



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00312

(22) Data de depozit: 04/06/2021

(41) Data publicării cererii:
29/10/2021 BOPI nr. 10/2021

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE
ASACHI" DIN IAȘI, STR. PROF. DR. DOC.
DIMITRIE MANGERON NR. 67, IAȘI, IS, RO

(72) Inventatori:
• MOROȘANU IRINA, STR. VASILE LUPU,
NR. 35A, ET. 2, AP. 16, IAȘI, IS, RO;

• TEODOSIU CARMEN,
STR. NICOLAE GANEA NR. 15, IAȘI, IS, RO;
• PĂDURARU CARMEN-NELLA,
STR. OANCEA, NR. 20, BL. 353, SC. A, ET. 2,
AP. 9, IAȘI, IS, RO;
• FIGHIR DANIELA, STR. NUFĂRULUI
NR. 5, BL. C1, ET. 2, AP. 7, SAT VALEA
LUPULUI, COMUNA VALEA LUPULUI, IS,
RO

(54) **PROCEDEU DE ÎNDEPĂRTARE A POLUANȚILOR
PRIORITARI DIN APELE UZATE PRIN VALORIFICAREA
UNUI BIOSORBENT OBȚINUT DIN DEȘEURI**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de epurare avansată a apelor uzate cu conținut de poluanți prioritari, în special metale toxice și organofosforice, prin utilizarea unui biosorbent obținut din deșeuri lignocelulozice. Procedeu conform invenției are următoarele etape:

a) obținerea biosorbentului din deșeu lignocelulozic de tipul șrot provenit de la extragerea uleiului din semințe de rapiță, floarea - soarelui, in, cânepă, soia și camelină, în urma unei prelucrări prin mărunțire și cernere până la dimensiunea de 0,6 mm, urmată de spălare și uscare și de modificare cu reactivi anorganici alcalini KOH, NaOH sau acizi HCL, HNO₃, H₂SO₄ de concentrație c = 0.1...5 M, în raport de 1 g/100 ml,

b) epurarea propriu - zisă prin punerea în contact a biosorbentului cu apa uzată care conține pesticidul, timp de 100...1440 minute, sub agitare intermitentă timp de 5...10 minute la fiecare 20 minute, la o temperatură ambientală de 17...27°C, urmată de separare prin sedimentare și/sau filtrare rapidă a fazelor și valorificarea biosorbentului uzat prin metode cunoscute, reținerea pesticidului organofosfat făcându-se în sistem de biosorbție secvențială, biosorbentul fiind încărcat în prealabil cu un ion metallic, sau reținerea pesticidului organofosfat se face în sistem sorbție simultană, pentru o concentrație totală pesticid + metal în apa uzată de 54...242 mg/l.

Revendicări: 5



RO 135257 A0

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2021 0312
Data depozit 04-06-2021

15

Procedeu de îndepărtare a poluanților prioritari din apele uzate prin valorificarea unui biosorbent obținut din deșeuri

Invenția de față se referă la un procedeu de epurare avansată a apelor uzate cu conținut de poluanți prioritari, în special metale toxice și pesticide organofosforice, prin utilizarea unui biosorbent obținut din deșeuri lignocelulozice.

Procedeuul poate fi aplicat pentru ape uzate provenite din industrie sau agricultură. Îndepărtarea eficientă a pesticidelor organofosforice din fază lichidă utilizând biosorbentul obținut din deșeu lignocelulozic are loc și în prezența ionilor metalelor grele (Pb, Ni, Cd, Zn, Cu etc.) în concentrații mici în apa uzată (biosorbție simultană a poluanților) sau depuse în prealabil pe suprafața biosorbentului (biosorbție secvențială a metalelor grele, urmată de biosorbția pesticidelor). Se realizează astfel îndepărtarea pesticidelor organice și a metalelor toxice din apa uzată, procesul de biosorbție fiind neselectiv.

Utilizarea intensivă a pesticidelor în agricultură ca măsură de control al dăunătorilor conduce la prezența crescută a reziduurilor de pesticide în mediul înconjurător, în special în resursele de apă. Aplicarea acestor compuși organici contribuie la contaminarea apei de suprafață și subterană, a solului și a sedimentelor. Anumite pesticide, împreună cu câteva dintre metalele grele (cadmiu, nichel, plumb, mercur), fac parte din categoria poluanților prioritari, conform HG 570/2016. Aceste substanțe prezintă biodegradabilitate redusă și capacitate de bioacumulare și produc efecte toxice asupra organismului uman la concentrații foarte mici (de ordinul $\mu\text{g/L}$). O categorie importantă și larg utilizată de pesticide este reprezentată de pesticidele organofosforice (esteri ai acidului fosforic), cum ar fi clorpirifos (CPF), carbofention, endotion, malation, triamifos, paration, diazinon, diclorvos, fosmet, azinfos-metil etc. Acești compuși sunt pesticide cu spectru larg, cu acțiune specifică caracterizate de o solubilitate ridicată în apă față de alte categorii de pesticide. O parte dintre pesticidele organofosforice au fost interzise în ultimii ani datorită toxicității ridicate la concentrații mici. Altele, precum clorpirifos și diclorvos, au fost incluse în lista de poluanți prioritari.

Datorită acestor caracteristici, procesele convenționale de tratare și epurare nu reușesc îndepărtarea pesticidelor și a metalelor grele din apă. Procesul de adsorbție

este recunoscut ca un procedeu eficient de epurare avansată, prezentând avantajele flexibilității în construcție și operare și a producerii unui efluent de calitate bună. Cărbunele activ, cel mai utilizat sorbent pentru reținerea din apa uzată a diferitelor poluanți, poate impune dificultăți în utilizare datorită costurilor mari de producție și regenerare. Procesul de regenerare (de obicei, termică) a cărbunelui activ uzat se produce cu o pierdere din masa acestuia. Pentru a reduce costurile adsorbției pe cărbune activ, utilizarea deșeurilor agroindustriale sau biomasei, disponibile în cantități mari și cu un cost scăzut, constituie o soluție atractivă din punct de vedere economic și de protecție a mediului.

Biosorbția se bazează pe abilitatea unor biomateriale (biomolecule sau masă vegetală) de a reține metalele grele și moleculele organice din soluții apoase printr-un mecanism fizico-chimic și independent de metabolismul celular. Se distinge de bioacumulare, care se bazează pe un transport metabolic activ al moleculelor în interiorul celulelor organismelor. În contrast, biosorbția de către biomasa inactivă, sau de alte biomolecule și/sau grupări active ale biomasei, este un fenomen pasiv, care are loc în principal datorită afinității dintre biosorbent și sorbat (Naja, Murphy și Volesky, 2010; Fomina și Gadd, 2014). Avantajele procedeelor de biosorbție sunt: costul mic, lipsa produșilor secundari și a reactivilor chimici, eficiența ridicată, posibilitatea recuperării sorbentului și a metalelor grele. Principalele categorii de sorbenți folosiți în acest proces pot fi: (i) algele; (ii) microorganismele, cum ar fi bacterii, fungi, drojdii; (iii) biopolimerii și (iv) materialele vegetale – majoritar materiale lignocelulozice provenite din plante, copaci, culturi agricole sau deșeuri, cu un conținut mare de polizaharide (lignină, celuloză, hemiceluloză). Multe dintre aceste materiale sunt considerate deșeuri, motiv pentru care utilizarea acestora ca biosorbenți prezintă avantaj dublu: valorificarea unui deșeu (strategie pentru managementul deșeurilor solide) și îndepărtarea poluanților din apele uzate la un cost mic.

Sunt cunoscute încercări privind utilizarea și evaluarea compatibilității deșeurilor agricole și industriale cu funcție de sorbenți ai unor poluanți prioritari din apele uzate, fapt ce s-a dovedit a fi o provocare. Cerințele unui sorbent bun includ eficiență ridicată, costuri mici și reutilizare bună în mai multe cicluri de sorbție-desorbție. Deși ultima cerință este o condiție importantă pentru mulți sorbenți, în cazul biosorbenților ar putea avea o pondere mai mică, întrucât o caracteristică esențială a acestora este costul redus. În schimb, este necesar ca acești biosorbenți să demonstreze aplicabilitate în condiții reale de operare.

În acest context, biosorbenții obținuți din plută din scoarță de stejar *Q. suber* și *Q. cerris* au fost testați pentru reținerea mai multor erbicide și pesticide din mediul lichid, obținându-se grade de epurare de 90-91% în cazul pesticidelor organofosforice (clorpirifos) (de Aguiar *et al.*, 2019). Mai multe pesticide ionice și neionice, printre care și clorpirifos, au fost reținute din soluții apoase de 9 tipuri de lemn cu conținut de lignină între 18.2 și 26.9% (Rodriguez-Cruz *et al.*, 2007). Autorii studiului au concluzionat că lemnul cu un conținut mai mare de lignină este mai potrivit pentru sorbția pesticidelor.

Biopolimerii, precum chitosan obținut din cochilii de creveți, au fost utilizați pentru biosorbția pesticidului organofosfat etoprofos (Abdeen și Mohammad, 2014). Alt studiu a raportat biosorbția pesticidului etoprofos utilizând cărbune activ obținut din sămburi de caise (Mohammad, 2013).

Potențialul câtorva substanțe organice naturale (deșeuri organice și frunze de plante) pentru biosorbția pesticidelor a fost investigat de către El Bakouri *et al.* (El Bakouri *et al.*, 2009). Dintre materialele testate, sămburii de măslină și curmalele au demonstrat cele mai bune eficiențe pentru îndepărtarea clorpirifosului și clorfenvinfosului. Pesticidul organofosforic profenofos a fost reținut pe diferiți sorbenți obținuți din sămburi de curmale (Hassan *et al.*, 2020). Procesul de biosorbție a depins de tipul de biosorbent (sămburi de curmale prăjiți, activați sau nano-particule activate) și de temperatură (25, 35 sau 45°C).

Biomaterialele au fost utilizate în procesele de biosorbție a pesticidelor după un tratament fizic al acestora, cum ar fi îndepărtarea impurităților, spălare cu apă deionizată, uscare și mărunțire. Islam, Sakkas și Albanis (Islam, Sakkas și Albanis, 2009) au pregătit un astfel de biosorbent din frunze de ceai uzate pentru reținerea pesticidului organofosfat chinalfos, iar un alt studiu (Tolcha, Gemechu și Megersa, 2020) a raportat utilizarea florilor de *Typha latifolia* pentru biosorbția unor concentrații scăzute de diazinonă, malation și clorpirifos.

Sunt cunoscute studii despre utilizarea diferitelor tratamente chimice și termice pentru a crește capacitatea de sorbție a biosorbentului. Akhtar *et al.* (Akhtar *et al.*, 2007) au selectat mai multe materiale vegetale (tărâțe de orez, coji de orez, păstăi de *Moringa oleifera* și cenușă zburătoare din bagasă), cărora le-au aplicat tratamente chimice (cu peroxid de oxigen, acid azotic și metanol) și termice pentru a mări suprafața specifică și eficiența de biosorbție a metil-parationului. Biosorbenți pe bază de tărâțe și coji de orez modificate chimic și termic au avut aplicații în sorbția pesticidului trazofos (Akhtar *et al.*, 2009). Mai recent, proteine obținute din tărâțe de

orez au fost reticulate cu azotat de ceriu și amoniu și folosite pentru reținerea pesticidului ometoat (Zhigang *et al.*, 2020). Tratamentele chimice și termice menționate prezintă mai multe dezavantaje: utilizează mai multe substanțe chimice, unele în concentrație mare sau poluante, care determină o poluare secundară și condiții speciale pentru activarea biosorbentului, cum ar fi temperaturi mari ($> 200^{\circ}\text{C}$).

Pe lângă articolele științifice prezente în literatură, există brevete referitoare la metoda de obținere a unui biosorbent pentru îndepărtarea metalelor grele din mediul apos. Dintre acestea, majoritatea se axează pe îmbunătățirea capacității de biosorbție prin modificarea sau imobilizarea biosorbentului. De cele mai multe ori, biosorbentul face parte din următoarele categorii: bacterii (AU2011201389B2, EP2471750A2, RU2312073C1), alge (US20190024209A1, US20200140289A1, WO2014194363A1) și biopolimeri (CN100566817C, US6786336B2).

Câteva brevete revendică și biosorbenți pentru reducerea pesticidelor din mediul lichid. În brevetul CN106422149A este descrisă o metodă de preparare a unui biosorbent compozit din culturile microbiene *Bacillus amyloliquefaciens*, *Paracoccus sp.*, *Trichoderma harzianum*, *Burkholderia* și *Aeruginosa*, imobilizat pe suport de chitosan, și utilizat pentru biodegradarea urmelor de pesticide organofosforice. Dezavantajul acestei metode este îndeplinirea condițiilor optime pentru creșterea și menținerea culturilor microbiene.

Din datele prezentate la stadiul tehnicii, referitor la biosorbția pesticidelor, s-a observat că reținerea acestor poluanți în sisteme multi-component este foarte puțin investigată. Majoritatea brevetelor se referă la procedee de eliminare a poluanților de tip pesticide sau metale grele din apa uzată, utilizând biosorbenți de tipul microorganismelor, algelor sau biopolimerilor. Nu s-au găsit brevete de invenție care să propună biosorbția pesticidelor organofosforice în prezența metalelor grele cu ajutorul deșeurilor lignocelulozice.

Procedeul de epurare avansată, propus conform invenției, înlătură dezavantajele procedeelor menționate, prin aceea că se asigură eliminarea pesticidelor organofosfate în prezența metalelor grele din apele uzate, cu ajutorul unui deșeu lignocelulozic, în etape de tip secvențial sau simultan.

Conform invenției, poluanții reținuți din apa uzată fac parte din categoria de substanțe prioritare. Compușii organici prioritari țintă sunt pesticidele organofosforice, cum ar fi: clorpirifos, clorpirifos-etil, diclorvos și clorfenvinfos. Alte exemple se referă la

etoprofos, profenofos, malation, paration etc. Poluanții prioritari anorganici includ nichel, plumb, cadmiu, mercur, precum și alte metale toxice, precum cupru, crom, zinc.

Invenția propune utilizarea unui biosorbent, prin care se înțelege un material solid capabil să adsoarbă (rețină), cu ajutorul centrilor activi (grupări funcționale) de pe suprafața sa, un solut (poluant) din mediul apos.

Biosorbentul utilizat în procedeul de epurare avansată descris de invenție este un deșeu lignocelulozic obținut în urma extragerii uleiului din semințe, spre exemplu prin presare sau extracție cu un solvent precum n-hexan sau apă. Exemple de astfel de materiale includ șrotul (turta) de rapiță, de floarea soarelui, de soia, de camelină, dar și de in, cânepă, cătină, dovleac și sâmburi de struguri. Acest tip de deșeu prezintă numeroase avantaje: derivă din resurse naturale și regenerabile, este biodegradabil și prezintă putere calorifică și valoare economică mică sau neglijabilă. Se deschid astfel oportunități pentru reutilizarea deșeurilor lignocelulozice ca biosorbenți pentru procesele de epurare a apelor uzate după principiile economiei circulare.

România se află în primele șase locuri la nivelul Uniunii Europene la suprafața cultivată cu semințe uleioase (floarea soarelui, rapiță și soia) (Brodeală *et al.*, 2020). Extracția uleiului din semințe rezultă în cantități considerabile de deșeuri solide cu un conținut mare de lignină și celuloză. Spre exemplu, în urma procesului de obținere a uleiului de rapiță rezultă șrot de rapiță în proporție de aproximativ 60% din cantitatea de semințe intrate în proces, conținând în medie 34.5% lignină, 33.5% hemiceluloză, 30.2% celuloză și alți compuși, precum lipide, amidon, extractive, proteine și materii anorganice (Morosanu *et al.*, 2020).

Datorită compoziției materialelor lignocelulozice, suprafața externă a acestora abundă în grupări funcționale (centri activi), care interacționează cu poluanții din faza lichidă. Astfel, grupările funcționale cresc afinitatea solutului pentru biosorbent și formează legături fizice sau chimice cu acesta. Printre grupările funcționale active în mecanismul de adsorbție se numără acetamido, alcoolică, carbonilică, fenolică, carboxilică, eterică, aldehidică, amido, amino și sulfidril.

Cel mai apropiat precursor al invenției este reprezentat de biosorbția colorantului textil Reactive blue 19 în prezența ionilor de plumb (Morosanu, Teodosiu, Coroaba, *et al.*, 2019; Morosanu, Teodosiu, Fighir, *et al.*, 2019). Biosorbentul utilizat în studiile respective a fost obținut prin prelucrarea mecanică a șrotului de rapiță.

Conform invenției, deșeul lignocelulozic este supus unui tratament fizic (măcinare, cernere, spălare și uscarea), urmat de un tratament chimic simplu, accesibil

și cu costuri reduse, cu soluție alcalină (NaOH, KOH) sau acidă (HNO₃, H₂SO₄, HCl) de concentrație 0.1-5 M. Aceste tratamente au scopul de a înlătura diferite substanțe organice și anorganice, dezvoltând structura poroasă a biosorbentului și măbind eficiența procesului de biosorbție.

Biosorbția pesticidului organofosforic are loc în vase de sorbție dreptunghiulare sau radiale, în regim discontinuu și sub agitare intermitentă (5-10 min), la temperatură ambientală (17-27°C) și un timp de contact de 100-1440 min. Se va asigura o doză de biosorbent de 4-10 g biosorbent per litru de apă uzată. Pesticidul va fi reținut de biosorbentul modificat chimic în absența sau în prezența ionilor metalelor grele. Eficiența de îndepărtare a pesticidului prezent în concentrații mari în apa uzată (până la 175 mg/L) depășește 50% (gradul de epurare).

Conform invenției, biosorbția pesticidului organofosfat în prezența ionului metalic poate avea loc în două moduri:

- biosorbție simultană - atunci când apa uzată conține concomitent pesticidul și metalul greu dizolvat – descris în exemplul 4;
- biosorbție secvențială – atunci când se realizează succesiv două sau mai multe procese de biosorbție cu fluxuri de intrare (apă uzată) diferite, fără desorbție între ele (Morosanu, Teodosiu, Coroaba, *et al.*, 2019). Biosorbentul încărcat cu ion metalic din primul proces de biosorbție se va utiliza în al doilea proces de biosorbție pentru reținerea pesticidului (exemplul 3).

Avantajele invenției propuse sunt următoarele:

- se utilizează un deșeu lignocelulozic ca biosorbent pentru procesele de epurare a apelor uzate după principiile economiei circulare;
- prepararea biosorbentului este facilă și nu impune dificultăți financiare;
- se asigură o îmbunătățire a capacității de biosorbție (cu 25-250%) a deșeurii lignocelulozic, printr-o prelucrare simplă și modificare cu reactivi anorganici accesibili;
- se înregistrează costuri reduse pentru prepararea biosorbentului și de operare a procesului de biosorbție în diferite configurații (static sau dinamic);
- are loc îndepărtarea cu eficiență crescută a pesticidelor organofosforice și a metalelor grele aflați în concentrații mai mari în apele uzate (până la 242 mg/L concentrație totală);
- biosorbția poluanților prioritari se poate realiza în regim simultan sau secvențial;
- procesul de biosorbție este ușor de aplicat și integrat într-o stație de epurare existentă;

- valorificarea biosorbentului uzat se poate face prin incinerare, încorporare în materiale compozite (spre ex., asfalt), creștere culturi microorganisme etc.

În continuare se dau câteva exemple de aplicare a invenției.

Experimentele de biosorbție au decurs în sistem static (discontinuu). Toți reactivii utilizați au fost de puritate analitică, iar soluțiile de lucru au fost preparate din soluții stoc mono-element prin diluție cu apă ultrapură, în aceeași zi în care au fost realizate experimentele. Testele de biosorbție au fost realizate în pahare Erlenmeyer de 100 mL, la temperatura camerei (20°C) și sub agitare intermitentă (câte 10 min agitare la fiecare 20 min). La final, biosorbentul a fost separat de faza lichidă prin filtrare pe hârtie de filtru. Din soluțiile filtrate s-a determinat concentrația reziduală de clorpirifos prin spectrofotometrie UV-Vis (Jasco V-530, $\lambda = 300$ nm) și respectiv ion metalic prin spectrometrie de absorbție atomică (Analytik Jena contraAA 800).

Eficiența procesului de biosorbție a fost exprimată considerând:

- capacitatea de biosorbție, q_e , reprezentând cantitatea de poluant reținută pe unitatea de masă de biosorbent:

$$q_e = (C_0 - C_e) * V/m \quad (1)$$

- eficiența de îndepărtare a poluantului din faza lichidă, R :

$$R = (C_0 - C_e)/C_0 \quad (2)$$

în care: C_0 și C_e – concentrația inițială și la echilibru a speciei poluante (mg/L), m – masa de biosorbent (g), V – volumul de soluție (L).

Exemplul 1. Preparare biosorbentului din șrot de rapiță modificat cu acid

Șrotul de rapiță a fost întâi măcinat cu ajutorul unei râșnițe electrice și apoi cernut printr-o sită cu ochiuri de 0.6 mm. Biomasa a fost spălată apoi cu apă deionizată până la decolorarea apei de spălare și uscată. Materialul astfel obținut a fost păstrat în exsicator până la utilizare ulterioară.

Tratamentul cu acid constă în amestecarea biomasei cu soluție de HNO₃ 1M (reactiv de puritate analitică) în raport de 1 g/100 mL la cald. Proba a fost apoi spălată cu apă deionizată până ce apa de spălare a atins pH-ul apei deionizate. La final, șrotul modificat cu acid (SRA) a fost uscat la etuvă și depozitat în exicator. Acest material a fost utilizat ca biosorbent în toate exemplele prezentate în continuare.

Exemplul 2. Biosorbție clorpirifos pe biosorbent din șrot de rapiță modificat cu acid

Se procedează ca în exemplul 1 pentru pregătirea biosorbentului.

S-a stabilit variația concentrației de clorpirifos, precum și timpul de contact între faze. Pentru determinarea izotermelor de biosorbție, concentrația inițială de CPF a variat între 25 și 175 mg/L, iar timpul de contact a fost de 24 h. Experimentele de cinetică au fost realizate considerând un timp de contact variabil de 10-300 min și două nivele de concentrații inițiale de CPF (25 și 125 mg/L).

Concentrația inițială de poluant influențează eficiența procesului de biosorbție, ducând la creșterea capacității de biosorbție a SRA de la 2.43 mg/g la 15.5 mg/g o dată cu creșterea concentrației de CPF de la 25 mg/L la 175 mg/L. O cantitate mai mare de poluant oferă o forță motrice importantă pentru a depăși rezistența de transfer de masă a particulelor din faza lichidă spre suprafața sorbentului (Flores-Garnica *et al.*, 2013).

Variația în timp a eficienței biosorbției a indicat o creștere rapidă a capacității de biosorbție q în primele 50 min datorită difuziei fazei lichide către centrii activi liberi de pe suprafața biosorbentului. Pe măsură ce acești centri activi sunt ocupați de către moleculele de CPF, viteza de biosorbție se reduce gradual până la stabilirea echilibrului. Durata de atingere a echilibrului de biosorbție a fost de 100 - 180 min.

Exemplul 3. Reținere clorpirifos din soluție apoasă pe biosorbent încărcat cu metal

Biosorbentul SRA de la exemplul 1 se încarcă în primă etapă cu metal greu (Cd sau Pb) în condiții de echilibru pentru biosorbția individuală. În particular pentru acest exemplu, soluțiile de metal au fost puse în contact cu biosorbentul în raport 8 g/L, timp de 24 h pentru a atinge echilibrul. După aceasta, biosorbentul a fost recuperat prin filtrare rapidă, spălat cu un volum mic de apă deionizată și uscat complet până când a ajuns la pond constant la cântărire. Biosorbentul SRA încărcat cu metal s-a folosit ulterior pentru biosorbția clorpirifosului.

Eficiența procesului de biosorbție secvențială a CPF este redată în Tabelul 2. Se poate observa că procesul de reținere a CPF prezintă o eficiență de 48.58 – 58.51%, menținându-se valori asemănătoare indiferent de tipul de metal (cadmiu sau plumb) prezent în prealabil pe suprafața sorbentului SRA.



Față de procesul de biosorbție individuală a CPF pe biosorbentul SRA, au fost obținute capacități mai mici de biosorbție (cu 19.78 - 37.95% mai mici), sugerând afinitatea biosorbentului pentru ionii metalici.

Tabelul 2. Eficiența de reținere a clorpirifosului pe biosorbent încărcat cu metal (biosorbție secvențială)

Biosorbent încărcat cu metal	C ₀ (mg/L) (Cd sau Pb)	C ₀ CPF (mg/L)	q _e CPF (mg/g)	R _{CPF} (%)
Cd	30	25	1.51	48.58
	115	125	8.60	56.86
Pb	60	25	1.78	60.95
	100	125	8.33	58.51

Exemplul 4. Biosorbție clorpirifos din soluție apoasă în prezența ionilor metalici

Se procedează ca în exemplul 1 pentru pregătirea biosorbentului. Testele de biosorbție simultană au fost realizate la diferite concentrații inițiale totale, C_{0,t} (metal + CPF), cu o doză de biosorbent SRA de 8 g/L și un timp de contact de 24 ore. Eficiența procesului este reprezentată de gradul de reținere a poluantului considerat, iar rezultatele sunt prezentate în Tabelul 3.

Tabelul 3. Eficiența procesului de biosorbție a pesticidului clorpirifos în prezența ionilor metalici (biosorbție simultană)

Sistem de biosorbție	C _{0,t}	Poluant	R (%)
Cd + CPI	54	Cd	53.7
		CPI	75.47
Cd + CPI	242	Cd	57.12
		CPI	79.45
Pb + CPI	87	Pb	94.6
		CPI	50.5
Pb + CPI	229	Pb	87.96
		CPI	54.29

În prezența cadmiului, datele experimentale au indicat o diferență nesemnificativă (< 4%) între eficiențele de reținere a CPF la variația concentrației

inițiale totale. Aceasta ar sugera că nu există un efect competitiv între cei doi poluanți pentru ocuparea centrilor activi de pe suprafața biosorbentului. Pe de altă parte, în prezența ionilor de plumb, poluantul organic a fost reținut în cantitate mai mică de către biosorbent. În acest caz, biosorbentul SRA prezintă afinitate mai mare pentru plumb.

Într-un sistem bi-component, preferința biosorbentului SRA pentru un anumit poluant este descrisă printr-un coeficient de selectivitate, K :

$$K = \frac{q_{e,M}}{C_{e,M}} * \frac{C_{e,CPF}}{q_{e,CPF}} \quad (3)$$

unde: $q_{e,M}$ și $q_{e,CPF}$ sunt capacitățile de biosorbție la echilibru pentru metal (Cd sau Pb) și respectiv, clorpirifos (mg/g); $C_{e,M}$ și $C_{e,CPF}$ sunt concentrațiile la echilibru pentru metal (Cd sau Pb) și respectiv, clorpirifos (mg/L).

Cu cât valoarea acestui coeficient este mai mare, cu atât preferința pentru poluantul considerat crește. O valoare a coeficientului K egală cu unitatea indică existența unei afinități echivalente pentru ambii poluanți.

Valorile subunitare obținute pentru coeficientului K sugerează o afinitate mai slabă pentru ionii de cadmiu în prezența CPF și respectiv, pentru clorpirifos în prezența plumbului.

Bibliografie:

Abdeen, Z. și Mohammad, S. G. (2014) „Study of the Adsorption Efficiency of an Eco-Friendly Carbohydrate Polymer for Contaminated Aqueous Solution by Organophosphorus Pesticide”, *Open Journal of Organic Polymer Materials*, 04(01), pp. 16-28. doi: 10.4236/ojopm.2014.41004.

de Aguiar, T. R. *et al.* (2019) „Study of two cork species as natural biosorbents for five selected pesticides in water”, *Heliyon*, 5(1), p. e01189. doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e01189.

Akhtar, M. *et al.* (2007) „Low cost sorbents for the removal of methyl parathion pesticide from aqueous solutions”, *Chemosphere*, 66(10), pp. 1829-1838. doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.09.006.

Akhtar, M. *et al.* (2009) „Utilization of organic by-products for the removal of organophosphorous pesticide from aqueous media”, *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3), pp. 703-707. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.05.084.

El Bakouri, H. *et al.* (2009) „Natural attenuation of pesticide water contamination by using ecological adsorbents: Application for chlorinated pesticides included in European Water Framework Directive”, *Journal of Hydrology*. Elsevier B.V., 364(1-2), pp. 175-181. doi: 10.1016/j.jhydrol.2008.10.012.

Brodeală, A. M. *et al.* (2020) *Producția vegetală la principalele culturi în anul 2019*. București, România.

Flores-Garnica, J. G. *et al.* (2013) „Biosorption of Ni(II) from aqueous solutions by Litchi chinensis seeds”, *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd, 136, pp. 635-643. doi: 10.1016/j.biortech.2013.02.059.

Fomina, M. și Gadd, G. M. (2014) „Biosorption: Current perspectives on concept, definition and application”, *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd, 160, pp. 3-14. doi: 10.1016/j.biortech.2013.12.102.

Hassan, S. S. *et al.* (2020) „Novel bioadsorbents based on date pits for organophosphorus pesticide remediation from water”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Elsevier B.V., 8(1), p. 103593. doi: 10.1016/j.jece.2019.103593.

Islam, M. A., Sakkas, V. și Albanis, T. A. (2009) „Application of statistical design of experiment with desirability function for the removal of organophosphorus pesticide from aqueous solution by low-cost material”, *Journal of Hazardous Materials*, 170(1),

pp. 230-238. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.04.106.

Mohammad, S. G. (2013) „Biosorption of Pesticide Onto a Low Cost Carbon Produced from Apricot Stone (*Prunus armeniaca*): Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies”, *Journal of Applied Sciences Research*, 9(10), pp. 6459-6469.

Morosanu, I., Teodosiu, C., Coroaba, A., *et al.* (2019) „Sequencing batch biosorption of micropollutants from aqueous effluents by rapeseed waste: Experimental assessment and statistical modelling”, *Journal of Environmental Management*. Elsevier, 230(September 2018), pp. 110-118. doi: 10.1016/j.jenvman.2018.09.075.

Morosanu, I., Teodosiu, C., Fighir, D., *et al.* (2019) „Simultaneous biosorption of micropollutants from aqueous effluents by rapeseed waste”, *Process Safety and Environmental Protection*. Institution of Chemical Engineers, 132, pp. 231-239. doi: 10.1016/j.psep.2019.09.029.

Morosanu, I. *et al.* (2020) „Valorization of Rapeseed Waste Biomass in Sorption Processes for Wastewater Treatment”, în *Environmental Change and Sustainability [Working Title]*. IntechOpen. doi: 10.5772/intechopen.94942.

Naja, G., Murphy, V. și Volesky, B. (2010) „Biosorption, Metals”, în *Encyclopedia of Industrial Biotechnology*, pp. 1-29. Valabil la: <http://onlinelibrary.wiley.com.am.enformation.ro/doi/10.1002/9780470054581.eib166/abstract>.

Rodriguez-Cruz, S. *et al.* (2007) „Relationship Between the Adsorption Capacity of Pesticides Pesticides”, 41(10), pp. 1-5.

Tolcha, T., Gemechu, T. și Megersa, N. (2020) „Flower of *Typha latifolia* as a Low-cost Adsorbent for Quantitative Uptake of Multiclass Pesticide Residues from Contaminated Waters”, *South African Journal of Chemistry*, 73, pp. 22-29. doi: 10.17159/0379-4350/2020/v73a4.

Zhigang, X. *et al.* (2020) „Synthesis and characterization of a novel rice bran protein-cerium complex for the removal of organophosphorus pesticide residues from wastewater”, *Food Chemistry*. Elsevier, 320(January), p. 126604. doi: 10.1016/j.foodchem.2020.126604.

HG 570/2016 - aprobarea Programului de eliminare treptată a evacuărilor, emisiilor și pierderilor de substanțe prioritare periculoase și alte măsuri pentru principalii poluanți, publicat în Monitorul Oficial nr. 633 din 18 august 2016.

AU2011201389B2 – Biosorbents for the extraction of metals, data aplicării:
25.03.2011

CN100566817C - A kind of absorption Biosorption of Heavy Metals agent and
preparation method thereof, data aplicării: 15.10.2007

CN106422149A - Biological preparation of degrading organophosphorus pesticide
residues, data aplicării: 23.09.2016

EP2471750A2 - Surface-modified biomass, preparation method thereof, and
method for recovering valuable metals using the same, data aplicării: 27.07.2009

RU2312073C1 - Process for biosorption purification of effluents to remove heavy
metal ions, data aplicării: 03.04.2006

US20190024209A1 - Agent for selective metal recovery, metal recovery method,
and metal elution method, data aplicării: 22.12.2016

US20200140289A1 – Methods and uses of encapsulated exudates and dried
Euglena biomass for binding metal, data aplicării: 06.04.2018

US6786336B2 – Composite biosorbent for treatment of waste aqueous system(s)
containing heavy metals, data aplicării: 10.03.2003

WO2014194363A1 – Algal biomass biosorbent and methods for use, data aplicării:
05.06.2014

Revendicări:

1. Biosorbent pentru pesticide organofosforice și metale grele, **caracterizat prin aceea că** se obține din deșeu lignocelulozic, de tipul șrot provenit de la extragerea uleiului din semințe de rapiță, floarea-soarelui, in, cânepă, soia și camelină, în urma unei prelucrări prin mărunțire și cernere până la dimensiunea de 0.6 mm, spălare și uscare, și modificare cu reactivi anorganici alcalini - KOH, NaOH sau acizi - HCl, HNO₃, H₂SO₄ (c = 0.1-5M) în raport de 1 g/100 mL.

2. Procedeu de epurare avansată a apelor uzate cu conținut de pesticide organofosforice, în absența sau în prezența metalelor grele, **caracterizat prin aceea că** se pune în contact biosorbentul de la revendicarea 1 în raport de 4-10 g/L apă uzată care conține pesticidul, timp de 100-1440 min, sub agitare intermitentă 5-10 min la fiecare 20 min, la temperatură ambientală de 17-27°C, separare prin sedimentare și/sau filtrare rapidă a fazelor și valorificarea biosorbentului uzat prin metode cunoscute.

3. Procedeu conform revendicării 3, **caracterizat prin aceea că** se utilizează pentru reținerea poluanților organici de tip pesticide organofosforice, precum clorpirifos, clorpirifos-etil, diclorvos și clorfenvinfos și a altor pesticide organofosforice, precum etoprofos, profenofos, malation și paration, și poluanților prioritari anorganici de tipul metalelor grele, inclusiv nichel, plumb, cadmiu, mercur, precum și alte metale toxice, cum ar fi cupru, crom, zinc.

4. Procedeu conform revendicării 3 și 4, **caracterizat prin aceea că** reținerea pesticidului organofosfat se face în sistem de biosorbție secvențial, biosorbentul fiind încărcat în prealabil cu un ion metalic.

5. Procedeu conform revendicării 3 și 4, **caracterizat prin aceea că** reținerea pesticidului organofosfat se face în sistem de biosorbție simultan, pentru o concentrație totală pesticid+metal în apa uzată de 54-242 mg/L.