilor de Cu(II) de pe alginat în funcție de concentrația agentului de desorbție (timp de contact = 3 ore; temperatură = 23<sup>0</sup> C).

Spre deosebire de alginat, desorbția ionilor metalici de pe deșeurile de alge roșii decurge cantitativ la tratarea cu soluție de HNO<sub>3</sub> 10<sup>-1</sup> N, iar ionii metalici reținuți pot fi recuperați cu ușurință (Gupta și colab., 2015; De Gisi și colab., 2016).

#### ***5.2.4. Influența timpului de contact***

În cazul ionilor de cu Cu(II), etapă inițială durează până la 30 min, pentru ambele materiale studiate. Cantitatea de ioni de Cu(II) reținută pe deșeurile de alge roșii este de 33,91 mg/g, iar pentru alginat, de 31,69 mg/g. După această etapă, procesul de biosorbție ajunge la echilibru, iar până la finalul procesului, aceste valori cresc cu 1% - 4% în cazul deșeurilor de alge și cu 1% - 2% în cazul alginatului.

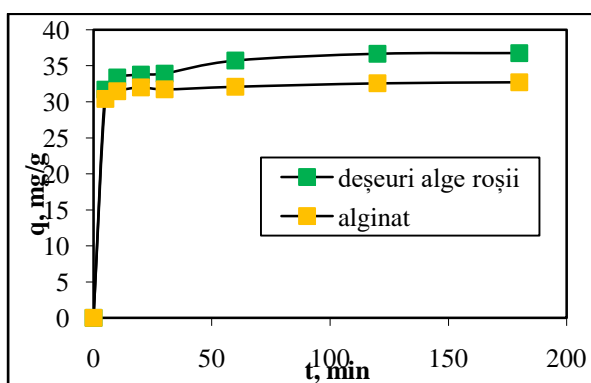


Figura 5.11. – Influența timpului de contact în reținerea ionilor de Cu(II) din soluție, pe deșeurile de alge roșii (pH=4,4; doză de material biosorbțiv = 2,0 g/L; c<sub>0</sub> = 25,41mg/L; temperatură = 23<sup>0</sup> C).

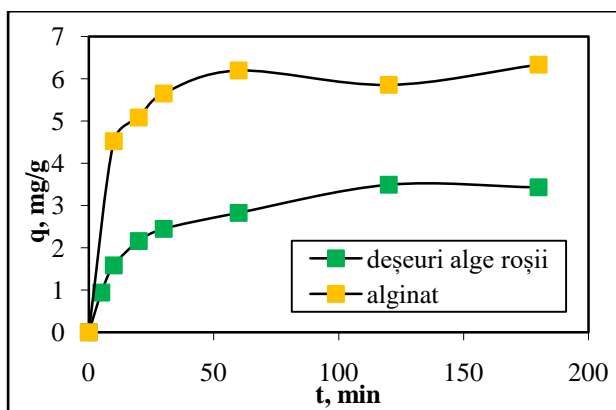


Figura 5.12. – Influența timpului de contact în reținerea ionilor de Co(II) din soluție, pe deșeurile de alge roșii (pH=4,4; doză de material biosorbantiv = 2,0 g/L;  $c_0 = 23,57$  mg/L; temperatură = 23<sup>0</sup> C).

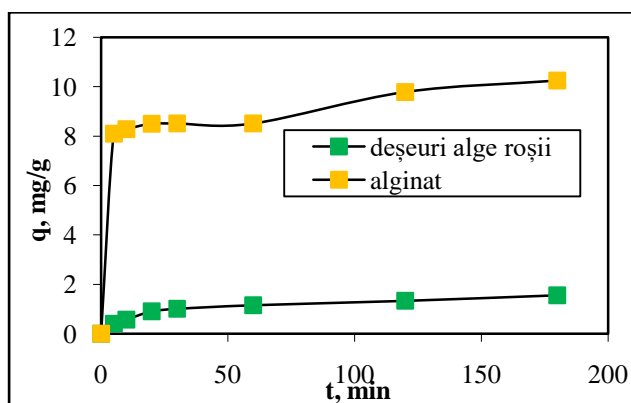


Figura 5.13. – Influența timpului de contact în reținerea ionilor de Zn(II) din soluție, pe deșeurile de alge roșii și alginat (pH=4,4; doză de biosorben  $t = 2,0$  g/L;  $c_0 = 27,09$  mg/L; temperatură = 23<sup>0</sup> C).

Analiza detaliată a datelor experimentale prezentate în Figurile 5.11- 5.13 și Tabelul 5.7 arată că:

(i) toate cele trei materiale biosorbantive studiate, au capacități mai mari de reținere a ionilor de Cu(II) din soluțiile apoase, comparativ cu ceilalți doi ioni metalici;

(ii) afinitatea mai mare a ionilor de Co(II) și Zn(II) pentru grupările funcționale ale alginatului în comparație cu algele roșii și deșeurile de alge roșii, se manifestă chiar și la concentrații mici; în timp ce deșeurile de alge roșii au afinitate ridicată față de ionii de Cu(II);

(iii) indiferent de natura ionului metalic, timpul necesar pentru atingerea echilibrului este același (stabilit la 60 min), ceea ce este încă o dovadă că în realizarea proceselor de biosorbție studiate sunt implicate același tip de interacții între ionii metalici din soluția apoasă și grupările funcționale superficiale ale materialului biosorbantiv.

**5.2.5. Influența temperaturii**

În Figurile 5.15. – 5.17 este reprezentată variația capacității de biosorbție a ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) pe alginat, în funcție de temperatură. La o concentrație inițială de 177,89 mg/L de ioni de Cu(II), cea mai mare capacitate de biosorbție se obține la temperatura camerei (23<sup>0</sup> C), când q are valoarea de 75,78 mg/g.

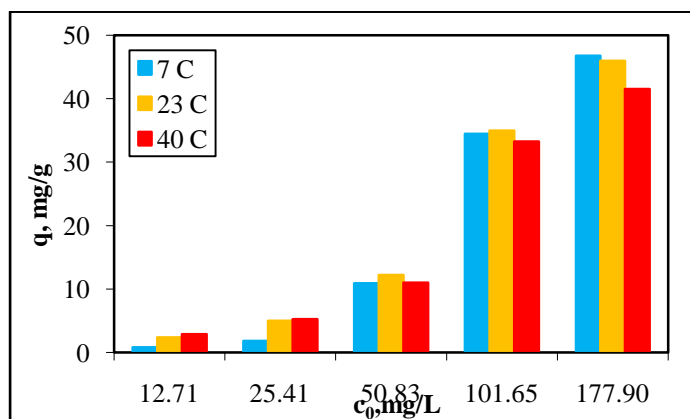


Figura 5.14. – Influența temperaturii asupra reținerii ionilor de Cu(II) pe deșeurile de alge marine roșii (pH=4,4; doza de material biosorbțiv = 2,0 g/L; timp de contact = 4 ore; temperatură = 23<sup>0</sup> C).

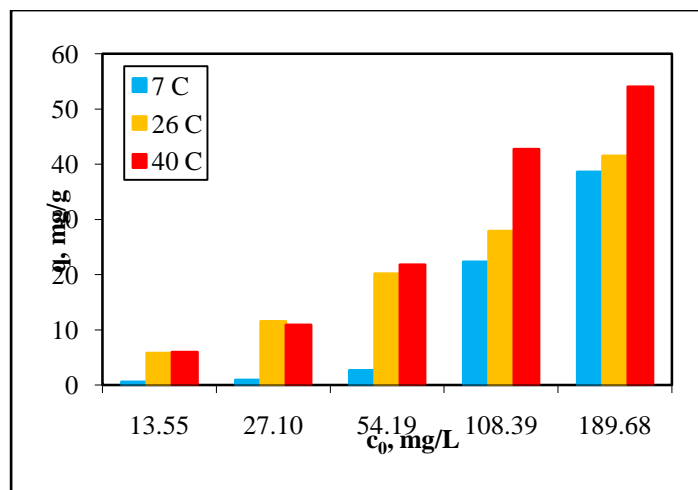


Figura 5.15. – Influența temperaturii în reținerii ionilor de Cu(II) pe alginat (pH=4,4; doza de material biosorbțiv = 2,0 g/L; timp de contact = 4 ore; temperatură = 23<sup>0</sup> C).

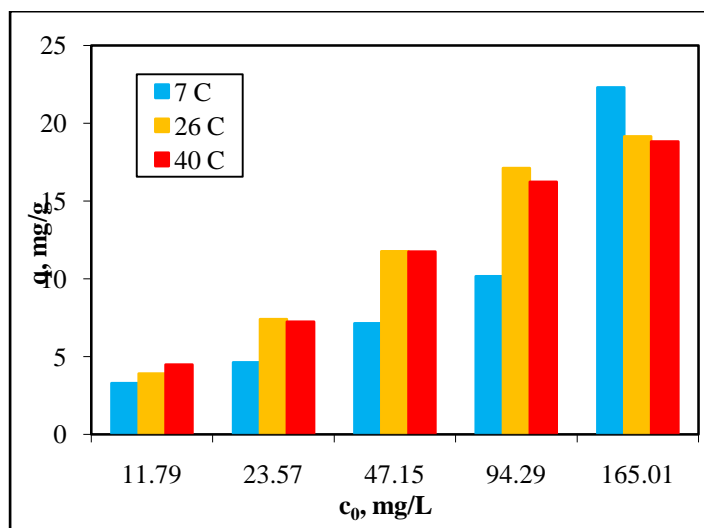


Figura 5.16. – Influența temperaturii în reținerea ionilor de Co(II) pe alginat (pH=4,4; doza de material biosorbțiv = 2,0 g/L; timp de contact = 4 ore; temperatură = 26<sup>0</sup> C).

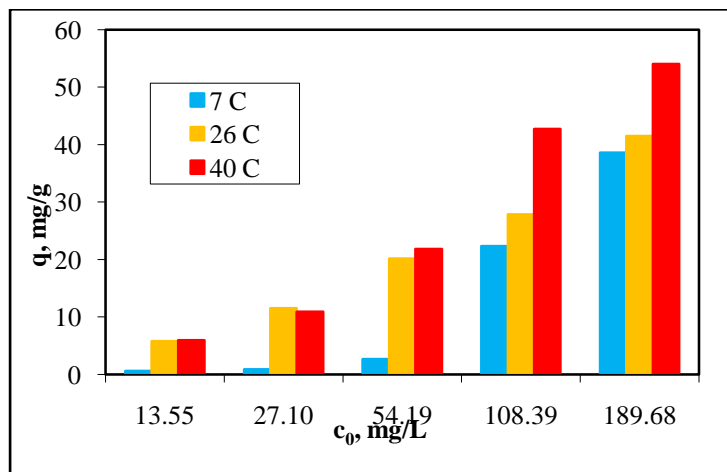


Figura 5.17. – Influența temperaturii în reținerea ionilor de Zn(II) pe alginat (pH=4,4; doza de material biosorbțiv = 2,0 g/L; timp de contact = 4 ore; temperatură = 26<sup>0</sup> C).

Variația temperaturii influențează procesul de biosorbție, dar această influență este complexă, și se datorează următorilor factori:

- Probabilitatea de interacțiune dintre ionul metalic și grupările funcționale de pe suprafața materialului biosorbțiv;
- Modificările la nivel morfologic pe care le suferă particulele de material biosorbțiv odată cu creșterea temperaturii.

Având în vedere rezultatele obținute în studiul influenței temperaturii în procesul de biosorbție a ionilor metalici selectați, procesul de biosorbție poate fi realizat la temperatura camerei, iar acest lucru este avantajos din punct de vedere economic.

**5.3. Modelarea izotermelor de biosorbție pentru Cu(II), Co(II) și Zn(II)**

În Figura 5.18. Figura 5.19 și sunt reprezentate izotermele privind biosorbția ionilor metalici studiați pe deșeurile de alge roșii, respectiv alginat.

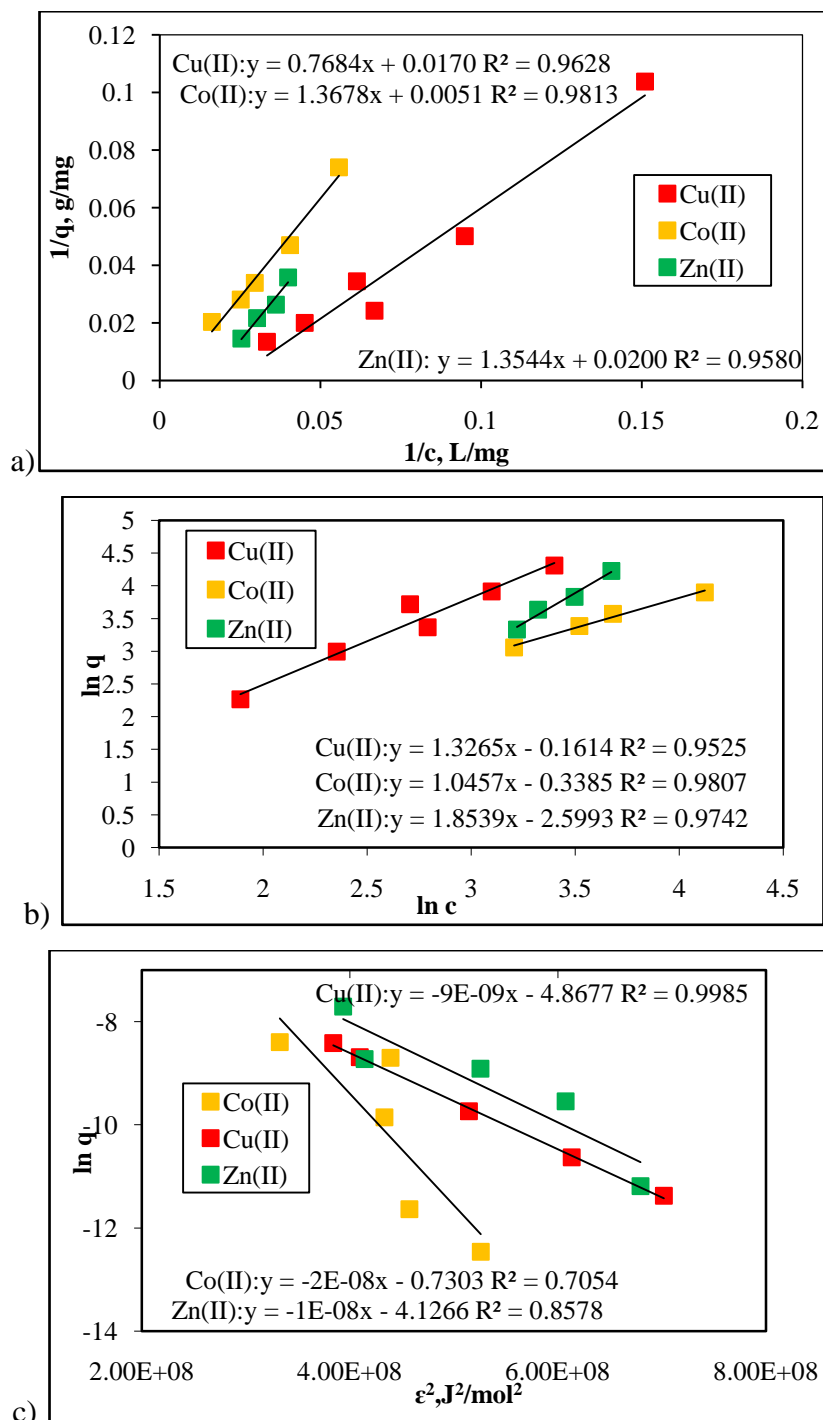


Figura 5.18. – Reprezentarea liniară a modelului a) Langmuir, b) Freundlich și c) Dubinin - Radushkevich pentru biosorbția ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) din soluția apoasă pe deșeurile de alge roșii (pH=4,4; doza de material biosorbțiv = 2,0 g/L; temperatură = 23<sup>0</sup>C).



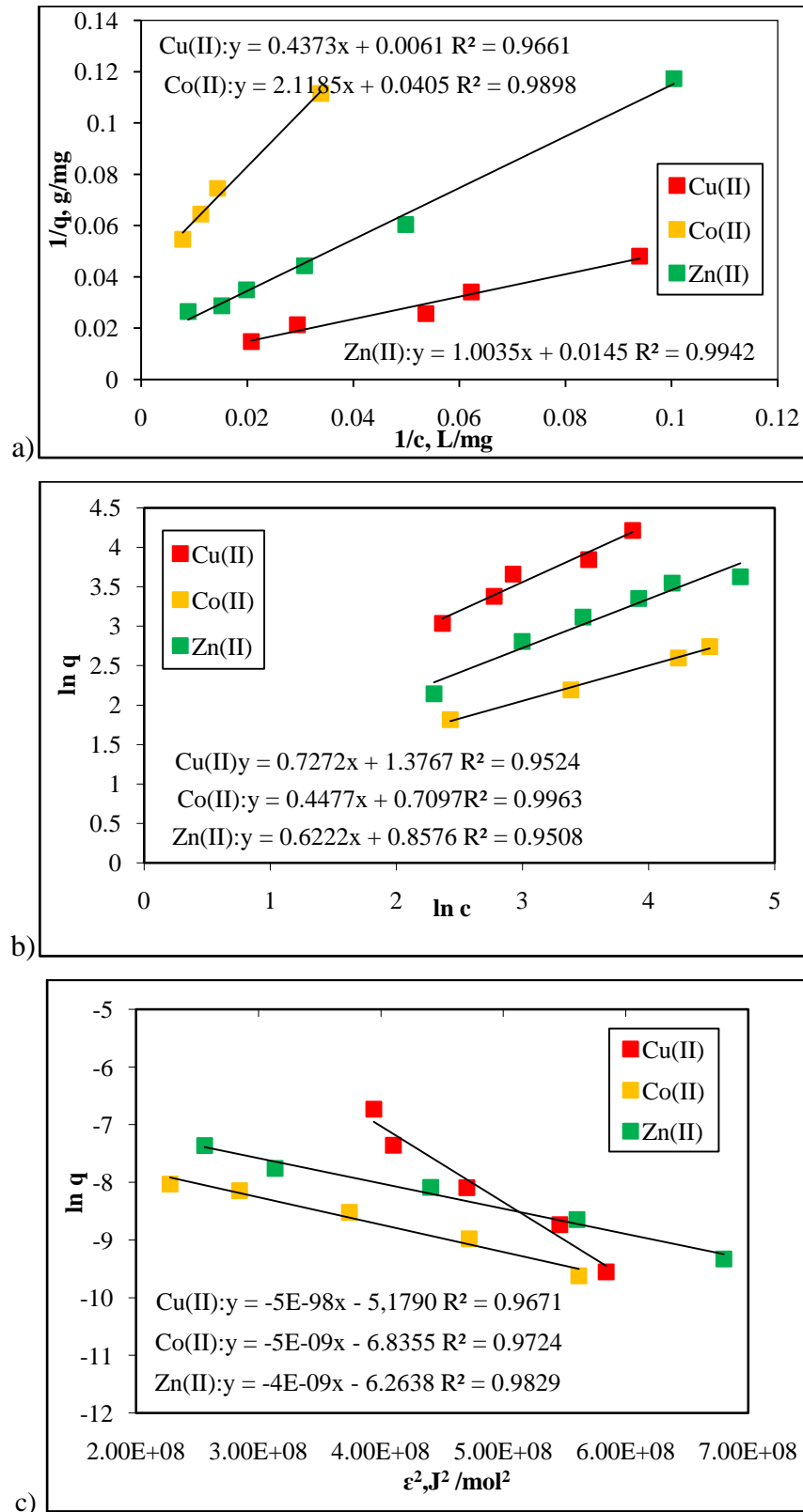


Figura 5.19. - Reprezentarea liniară a modelului a) Langmuir, b) Freundlich și c) Dubinin - Radushkevich pentru biosorbția ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) din soluția apoasă pe deșeurile de alginat (pH=4,4; doza de material biosorbțiv = 2,0 g/L; temperatură = 23<sup>0</sup>C).

### Utilizarea biomasei de alge Marine roșii în procese de bioremediere a mediului

Având în vedere datele obținute în urma modelării izotermelor de biosorbție a ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) pe deșeurile de alge roșii și alginat se poate concluziona următoarele aspecte, deosebit de importante din punct de vedere al posibilității de utilizare celor două materiale biosorbitive în procesele de bioremediere a mediului, și anume:

(i) capacitatea de biosorbție a deșeurilor de alge roșii și alginat, la fel ca în cazul biomasei de alge roșii, depinde de natura și dimensiunile geometrice ale ionilor metalici din soluții apoase;

(ii) reținerea ionilor metalici pe deșeurile de alge roșii și alginat implică predominant interacțiuni de tip schimb ionic în care sunt implicate grupările funcționale superficiale;

(iii) prin tratarea și separarea alginatului din biomasa de alge roșii, s-au obținut materiale biosorbitive (deșeurile de alge roșii și alginat) mult mai eficiente în reținerea ionilor metalici studiați;

(iv) deșeurile de alge roșii au o capacitate de biosorbție ridicată care variază în ordinea: Co(II) (196,07 mg/g) > Cu(II) (58,82 mg/g) > Zn(II) (50,00 mg/g), iar în cazul alginatului, reținerea ionilor metalici studiați urmează ordinea: Cu(II) (163,93 mg/g) > Zn(II) (68,96 mg/g) > Co(II) (18,79 mg/g).

Prin urmare, în realizarea proceselor de biosorbție este important stabilirea unor condiții experimentale riguros selectate care să asigure creșterea eficienței de îndepărtare a ionilor metalici din mediile apoase.

#### **5.4. Modelarea cinetică a procesului de biosorbție**

Pe baza valorilor obținute pentru constantele de viteză  $k_2$ , se poate spune că procesul de biosorbție se realizează rapid, în prima etapă (10 – 30 min), prin urmare, în mecanismul procesului de biosorbție a celor trei ioni metalici din soluții apoase pe materialele biosorbitive studiate, un rol important îl are de interacția chimică (probabil de tip electrostatic) dintre ionii metalici și grupările funcționale de pe suprafața materialului biosorbitiv.

În consecință, se poate spune că în mecanismul procesului de biosorbție a celor trei ioni metalici (Cu(II), Co(II) și Zn(II)) din soluții apoase pe cele două materiale biosorbitive (deșeurile de alge roșii și alginat), etapa determinantă de viteză este interacțiunea chimică (de tip schimb ionic) care se realizează prin intermediul a doi centrii activi, între ionii metalici din soluția apoasă și suprafața materialului biosorbitiv (Qin și colab., 2006). Cu alte cuvinte, legarea ionilor de Cu(II), Co(II) sau Zn(II) pe suprafața deșeurilor de alge roșii și de alginat se va realiza doar acolo unde există două grupări funcționale a căror poziție este favorabilă din punct de vedere geometric.

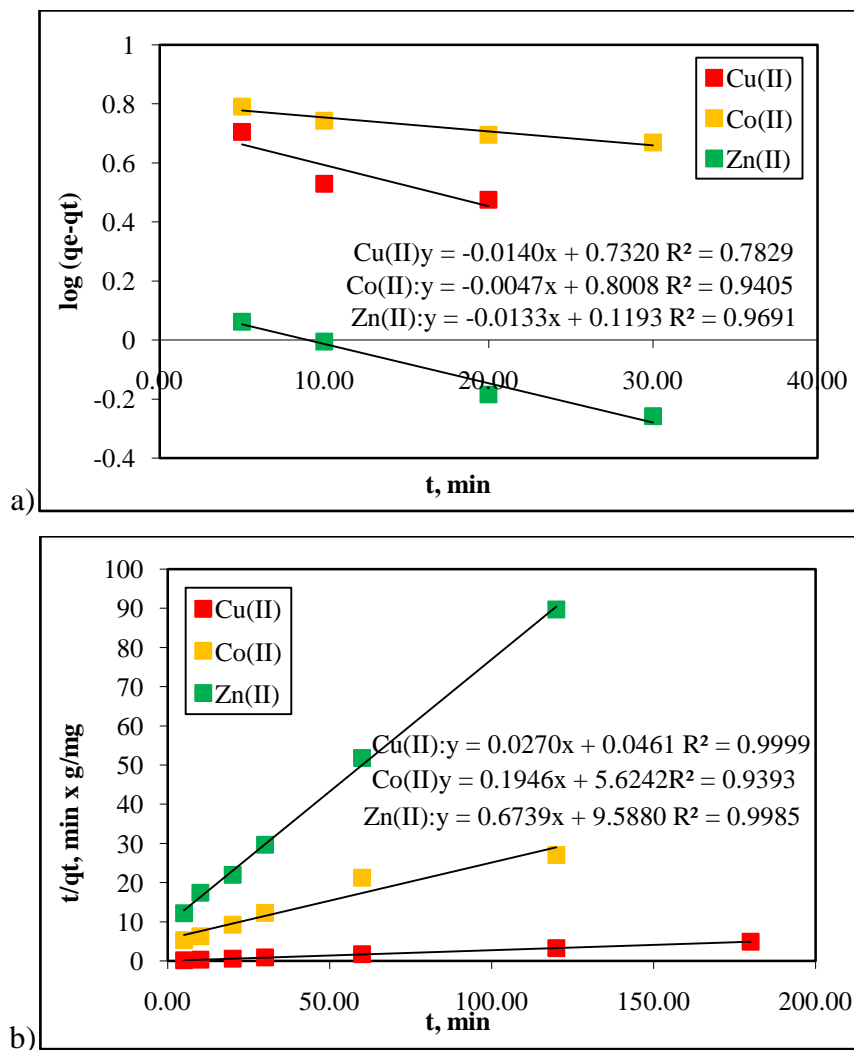


Figura 5.20. - Reprezentarea liniară a modelului cinetic a) de ordin pseudo-unu și b) de ordin pseudo-doi pentru biosorbția ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) din soluție apoasă pe deșeurile de alge roșii (pH=4,4; doza de material biosorbantiv = 2,0 g/L;  $c_0 = 25,41$  mg Cu(II)/L,  $c_0 = 23,39$  mg Co(II)/L,  $c_0 = 27,09$  mg Zn(II)/L; temperatură = 23<sup>0</sup> C).

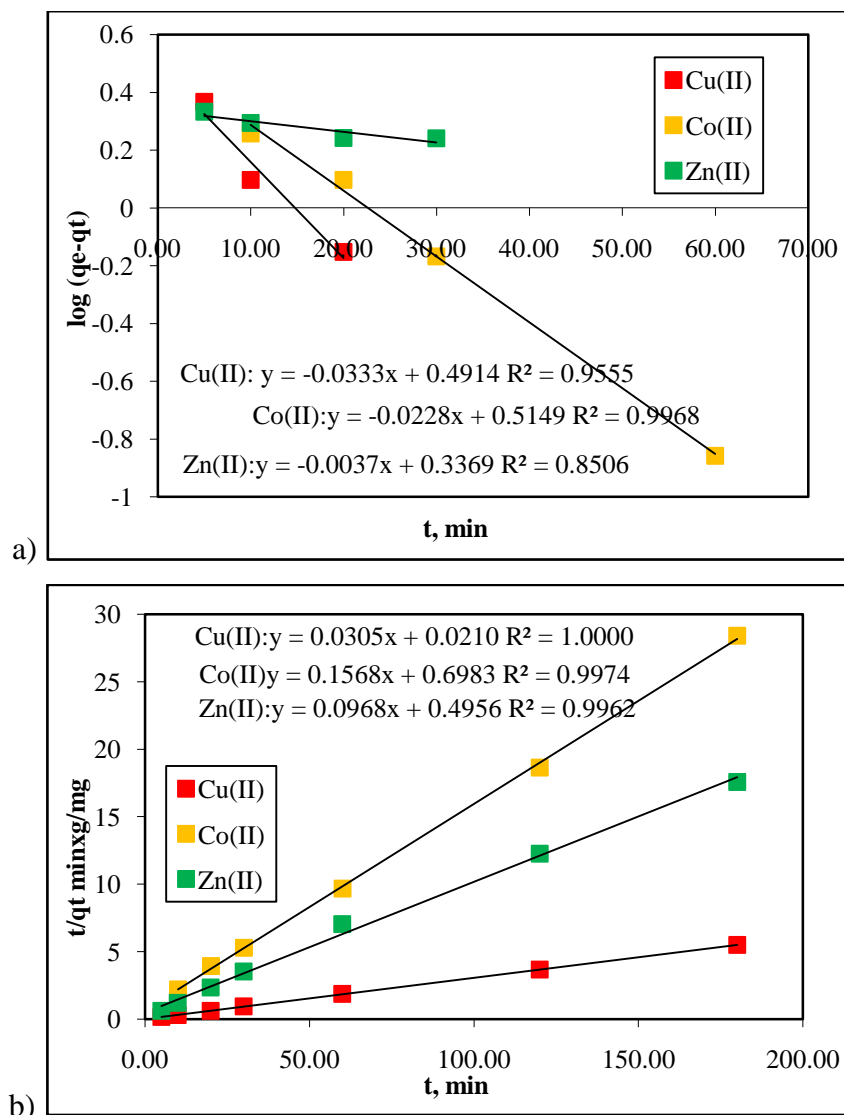


Figura 5.21. - Reprezentarea liniară a modelului cinetic a) de ordin pseudo-unu și b) de ordin pseudo-doi pentru biosorbția ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) din soluție apoasă pe alginat (pH=4,4; doza de material biosorbțiv = 2,0 g/L;  $c_0 = 25,41$  mg Cu(II)/L,  $c_0 = 23,39$  mg Co(II)/L,  $c_0 = 27,09$  mg Zn(II)/L; temperatură = 23<sup>0</sup>C).

Acesta este probabil principalul motiv pentru care, deși biomasa de alge marine roșii are numeroase grupări funcționale superficiale, reținerea ionilor metalici studiați nu este una cantitativă. Cu toate acestea, rezultatele experimentale obținute arată că ordinea performanțelor biosorbitive ale materialelor studiate, în procesele de reținere a ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) este: **deșeurile de alge roșii > alginat > biomasa de alge roșii**. Această ordine justifică obținerea alginatului și a deșeurilor de alge roșii din biomasa de alge roșii (materia primă), cu toate că biosorbenții astfel obținuți nu permit îndepărtarea cantitativă a ionilor metalici din soluții apoase.

**Utilizarea biomasei de alge Marine roșii în procese de bioremediere a mediului**

Tabelul 5.11. – Valorile parametrilor cinetici obținuți pentru reținerea ionilor de Cu (II), Co(II) și Zn(II) pe materialele biosorbitive obținute din algele marine roșii.

Tipul de material biosorbativ	Ion metalic	Modelul cinetic de ordin pseudo-unu			Modelul cinetic de ordin pseudo-doi		
		R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> , mg/g	k <sub>1</sub> , min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> , mg/g	k <sub>2</sub> , g/mg min
Alge roșii	Cu(II)	q <sup>exp</sup> = 11,4332 mg/g					
		0,9835	1,1080	0,0131	0,9998	34,4820	0,0008
	Co(II)	q <sup>exp</sup> = 3,848 mg/g					
		0,9883	2,5510	0,0170	0,9993	4,0322	0,0615
	Zn(II)	q <sup>exp</sup> = 3,782 mg/g					
		0,7932	2,7329	0,0044	0,9739	4,1493	0,0580
Deșeurile de alge roșii	Cu(II)	q <sup>exp</sup> = 36,7528					
		0,7829	1,3661	0,0140	0,9999	37,0370	0,0007
	Co(II)	q <sup>exp</sup> = 7,1109					
		0,9405	1,2488	0,0047	0,9393	5,1387	0,0379
	Zn(II)	q <sup>exp</sup> = 1,5634					
		0,9691	8,3822	0,0133	0,9985	1,4839	0,4541
Alginat	Cu(II)	q <sup>exp</sup> = 32,6854					
		0,9555	2,0350	0,0333	1,0000	32,7869	0,0009
	Co(II)	q <sup>exp</sup> = 6,3309					
		0,9968	1,9421	0,0228	0,9974	6,3776	0,02458
	Zn(II)	q <sup>exp</sup> = 10,2402					
		0,8506	2,9682	0,0037	0,9962	10,3306	0,0093

Din analiza rezultatelor obținute privind modelarea cinetică, se poate observa că, biosorbția celor trei ioni metalici din soluții apoase pe deșeurile de alge roșii și alginat se desfășoară în două etape succesive (Bulgariu și colab., 2015): (i) *în prima etapă*, biosorbția se realizează foarte rapid prin interacțiuni de schimb ionic care au loc la suprafața materialului biosorbativ; (ii) *a doua etapă*, care se desfășoară mult mai lent, în care difuzia intraparticulă devine mai importantă în reținerea ionilor metalici pe grupările funcționale din porii materialelor biosorbitive.

**Utilizarea biomasei de alge Marine roșii în procese de bioremediere a mediului**

Tabelul 5.12. – Valorile parametrilor caracteristici modelului de difuzie intra-particulă obținute pentru reținerea ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) pe deșeuri de alge roșii și alginat, în comparație cu biomasa de alge roșii.

Material biosorbativ	Ion metalic	Regiunea I			Regiunea II		
		R <sup>2</sup>	k <sub>dif</sub> , min <sup>1/2</sup>	c, mg/L	R <sup>2</sup>	k <sub>dif</sub> , min <sup>1/2</sup>	c, mg/L
Alge roșii	Cu(II)	0,9850	0,5904	25,3709	0,8804	0,3843	28,2015
	Co(II)	0,9800	0,3926	0,9499	0,9201	0,0537	3,1798
	Zn(II)	0,9839	0,1529	1,1233	0,8949	0,2048	1,1298
Deșeuri alge roșii	Cu(II)	0,8729	0,1891	34,3493	0,9621	0,2365	32,6526
	Co(II)	0,9714	0,4618	0,0090	0,9537	0,7430	3,1604
	Zn(II)	0,9781	0,1950	0,0206	0,9793	0,0706	0,5975
Alginat	Cu(II)	0,9208	0,7053	28,9389	0,9734	0,1279	31,0408
	Co(II)	0,9931	0,4853	2,9660	0,4068	0,0269	6,0324
	Zn(II)	0,9133	0,1318	7,8350	0,9655	0,3110	6,1758

Prin urmare, rezultatele experimentale obținute, justifică faptul că, pentru a crește eficiența procesului de reținere a ionilor metalici pe baza biomasei de alge marine roșii, separarea alginatului și utilizarea lui în procese de îndepărtare a ionilor metalici din mediile apoase poate fi considerată o alternativă eficientă.

### 5.5. Termodinamica procesului de biosorbție

În Tabelul 5.13. sunt prezentate valorile parametrilor termodinamici în cazul deșeurilor de alge roșii.

Tabelul 5.13. – Valorile parametrilor termodinamici calculați pentru reținerea ionilor de Cu(II) pe deșeurile de alge roșii.

Biosorbent	Ion metalic	t, °C	ΔG, kJ/mol	ΔH, kJ/mol	ΔS, J/mol K
Alge roșii	Cu(II)	7	-16,5552	0,1645	105,4234
		23	-210456		93,4534
		40	-25,7058		82,4295
Deșeuri alge roșii	Cu(II)	7	-19,1294	0,0907	22,4835
		23	-17,8607		30,4566
		40	-17,7071		34,2214

### Utilizarea biomasei de alge Marine roșii în procese de bioremediere a mediului

În cazul studiului termodinamic a procesului de biosorbție pe alginat, rezultatele experimentale demonstrează că, procesul de biosorbție a ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) din soluții apoase, este un proces ce decurge spontan și arată clar natura endotermă a procesului de biosorbție.

Tabelul 5.14. – Valorile parametrilor termodinamici calculați pentru reținerea ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) pe alginat.

Biosorbent	Ion metalic	t, °C	$\Delta G$ , kJ/mol	$\Delta H$ , kJ/mol	$\Delta S$ , J/mol K
Alginat	Cu(II)	7	-16,2065	0,0907	32,9170
		26	-19,1187		26,8561
		40	-21,7891		21,1859
	Co(II)	7	-32,4308	0,0502	65,5075
		26	-33,7004		62,3991
		40	-34,8175		60,9298
	Zn(II)	7	-29,8207	0,0915	14,9273
		26	-29,5904		7,3969
		40	-29,5169		2,7399

Prin urmare, în urma rezultatelor experimentale obținute se constată următoarele aspecte din punct de vedere a desfășurării termodinamicii procesului de biosorbție pe materialele biosorbitive studiate, și anume:

i) procesul de biosorbție a ionilor metalici selectași este un proces ce decurge spontan pentru toate cele trei materiale biosorbitive studiate;

ii) în procesul de biosorbție sunt implicate interacții predominant electrostatice, între ionii de Cu(II), Co(II) și Zn(II) și centri activi de pe suprafața alginatului, a deșeurilor de alge roșii și biomasei de alge roșii;

iii) procesul de reținere a ionilor metalici pe cele trei materiale biosorbitive studiate este un proces endoterm favorizat de creșterea temperaturii;

iv) valorile relativ mici ale variației de entalpie ( $\Delta H$ ), arată că procesul de biosorbție nu implică ruperea și formarea de legături de natură chimică (mari consumatoare de energie), ci are loc, cel mai probabil, prin interacțiuni de schimb ionic (electrostatice), la fel ca în cazul biomasei de alge roșii.

## CAPITOLUL 6.

### REȚINEREA IONILOR DE Cu(II), Co(II) ȘI Zn(II) DIN SOLUȚIILE APOASE PE MICROPARTICULELE DE OXID DE FIER FUNCȚIONALIZATE CU ALGINAT

Cele mai important avantaj al utilizării microparticulelor de oxid de fier funcționalizate cu alginat în procesele de biosorbție a ionilor metalici din mediile apoase sunt determinate de:

(i) abilitatea acestora de a reține ioni metalici chiar și la concentrații mici (Wang, 2000),

(ii) capacitate ridicată de biosorbție, datorită numărului mare de centrii activi de pe suprafața lor (suprafață specifică mare), comparativ cu dimensiunea fizică a particulelor obișnuite de biosorbent (Esakkimuthu și colab., 2014),

(iii) pot fi adăugate în soluții sau în suspensie, iar acestea se pot comporta ca un coloid (Prachi și colab., 2010).

Prin urmare, obținerea unui astfel de material biosorbativ ar putea fi avantajos pentru creșterea eficienței procesului de biosorbție.

#### 6.1. Prepararea microparticulelor de oxid de fier funcționalizate cu alginat

##### (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MPs–Alg)

În realizarea studiilor experimentale pentru obținerea microparticulelor de oxid de fier funcționalizate cu alginat s-au avut în vedere următoarele obiective:

i) să îndeparteze cantitativ alginatului extras din soluția finală obținută;

ii) să permită obținerea unui material cu proprietăți biosorbative, care să fie stabil în timp.

Astfel, pentru a obține un material biosorbativ care să îndeplinească obiectivele propuse, s-a considerat că este mai adecvat ca sărurile de fier (Fe(II) și Fe(III)) să fie dizolvate direct în soluția de alginat, iar funcționalizarea microparticulelor să fie realizată în situ. Pentru obținerea de microparticule de oxid de fier funcționalizate cu alginat s-au folosit două tipuri de soluții de alginat (Lucaci și Bulgariu, 2019):

Un alt avantaj al acestei metode de obținere a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MPs–Alg constă în faptul că permite eliminarea cantitativă a compușilor organici din soluția apoasă (Figura 6.1). Conform rezultatelor experimentale, valoarea consumului chimic de oxigen (CCO, mg O<sub>2</sub>/L), determinat pentru soluțiile reziduale obținute după extracția alginatului (Figura 6.1a) și după prepararea Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MPs–Alg (Figura 6.1b), scade de la 404,95 mg O<sub>2</sub>/L la 135,20 mg O<sub>2</sub>/L. Această valoare este doar puțin mai mare decât valoarea maxim admisă (NTPA 001, 002/2005) (Tabelul 6.2).



## Utilizarea biomasei de alge Marine roșii în procese de bioremediere a mediului

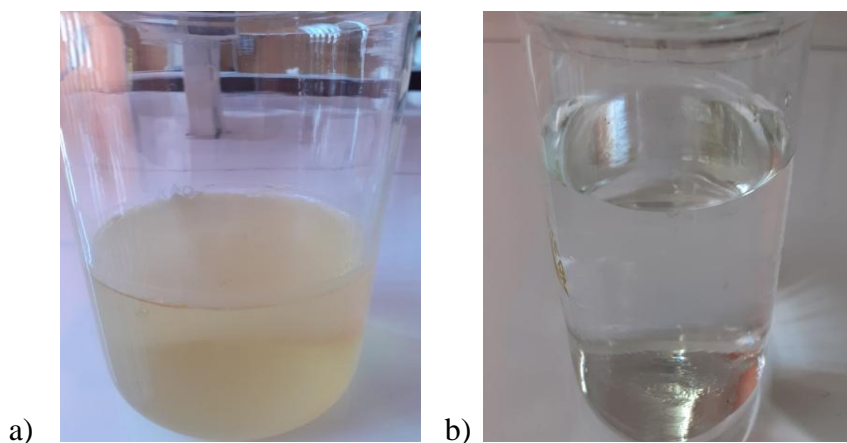


Figura 6.1. – a) Soluție obținute după extracția alginatului și b) soluție obținută după filtrarea  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MPs-Alg}$ .

Tabelul 6.2. – Valorile consumului chimic de oxigen (CCO) pentru cele două soluții, menționate în discuțiile de mai sus (Figura 6.1)

Soluție apoasă	CCO, mg $\text{O}_2/\text{L}$	CCO, mg $\text{O}_2/\text{L}$	
		NTPA 001/2005	NTPA 002/2005
Soluția a	404,95	70 - 125	500
Soluția b	135,20	70 - 125	500

Plecând de la rezultatele preliminare prezentate în acest subcapitol se pot evidenția următoarele aspecte:

i) metoda de obținere a  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MPs-Alg}$  a îndeplinit obiectivele propuse, și anume îndepărtarea cantitativă a alginatului extras din soluția apoasă și obținerea unui material biosorbantiv a căror proprietăți să fie stabile în timp;

ii)  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MPs-Alg}$  obținut prin metoda II sunt mai eficiente în îndepărtarea ionilor de  $\text{Cu(II)}$  comparativ cu cele obținute prin metoda I, iar această diferență este dată de cantitatea de alginat disponibilă pentru funcționalizare;

iii) prin metoda de obținere a  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MPs-Alg}$  au fost eliminați cantitativ compușii organici din soluția apoasă.

## 6.2. Caracterizarea microparticulelor de oxid de fier funcționalizate cu alginat (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MPs-Alg)

Pentru caracterizarea Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MPs-Alg obținute prin metoda descrisă anterior, au fost înregistrate spectrul FTIR, iar analiza benzilor de absorbție s-a făcut prin comparație cu microparticulele de oxid de fier nefuncționalizate (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MPs) (Figura 6.2).

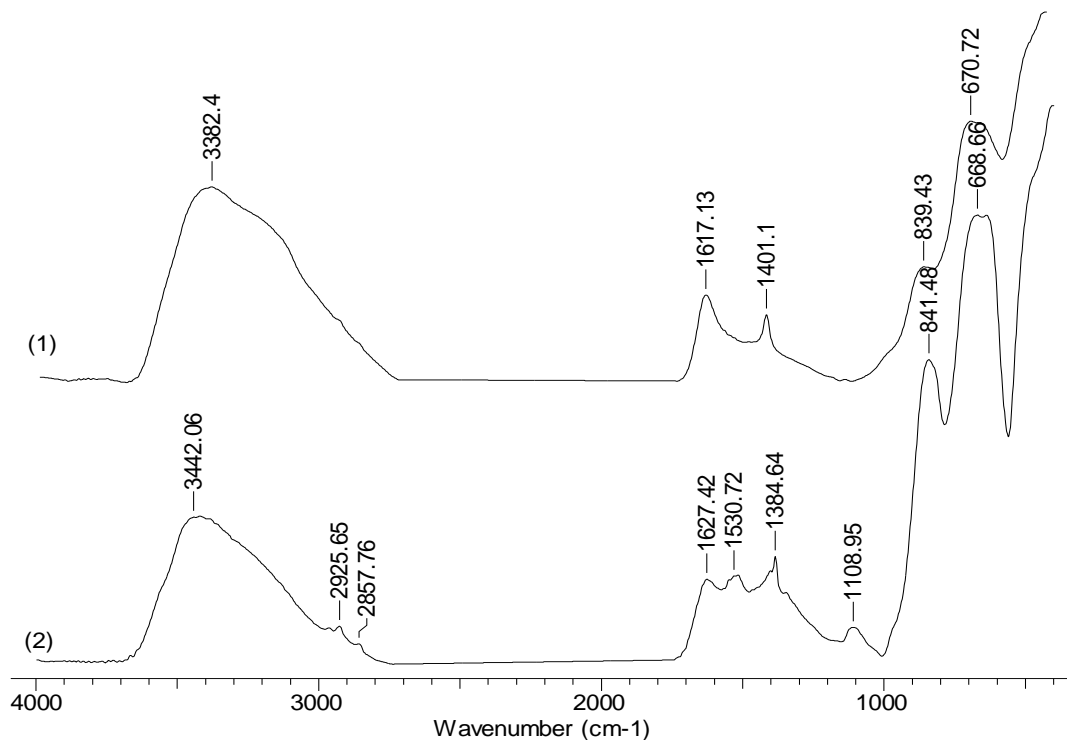


Figura 6.2. - Spectrul FTIR al (1) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MPs și (2) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MPs-Alg (Lucaci și colab., 2021).

Pe baza acestora observații, se poate observa că Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MPs-Alg are un număr mare și variat grupări funcționale pe suprafața sa, și prin urmare are potențialul de a deveni un biosorbent eficient pentru îndepărtarea ionilor metalici din mediile apoase.

Morfologia suprafeței Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MPs-Alg și distribuția atomilor de carbon pe suprafața lui au fost examinate folosind tehnica SEM/EDAX. Imaginile obținute sunt ilustrate în Figura 6.3.

După cum se poate observa din Figura 6.3 a, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MPs-Alg este compus din particule care au o aliură sferică, cu o suprafață neuniformă, cu o dimensiune și volum relativ mare a porilor. Suprafața Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MPs-Alg este neuniformă și se poate observa că particulele au o varietate de dimensiuni relativ mari, care cel mai probabil, este determinată de inserția de alginat, pe suprafața Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MPs. Astfel, se obține o „acoperire exterioară” a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MPs de către macromoleculele de alginat, care conferă Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MPs-Alg, grupări funcționale.

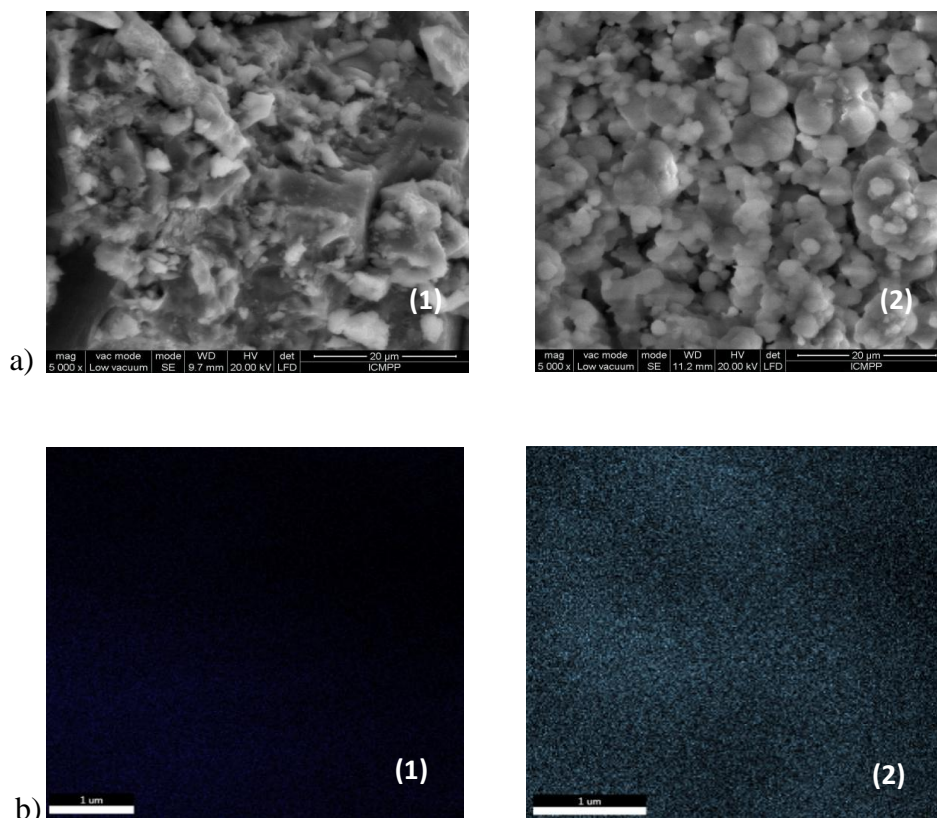


Figura 6.3. – a) Imaginile SEM și b) imagini cartografice pentru (1)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -MPs; (2)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -MPs-Alg (Lucaci și colab., 2021).

Formarea unui strat de alginat, la exteriorul microparticulelor de oxid de fier a fost evidențiat de imaginile EDAX (Figura 6.3 b), unde poate fi observată distribuția relativ uniformă a atomilor de carbon pe suprafața  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -MPs-Alg în comparație cu suprafața  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -MPs. În plus, datorită acestui strat exterior de alginat, particulele de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -MPs-Alg tind să formeze în agregate mult mai mari, care pot fi separate cu ușurință prin procese de filtrare obișnuite.

Având în vedere toate aceste observații, se poate spune că formarea  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -MPs-Alg poate fi reprezentată printr-o succesiune de trei etape elementare (Figura 6.4.), și anume (Lucaci și colab., 2021):

- (i) precipitarea  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -MPs care va reprezenta nucleul noului material biosorbantiv – acest proces elementar are loc spontan în condițiile experimentale menționate;
- (ii) legarea macromoleculilor de alginat la suprafața  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -MPs - acest proces este favorizat de excluderea moleculelor de apă de pe suprafața  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -MPs în timpul formării;
- (iii) agregarea  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -MPs-Alg obținute - acest proces se datorează probabil legăturilor de hidrogen care pot apare între grupările funcționale de pe suprafața  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -MPs-Alg.

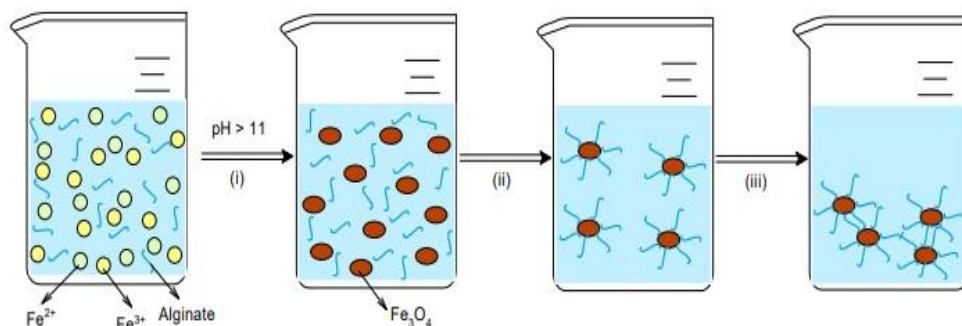


Figura 6.4. – Reprezentarea schematică a formării  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MPs-Alg}$  (Lucaci și colab., 2021).

Astfel, se obține un material solid care este ușor separat de soluții apoase (prin procese de filtrare obișnuite), și care are un număr mare de grupări funcționale (predominant OH) pe suprafața sa. Aceste caracteristici sunt foarte importante pentru  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MPs-Alg}$  în procesele de biosorbție și, de aceea materialul obținut a fost testat pentru îndepărtarea ionilor de  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  și  $\text{Zn(II)}$  din soluții apoase.

### **6.3. Influența parametrilor de biosorbție asupra procesului de reținere a ionilor metalici selectați pe $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MPs-Alg}$**

#### ***6.3.1. Influența pH-ului inițial al soluției***

Cantitatea maximă de ioni de  $\text{Cu(II)}$  reținută pe  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MPs-Alg}$  este de 12,07 mg/g, de 8,27 mg/g pentru  $\text{Co(II)}$  și 12,51 mg/g pentru  $\text{Zn(II)}$  (Figura 6.5). Diferențele valorilor obținute poate fi explicată considerând etapele elementare care au lor la realizarea proceselor de schimbului ionic. Totodată, se constată că la valori de pH mai mari de 4,4, capacitatea de biosorbție se modifică destul de puțin. Acest lucru reprezintă un avantaj în tratarea efluenților la scara industrială, deoarece nu este necesar un control riguros pH-ului inițial.

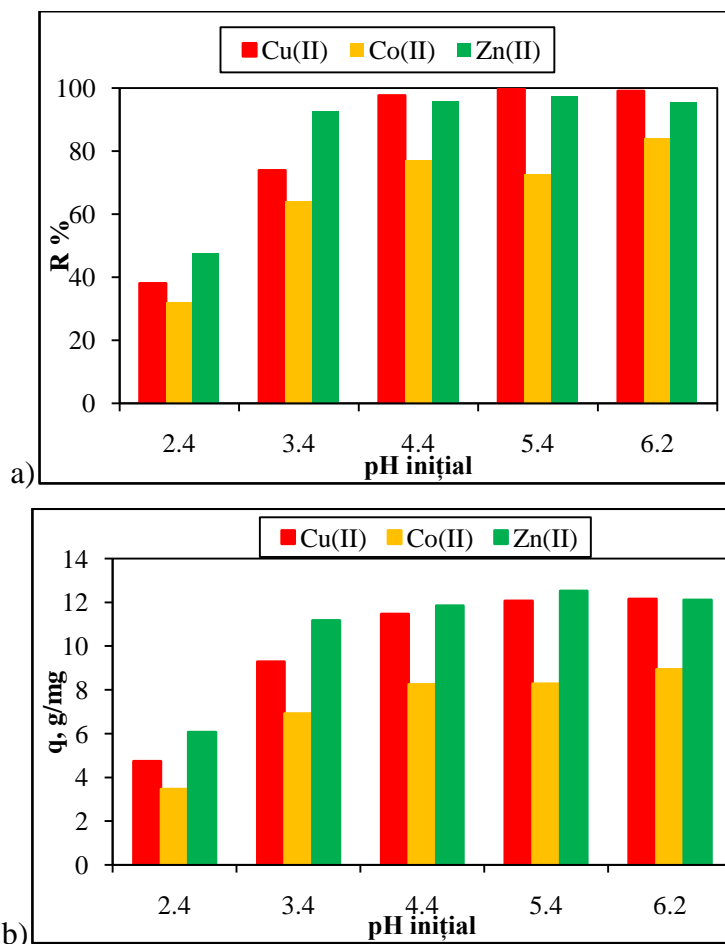


Figura 6.5. – a) Capacitatea de biosorbție și b) variația procentului de îndepărtare în funcție de pH-ul inițial al soluției pentru reținerea ionilor de Cu(II) din soluțiile apoase pe Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MPs-Alg (doza de material biosorbțiv = 2,0 g/L; c<sub>0</sub> = 25,41 mg M(II)/L; timp de contact = 24 ore; temperatură = 23<sup>0</sup> ± 2<sup>0</sup> C).

Prin urmare, valoarea de pH de 5,4 a fost selectată ca fiind optimă, și a fost utilizată în realizarea studiilor privind reținerea ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) din soluțiile apoase pe Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MPs-Alg.

### ***6.3.2. Influența dozei de material biosorbțiv***

La valoarea de 2,0 g material biosorbțiv/L, procentul de îndepărtare a ionilor metalici are valorile: R = 99,83% pentru Cu(II), R = 93,16% pentru Co(II) și R = 99,44% pentru Zn(II), iar procesul de biosorbție poate fi considerat ca fiind unul cantitativ.

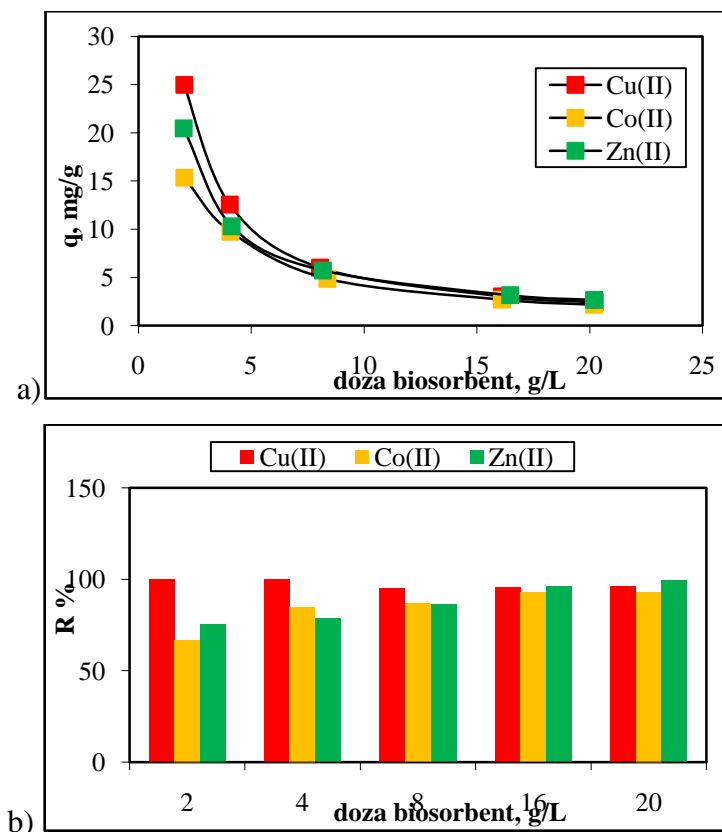


Figura 6.6. – a) Influența dozei de material biosorbentiv în reținerea ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) pe Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MPs-Alg și b) Procentul de îndepărtare a ionilor metalici din soluție (pH= 5,4; c<sub>0</sub>= 25,41 mg Cu(II); 23,39 Co(II); 27,09 Zn(II)/L; timp de contact = 24 ore; temperatură = 23<sup>0</sup> ± 2<sup>0</sup> C

Prin urmare, conform variației valorilor lui  $q$  obținute în studiul influenței dozei de material biosorbentiv, s-a stabilit că o doză de material biosorbentiv de 2,0 g/L, poate fi considerată optimă pentru realizarea procesului de biosorbție a ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) din soluții apoase, pe Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MPs-Alg, și a fost utilizată în toate celelalte studii experimentale.

### 6.3.3. Influența concentrației inițiale

Conform datelor experimentale prezentate în Tabelul 6.4, se poate constata că Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MPs-Alg sunt mai eficiente în reținerea ionilor metalici selectați, comparativ cu alginatul, iar eficiența lor urmează ordinea Cu(II) > Zn(II) > Co(II).

Pe de altă parte, se poate observa din Figura 6.7. că dependențele  $q$  vs.  $c_0$  sunt neliniare pentru toți ioni metalici studiați. O astfel de variație neliniară este în principal determinat de raportul dintre numărul de grupe funcționale ale materialului biosorbentiv (care este constantă) și

### Utilizarea biomasei de alge Marine roșii în procese de bioremediere a mediului

numărul de ioni metalici din soluția apoasă (care crește cu creșterea concentrației inițiale) (Edeballi și Pehlivan, 2016) și are două consecințe importante.

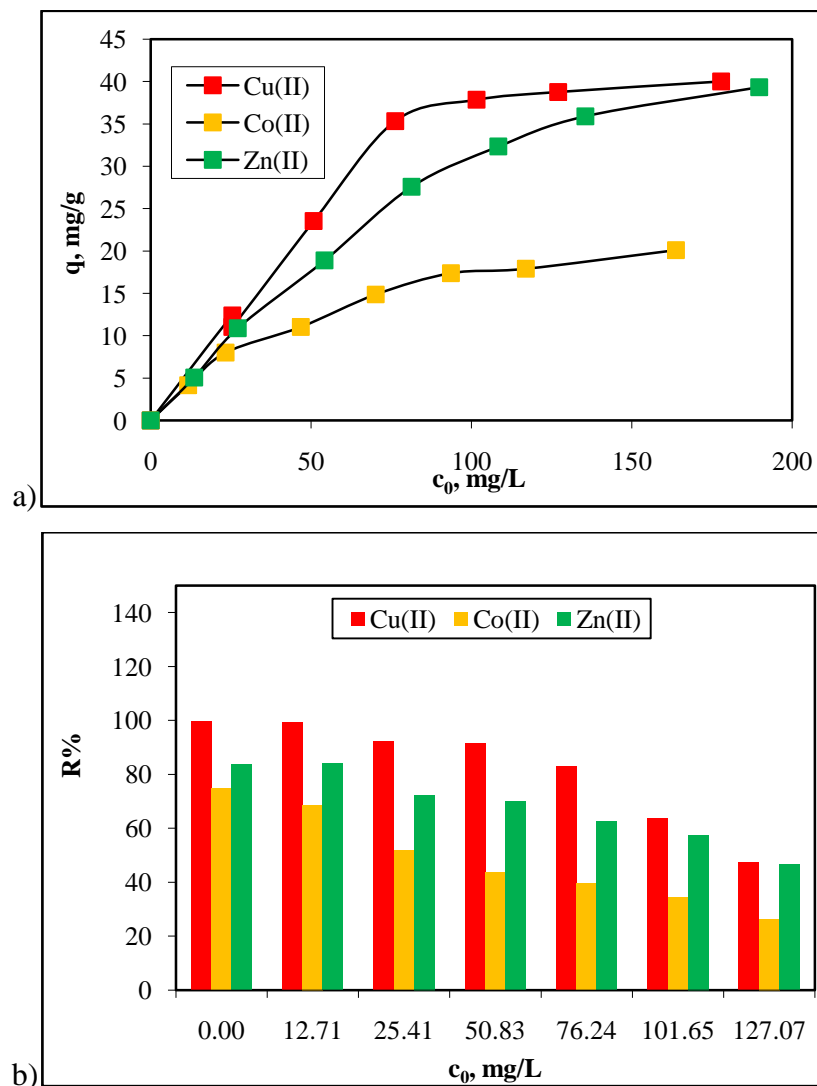


Figura 6.7. – a) Variația capacității de biosorbție și b) și a procentului de îndepărtare, în funcție de concentrația inițială a ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) din soluție, pe Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MPs-Alg (pH=5,4; doză de material biosorbțiv = 2,0 g/L; timp de contact = 24 ore; temp. = 23<sup>0</sup> ± 2<sup>0</sup> C).

Această limitare (concentrația inițială a ionilor metalici mai mică de 23-25 mg/L) este acceptabilă pentru cazurile industriale reale, și evidențiază potențialul aplicativ al Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MPs-Alg în tratarea efluenților industriali. Pentru a sublinia și mai mult potențialul aplicativ al utilizării Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MPs-Alg ca biosorbent pentru reținerea ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II), în Tabelul 6.5 sunt prezentate valorile concentrațiilor ionilor metalici din soluțiile finale (obținute după finalizarea procesului de biosorbție), comparativ cu valorile maxim admise de legislația în vigoare (NTPA 001, 002/2005).

**Utilizarea biomasei de alge Marine roșii în procese de bioremediere a mediului**

Tabelul 6.5. – Concentrația ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) obținută după realizarea procesului de biosorbție, pe alginat și pe Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MPs–Alg.

Ion metalic	Concentrația inițială, mg/L	Concentrația finală, mg/L	Concentrația maximă admisă	
			NTPA 001/2002	NTPA 002/2005
<i>Alginat</i>				
Cu(II)	12,70	1,34	0,1	0,2
Co(II)	11,78	1,67	0,5	-
Zn(II)	13,54	1,37	0,5	1,0
<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MPs–Alg</i>				
Cu(II)	12,70	0,01	0,1	0,2
Co(II)	11,78	1,14	0,5	-
Zn(II)	13,54	0,62	0,5	1,0

Deoarece în cazul utilizării Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MPs–Alg ca material biosorptiv, cele mai bune performanțe au fost obținute în cazul ionilor de Cu(II), studiile preliminare de desorbție au fost realizate doar pentru acest ion metalic. În Fig. 6.8. sunt prezentate rezultatele obținute în cazul desorbției ionilor de Cu(II) reținuți pe Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MPs–Alg (în condițiile experimentale menționate în Capitolul 3).

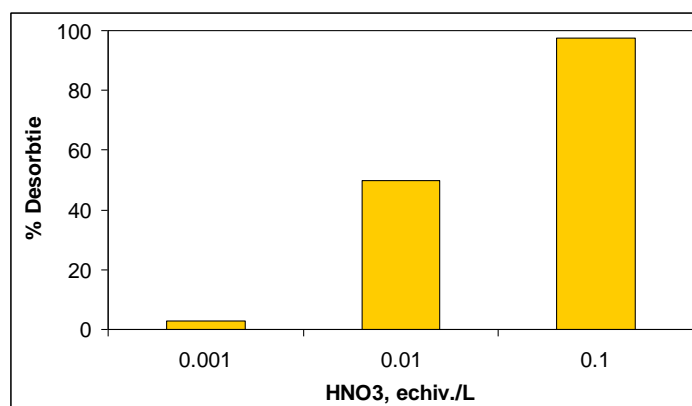


Figura.6.8. – Eficiența desorbției ionilor de Cu(II) de pe Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MPs–Alg.

Datele experimentale prezentate în Figura. 6.8 arată că, așa cum era de așteptat, eficiența procesului de desorbție crește odată cu creșterea concentrației soluției de HNO<sub>3</sub> (folosit ca agent de desorbție). Atunci când concentrația soluției de HNO<sub>3</sub> este de 0.1 N, desorbția ionilor de Cu(II) este una cantitativă (97,63 %), permițând astfel recuperarea lor. În aceste condiții, cel puțin teoretic, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MPs–Alg pot fi folosite în peste 15 cicluri de biosorbție/desorbție (raportul dintre pierderile la desorbție și procentul inițial de biosorbție, din primul ciclu), înainte ca eficiența lui să scadă sub 50 %.



#### 6.2.4. Influența timpului de contact

În cazul  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MPs-Alg}$ , etapă inițială de biosorbție (până la 60 min) permite reținerea a 7,48 mg/g în cazul ionilor de  $\text{Cu(II)}$ , 4,97 mg/g în cazul ionilor de  $\text{Co(II)}$ , și a 5,04 mg/g în cazul ionilor de  $\text{Zn(II)}$ . După această etapă inițială, procesul de biosorbție devine mult mai lent, iar valorile lui  $q$  cresc doar cu 1% - 4% până pentru  $\text{Cu(II)}$ , 1% - 3% pentru  $\text{Co(II)}$  și 1% - 2% pentru  $\text{Zn(II)}$ , până la finalul experimentelor de biosorbție (180 min).

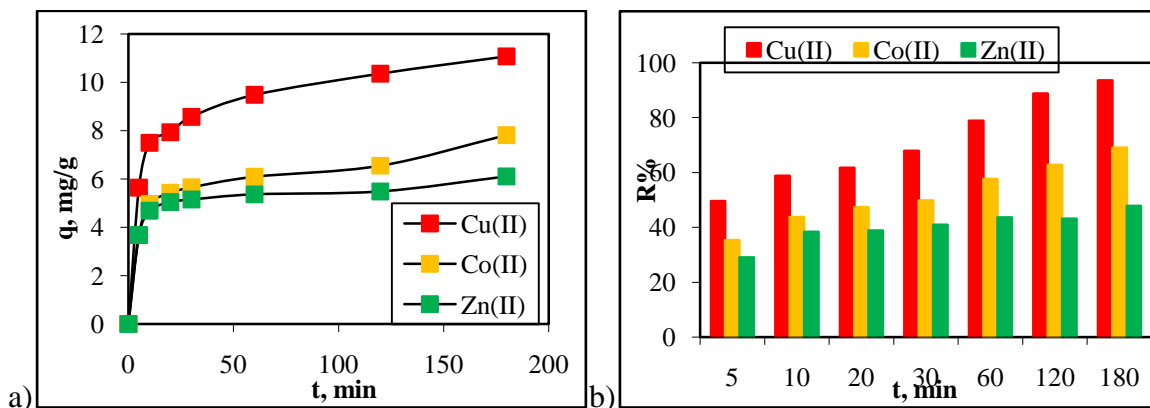


Figura 6.9. – a) Variația capacității de biosorbție și b) a procentului de îndepărtare, în funcție de timpul de contact, în cazul biosorbției ionilor de  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  și  $\text{Zn(II)}$ , pe  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MPs-Alg}$  (pH=5,4; doză de biosorbent = 2,0 g/L; timp de contact = 24 ore; temp. =  $23 \pm 2^0$  C).

Prin urmare, se poate considera că o valoare a timpului de contact de 60 min este suficientă pentru atingerea stării de echilibru în cazul reținerii ionilor de  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  și  $\text{Zn(II)}$  pe  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MPs-Alg}$ .

#### 6.2.5. Influența temperaturii

Analizând rezultatele experimentale obținute se poate spune că temperatura nu influențează semnificativ eficiența procesului de biosorbție pe  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MPs-Alg}$  (cu excepția ionilor de  $\text{Zn(II)}$ ). Prin urmare studiile experimentale pot fi realizate la temperatura camerei, deoarece aceste condiții sunt avantajoase din punct de vedere economic.

În cazul  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MPs-Alg}$ , preparat și utilizat ca biosorbent în acest studiu, se poate observa că capacitatea sa de biosorbție ( $q$ , mg/g) este mai mare decât în cazul celorlalte materiale analizate, și anume: biomasa de alge roșii, deșeurile de alge roșii și alginat (vezi Capitolele 4. și 5), iar acest lucru se datorează:

## Utilizarea biomasei de alge Marine roșii în procese de bioremediere a mediului

- i) existenței unui număr mai mare de grupări funcționale superficiale pe suprafața  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -MPs-Alg datorită funcționalizării;
- ii) suprafeței specifice mari ca urmare a procedurii de funcționalizare in-situ.

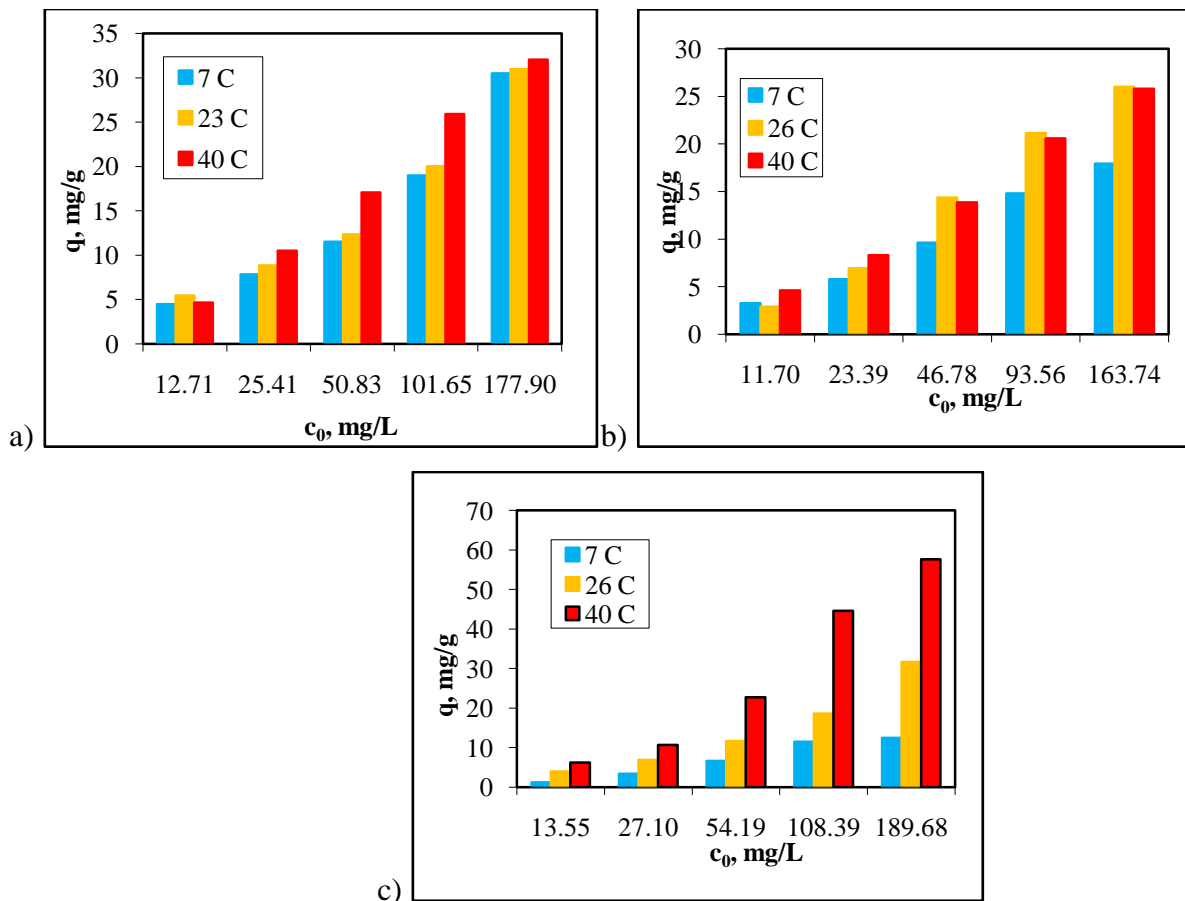


Figura 6.10. – Influența temperaturii în reținerea ionilor de a) Cu(II), b) Co(II) și c) Zn(II) pe  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -MPs-Alg (pH=5,4; doza de material biosorbțiv = 2,0 g/L; timp de contact = 4 ore).

### 6.3. Modelarea izotermelor de biosorbție pentru Cu(II), Co(II) și Zn(II)

După cum se poate observa din Figura 6.11, modelul Langmuir descrie mai bine rezultatele experimentale obținute la biosorbția ionilor Cu(II), Co(II) și Zn(II) pe  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -MPs-Alg, decât modelul Freundlich. Această observație este susținută de valorile coeficienților de regresie calculați din analiza statistică (vezi Tabelul 6.7.)

În cazul modelului Freundlich, valoarea coeficienților caracteristici nu sunt la fel de mari ca în cazul modelului Langmuir ( $R^2 > 0,71$ ), iar parametrii caracteristici acestui model indică o desfășurare spontană a proceselor de biosorbție studiate ( $1/n < 1$ ), pentru toți ioni metalici (Cu(II), Co(II) și Zn(II)). Această observație este încă un argument care susține existența unui

## Utilizarea biomasei de alge Marine roșii în procese de bioremediere a mediului

mecanism predominant de schimb ionic (vezi valorile  $K_F$ , g/L), între ionii metalici din soluția apoasă și grupările funcționale superficiale ale  $Fe_2O_3$ -MPs-Alg (Qin și colab., 2006).

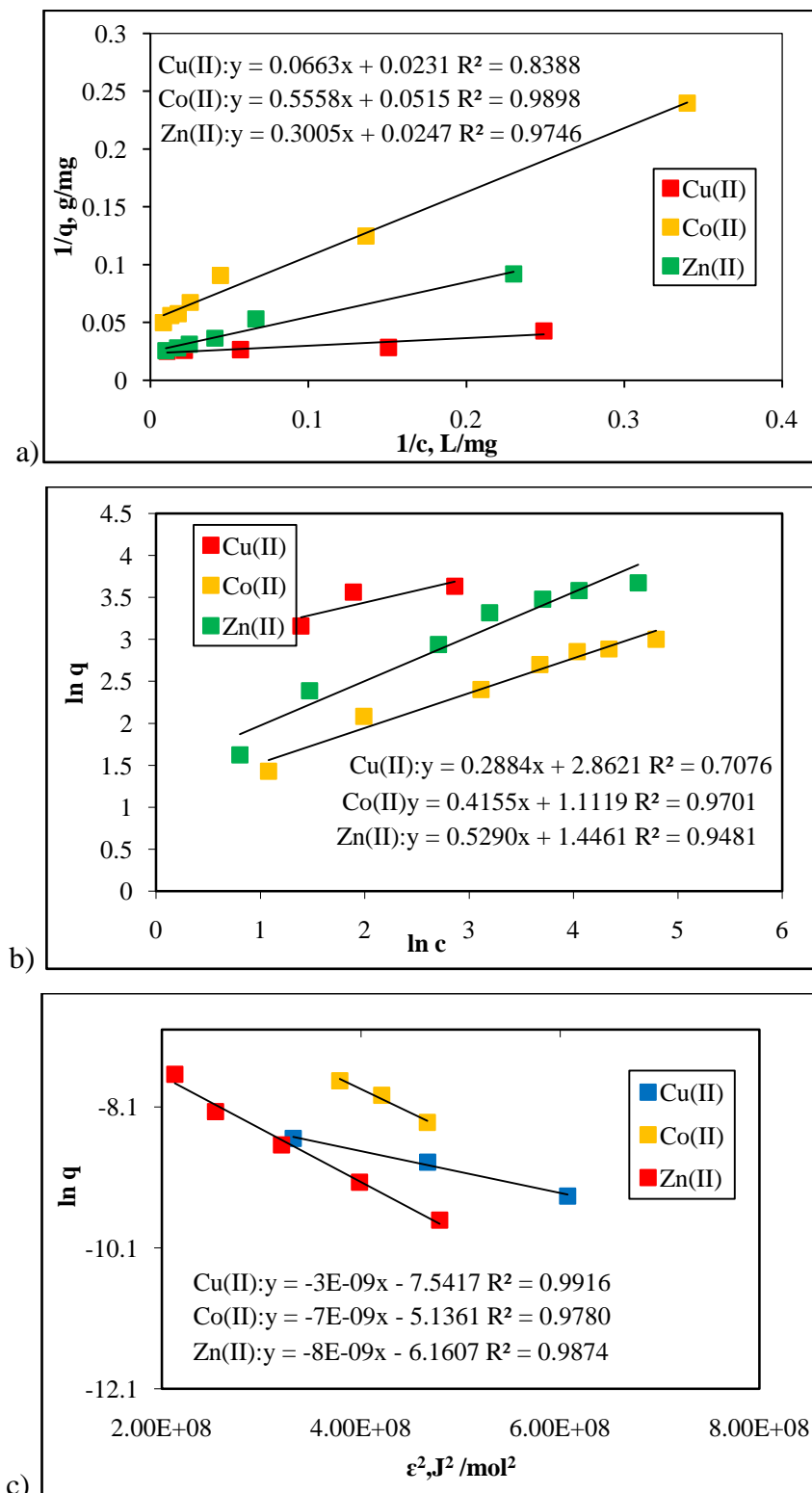


Figura 6.11. - Reprezentarea liniară a modelului: a) Langmuir, b) Freundlich și c) Dubinin – Radushkevich pentru biosorbția ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) din soluția apoasă pe  $Fe_2O_3$ -MPs-Alg (pH= 5,4; doza de material biosorbțiv = 2,0 g/L; temperatură = 23<sup>0</sup>C).

## Utilizarea biomasei de alge Marine rosii în procese de bioremediere a mediului

Cu toate acestea, valorile energiei de biosorbție sunt relativ mici (sunt 16 kJ/mol) (Qin și colab., 2006), ceea ce sugerează, pe de o parte că biosorbția ionilor de metalici  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MPs-Alg}$  au loc predominant prin interacții de schimb ionic (electrostatice), iar pe de altă parte, că natura acestor interacții rămâne aceeași, indiferent de natura ionului metalic existent în soluția apoasă.

### 6.4. Modelarea cinetică a procesului de biosorbție

Din compararea valorilor coeficienților de corelație, se poate observa că curbele cinetice obținute experimental pentru biosorbția ionilor de  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  și  $\text{Zn(II)}$  din soluții apoase pe  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MPs-Alg}$ , sunt descrise cel mai bine de modelul cinetic de ordin pseudo-doi ( $R^2 > 0,99$ ), în comparație cu modelul cinetic de ordin pseudo-unu. Mai mult, valorile capacităților de biosorbție la echilibru calculate ( $q_e$ , mg/g) sunt apropiate de cele obținute experimental ( $q_{e \text{ exp}}$ , mg/g) (Tabelul 6.9.).

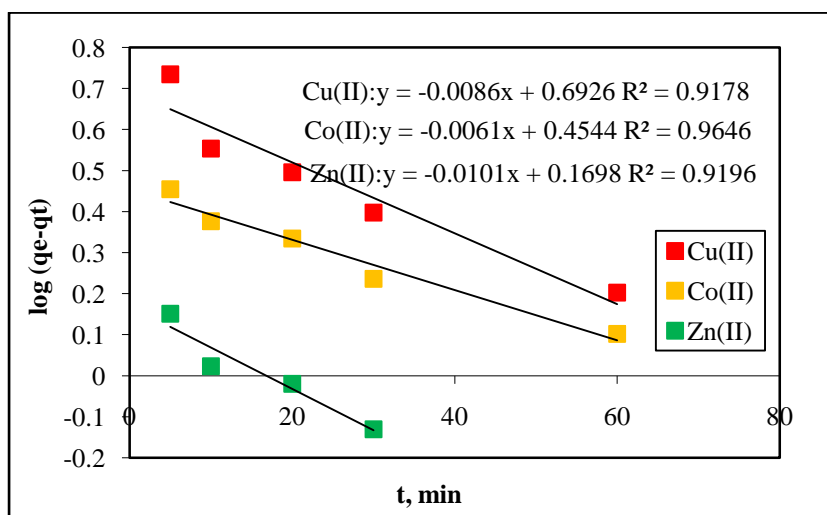


Figura 6.12. - Reprezentarea liniară a modelului cinetic de ordin pseudo-unu pentru biosorbția ionilor de  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  și  $\text{Zn(II)}$  din soluții apoase pe  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MPs-Alg}$  ( $\text{pH} = 5,4$ ; doza de material biosorbțiv = 2,0 g/L;  $c_0 = 25,41$  mg  $\text{Cu(II)/L}$ ,  $c_0 = 23,39$  mg  $\text{Co(II)/L}$ ,  $c_0 = 27,09$  mg  $\text{Zn(II)/L}$ ; temperatură =  $23 \pm 2$  °C).

Pe de altă parte valorile constantele de viteză  $k_2$ , susțin ipoteză că în mecanismul de biosorbție a celor trei ioni metalici ( $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  și  $\text{Zn(II)}$ ) din soluții apoase pe  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MPs-Alg}$ , un rol important îl are interacția electrostatică (probabil de tip schimb ionic) dintre ionii metalici și grupările funcționale de pe suprafața materialului biosorbțiv (Tabelul 6.9).

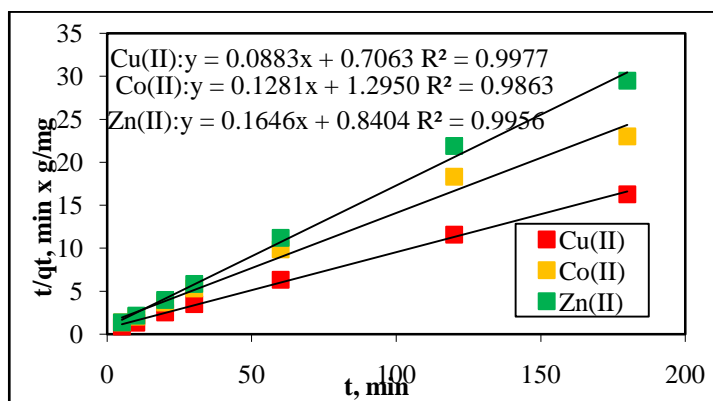


Figura 6.13. - Reprezentarea liniară a modelului cinetic de ordin pseudo-doi pentru biosorbția ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) din soluții apoase pe Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MPs-Alg (pH= 5,4; doza de material biosorbțiv = 2,0 g/L; c<sub>0</sub> = 25,41 mg Cu(II)/L, c<sub>0</sub> = 23,39 mg Co(II)/L, c<sub>0</sub> = 27,09 mg Zn(II)/L; temperatură = 23 ± 2 °C).

Prin urmare este de așteptat ca biosorbția ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) din soluții apoase pe Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MPs-Alg să presupună parcurgerea a două etape succesive, și anume (Bulgariu și colab., 2015):

(i) prima etapă – când biosorbția se realizează foarte rapid, prin interacțiuni de schimb ionic, care au loc la suprafața Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MPs-Alg;

(ii) a doua etapă – care este mult mai lentă, și în care procesele elementare de difuzie contribuie la atingerea stării de echilibru.

Deoarece, dependențele liniare  $q$  vs.  $t^{1/2}$  nu trec prin origine (Figura 6.14), arată că în cazul proceselor de biosorbție a ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) pe Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MPs-Alg, procesele elementare de difuzie nu reprezintă etapa determinantă de viteză, dar contribuie într-o oarecare măsură la reținerea ionilor metalici pe suprafața materialului biosorbțiv.

Tabelul 6.10. – Valorile parametrilor caracteristici modelului de difuzie intra-particulă obținute pentru reținerea ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) pe Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MPs-Alg.

Material biosorbțiv	Ion metalic	Regiunea I			Regiunea II		
		R <sup>2</sup>	k <sub>dif</sub> , min <sup>1/2</sup>	c, mg/L	R <sup>2</sup>	k <sub>dif</sub> , min <sup>1/2</sup>	c, mg/L
Alginat	Cu(II)	0,9208	0,7053	28,9389	0,9734	0,1279	31,0408
	Co(II)	0,9931	0,4853	2,9660	0,4068	0,0269	6,0324
	Zn(II)	0,9133	0,1318	7,8350	0,9655	0,3110	6,1758
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MPs-Alg	Cu(II)	0,9315	0,6619	0,2913	0,9995	0,1998	0,2568
	Co(II)	0,8748	2,1619	1,1604	0,9136	3,5810	13,9894
	Zn(II)	0,8740	1,4874	3,3653	0,8677	7,9417	34,4866

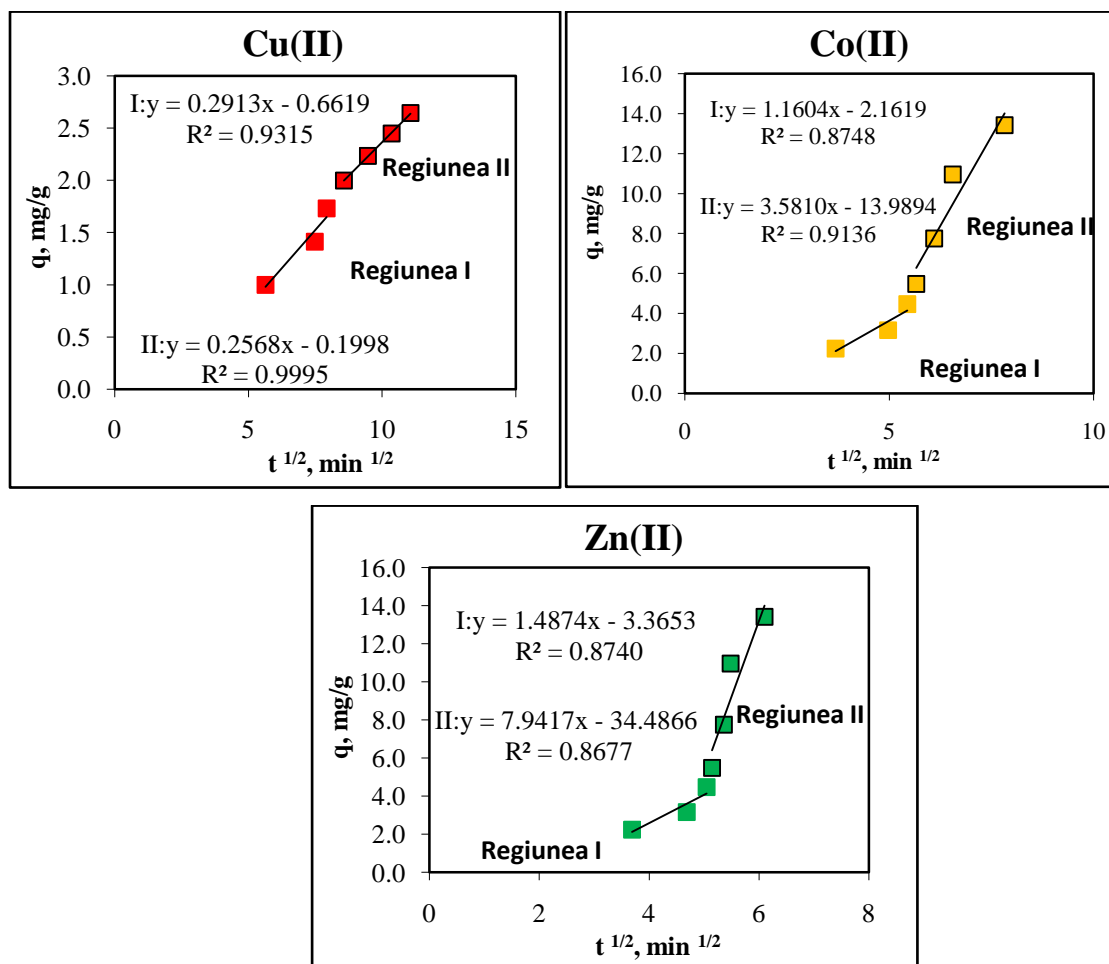


Figura 6.14. – Reprezentarea grafică a formei liniare a modelului de difuzie intra-particulă pentru biosorbția ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) pe Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MPs-Alg.

Prin urmare, din analiza cinetică a procesului de biosorbție se pot constata următoarele aspecte:

i) procesul de reținere a ionilor metalici studiați pe Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MPs-Alg se realizează mult mai repede (în primele 10 min.), comparativ cu alginatul, prin interacțiuni de schimb ionic care au loc la suprafața materialelor biosorbitive studiate;

ii) biosorbția ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) pe Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MPs-Alg este în concordanță cu modelul cinetic de ordin pseudo-doi, iar procesul de biosorbție se realizează prin interacțiuni electrostatice (cel mai probabil de tip schimb ionic).

#### **6.4. Termodinamica procesului de biosorbție**

În procesul de biosorbție a ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) sunt implicate predominant interacții electrostatice, care se realizează între ionii metalici din soluția apoasă și centri activi de pe suprafața Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MPs-Alg. Rezultatele experimentale obținute la studiul influenței

## Utilizarea biomasei de alge Marine roșii în procese de bioremediere a mediului

temperaturii asupra eficienței procesului de reținere a ionilor metalici pe Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MPs-Alg, demonstrează că aceste procese de biosorbție sunt de natură endotermă și că procesul de biosorbție are loc predominant prin mecanismul de schimb ionic, care nu implică ruperea și formarea de legături mari consumatoare de energie, mai mult, procesul de biosorbție se desfășoară spontan și reversibil.

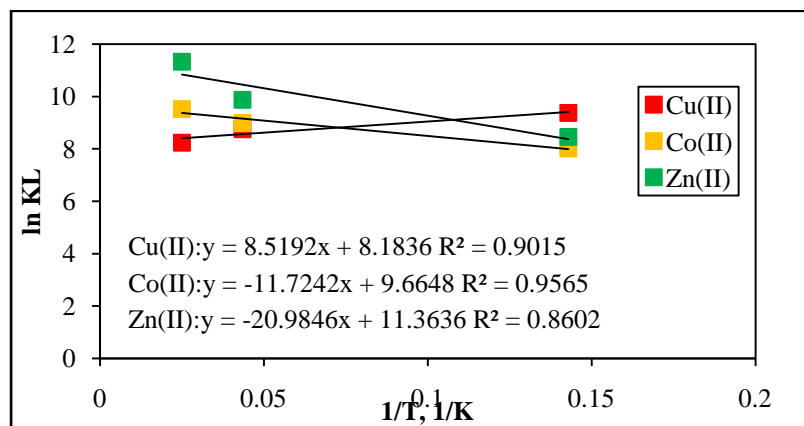


Figura 6.16. – Variația lnK<sub>L</sub> vs 1/T obținută pentru reținerea ionilor de Cu(II) pe Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MPs-Alg (pH=5,4; doza de material biosorbțiv = 2,0 g/L; timp de contact t= 4 ore; temperatură = 7 °C; 23 °C; 40 °C).

## CAPITOLUL 7.

### MODALITĂȚI DE VALORIFICARE A MATERIALELOR BIOSORBTIVE OBTINUTE DIN BIOMASA DE ALGE MARINE ROȘII

În capitolele anterioare au fost prezentate și analizate procesele de biosorbție a ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) din soluțiile apoase, în condiții experimentale bine stabilite, pe cele patru materiale biosorbțive, și anume: biomasa de alge roșii (materia primă), deșeurile de alge roșii, alginatul și microparticulele de oxid de fier funcționalizate cu alginat (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MPS-Alg). În urma rezultatelor obținute, s-a constatat că, eficiența proceselor de biosorbție a ionilor metalici (Cu(II), Co(II) și Zn(II)), diferă, în funcție de materialul biosorbțiv utilizat. Aceste diferențe se datorează atât particularităților structurale ale materialului biosorbțiv, cât și naturii ionului metalic prezent în soluția apoasă. În Tabelul 7.1 sunt prezentate valorile procentelor de îndepărtare obținute experimental, pentru cele patru materiale biosorbțive, examinate în acest studiu.

## Utilizarea biomasei de alge Marine roșii în procese de bioremediere a mediului

Tabelul 7.1. - Procentele de îndepărtare a ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) pe materialele biosorbitive studiate.

Material biosorbativ	R, %		
	Cu(II)	Co(II)	Zn(II)
Alge roșii	41	41	51
Deșeuri de alge roșii	83	36	47
Alginat	68	53	63
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MPS-Alg	99	69	84

Plecând de la observațiile prezentate în capitolele anterioare, se poate spune că extracția alginatului din biomasa algelor marine roșii, permite obținerea unor materiale biosorbitive cu o eficiență mai ridicată în procesele de biosorbție, care pot fi utilizate cu succes pentru reținerea ionii metalici din efluenți industriali. O astfel de utilizare a acestor materiale, ar permite o mai bună valorificare a lor la scară largă, și prin urmare obținerea unor „produse” cu valoare adăugată.

De aceea, în acest capitol s-a urmărit:

(i) testarea aplicabilității acestor materiale biosorbitive, în procesele de tratare a efluenților industriali, ce conțin ionii de Cu(II), Co(II) și Zn(II), astfel încât valoarea concentrației ionilor în soluția finală (după finalizarea biosorbției), să ajungă sub limita maxim admisă de legislația în vigoare (NTPA 001;002/2005);

(ii) realizarea unei analize economice a proceselor de biosorbție.

### **7.1. Testarea potențialului aplicativ al materialelor studiate pentru îndepărtarea ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) din medii apoase**

Analizând particularitățile proceselor de biosorbție pentru fiecare material în parte (vezi Capitolele 4-6), poate fi concepută o metodologie de tratare a efluenților industriali, care să se realizeze în două etape succesive. Acestea sunt:

(i) prima etapă – presupune utilizarea **deșeurilor de alge roșii** ca biosorbent, care permit reducerea concentrațiilor de ioni metalici;

(ii) a doua etapă - presupune utilizarea **Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MPS-Alg** ca biosorbent, care permite îndepărtarea cantitativă a de ionilor metalic, aflați în concentrații mici; ambele etape realizându-se în condițiile stabilite ca fiind optime.



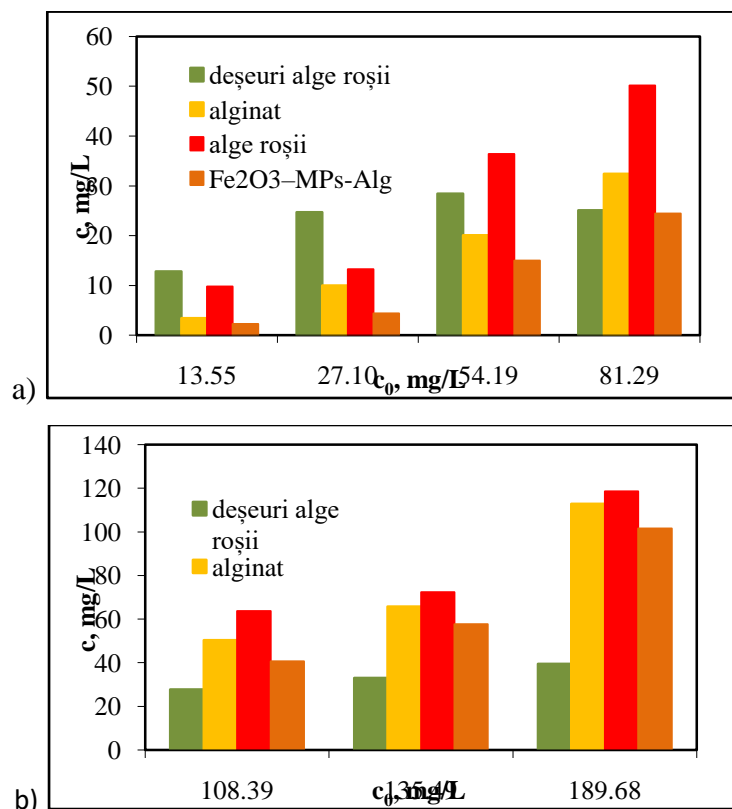


Figura 7.3. – Variația lui c (mg/L) vs. c<sub>0</sub> (mg/L) la concentrații mici (a) și la concentrații mari (b) de ioni de Zn(II), în condițiile de realizare a proceselor de biosorbție.

În acest fel, după tratare (Figura 7.4), efluentul industrial va avea o concentrație a ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) mai mică decât limita maximă admisă (NTPA, 2005), iar sistemul de tratare poate fi considerat unul eficient.

În aceste condiții, concentrațiile finale ale ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) după prima etapă de biosorbție (Tabelul 7.2) permite continuarea tratamentului cu etapa a doua, iar în final, efluentul tratat îndeplinește condițiile cerute de NTPA (NTPA 001, 002/2005).

Din păcate, această metodologie de tratare poate fi aplicată doar pentru efluenții industriali în care concentrația inițială a ionilor metalici este mai mică decât 190 mg/L în cazul ionilor de Cu(II), și mai mică de 165 mg/L în cazul ionilor de Co(II) și Zn(II) (conform rezultatelor experimentale obținute în laborator).

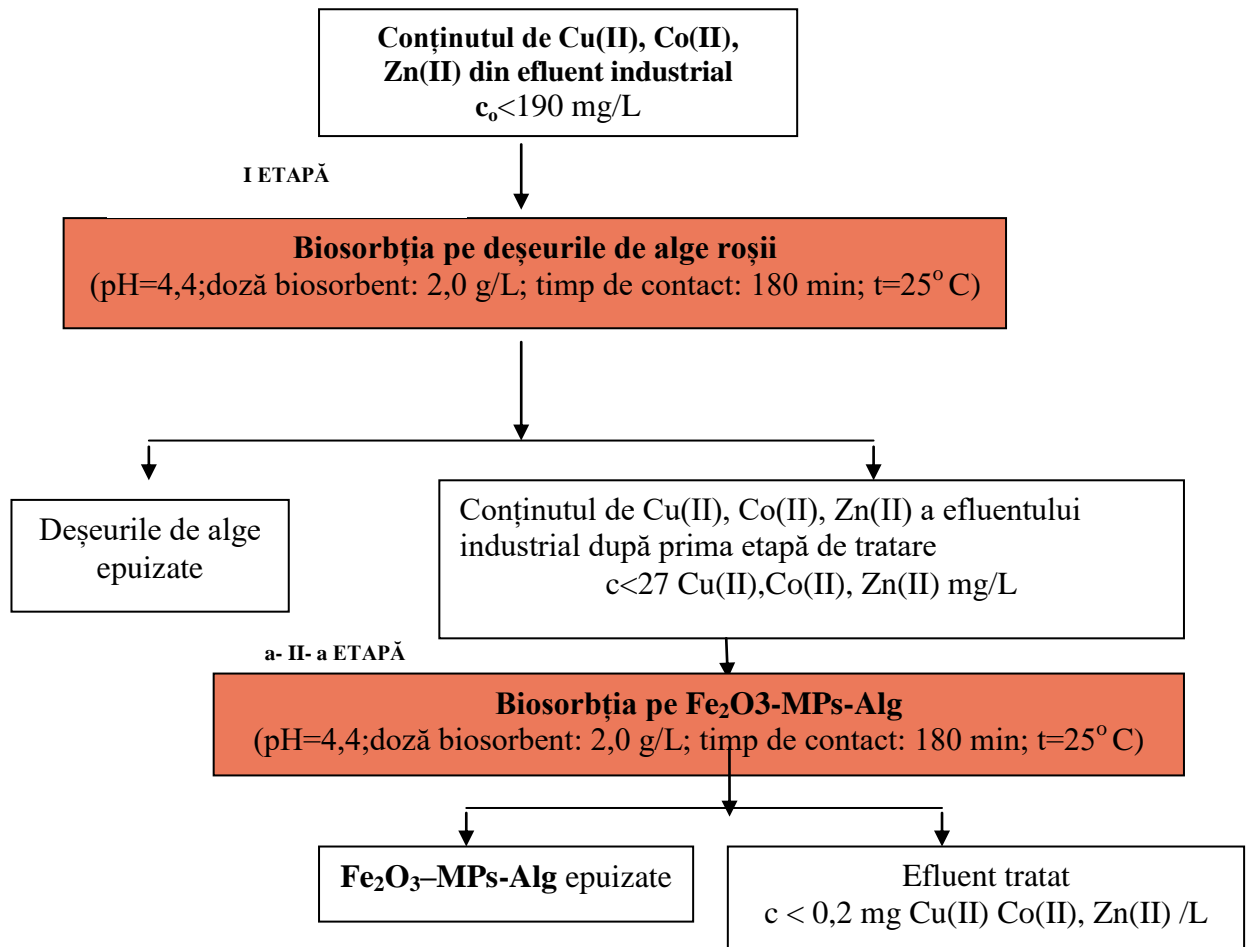


Figura 7.4. – Metodologia de tratare a unui efluent industrial prin utilizarea deșeurilor de alge și a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MPS-Alg ca biosorbenți (Lucaci și colab.,2020).

## 7.2. Analiza procesului de biosorbție din punct de vedere economic

Utilizarea proceselor de biosorbție în tratarea efluenților industriali, depinde, în mare măsură, și de costurile care sunt implicate în realizarea unui astfel de tratament. De aceea, procesul de biosorbție a ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) din medii apoase, utilizând ca materiale biosorbitive, deșeurile de alge roșii și Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MPS-Alg a fost analizat din punct de vedere economic. În realizarea evaluării din punct de vedere economic a procesului de biosorbție s-au avut în vedere:

- i) costul obținerii materialelor biosorbitive (deșeurile de alge roșii și Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MPS-Alg);
- ii) volumul de efluent industrial tratat;
- iii) beneficiile aplicării unui astfel de tratament asupra efluenților industriali.

În Tabelul 7.4. sunt prezentate cantitățile de material biosorbativ obținute în urma unui ciclu de preparare, care mai apoi au fost utilizați în procesul de tratare a unei soluții apoase ce are

### Utilizarea biomasei de alge Marine roșii în procese de bioremediere a mediului

în un conținut de ioni de Cu(II) de 190 mg/L. Pe baza datelor obținute, au fost determinat volumul de apă care poate fi tratat cu cele două materiale biosorbente (vezi Tabelul 7.4.).

Tabelul 7.4. – Cantitatea de materiale biosorbitive obținute, din biomasa de alge marine roșii.

<b>Material biosorbativ</b>	<b>U.M.</b>	<b>Cantitate materie primă (alge roșii)</b>	<b>Cantitate material biosorbativ rezultată</b>	<b>Volum de apă tratat, L</b>
Deșeuri alge roșii	g	10	10,3211	5,1605
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MPS-Alg	g	10	6,3954	3,1977

Prin urmare, modelul de tratare a efluenților industriali poate fi utilizat cu succes, obținând rezultate favorabile din punct de vedere a reținerii ionilor metalici. Este un model care nu necesită costuri mari. Mai mult, această procedură este prietenoasă cu mediul înconjurător și nu produce deșeuri secundare care să afecteze mediul, iar datorită proprietăților de reutilizare, materialele biosorbante obținute din algele marine roșii, pot fi folosite în mai multe cicluri de biosorbție. Un alt aspect favorabil este dat de disponibilitatea în cantități mari a biomasei de alge marine roșii, de pe plajele din România. Biomasa de alge reprezintă un inconvenient pentru activitățile turistice, iar prin utilizarea lor în procesele de tratare a efluenților industriali, permite rezolvarea, cel puțin parțială, a acestui inconvenient.

## **CAPITOLUL 8.**

### **CONCLUZII**

Algele marine reprezintă un ecosistem abundent și divers, care sunt benefice pentru mediul înconjurător, așa cum demonstrează studiile de specialitate. Această resursă de biomasă reprezintă un mare interes pentru ingineria mediului datorită numeroaselor aplicații în remedierea diverselor probleme de mediu.

Algele marine se găsesc în zona litorală a României, în cantități semnificative. Anual, în sezonul estival, sunt colectate de pe plajele românești tone de alge. Pentru realizarea studiilor experimentale au fost utilizate algele roșii, specia *Challithamnion corymbosum*), deoarece acestea sunt abundente pe țărmul Mării Negre și conțin în structura pereților celulari, alginat în proporție de până la 7%.

Studiile experimentale privind reținerea ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) pe materialele biosorbitive rezultate din biomasa de alge marine roșii s-a realizat prin procesul de biosorbție.

## Utilizarea biomasei de alge Marine roșii în procese de bioremediere a mediului

Alegerea ionilor de cupru (Cu(II)), cobalt (Co(II)) și zinc (Zn(II)) pentru acest studiu a fost determinată datorită potențialul toxic al lor asupra mediului înconjurător, mai ales la valori mari ale concentrației lor, așa cum este cazul majorității efluenților industriali și datorită numeroaselor posibilități de utilizare în diverse activități industriale, care le conferă o importanță economică deosebită. În realizarea studiilor experimentale s-au utilizat patru categorii de materiale: biomasa de alge marine roșii (specia *Challithamnion corymbosum*), deșeurile de biomasă de alge obținute după extracția alginatului, alginatul extras (solid) și microparticulele de oxid de fier funcționalizate cu alginat. Toate aceste materiale au fost testate în procesele de reținere a ionilor metalici de Cu(II), Co(II) și Zn(II) din soluțiile apoase, și evaluate din punct de vedere a potențialului lor de a fi utilizate ca materiale biosorbitive.

Separarea alginatului din pereții celulari ai algei marine roșii (specia *Challithamnion corymbosum*), a fost realizat în mediul acid și în mediul bazic. Cele două materiale au fost testate în reținerea ionilor de Cu(II) din soluțiile apoase, în condiții experimentale bine stabilite și s-a concluzionat că, alginatul separat în mediul bazic este mult mai adecvat pentru îndepărtarea ionilor metalici din soluție.

Studiile experimentale s-au realizat în sisteme discontinue și au urmărit evaluarea performanțelor biosorbitive a celor patru materiale biosorbitive, în reținerea ionilor metalici selectați (Cu(II), Co(II) și Zn(II)) din soluțiile apoase. În urma rezultatelor obținute, se pot evidenția următoarele aspecte:

➤ Analiza spectrelor FTIR arată că pe suprafața tuturor materialelor biosorbitive se găsesc diferite tipuri de grupări funcționale (O-H, N-H, C-H, C=O etc.), iar aceste grupări pot reprezenta centrii de legare pentru ionii metalici din medii apoase;

➤ Studiul biosorbției a ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) din soluții apoase pe biomasă de alge marine roșii, deșeurile de alge roșii, alginat, microparticulele de oxid de fier funcționalizate cu alginat, a constatat în stabilirea condițiilor experimentale optime, în care procesul de biosorbție să se realizeze cu eficiență maximă. Rezultatele experimentale obținute în acest studiu, au arătat că:

- pH-ul optim la care cantitatea de ioni metalici (Cu(II), Co(II) și Zn(II)) reținută pe biomasă algelor marine roșii și deșeurile de alge roșii este de 4,4, în cazul alginatului, pH-ul optim este de 6,2, iar în cazul Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MPS-Alg este de 5,4;

- eficiența reținerii ionilor metalici din soluții apoase pe alge cele patru materiale biosorbitive depinde și de cantitatea de material biosorbitiv utilizată în procesul de biosorbție, doza de material biosorbitiv optimă este de 2,0 g/L. În aceste condiții, cantitatea maximă de ioni de Cu(II) reținută este de 5,10 mg/g (R = 79,58%) –alge roșii, 4,73 mg/g (R = 76,09%) - deșeurile de alge și 3,04 mg/g (R = 47,24%) – alginat. În cazul ionilor de Co(II): 2,91 mg/g (R = 49,17%) –alge

### Utilizarea biomasei de alge Marine roșii în procese de bioremediere a mediului

roșii, 1,59 mg/g (R = 27,81%) - deșeurile de alge și 3,90 mg/g (R = 64,54%) – alginat, iar în cazul ionilor de Zn(II): 1,79 mg/g (R = 27,76%) –alge roșii, 0,34 mg/g (R = 5,67%) - deșeurile de alge și 4,93 mg/g (R = 74,69%) – alginat;

- cantitatea de ioni metalici reținută pe unitatea de masă din matrialele biosorbitive studiate, crește odată cu creșterea concentrației inițiale de ion metalic din soluția apoasă, în domeniul de concentrație studiat. Creșterea concentrației ionilor de Cu(II) în domeniul de concentrație studiat determină o scădere a procentului de îndepărtare de la 81,38 la 62,02 % în cazul algelor roșii, de la 85,27% la 73,93 % în cazul deșeurilor de alge și de la 81,67% la 47,24% pentru alginat. Creșterea concentrației ionilor de Co(II) în domeniul de concentrație studiat determină o scădere a procentului de îndepărtare de la 49,17 la 21,63 % în cazul algelor roșii, de la 66,31% la 27,81 % în cazul deșeurilor de alge și de la 64,54% la 23,08% pentru alginat. Creșterea concentrației ionilor de Zn(II) în domeniul de concentrație studiat determină o scădere a procentului de îndepărtare de la 51,05 la 37,52 % în cazul algelor roșii, de la 79,20% la 5,69 % în cazul deșeurilor de alge și de la 74,69% la 40,47% pentru alginat;

- din păcate, chiar și pentru concentrații inițiale relativ mici ale ionilor metalici în soluția apoasă, concentrația acestora din soluția rezultată după faza de filtrare este mai mare decât valoarea maxim admisă de legislația în vigoare ( NTPA 001/ 2005 și NTPA 002 / 2005), în cazul algelor marine roșii, a deșeurilor de alge roșii și a alginatului. Doar Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MPS-Alg îndepărtează cantitativ ionii metalici din soluțiile apoase astfel încât, concentrațiile finale de ioni de Cu(II), Co(II) și Zn(II) din soluții să fie sub limitele admise de legislația în vigoare;

- compararea spectrelor FTIR, înregistrate pentru cele patru materiale biosorbitive, arată că în procesul de biosorbție a ionilor metalici studiați pe aceste materiale, sunt implicate predominant grupările funcționale de pe suprafața lor, iar interacțiunile dintre materialele biosorbitive și ionii metalici sunt cel mai probabil, interacții de tip electrostatic (schimb ionic);

- eficiența reținerii ionilor de Cu(II), Co(II) și Zn(II) pe cele patru materiale biosorbitive crește odată cu creșterea timpului de contact dintre cele două faze. Conform rezultatelor experimentale, o valoare a timpului de contact de 60 de minute poate fi considerată ca fiind suficientă pentru atingerea stării de echilibru;

- temperatura influențează destul de puțin eficiența procesul de biosorbție. Îndepărtarea ionilor selectați din soluții apoase prin biosorbție pe materialele biosorbitive studiate se poate realiza cu succes la temperatura camerei (23 ° C), acest lucru este avantajos și din punct de vedere economic;

- studiul izotermelor de biosorbție au evidențiat că reținerea ionilor metalici din soluții apoase pe materialele biosorbitive studiate, sunt descrise cel mai bine de modelul Langmuir, conform căruia reținerea ionilor metalici are loc până la formarea unui monostat (valorile coeficienților

### Utilizarea biomasei de alge Marine roșii în procese de bioremediere a mediului

de regresie ( $R^2$ ) obținuți în cazul modelului Langmuir, fiind mai mari în cazul utilizării celorlate modele);

- izotermele obținute experimental sunt neliniare pentru domeniul de concentrație studiat, și pot fi delimitate două regiuni: cea a concentrațiilor mici de ioni metalici din soluție, unde alginatul și  $\text{FeO}_4\text{-MPs-Alg}$  este mai eficient în reținerea ionilor metalici decât deșeurile de alge și cea a concentrațiilor mari de ioni metalici din soluție, unde deșeurile de alge și algele marine roșii sunt mult mai eficiente în reținerea ionilor metalici studiați;

- capacitatea maximă de biosorbție ( $q_{\max}$ , mg/g), calculată cu ajutorul ecuației modelului Langmuir, depinde de natura ionului metalic prezent în soluția apoasă. Astfel ionii de  $\text{Cu(II)}$  se rețin într-o cantitate mai mare, comparativ cu ceilalți doi ioni metalici. Din punct de vedere a materialelor biosorbitive analizate în reținerea ionilor  $\text{Cu(II)}$ , capacitatea de biosorbție urmează ordinea: alginat (163,93 mg/g) > algele roșii (104,16 mg/g) > deșeurile de alge roșii (58,82 mg/g) >  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MPS-Alg}$  (43,29 mg/g). În cazul reținerii ionilor de  $\text{Co(II)}$ , capacitatea de biosorbție urmează ordinea: deșeurile de alge roșii (196,07 mg/g) > algele roșii (20,44 mg/g) >  $\text{FeO}_4\text{-MPs-Alg}$  (19,4175 mg/g) > alginat (18,7970 mg/g), iar pentru ionii de  $\text{Zn}$ , capacitatea de biosorbție urmează ordinea: alginat (68,96 mg/g) > deșeurile de alge roșii (50,00 mg/g) > algele roșii (45,66 mg/g) >  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MPS-Alg}$  (40,48 mg/g). Valorile mari ale constantelor Langmuir ( $K_L$ ), sugerează că între grupările funcționale superficiale ale materialelor biosorbitive studiate și ionii metalici au loc interacții puternice, cel mai probabil de tip schimb ionic;

- modelarea cinetică a procesului de biosorbție a ionilor metalici selectați pe cele patru materiale biosorbitive sunt cel mai bine descrise de modelul cinetic de ordin pseudo-doi. Conform acestui model, etapa determinată de viteză a procesului de biosorbție implică existența unor interacții electrostatice între ionul metalic, prezent în soluția apoasă, și grupările funcționale ale materialului biosorbitiv;

- din punct de vedere termodinamic, procesele de biosorbție sunt procese ce decurg spontan pentru toate cele patru materiale biosorbitive studiate, iar în realizarea lor sunt implicate interacții predominant electrostatice între ionii de  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  și  $\text{Zn(II)}$  și centri activi de pe suprafața materialelor biosorbitive. Toate procesele de biosorbție studiate sunt procese endoterme, caracterizate prin valorile relativ mici ale variației de entalpie ( $\Delta H$ ). Aceste observații arată că aceste procese de biosorbție nu implică ruperea și formarea de legături mari consumatoare de energie, ci cel mai probabil reținerea ionilor metalici are loc prin interacțiuni de schimb ionic.

➤ Din punct de vedere al posibilității de utilizare a materialelor biosorbitive studiate în procesele de bioremediere a mediului se evidențiază următoarele aspecte:

- capacitatea de biosorbție a  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MPS-Alg}$ , deșeurilor de alge roșii și alginat depinde de natura și dimensiunile geometrice ale ionilor metalici din soluții apoase;

### Utilizarea biomasei de alge Marine roșii în procese de bioremediere a mediului

- prin tratarea și separarea alginatului din biomasa de alge roșii, s-au obținut materiale biosorbitive (deșeurile de alge roșii, alginat și  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MPS-Alg}$ ) mult mai eficiente în reținerea ionilor metalici studiați;

- deșeurile de alge roșii au o capacitate de reținere ridicată a ionilor metalici studiați, în ordinea:  $\text{Co(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)}$ , în cazul alginatului, reținerea ionilor metalici studiați au loc în ordinea:  $\text{Cu(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Co(II)}$ , a  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MPS-Alg}$ , reținerea ionilor metalici urmează ordinea:  $\text{Cu(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Co(II)}$  și în cazul algelor roșii:  $\text{Cu(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Co(II)}$ ;

- pe baza rezultatelor obținute se constată că,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MPS-Alg}$  are o capacitate de reținere ridicată a ionilor metalici la concentrații mici ale acestora în soluție (12,71- 25,41 mg/L) și îndepărtarea este cantitativă (75% - 96%).

Așa cum s-a constatat în studiul reținerii ionilor metalici selectați pe biomasa de alge roșii, a deșeurilor de alge roșii și alginat în soluția apoasă finală, concentrația de ioni metalici după finalizarea procesului de biosorbție este mai mare decât valorile admise (NTPA 001 și 002/2005), chiar și în cazul celor mai mici valori ale concentrației inițiale. Doar  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MPS-Alg}$  îndepărtează eficient ionii din soluții astfel încât să se încadreze în limitele admise. O alternativă de îmbunătățire a procesului de biosorbție poate fi aplicat și în cazul deșeurilor de alge roșii și alginat, și anume utilizarea în mai multe cicluri de biosorbție a ionilor metalici din apele uzate, aplicând materialele biosorbitive obținute, astfel încât, în fiecare etapă să se folosească cantități noi de biosorbitiv, în condițiile experimentale stabilite ca fiind optime sau utilizarea în cicluri diferite sau prin alternarea materialelor biosorbitive, în funcție de performanțele biosorbitive obținute.

Din punct de vedere a costului de obținere a materialelor biosorbitive în tratarea efluenților industriali, s-a constatat că bilanțul economic este unul favorabil, costul unui astfel de proces de îndepărtarea a ionilor metalici din efluenții industriali fiind foarte mic.

Prin urmare, prin tratarea algelor marine roșii se obțin materiale biosorbitive mult mai eficiente care pot fi utilizate cu succes în tratarea efluenților industriali, în condiții experimentale stabilite optime astfel încât concentrația ionilor din efluent să ajungă sub limitele admise de legislația în vigoare.

### **CERCETĂRI ULTERIOARE**

Conform datelor experimentale prezentate în lucrarea de față, realizate pe algele roșii marine sp. *Callithamnion corymbosum* și pe materialele biosorbitive rezultate din acestea, respectiv, deșeurile de alge, alginat și  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MPS-Alg}$ , s-au obținut rezultate foarte promițătoare în ceea ce privește utilizarea lor în reținerea ionilor metalici de  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  și  $\text{Zn(II)}$ . Biomasa

### *Utilizarea biomasei de alge Marine roșii în procese de bioremediere a mediului*

de alge marine roșii nu poate fi folosită la scală industrială în tratarea apelor uzate contaminate cu ioni metalici datorită lipsei studiilor suficiente în folosirea algelor marine pentru realizarea unor linii industriale care să ducă la îndepărtarea ionilor metalici cu ajutorul acestora. Interacțiunile dintre alginatul extras din algele marine, dar și a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -MPs-Alg cu ioni metalici sunt foarte complexe, depinzând de un număr mare de factori legați de caracteristicile chimice și morfologice, de grupările funcționale care se află pe suprafața materialelor biosorbitive, până la proprietățile fizice și chimice ale metalelor care urmează a fi îndepărtate.

Rezultatele promițătoare obținute până acum, dovedește posibilitatea de a utiliza algele marine roșii în obținerea de materiale biosorbitive eficiente (deșeurile de alge roșii și  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -MPs-Alg). Algele roșii prezintă avantajul că, această resursă se găsește în cantități foarte mari pe plajele noastre din România și totodată ele reprezintă un disconfort pentru turiștii care vin pe plajele din România. Acest aspect prezintă avantajul de a avea la dispoziție o biomasă ce nu necesită costuri de producție sau de achiziționare, motiv pentru care, crește interesul public pentru folosirea unor biotehnologii “verzi” și pentru rezolvarea problemei poluării apelor. Algele marine deschid noi perspective în utilizarea lor pentru îndepărtarea ionilor metalici din medii apoase. Obiectivele tezei de doctorat s-au axat asupra potențialului de reținere a ionilor metalici, respectiv,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  și  $\text{Zn(II)}$  pe cele trei materiale biosorbitive (care au fost obținute ca urmare a tratării algelor marine roșii, a extracției alginatului și a elaborării unei metode de obținere a microparticulelor de oxid de fier funcționalizate cu alginat, în procese de îndepărtarea a metalelor din soluții apoase pentru a justifica avantajele extracției compușilor activi din alge pentru reținerea ionilor metalici studiați), comparativ cu eficiența de reținere a biomasei de alge marine roșii. În continuare trebuie realizate studii experimente detaliate privind regenerarea materialelor biosorbitive studiate și recuperare ionilor metalici, care să permită evaluarea condițiilor în care procesele de desorbție au loc cantitativ. Pentru că, astfel de studii implică utilizarea unui număr mare de date experimentale, ele nu au mai putut fi incluse în această teza de doctorat.



**BIBLIOGRAFIE**

Brinza L., Dring M.J., Gavrilesco M. (2007) Marine micro-and macro-algal species as biosorbents for heavy metals, *Environmental Engineering and Management Journal*, 6, 237-251.

Bulgariu L. (2011) Metode instrumentale de analiză, Editura Performantica, Iași.

Bulgariu L., Escudero L.B., Bello O.S., Iqbal M., Nisar J., Adegoke K.A., Alakhras F., Kornaros M., Anastopoulos I., The utilization of leaf-based adsorbents for dyes removal: A review, *Journal of Molecular Liquids*, (în curs de publicare).

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

Bulgariu L., Robu B., Bîlbă D., Maconeanu M. (2007) Analysis by conductometric titration of chlorides from waste waters than contains heavy metals. *Anal. Sti. Univ. West Timișoara*, vol. 16, no. 1, 1-9.

Bulgariu D. și Bulgariu L. (2016) Potential use of alkaline treated algae waste biomass as sustainable biosorbent for clean recovery of cadmium(II) from aqueous media: batch and column studies *Journal of Cleaner Production*, Volume 112, Part 5, 4525-4533.

Bumbu V. (1970) Microelementele în viața plantelor, animalelor și a omului, Chișinău.

Burnea I., Popescu I., Neamtu G., Stanciu E., Lazar S. (1977) *Chimie și biochimie vegetală*, Editura Didactică și Pedagogică, București.

Cabrita A.R.J., Maia M.R.G., Oliveira H.M., Sousa-Pinto I., Almeida A.A., Pinto E., Fonseca A.J.M. (2016) Tracing seaweeds as mineral sources for farm-animals, *Journal of Applied Phycology*, 28, 3135-3150.

Calu N., Berdan I., Sandu I. (1987) *Chimie anorganică. Metale*, Ed. Institutului Politehnic Iași.

Calu N., Berdan I., Sandu I. (1987) *Chimie anorganică. Metale*, Ed. Institutului Politehnic Iași.

Lixandru GH., Caramete C., Hera CR., Marin N., Borlan Z., Calancea L., Goian M., Răuță C. (1990) *Agrochimie*, Editura Didactică și Pedagogică, București.

Lucaci A.R., Bulgariu D., Ahmad I., Lisă G., Mocanu A.M., Bulgariu L. (2019) Potential use of biochar from various waste biomass as biosorbent in Co (II) removal processes, *Water* 11 (8), 1565.

Lucaci A.R., Bulgariu D., Popescu M.C., Bulgariu L. (2020) Adsorption of Cu (II) Ions on Adsorbent Materials Obtained from Marine Red Algae *Callithamnion corymbosum* sp., *Water* 12

(2), 372.

Lucaci A.R., Bulgariu D., Ahmad I. and Bulgariu L. (2020) Equilibrium and Kinetics Studies of Metal Ions Biosorption on Alginate Extracted from Marine Red Algae Biomass (*Callithamnion corymbosum* sp.), *Polymers*, DOI: 10.3390/polym12091888.

Lucaci A.R., Bulgariu L., Bulgariu D. (2021) In Situ Functionalization of Iron Oxide Particles with Alginate: A Promising Biosorbent for Retention of Metal Ions, *Polymers*, 13, 3554, <https://doi.org/10.3390/polym13203554>.

Lucaci A.R., Bulgariu L. (2018) Comparative study of alginate extraction methods from red marine algae *Callithamnion corymbosum* sp., *Bulletin of the Polytechnic Institute of Jassy, CONSTRUCTIONS. ARCHITECTURE Section* 64(1):51-60.

Lucaci A.R., Bădescu I.S., Bulgariu L. (2018) Optimization of biosorption parameters for Cu(II) ions removal by red marine algae, *Lucrări Științifice Seria Horticultură*, 61 (2), USAMV Iași.

Lucaci A.R., Bulgariu L. (2019) Rapid and simple method for the preparation of iron nanoparticles functionalized with alginate and their use as adsorbent, *Bulletin of the Polytechnic Institute of Jassy, CONSTRUCTIONS. ARCHITECTURE Section* 65(2):55-64.

Lucaci A.R., Bulgariu L., (2020) A comparative study of Zn(II) ions biosorption from aqueous solution on red marine algae biomass and alginate, *The Bulletin of the Polytechnic Institute of Iasi, Section Chemistry and Chemical Engineering*, 66(70), no.2, 43-52.

Bădescu I.S., Bulgariu D., Lucaci A.R., Bulgariu L. (2018) Valorization of marine algae waste biomass loaded with essential metal ions in remediation of anthropically degraded soils, *International Multidisciplinary Scientific GeoConference: SGEM 18* (4.3), 141-148.

Lucaci A.R., Bădescu I.S., Bulgariu L. (2021) Comparative Study of Cu(II) Ions Removal Using Red and Green Marine Algae Biomass as Biosorbents, *Conference: 2021 International Conference on e-Health and Bioengineering (EHB)*, DOI: [10.1109/EHB52898.2021.9657574](https://doi.org/10.1109/EHB52898.2021.9657574).

Lucaci A.R., Bulgariu D., Bulgariu L. (2021) Green Synthesis of Gold Nanoparticles Using Marine Red Algae Biomass, *Conference: 2021 International Conference on e-Health and Bioengineering (EHB)*, DOI: [10.1109/EHB52898.2021.9657628](https://doi.org/10.1109/EHB52898.2021.9657628).

Lucaci A.R., Bulgariu D., Bulgariu L. (2021) Green Synthesis of Gold Nanoparticles Using Marine Red Algae Biomass, *Conference: 2021 International Conference on e-Health and Bioengineering (EHB)*, DOI: [10.1109/EHB52898.2021.9657628](https://doi.org/10.1109/EHB52898.2021.9657628).

Lucas S. și Cocero M.J. (2004) Adsorption isotherms for Ethylacetate and Furfural on activated carbon from Supercritical Carbon Dioxide, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 219, 171-179.

LUCRĂRI PUBLICATE ȘI PREZENTATE DE DOCTORAND

**Listă lucrări publicate în reviste cotate ISI:**

- 1.**A.R. Lucaci**, D. Bulgariu, I. Ahmad, G. Lisă, A.M. Mocanu, L. Bulgariu (2019) *Potential use of biochar from various waste biomass as biosorbent in Co (II) removal processes*, Water 11 (8), 1565.
- 2.**A.R. Lucaci**, D. Bulgariu, M.C. Popescu, L. Bulgariu (2020) *Adsorption of Cu (II) Ions on Adsorbent Materials Obtained from Marine Red Algae Callithamnion corymbosum sp.*, Water 12 (2), 372.
- 3.**A.R. Lucaci**, D. Bulgariu, I. Ahmad and L. Bulgariu (2020) *Equilibrium and Kinetics Studies of Metal Ions Biosorption on Alginate Extracted from Marine Red Algae Biomass (Callithamnion corymbosum sp.)*, Polymers, DOI: 10.3390/polym12091888.
- 4.**A.R. Lucaci**, L. Bulgariu, D. Bulgariu (2021) *In Situ Functionalization of Iron Oxide Particles with Alginate: A Promising Biosorbent for Retention of Metal Ions*, Polymers, 13, 3554, [https:// doi.org/10.3390/polym13203554](https://doi.org/10.3390/polym13203554).

**Listă lucrări publicate în reviste indexate BDI:**

- 1.**A.R. Lucaci**, L. Bulgariu (2018) *Comparative study of alginate extraction methods from red marine algae Callithamnion corymbosum sp.*, Bulletin of the Polytechnic Institute of Jassy, CONSTRUCTIONS. ARCHITECTURE Section 64(1):51-60.
- 2.**A.R. Lucaci**, I.S. Bădescu, L. Bulgariu (2018) *Optimization of biosorption parameters for Cu(II) ions removal by red marine algae*, Lucrări Științifice Seria Horticultură, 61 (2), USAMV Iași.
- 3.**A.R. Lucaci**, L. Bulgariu (2019) *Rapid and simple method for the preparation of iron nanoparticles functionalized with alginate and their use as adsorbent*, Bulletin of the Polytechnic Institute of Jassy, CONSTRUCTIONS. ARCHITECTURE Section 65(2):55-64.
- 4.**A.R. Lucaci**, L. Bulgariu (2020) *A comparative study of Zn(II) ions biosorption from aqueous solution on red marine algae biomass and alginate*, The Bulletin of the Polytechnic Institute of Iasi, Section Chemistry and Chemical Engineering, 66(70), no.2, 43-52.

**Lucrări publicate în cadrul unor manifestări științifice internaționale:**

- 1.I.S. Bădescu, D. Bulgariu, **A.R. Lucaci**, L. Bulgariu (2018) *Valorization of marine algae waste biomass loaded with essential metal ions in remediation of anthropically degraded soils*, International Multidisciplinary Scientific GeoConference: SGEM 18 (4.3), 141-148.

## Utilizarea biomasei de alge Marine rosii în procese de bioremediere a mediului

**2.A.R. Lucaci**, I.S. Bădescu, L. Bulgariu (2021) *Comparative Study of Cu(II) Ions Removal Using Red and Green Marine Algae Biomass as Biosorbents*, Conference: 2021 International Conference on e-Health and Bioengineering (EHB), DOI: [10.1109/EHB52898.2021.9657574](https://doi.org/10.1109/EHB52898.2021.9657574).

**3.A.R. Lucaci**, D. Bulgariu, L. Bulgariu (2021) *Green Synthesis of Gold Nanoparticles Using Marine Red Algae Biomass*, Conference: 2021 International Conference on e-Health and Bioengineering (EHB), DOI: [10.1109/EHB52898.2021.9657628](https://doi.org/10.1109/EHB52898.2021.9657628).

### **Capitole de carte publicate:**

1.L. Bulgariu, **A.R. Lucaci**, D. Bulgariu, (2020) *Marine Algae – Sustainable raw material for bioethanol production, Sustainable Ethanol and Climate Change*, Publisher: Springer Nature, DOI: [10.1007/978-3-030-59280-6\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-030-59280-6_4).

### **Participare conferințe:**

**1.A.R. Lucaci**, L. Bulgariu (2018) *Optimizing a method of extracting alginate from red algae Callithamnion corymbosum sp.*, Conferința Școlii Doctorale - TUIASI 23-24 Mai, Iași, România.

**2.A.R. Lucaci**, L. Bulgariu, I.S.Bădescu (2018) *Optimization of biosorption parameters for Cu (II) ions removal by red and green marine algae biomass*, The International Scientific Congress 18<sup>th</sup> – 19<sup>th</sup> October Iași, România – Symposium of Horticulture and Environment Engineering „Horticulture –Science, Quality, Diversity and Harmony”.

**3.A. M. Matcaboja** , **A. R. Lucaci** , D. Bulgariu, A. M. Mocanu, L. Bulgariu (2018) *Potential Use of Biochar from Various Biomass Wastes as Biosorbent in Heavy Metal Removal Processes*, Innovative Materials and Processes for a Sustainable Development CONFERENCE PROGRAM 4<sup>th</sup> International Conference on Chemical Engineering Romania, Iași, 31 October – 02 November.

**4.L. Bulgariu**, I.S. Bădescu, D. Bulgariu, **A.R. Lucaci** (2018) *Valorization of marine algae waste biomass loaded with essential metal ions in remediation of anthropically degraded soils*, Conference: 18th International Multidisciplinary Scientific Conference SGEM, At: 3-6 December 2018, Vienna, Austria, DOI: [10.5593/sgem2018/4.3](https://doi.org/10.5593/sgem2018/4.3).

**5.L. Bulgariu**, M. Ghercă, **A.R. Lucaci**, A.M. Mocanu (2019) *Ecological recovery of gold ions from industrial wastewater*, EUROINVENT 2019 – European Exhibition of Creativity and Innovation, May 16 – 17.

**6.A.R. Lucaci**, M. Gherasim, O.I. Ungureanu, D. Bulgariu, A. M. Mocanu, L. Bulgariu (2019) *Obtaining golden enriched marine algae biomass with applications in cosmetics industry*

### Utilizarea biomasei de alge Marine rosii în procese de bioremediere a mediului

,The 13<sup>th</sup> Romanian International Symposium on Cosmetic and Flavor Products - „Cosmetology – Essence of Beauty and Wellness”, June 4 – 7, Iasi.

7.M. Ghercă , **A. R. Lucaci**, D. Bulgariu , L. Bulgariu (2019) *Selective recovery of Au(III) and Cu(II) ions from wastewater by biosorption on alge waste biomass*, 10th International Conference on Environmental Engineering and Management – ICEEM10 18 – 21 September Iași, România.

**8.A.R. Lucaci**, I.S. Bădescu, Laura Bulgariu (2021) *Comparative Study of Cu(II) Ions Removal Using Red and Green Marine Algae Biomass as Biosorbents*, The 9th IEEE International Conference on E-Health and Bioengineering – EHB 2021 Grigore T. Popa University of Medicine and Pharmacy, Web Conference,Romania, November 18-19, DOI: 10.1109/EHB52898.2021.9657574.

**9.A.R. Lucaci**, D. Bulgariu, L. Bulgariu (2021) *Green Synthesis of Gold Nanoparticles Using Marine Red Algae Biomass*, Conference: 2021 International Conference on e-Health and Bioengineering (EHB).

**10.L.M.Flueraru**, E. Savastru, **A.R. Lucaci**, L. Nemeș, A. A. Ciobanu, L. Bulgariu (2022) *Comparative study of Cu(II) removal from aqueous media using different biomasses as biosorbents*, Innovative Materials and Processes for a Sustainable Development, CONFERENCE PROGRAM 6 th International Conference on Chemical Engineering Romania, Iași, October 5 – 7, ICCE 2022.

#### **Premii:**

1. Golden medal – L. Bulgariu, M. Ghercă, **A.R. Lucaci**, A.M. Mocanu, D. Bulgariu (2019) *Ecological recovery of gold ions from industrial wastewater”*, EUROINVENT, May 18.