



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2021 00776**

(22) Data de depozit: **10/12/2021**

(41) Data publicării cererii:
30/06/2023 BOPI nr. **6/2023**

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

(72) Inventatori:
• **ȘUTEU DANIELA,
ALEEA MESTECENILOR, NR. 16, IAȘI, IS,
RO;**

• **BLAGA ALEXANDRA-CRISTINA,
STR.CERNA NR.5, BL.A 22, ET.1, AP.5,
IAȘI, IS, RO;**
• **ZAHARIA CARMEN, STR.OANCEA,
NR.22, BL.352, SC.B, ET.2, AP.9, IAȘI, IS,
RO;**
• **RUSU LĂCRĂMIOARA, STR. 9 MAI
NR. 35, SC. B, AP. 2, BUHUȘI, BC, RO**

(54) **BIOMASĂ MICROBIANĂ REZIDUALĂ IMOBILIZATĂ
ÎN MATRICI POLIMERICE PENTRU REȚINEREA
DE MICROPOLUANȚI ORGANICI PERSISTENȚI
DIN EFLUENȚI INDUSTRIALI**

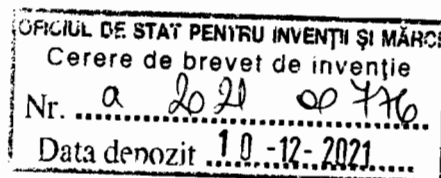
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui biomaterial cu proprietăți adsorbante pe bază de biomasă microbială reziduală industrială imobilizată în matrice polimerice cu utilizare în procedee de epurare a efluenților industriali. Procedeuul, conform invenției, constă în etapele de: separare a biomasei microbiene reziduale prin centrifugare la 8000 rpm, uscare la temperatura de 80°C pentru inactivare și creșterea proprietăților de biosorbție, imobilizare/microîncapsulare în matrice polimerice de alginat de sodiu soluție de 1,0...1,5% preparată la 70°C sau chitosan soluție de 2,5% în acid acetic soluție, în cantitate de 5% biomasă microbială uscată în compoziția de gel polimeric, folo-

sind un microîncapsulator cu duze de 0,450 și 0,750 mm și tehnica de picurare în soluție de CaCl₂ 100 mM (în cazul alginatului) sau NaOH 2N (în cazul chitosanului), rezultând macrosfere adsorbante cu diametre de 0,900 mm și 1,5 mm și macrosfere cu diametre de 2 mm și 4 mm, care se mențin la 4°C în soluție de CaCl₂ (în cazul alginatului) sau în soluție tampon fosfat (pH 7,5) (în cazul chitosanului) până la utilizare.

Revendicări: 7
Figuri: 2





BIOMASĂ MICROBIANĂ REZIDUALĂ IMOBILIZATĂ ÎN MATRICI POLIMERICE PENTRU REȚINEREA DE MICROPOLUANȚI ORGANICI PERSISTENȚI DIN EFLUENȚI INDUSTRIALI

Prezenta invenție se referă la un material pe bază de biomasă microbiană reziduală (RMB) industrială immobilizată în matrici polimerice naturale și la un procedeu de epurare a apelor uzate industriale (industria textilă, industria de sinteză a produselor farmaceutice) care utilizează acest biomaterial. Acest material, având compoziție majoritar organică se poate utiliza pentru protecția mediului acvatic, respectiv pentru controlul, reducerea și prevenirea poluării mediului acvatic receptor cu o serie de micro-poluanți organici persistenți (m-POPs : coloranți, produse farmaceutice).

Biomasa reziduală reprezintă un sub-produs al industriei de biosinteză sau alimentară, iar în forma immobilizată în diferite matrici polimerice, se poate încadra în categoria materialelor neconvenționale și ieftine, cu proprietăți bioadsorbitive, care conform invenției, pot avea întrebuințare în cazul epurării efluenților industriali (din industria textilă sau de sinteză a produselor farmaceutice) pentru reducerea efectelor și consecințelor poluării. Astfel, s-au obținut 7 tipuri de biosorbenți prin immobilizarea a trei tipuri de biomasă microbiană reziduală care au fost testate și caracterizate corespunzător pentru reținerea unor tipuri de micropoluanti organici persistenți (POP's) cum ar fi: coloranții textili și produsele farmaceutice, prezenți în efluenții proveniți din diferite etape ale unor fluxuri tehnologice sau în efluenții stațiilor de epurare, printr-un procedeu simplu de epurare bazat în principal pe biosorbție.

Tehnologiile actuale de purificare a apei includ: precipitarea chimică, separarea prin membrană, schimbul ionic, evaporarea sau electroliza, dar acestea prezintă o serie de limitări care au impus dezvoltarea de noi tehnici. O alternativă importantă o reprezintă biotehnologiile.

Principalul avantaj al tratamentelor biologice, în comparație cu anumite tratamente fizico-chimice, este că peste 70 % din materia organică exprimată de COD-Cr poate fi transformată în biosolide (Anjaneyulu et al., 2005; Suteu et al., 2012). Potențialul de depoluare al diferitelor tipuri de microorganisme deschide noi procese emergente care urmează să fie studiate în continuare și transformate în soluții practice și industriale. De asemenea, în desfășurarea acestor procese nu sunt necesari nutrienți deoarece biomasa se utilizează în stare inactivă/nevie, se generează o cantitate foarte scăzută de nămol, costul operațional este scăzut și se întregirează o eficiență ridicată.

Datorită capacităților deosebite ale microorganismelor de a îndepărta poluanții organici și anorganici (Fomina M. & Gadd G. M., 2014), procesele de epurare biologică au fost utilizate de mulți ani. **Biosorbția** este una dintre activitățile semnificative atât ale microorganismelor vii cât și moarte (și componentele lor) relevante pentru tratarea poluanților (Fomina M. & Gadd G. M., 2014), fiind un proces din ce în ce mai studiat. S-au obținut rezultate remarcabile pentru îndepărtarea poluanților persistenți, anorganici și organici în concentrații mici sau medii în efluenți apoși, prin utilizarea biomasei inactive/moarte, cum ar fi: microorganisme, alge, deșeuri agroindustriale (De Gisi S. et al., 2016). De la începutul studiilor și până în prezent, biosorbția a fost considerată ca fiind o tehnologie promițătoare pentru eliminarea și / sau recuperarea poluanților din soluții apoase, datorită simplității sale, a funcționării analoage cu tehnologia de schimb ionic convențională, eficienței de îndepărtare a poluanților și disponibilității biomasei și a deșeurilor de produse biologice (Mack C. et al., 2007; Fomina M. & Gadd G. M., 2014). De la primele studii privind biosorbția, s-au depus eforturi mari pentru a se realiza biomateriale eficiente, economice și aplicabile pentru epurarea apelor uzate. Inițial studiile s-au concentrat pe îndepărtarea metalelor și a substanțelor conexe, iar ulterior cercetarea în biosorbție s-a extins în domenii suplimentare de utilizare potențială prin aplicații pentru diverse substanțe organice, inclusiv produse farmaceutice (Fomina M. & Gadd G. M., 2014). Biosorbția este un proces complex, confirmat de zeci de ani de cercetare datorită dependenței acestuia de factorii fizico-chimici și biologici dar și de incertitudinea cu privire la mecanismele implicate. **Biosorbția** reprezintă un proces rentabil, simplu, reversibil, de acumulare pasivă prin care biosorbentul inactiv leagă (prin schimb de ioni, precipitare, adsorbție, adsorbție și complexare) anumiți ioni sau molecule din soluții apoase (Berillo et al., 2021; Rajiv Gandhi et al., 2016; Dragan et al., 2015; Adewuyi, 2020; Pires et al., 2011; Kanamarlapudi et al., 2018).

Recent, s-a remarcat un interes crescut pentru studiile proceselor de biosorbție pentru sistemele binare sau multiple de solut, mai reprezentativ pentru problemele reale legate de apele uzate și pentru valorizarea deșeurilor (Morosanu I. et al., 2019).

Biosorbenții sunt produse sau deșeuri de valoare mică, disponibile în cantități suficiente, nepericuloase, ușor de procurat cu costuri reduse (Volesky B., 2007; Morosanu I. et al., 2019). Analizând studiile efectuate până acum (peste 13.000 de lucrări științifice au fost publicate până în

prezent în jurnale cu peer-review) reiese că practic toate materialele biologice, au o afinitate pentru poluanții organici și anorganici, ceea ce denotă faptul că există un potențial de biosorbție enorm (Dhankhar R. & Hooda A., 2011; Fomina M. & Gadd G. M., 2014). Cercetările s-au axat pe găsirea unor biosorbenți eficienți și ieftini precum și a unor noi oportunități pentru controlul poluării. Astfel o varietate de tipuri de biomasă microbiană (bacterii, cianobacterii, funghi filamentosi, levuri, microalge), vegetală și animală, alge marine (macroalge), deșeuri industriale (deșeuri rezultate la fermentare, deșeuri alimentare, nămoluri active, nămoluri rezultate din fermentații anaerobe etc.), deșeuri agricole (deșeuri de fructe / legume, paie de orez, tărâțe de grâu, pulpa de sfeclă de zahăr, coji de soia etc.), reziduuri naturale (reziduuri de plante, rumeguș, scoarțe de copaci, buruieni, turbă) și altele materiale (chitosan, celuloză, deșeuri de scoici, etc.) (Park D. *et al.*, 2010; Dhankhar R. & Hooda A., 2011; Suteu D. & Rusu L., 2012; Rusu L. *et al.*, 2014a; Rusu L. *et al.*, 2014b), au fost investigate în diferite forme și în raport cu diferite tipuri de poluanți.

Utilizarea adsorbanților neconvenționali, de tipul “low cost” sau “green sorbents”, a pornit de la următoarele considerente: existența unui cost ridicat pentru prepararea sorbenților sintetici, necesitatea eliminării unor dezavantaje ale sorbenților convenționali bazați pe polimeri sintetici (preț ridicat, dificultăți de obținere, poluarea rezultată din procesele de sinteză), precum și tendința actuală de înlocuire a produselor chimice de sinteză cu cele de proveniență naturală. În acest context, cercetările s-au reorientat spre testarea de materiale de tip “low cost” (ieftine), ușor de obținut, materiale incluse în categoria materialelor “neconvenționale” rezultate din diferite procese chimice de biosinteză (i.e. biomase reziduale) și/sau naturale (i.e. deșeuri agricole celulozice și/sau lignocelulozice).

Microorganismele sunt, în biotehnologie, sursă importantă pentru o mare diversitate de compuși intracelulari și extracelulari precum: acizi organici, aminoacizi, antibiotice (Blaga et al., 2021). În aceste procese de biosinteză, biomasa microbiană reziduală este un subprodus inevitabil, generat în etapa de separare. Aceste subproduse microbiene (bacterii, levuri sau funghi filamentoși) pot fi utilizate ca o alternativă potențială la tehnologiile existente de recuperare a poluanților din fluxurile industriale, datorită capacității lor de a reține, prin diferite mecanisme, poluanții din apele uzate prin biosorbție (Torres, 2020).

Utilizarea microorganismelor în procesele de biosorbție s-a axat inițial pe capacitatea biomasei de celule vii sau moarte de a forma complecși cu ionii metalici fiind apoi extinsă și asupra altor compuși printre care se numără coloranții și poluanții farmaceutici. Dintre cele două tipuri de biomasă, cea de a doua, cea moartă, prezintă avantaje precum cost redus, toxicitate limitată, capacitate de schimb ionic, adaptabilitate la diferite valori ale pH-ului și temperaturii. Acțiunea biomasei este dependentă nu doar de compoziția sa chimică ci și de factori fizico-chimici externi. Mecanisme de chelare, complexare, adsorbție, schimb ionic, degradare, interacțiune electrostatică, microprecipitare, coordinare, interacțiune donor-acceptor sunt adesea raportate ca fiind responsabile pentru eliminarea micropoluanților cu

ajutorul biomasei (Adewuyi A., 2020). Printre microorganismele utilizate ca biosorbenți se numără bacteriile (*Pseudomonas*, *Enterobacter*, *Streptomonas*, *Aeromonas*, *Acinetobacter*, *Klebsiella*), fungii (*Myceliophthora thermophile*, *Trametes versicolor*, *Phanerochaete chrysosporium*, *Ganoderma lucidum*), numeroase studii arătând că acestea pot îndepărta din mediile contaminate diverși micropoluanti farmaceutici, e.g. ciprofloxacina, sulfametoxazol, lomefloxacina, ofloxacina, norfloxacina, paracetamol, amoxicilina, sulfapiridina, sulfametazina, diclofenac, ibuprofen, naproxen, iopromid, venflaxin, cafeină, metoprolol etc. (Benjedim S. *et al.*, 2020; Ding T. *et al.*, 2017; Escapa C. *et al.*, 2017; Lucas D. *et al.*, 2018; Martins M. *et al.*, 2018; Menk J.d.J. *et al.*, 2019; Pavez J. *et al.*, 2015; Rodarte-Morales A.I. *et al.*, 2012; Rodríguez-Rodríguez C.E. *et al.*, 2012; Wang L. *et al.*, 2017). Caracteristicile pereților celulari ai bacteriilor (tipul, natura și numărul siturilor active; aciditate și bazicitate; compoziția chimică; morfologia etc.) alături de pH, tăria ionică, concentrația poluanților, temperatură etc. influențează biosorbția (Vijayaraghavan K. *et al.*, 2008). Și în cazul fungilor, peretele celular este responsabil pentru abilitatea acestor microorganisme de a reține poluanții farmaceutici. Utilizarea lor este extinsă în special datorită disponibilității crescute conferite de posibilitatea de cultivare la scară largă cu randamente ridicate și datorită multiplelor modificări genetice pe care le pot suferi etc. Factorii care afectează procesul includ doza de biomasă, tipul și natura acesteia, pH, tăria ionică, concentrația inițială de poluant. În tratarea apelor contaminate, dimensiunile reduse ale particulelor de fungi implică necesitatea aplicării unei presiuni hidrostatice care poate conduce la dezintegrarea celulelor. Rezultate foarte bune se obțin însă atunci când biomasa este imobilizată prin diferite tehnici (Becker D. *et al.*, 2017; Becker D. *et al.*, 2016).

Îmbunătățirea performanțelor procesului de biosorbție este posibilă și prin utilizarea unui nou tip de material biosorbțiv, rezultat prin imobilizarea (adsorbție, legătură covalentă, reticulare, prindere, încapsulare) biomasei microbiene reziduale în matrici polimerice naturale sau sintetice. Mai multe microorganisme au demonstrat capacități de biosorbție ridicate în comparație cu adsorbanții convenționali (rășini și celuloze schimbătoare de ioni, cărbune activ, diverse materiale polimerice). Cu toate acestea, utilizarea lor este limitată din cauza problemelor fizice, care însă pot fi rezolvate prin imobilizare, obținându-se particule cu o bună stabilitate fizico-chimică comparativ cu microorganismele (rezistență mecanică mai mare). La alegerea unei tehnici adecvate de imobilizare, trebuie avut în vedere un cumul de aspecte deoarece imobilizarea implică costuri suplimentare, difuzia contaminantului prin suport care mărește timpul necesar și reduce eficiența procesului dar și capacitatea de biosorbție datorită interacțiunii dintre suport și centrele active ale biosorbentului (Blaga *et al.*, 2020).

Imobilizarea pe diferite suporturi conferă microorganismelor proprietăți îmbunătățite, dar mai ales ușurință în manipulare și în desfășurarea procesului de biosorbție.

Microîncapsularea este descrisă ca fiind procesul de înglobare a particulelor de solide, a picăturilor de lichide sau gaze (dimensiunea lor putând fi de un micron) într-un înveliș inert (agent de

încapsulare) – Figura 1, care, la rândul său le izolează și le protejează de mediul extern (Ghosh, 2006). În unele cazuri microcapsulele pot avea un agent de încapsulare sau un amestec de agenți care constituie formarea învelișului cu diferite proprietăți chimice și fizice (Figura 2).

Figura 1: Conceptul de microîncapsulare schematic.

Figura 2: Cele două forme de încapsulare: capsulă mononucleară (Stânga) și agregat (Dreapta) (Blaga *et al.*, 2020).

Produsele obținute prin acest proces se numesc “microparticule, microcapsule și microsferă” care se diferențiază prin morfologie și structura lor internă. Când dimensiunea particulelor este sub 1 μm sunt cunoscute ca fiind nanoparticule, nanocapsule respectiv nanosferă (Remuñán & Alonso, 1997), iar particulele care au diametrul cuprins între 3-800 μm sunt cunoscute ca fiind microparticule, microcapsule sau microsferă. Particulele mai mari de 1000 μm se numesc macroparticule (Ghosh, 2006). Obiectivul principal al încapsulării este cel de a proteja compusul activ de condițiile mediului, cum ar fi efectul nedorit al luminii, umidității și a oxigenului, contribuind la creșterea perioadei de valabilitate a produselor alimentare (Shahidi & Han, 1993). Aplicabilitatea procesului de microîncapsulare trebuie să fie în echilibru luând în considerare prețul final al produsului, beneficiile acestuia și prețul încapsulării, care trebuie să fie acceptat la nivel global (Gouin, 2004; Desai & Park, 2005).

Biomasa microbială reziduală (RMB) este materialul rezultat ca produs secundar din procesul de biosinteză, iar utilizarea ca biosorbent imobilizat este o modalitate eficientă de transformare a acestui produs secundar (în unele cazuri chiar deșeurii) într-unul valoros pentru mediu (Suteu D. et al., 2012).

Biosorbenții investigați includ diferite celule microbiene – bacterii sau drojzii. Acestea au fost alese datorită prezenței, în peretele celular și membrana plasmatică, a mai multor grupe funcționale (amino, carbonil, carboxilic, fosforil, hidroxil, fosfat sau sulfat) care sunt capabile să interacționeze cu poluanții (Torres, 2020; Redha, 2020). Biomasa reziduală poate fi utilizată sub formă liberă sau imobilizată, aceasta din urmă oferind mai multe avantaje precum: separare ușoară, stabilitate operațională crescută, utilizări multiple, încorporabilă în coloane cu strat fix și fluidizat, productivitate mai mare. Pentru imobilizare pot fi utilizați diferiți polimeri (chitosan și alginat) pentru obținerea de biosorbenți ieftini, netoxici, cu grupe funcționale reactive (Torres, 2020; Redha, 2020). Utilizarea microîncapsulării (în polimeri naturali precum chitosanul și alginatul) pentru imobilizarea biomasei este utilizată pentru avantajele sale: stabilitate îmbunătățită, termen de valabilitate extins (timp de depozitare) și o mare varietate de forme și dimensiuni ale particulelor în conformitate cu scopul dorit (Gauri & Shiwangi, 2017).

Saccharomyces cerevisiae și ***pastorianus*** sunt produse secundare în procesele de biosinteză care stau la baza obținerii băuturilor alcoolice fermentate (vin, respectiv bere) și ca urmare sunt disponibile

cantități mari de drojdie reziduală. S-a analizat capacitatea levurii *Saccharomyces cerevisiae* de a acumula metale grele sau coloranți, datorită riscurilor scăzute de siguranță și ușurinței în utilizare. Bastos și colab. (2015) au observat o creștere a floculării drojdiei și o creștere a sarcinii negative a suprafeței drojdiei după procesul de fabricare a berii, ceea ce poate sugera că levura *S. pastorianus* reziduală ar putea fi un biosorbent mai bun decât tulpina inițială. Această biomasă reziduală ar putea fi utilizată ca o alternativă potențială la tehnologiile existente pentru recuperarea poluanților din fluxurile de ape uzate industriale (Bastos et al., 2015).

Lactobacillus sp. (bacterii lactice) sunt microorganisme importante din punct de vedere industrial utilizate în producția de produse vegetale fermentate, industria vinului și a produselor lactate, cuprinzând bacterii sferice (coci) sau în formă cilindrică (bacili), gram-pozitive, cu următoarele caracteristici: catalazo-negative, imobile, nesporulante și anaerobe. Creșterea cererii de acid lactic a condus la dezvoltarea unui proces de fermentație îmbunătățit, din care rezultă biomasă ca produs secundar, utilizarea sa ca biosorbent putând crește durabilitatea procesului (Mora-Villalobos et al., 2020). Peretele celular bacterian, datorită stratului de peptidoglican format din catene alternante de reziduuri de glucozamină și acid muramic, are sarcina negativă, fiind capabil să lege poluanții încarcați pozitiv prin atracție electrostatică sau legatură ionică.

Bacillus sp. sunt membri ai familiei *Bacillaceae*, un grup de bacterii gram-pozitive, de formă cilindrică, aerobe sau facultativ anaerobe, saprofite, sporulante, izolate în mod obișnuit din praf, sol, aer și apă. Biosorbentul analizat experimental cuprinde în proporții egale următoarele tulpini: *Bacillus subtilis*, *Bacillus megaterium*, *Bacillus licheniformis* și *Bacillus ortoliquefaciens* și a rezultat ca produs secundar din procesul de îndepărtare a uleiurilor și grăsimilor (deșeuri solide) din apele uzate (Cascaval et al., 2012).

Procedeele de epurare a apelor uzate industriale sau efluenții stațiilor de epurare care utilizează biomasă microbiană reziduală imobilizată în matrici polimerice reprezentate de polizaharide (alginat de sodiu, chitosan) constă în:

- în cazul coloranților: contactarea materialului pe bază de biomasă reziduală imobilizată într-o concentrație de 2,0 - 3,6 g/L (cu maxim 5% substanță uscată), cu apa uzată care conține coloranți reziduali într-o concentrație de 10... 300 mg/L colorant, timp de 120 min...24 h, cu agitare intermitentă lentă cu 40-60 rpm, timp de 1...5 min la fiecare 60 min, la un pH de 2...5 pentru coloranții anionici și 6-10 pentru coloranții cationici, separare prin sedimentare la o temperatură de 20...25 °C și valorificarea biomasei reziduale încărcate cu coloranți prin metode cunoscute. Acest procedeu se utilizează pentru reținerea coloranților anionici reactivi, precum Brilliant Red HE-3B, Orange 16 și cationici, cum ar fi Methylene Blue din efluenți ai industriei textile sau de sinteză chimică.

- în cazul reziduurilor de medicamente: contactarea materialul pe bază de biomasă reziduală imobilizată (cu maxim 5% substanță uscată) într-o concentrație de 1-2 g/L cu apă uzată care conține reziduuri de medicamente într-o concentrație de 5...60 mg/L, timp de 200 min...24 h, la un pH de 2...6, separarea biosorbentului realizându-se prin sedimentare/decantare la o temperatură de 18...25 °C și valorificarea biomasei reziduale încărcate cu reziduuri de medicamente prin metode cunoscute. Acest procedeu se utilizează pentru reținerea reziduurilor de medicamente, cum ar fi: Cefalexin, Ethacridine lactate și Rifampicin din ape uzate industriale sau efluenți ai stațiilor de epurare.

Prin urmare, obiectul acestei invenții îl reprezintă un biomaterial pe bază de biomasă microbiană reziduală industrială imobilizată în matrici polimerice, sub forma a șapte tipuri de biosorbenți pe baza imobilizării a trei tipuri de biomasă microbiană reziduală (obținută din diverse procese de biosinteză aplicabile în laborator sau prelevate la finalul unor procese tehnologice din industria alimentară (de obținere a berii)) caracterizate în Tabelul 1, folosite în procedee de epurare a efluenților industriali pentru reținerea de micropoluanți organici persistenți (POPs), cum ar fi: coloranții organici (Brilliant Red HE-3B, Orange 16 și Methylene Blue) în concentrație de 10... 300 mg/L și reziduuri de produse farmaceutice (cefalexin, ethacridine lactate, rifampicin) în concentrație de 1-2 g/L, în condiții adecvate de operare. Prin această invenție sunt evidențiate calitățile bioadsorbante ale biomaselor microbiene reziduale imobilizate în matrici polimerice față de o serie de micropoluanți organici persistenți.

Tabelul 1. Caracterizarea biomasei utilizată în studiile experimentale

Biomasa	Obținere
<i>Bacillus</i>	Un amestec de <i>Bacillus subtilis</i> , <i>Bacillus megaterium</i> , <i>Bacillus licheniformis</i> și <i>Bacillus amyloliquefaciens</i> , utilizat pentru îndepărtarea unor uleiuri și grăsimi din apele uzate. La sfârșitul procesului, biomasa a fost separată prin centrifugare (8000 rpm), uscată la 80 °C și imobilizată în alginat de sodiu.
<i>Lactobacillus</i>	Biosorbentul este un amestec de două tulpini: <i>Lactobacillus plantarum</i> și <i>Lactobacillus casei</i> obținute printr-un proces anaerob, cu scopul de a produce acid lactic. După procesul de biosinteză, biomasa este separată prin centrifugare (la 8.000 rpm) și uscată la 80°C, timp de 4 ore pentru inactivare. Pulberea inactivă obținută nu necesită nici o protecție, sau condiții speciale în procesul de manipulare. Pulberea de biomasă reziduală a fost imobilizată în alginat de sodiu.
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Biomasa reziduală de <i>Saccharomyces cerevisiae</i> utilizată în procesul de producție a vinului, a fost separată prin centrifugare (8000 rpm), uscată la 80 °C pentru inactivare și apoi microîncapsulată în alginat de sodiu.
<i>Saccharomyces pasturianus</i>	Biomasa reziduală de <i>Saccharomyces pastorianus</i> (un hibrid interspecie între <i>Saccharomyces cerevisiae</i> și <i>Saccharomyces eubayanus</i> utilizată în procesul industrial de producție a berii (Albrau, Onești, România), a fost separată prin centrifugare (8000 rpm), uscată la 80 °C pentru inactivare și apoi microîncapsulată în alginat de sodiu.

Materialele obținute din biomasă microbiană reziduală (RMB) imobilizată în matrici polimerice naturale propuse și testate pentru reținerea de coloranți organici și reziduuri de medicamente din efluenți industriali sau ai stațiilor de epurare prezintă următoarele caracteristici:

- accesibilitate la prețuri mici;
- porozitate ridicată;
- caracter hidrofil care asigură o cinetică de biosorbție rapidă, toleranță la structurile biologice;
- ușurință în operare și simplitatea dispozitivelor utilizate pentru procesarea continuă, eventual în instalații sau construcții deja existente și funcționale;
- suprafețe specifice mai mari decât cea a adsorbanților granulari;
- posibilitatea de aplicare atunci când utilizarea comercială a adsorbanților convenționali este dificilă sau imposibilă;
- capacitate mare de bioadsorbție (peste 150 ...300 mg de colorant/g de substanță uscată din biosorbent);
- posibilitatea de valorificare ecologică în proporție de 100% a biosorbenților epuizați;
- eficiență mărită de înlăturare a coloranților și reziduurilor de medicamente din apele uzate industriale (> 50%).

Procedeul de testare, conform invenției, constă în următoarele etape:

- în *prima etapă* are loc pregătirea materialului biosorbativ, prin pregătirea biomasei microbiene reziduale și imobilizarea în matrici polimerice cu obținerea de biosorbenți caracterizați în Tabelul 2.

Tabel 2. Principalele caracteristici ale biosorbenților testați

Biosorbent	Obținere / Caracteristici
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> încapsulată în alginat	Suspensia necesară pentru obținerea granulelor a fost preparată din alginat de sodiu cu grad de vâscozitate scăzută 1,5% preparat în apă distilată și 5% biomasă reziduală. Compozitele polimerice preparate pe bază de biomasă reziduală (<i>Saccharomyces pastorianus</i> sau <i>cerevisiae</i>) utilizate în biosorbție sunt obținute prin microîncapsulare cu ajutorul unui microîncapsulator BUCHI B390. Diametrele duzelor folosite au fost 450 și 750 μm, cu următoarele condiții: presiunea aerului 100 mbar, T= 45°C, 500 V și 800 Hz (pentru 750 μm) și 200 Hz (pentru 450 μm) și permit producerea de microcapsule sferice (prin picurare într-o soluție de clorură de calciu 100 mM) cu diametrul de 900 și 1500 μm. Toate granulele de biomasă reziduală microîncapsulate în alginat de sodiu au dimensiune uniformă, sunt stabile, fără fenomene de aderență manifestate între ele în timpul depozitării.
<i>Saccharomyces pastorianus</i> încapsulată în alginat	

<i>Saccharomyces cerevisiae</i> imobilizată în alginat	Pentru imobilizare, o soluție de alginat de sodiu 1% preparată în apă distilată la 70°C a fost amestecată cu 5% biomasă reziduală și picurată după omogenizare completă în clorură de calciu 1% (preparată în apă distilată la 5°C) prin două capilare diferite, obținându-se astfel particule sferice cu dimetre de 0,5 mm și 1,5 mm
<i>Saccharomyces pastorianus</i> imobilizat în alginat	
<i>Lactobacillus</i> imobilizat în alginat	
<i>Bacillus</i> sp. imobilizat în alginat	
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> imobilizată în chitosan	Pentru imobilizare, într-o soluție de chitosan 2,5% preparată în soluție de acid acetic de conc.1% se introduc cantitățile calculate de biomasă de <i>S. cerevisiae</i> și bentonită (pentru a obține o concentrație finală de 2,5% s.u. pentru biomasă și 0,05% s.u. pentru bentonită). <i>S. cerevisiae</i> și bentonita sunt tratate în prealabil cu o soluție de tampon fosfat (pH 7,5). După omogenizarea amestecului, suspensia obținută este picurată prin intermediul unei capilare într-o soluție de NaOH 2 M pentru a se obține particule sferice. Particulele obținute sunt spălate cu soluție tampon fosfat (pH 7.5) și se păstrează la 4 °C timp de 24 h înainte de a fi utilizate.

- în a doua etapă are loc contactarea în regim cvasi-static a fazelor S/L și biosorbția: volume cunoscute de efluent apos (i.e. efluenți încărcăți cu diferiți micropoluanți organici persistenti – coloranți organici și/sau reziduuri de medicamente) sunt aduse în contact cu materialul solid testat, în prealabil cântărit și prelucrat corespunzător, cu rol de biosorbent (i.e. 2,0 - 3,6 g/L (cu maxim 5% substanță uscată) în cazul reținerii coloranților și 1-2 g/L (cu maxim 5% substanță uscată) în cazul reținerii reziduurilor de medicamente); efluenții testați au avut în compoziție coloranți textili (Tabel 3) în concentrație 10...300 mg/L, respectiv reziduuri de medicamente în concentrație de 5-60 mg/L. Rezultatele sunt prezente în Tabelul 4 pentru coloranții reținuți și Tabelul 5 pentru cele trei medicamente studiate. Efluenții (ape uzate) au fost inițial caracterizați fizico-chimic folosind indicatori de calitate specifici și anume: turbiditate, conținut de solide în suspensie (SS), culoare, CCO-Cr, CBO₅, ioni de metale grele, N total și P total. Biosorbentul este caracterizat fizico-chimic și morfologic prin SEM, FTIR, pH_{pzc}.
- Contactarea fazelor se realizează într-un vas dreptunghiular, prevăzut la partea superioară cu un racord de admisie/evacuare fază apoasă (apă uzată influentă și/sau apă epurată) și cu unul la partea inferioară pentru evacuarea materialului solid epuizat (încărcat cu substanțele poluante adsorbite). Timpul de contact este cel rezultat în urma studiilor de optimizare a procesului de biosorbție (i.e. minimum 120 min în cazul coloranților și de minimum 200 min în cazul reziduurilor de medicamente, dar de obicei s-a considerat un timp mediu între 8 – 20 ore), iar condițiile de operare sunt alese după cum urmează: temperatura de lucru se consideră cea ambientă (18 - 25 °C); regimul de agitare este cel intermitent, timp de 5 - 10 minute, la intervale de 60 minute; pH-ul optim biosorbției se controlează și reglează în funcție de caracteristicile efluentului (i.e. un pH puternic acid de 2 - 5 pentru speciile

anionice, respectiv 6 - 11 pentru speciile cationice, alegerea făcându-se în funcție de tipul de micropoluant organic prezent în efluent);

- *a treia etapă* este reprezentată de separarea prin sedimentare/decantare (datorită caracteristicilor fizice ale biosorbenților) urmată de o eventuală centrifugare a fazei apoase separate. Este analizată fizico-chimic faza apoasă separată dar și granulele de biosorbent încărcate cu specii chimice adsorbite. Faza apoasă poate fi supusă unei prelucrări ulterioare pentru îndeplinirea tuturor cerințelor de evacuare sau poate fi direct recirculată în procesul tehnologic. Prelucrarea adițională a fazei apoase pentru eliminarea completă sau îndeplinirea cerințelor minime de reducere (mai mari 85-90%) se poate realiza prin oxidare avansată, procese de membrană sau numai prin epurare biologică (i.e. epurare în bazine cu nămol activ sau filtre biologice). Biosorbentul încărcat cu substanțe adsorbite poate fi valorificat prin folosire ca amendament pentru sol (dacă nu sunt probleme de toxicitate avansată), în procese de compostare sau digestie anaerobă sau ca resursă energetică prin incinerare, după uscare.

Tabel 3. Compuși organici studiați, prezenți în efluenți apoși industriali

Nume colorant / C.I.	Tip de colorant/ Masa moleculară, g/mol/ Lungime de undă maximă, λ_{max}	Tip de medicament	Masa moleculară, g/mol/ Lungime de undă maximă, λ_{max}
Brilliant Red HE-3B (Reactive Red 120)/ 25810 (BRed)	anionic, bifuncțional reactiv/ 1463 / 530 nm	Cefalexin (CFX)	Antibiotic, 347,40 / 260
Reactive Orange 16/ 17757 (RO)	anionic reactiv/ 617,54 / 495 nm	Etacridină Lactat (EL)	Antiseptic, 343,40 / 431
Methylene Blue (Basic Blue 9)/ 52015 (MB)	cationic fenotiazinic / 319,85 / 660 nm	Rifampicin (RIF)	Antibiotic, 822,90 / 475

Biomaterialele obținute din biomasa microbială reziduală imobilizată nu presupun condiții speciale în vederea utilizării, exceptând condițiile de păstrare până la utilizarea practică, care presupune temperatura de 5^o C (la frigider) în soluție de CaCl₂ de concentrație 100 mM.

Creșterea suprafeței de contact a biosorbenților se realizează prin microîncapsulare, care permite obținerea de diametre ale particulelor de ordinul μm (600-1500 μm).

Performanțele biosorbenților pe bază de biomasă microbială reziduală imobilizată testați în reținerea unor micropoluanți organici persistenti sunt prezentate în Tabelele 4 și 5, împreună cu condițiile optime de operare.

Tabel 4. Eficiențe de reținere a micropoluantilor organici persistenți analizați (coloranți organici) și condiții de operare propuse pentru biosorbția pe biosorbenții considerați (Horciu et al., 2018; Horciu et al., 2021; Tanasa et al., 2021; Suteu et al., 2021 (a,b,c))

Biosorbent	Condiții de operare / Doze optime	Eficiența biosorbției: capacitate de biosorbție (q, mg/g) sau grad de recuperare (R, %)
<i>S. cerevisiae</i> imobilizată în alginat	t= 25°C; pH= 2 ; t _{adsorbție} = 20 ore; C _{colorant} = 20 mg/L (Bred); 30,6 mg/L (RO); C _{adsorbant} = 4 g/L (cu 5 % s.u); φ=2mm; Regim staționar, agitare intermitentă la 5-10 minute	BRed = 150,87 mg/g RO = 410,33 mg/g
<i>S. cerevisiae</i> încapsulată în alginat	t=20°C; pH=2; t _{adsorbție} =360min; C _{colorant} = 53,2 mg/L BRed; C _{adsorbant} =2,8g/L; φ = 600 μm si 1500 μm ; Regim staționar, agitare intermitentă sau numai timp de 10 minute	BRed : q = 58,14 mg/g
<i>S. pastorianus</i> imobilizat în alginat	T=5,30,45°C; pH=3 (Bred); t _{adsorbție} = 20 h; C _{colorant} = (10,88- 174,08) mg/L (Bred); C _{adsorbant} =2,8g/L cu 5% s.u; φ = 2mm si 4mm ; Regim staționar, agitare intermitentă sau numai timp de 10 minute t=5,30,45°C; pH= 9 (MB); t _{adsorbție} = 20 ore; C _{colorant} = 38.4 mg/L (MB); C _{adsorbant} = 5,6 g/L cu 5% s.u.; φ = 4 mm. Regim staționar, agitare intermitentă / numai timp de 10 min.	BRed: q=222,22mg/g (φ=2mm); q = 151,51 mg/g (φ=4mm) MB: q = 40,816 mg/g
<i>S. pasturianus</i> încapsulat în alginat	T=5,30,45°C; pH= 2 (BRed); t _{adsorbție} = 20 ore; C _{colorant} = (16,88 – 174,08) mg/L (Bred); C _{adsorbant} = 3,2 g/L cu 5% s.u.; φ = 900 μm si 1500 μm. Regim staționar, agitare intermitentă sau numai timp de 10 minute T=5, 30, 45°C; pH= 9 (MB); t _{adsorbție} = 20 ore; C _{colorant} = 38.4 mg/L (MB); C _{adsorbant} = 2,4 g/L cu 5 % s.u.; φ = 1500 μm. Regim staționar, agitare intermitentă/numai timp de 10 min.	Bred: q= 555,55 mg/g MB: q = 153,85 mg/g
<i>Lactobacillus</i> imobilizat în alginat	T=5, 20, 45°C; pH= 2 (RO); t _{adsorbție} = 20 ore; C _{colorant} = (28,96 - 231,68) mg/L (RO); C _{adsorbant} = (2-4)g/L cu 4,7277% s.u.; φ = 1,5 mm si 3 mm. Regim staționar, agitare intermitentă /numai timp de 10 min.	RO: q =123,457 mg/g
<i>Bacillus</i> sp. imobilizat în alginat	T=5, 20, 25°C; pH= 3 t _{adsorbție} = 20 ore; C _{colorant} = (11- 176,235) mg/L (Bred); C _{adsorbant} = 8 g/L; φ = 1,5 mm si 3 mm. Regim staționar, agitare intermitentă/numai timp de 10 min. Regim dinamic	Bred: R=70%; q=588,235 mg/g Bred: q = (34,742-38,05) mg/g

Tabel 5. Eficiențe de reținere a micropoluantilor organici persistenți analizați (reziduuri de medicamente) și condiții de operare propuse pentru biosorbția pe biosorbenții considerați (Rusu et al., 2021 (a,b,c))

Biosorbent	Condiții de operare / Doze optime	Eficiența biosorbției: grad de recuperare (R, %)
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> imobilizată în alginat	$C_{\text{biosorbent}} = 1 \text{ g/L}$ (cu 2.5 % s.u.); $C_{\text{CFX}} = 30 \text{ mg/L}$; pH= 4; T=22-25°C; t=90 min. Regim static.	86.23%
<i>Saccharomyces pastorianus</i> încapsulat în alginat	$C_{\text{biosorbent}} = 2 \text{ g/L}$ (cu 5% s.u.); $C_{\text{EL}} = 60 \text{ mg/L}$; pH= 2; T= 25 °C. Regim staționar, agitare intermitentă.	85- 88%
<i>Saccharomyces pastorianus</i> imobilizat în alginat	CFX: $C_{\text{CFX}} = 30 \text{ mg/L}$; pH= 5; EL: $C_{\text{EL}} = 100 \text{ mg/L}$; pH= 5; RIF: $C_{\text{RIF}} = 50 \text{ mg/L}$ (cu 5% s.u.); pH= 6; $C_{\text{biosorbent}} = 2 \text{ g/L}$ (cu 5% s.u.); t= 12 h. Regim static	80.58 (CFX) 87,62 (EL) 40,05 (RIF)
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> imobilizată în chitosan	CFX: $C_{\text{CFX}} = 30 \text{ mg/L}$, pH 5; EL: $C_{\text{EL}} = 100 \text{ mg/L}$, pH 5; RIF: $C_{\text{RIF}} = 50 \text{ mg/L}$, pH 6 $C_{\text{biosorbent}} = 2 \text{ g/L}$ (cu 2,5% s.u.); t= 12 h. Regim static	77,20 (CFX) 77,92 (EL) 50,19 (RIF)
<i>Saccharomyces pastorianus</i> imobilizat în alginat	CFX: $C_{\text{CFX}} = 30 \text{ mg/L}$, pH 5; EL: $C_{\text{EL}} = 100 \text{ mg/L}$, pH 5; RIF: $C_{\text{RIF}} = 50 \text{ mg/L}$, pH 6 $C_{\text{biosorbent}} = 2 \text{ g/L}$ (cu 5% s.u.); t= 12 h. Regim static	62,63 (CFX) 67,16 (EL) 43,75 (RIF)

Valorile obținute pentru capacitățile de reținere în cazul unor tipuri de biosorbenți pe bază de biomasă microbiană reziduală propuși subliniază posibilitatea de aplicare a acestora pentru reținerea de micropoluanti organici persistenți cum ar fi coloranții și reziduurile de medicamente, cu eficiențe de 40...88 % în reducerea încărcării organice.

Test experimental de control pentru reținerea de coloranți organici din efluenți industriali sau soluții apoase – exemplu de model generalizat aplicat:

Volume de 25 ml soluție apoasă care conțin cantități variabile de colorant (10...300 mg/L colorant) au fost aduse în contact în flacoane Erlenmeyer de 50 mL cu cantități stabilite de biosorbent în concentrație de 2,0 - 3,6 g/L (cu maxim 5% substanță uscată). pH-ul soluțiilor a fost reglat la valoarea dorită cu ajutorul soluțiilor de HCl 1N sau NaOH 1N, iar temperatura la care s-a desfășurat procesul a fost menținută constantă cu ajutorul unei incinte termostatare. Sistemul a fost menținut sub agitare intermitentă lentă cu 40-60 rpm, timp de 1...5 min la fiecare 60 min, timp de minim 3h până la 5-6 h (când s-a stabilit că se atinge echilibrul de biosorbție) sau chiar 20 h (în cazul regimului discontinuu), după care faza apoasă a sistemului se lasă în repaos pentru definitivarea procesului de biosorbție și se procedează la separarea fazelor. Efluentul epurat (faza apoasă limpede) este caracterizat inițial și după

biosorbție pentru aprecierea performanței de reținere a coloranților de către biomaterialul pe bază de biomasă microbiană reziduală imobilizată în matrici polimerice, respectiv a gradului de reținere a speciilor chimice organice. Faza solidă separată se analizează, după uscare prin liofilizare, în vederea aprecierii schimbărilor survenite ca urmare a procesului de biosorbție, rezultatele fiind un indicator al mecanismului de reținere a coloranților, după care se va valorifica prin metode cunoscute.

Analizele de laborator se referă la caracterizarea materialului pe bază de biomasă microbiană reziduală imobilizată în matrici polimerice (FTIR, SEM, EDX, pH_{pZC}) și controlul unor indicatori ai calității efluentului industrial cum ar fi: culoare, concentrația de colorant, încărcare microbiologică, pH, conținut de materie organică (CCO_{Cr} , CBO_5 sau COT). În acest scop s-a folosit aparatura de laborator din dotare sau accesibilă prin parteneriate de colaborare, în principal spectrofotometre, pH-metre, FTIR, SEM, EDX, liofilizator.

Cantitatea de colorant reținută (capacitatea de bioadsorbție a biosorbentului) se încadrează în limitele precizate în Tabelul 4, după biosorbție și separarea fazei solide încărcate cu colorant prin sedimentare/decantare, iar cantitățile de medicamente reținute sunt în conformitate cu datele sintetizate în Tabelul 5.

Bibliografie

- Anjaneyulu Y., Sreedhara Chary N., Samuel Suman Raj D. (2005). Decolourization of industrial effluents – available methods and emerging technologies – a review, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 4, 245–273
- Adewuyi A. (2020). Chemically modified biosorbents and their role in the removal of emerging pharmaceutical waste in the water system. *Water*, 12(6), 1551.
- Bastos R., Coelho E., Coimbra M. A. (2015). Modifications of *Saccharomyces pastorianus* cell wall polysaccharides with brewing process, *Carbohydrate Polymers*, 124, 322-330.
- Benjedim S., Romero-Cano L. A., Pérez-Cadenas A. F., Bautista-Toledo M. I., Lotfi E. M., Carrasco-Marín F. (2020). Removal of emerging pollutants present in water using an E-coli biofilm supported onto activated carbons prepared from argan wastes: Adsorption studies in batch and fixed bed. *Science of The Total Environment*, 720, 137491
- Becker D., Varela Della Giustina S., Rodriguez-Mozaz S., Schoevaart R., Barceló D., de Cazes M., Belleville M.-P., Sanchez-Marcano J., de Gunzburg J., Couillerot O., Völker J., Oehlmann J., Wagner M. (2016). Removal of antibiotics in wastewater by enzymatic treatment with fungal laccase – Degradation of compounds does not always eliminate toxicity. *Bioresource Technology*, 219, 500-509.
- Becker D., Rodriguez-Mozaz, Sara, Insa, Sara, Schoevaart, Rob, Barceló, Damià, de Cazes, Matthias, Belleville, Marie-Pierre, Sanchez-Marcano, José, Misovic Andrea, Oehlmann, Jörg, Wagner, Martin (2017). Removal of Endocrine Disrupting Chemicals in Wastewater by Enzymatic Treatment with Fungal Laccases. *Organic Process Research & Development*, 21(4), 480-491.
- Berillo, D.; Al-Jwaid, A.; Caplin, J. (2021). Polymeric Materials Used for Immobilisation of Bacteria for the Bioremediation of Contaminants in Water. *Polymers*, 13, 1073. <https://doi.org/10.3390/polym13071073>
- Blaga, A.C.; Zaharia, C.; Suteu, D. (2021) Polysaccharides as Support for Microbial Biomass-Based Adsorbents with Applications in Removal of Heavy Metals and Dyes. *Polymers*, 13, 2893.
- Blaga A.C., Horciu L., Zaharia C., Rusu L., Grigoras C., Suteu D. (2020). Biosorbents based on microorganisms, *Bull. of Polytechnic Institute of Iasi (Romania)*, 66 (70), 4, Secția CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ, 39-53.
- Cascaval D., Galaction A.I., Turnea M., Lupașteanu A. M. (2012). Biodegradation of lipids from olive oil mill wastewaters in a stationary basket bioreactor with immobilized *Bacillus* spp. cells – Influence of internal diffusion, *Water Science and Technology*, 65(5), 920-926.
- De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M., Notarnicola, M., (2016). Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review. *Sustain.Mater. Technol.* 9, 10–40.
- Desai, K. G. H., Park, H. J. (2005). Preparation of cross-linked chitosan microspheres 371 by spray drying: effect of cross-linking agent on the properties of spray dried 372 microspheres. *Journal of Microencapsulation*, 22(4), 377–395.
- Dhankhar, R., Hooda, A., (2011). Fungal biosorption – an alternative to meet the challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions, *Environ. Technol.*, 32, 467–491
- Ding T., Yang M., Zhang J., Yang B., Lin K., Li J., Gan J. (2017). Toxicity, degradation and metabolic fate of ibuprofen on freshwater diatom *Navicula* sp. *Journal of Hazardous Materials*, 330, 127-134
- Dragan E.S., Dinu M.V., Gargh S. (2015). Recent developments in composite biosorbents and their applications for wastewater treatment, *Research Journal of Chemistry and Environment*, 19 (11), 42-58.
- Escapa C., Coimbra R.N., Paniagua S., Garcia A. I., Otero M. (2017). Paracetamol and salicylic acid removal from contaminated water by microalgae. *Journal of Environmental Management*, 203, 799-806.
- Fomina M., Gadd G.M., (2014). Biosorption: current perspectives on concept, definition and application, *Bioresource Technology*, 160, 3–14.
- Gauri Aeron, Shiwangi M (2017) Immobilization and microencapsulation. *J Adv Res Biotech.*, 2(3), 1-4.
- Ghosh S.K. (2006). Chapter 1: Functional Coatings and Microencapsulation: A General Perspective, in Book: Functional Coatings: by Polymer Microencapsulation, Editor(s): Dr. Swapan Kumar Ghosh, Print ISBN: 9783527312962 |Online ISBN: 9783527608478 Copyright © 2006 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA
- Gouin S. (2004). Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and 391 trends. *Trends in Food Science & Technology*, 15(7-8), 330–347.
- Horciu I.L., Blaga A.C., Zaharia C., Șuteu D. (2018). Biosorbent Based on nonliving biomass for textile dye retention from aqueous media, *Buletinul Institutului Politehnic din Iași*, 64 (68), (4), Secția Chimie și Inginerie Chimică, 9-17.
- Horciu I.L., Zaharia C., Blaga A.C., Rusu L., Suteu D. (2021). Brilliant Red HE-3B dye biosorption by immobilized residual consortium *Bacillus* sp. Biomass: Fixed bed column studies, *Applied Science*, 11, 4498.

- Lucas D., Castellet-Rovira F., Villagrasa M., Badia-Fabregat M., Barceló D., Vicent T., Caminal G., Sarrà M., Rodríguez-Mozaz S. (2018). The role of sorption processes in the removal of pharmaceuticals by fungal treatment of wastewater. *Science of The Total Environment*, 610-611, 1147-1153.
- Mack, C., Wilhelmi, B., Duncan, J.R., Burgess, J.E., (2007). Biosorption of precious metals, *Biotechnol. Adv.*, 25, 264–271.
- Martins M., Sanches S., Pereira I.A.C. (2018). Anaerobic biodegradation of pharmaceutical compounds: New insights into the pharmaceutical-degrading bacteria. *Journal of Hazardous Materials*, 357, 289-297.
- Menk J.d.J., do Nascimento A.I.S., Leite F.G., de Oliveira R.A., Jozala A.F., de Oliveira Junior J.M., Chaud M.V., Grotto D. (2019). Biosorption of pharmaceutical products by mushroom stem waste. *Chemosphere*, 237, 124515.
- Mora-Villalobos J.A.; Montero-Zamora J.; Barboza N.; Rojas-Garbanzo C.; Usaga J.; Redondo-Solano M.; Schroedter L.; Olszewska-Widdrat A.; López-Gómez J.P. (2020). Multi-Product Lactic Acid Bacteria Fermentations: A Review. *Fermentation*, 6, 23.
- Morosanu I., Teodosiu C., Fighir D., Paduraru C. (2019). Simultaneous biosorption of micropollutants from aqueous effluents by rapeseed waste, *Process Safety and Environmental Protection*, 132, 231–239.
- Park D., Yun Y.-S., Park J.-M. (2010). The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnol. Bioproc.* E 15, 86–102.
- Pavez J., Cabrera F., Azócar L., Torres A., Jeison D. (2015). Ultrafiltration of non-axenic microalgae cultures: Energetic requirements and filtration performance. *Algal Research*, 10, 121-127.
- Rajiv Gandhi M (2016) Recent Advances in Chitosan Based Biosorbent for Environmental Clean-Up. *J Bioremed Biodeg.*, 7, e173.
- Redha A.A. (2020). Removal of heavy metals from aqueous media by biosorption, *Arab Journal of Basic and Applied Sciences*, 27, 1, 183-193.
- Remuñán-López C.Y., Alonso-Fernández M.J. (1997). Microencapsulación de medicamentos. In: Vila Jato J.L. (ed.). *Tecnología farmacéutica. Formas farmacéuticas* (Vol. I) pp. 577-609
- Rodarte-Morales A.I., Feijoo G., Moreira M.T., Lema J.M. (2012). Operation of stirred tank reactors (STRs) and fixed-bed reactors (FBRs) with free and immobilized *Phanerochaete chrysosporium* for the continuous removal of pharmaceutical compounds. *Biochemical Engineering Journal*, 66, 38-45.
- Rodríguez-Rodríguez C.E., Jesús García-Galán M., Blánquez P., Díaz-Cruz M.S., Barceló D., Caminal G., Vicent T. (2012). Continuous degradation of a mixture of sulfonamides by *Trametes versicolor* and identification of metabolites from sulfapyridine and sulfathiazole. *Journal of Hazardous Materials*, 213-214, 347-354.
- Rusu L., Harja M., Munteanu C., Ciobanu G., Suteu D. (2014a). Red and brown peat use in removing pollutants from municipal and industrial wastewater, *JEPE*, 15 (4), 1690 -1699
- Rusu L., Harja M., Simion A. I., Suteu D., Ciobanu G., Favier L. (2014b). Removal of Astrazone Blue from aqueous solutions onto brown peat. Equilibrium and kinetics studies, *Korean J. Chem. Eng.*, 31(6), 1008 -1015.
- Rusu L., Grigoraş C.-G., Simion A.-I., Suceveanu E.M., Şuteu D., Harja M. (2021a). Application of *Saccharomyces cerevisiae*/Calcium Alginate Composite Beads for Cephalexin Antibiotic Biosorption from Aqueous Solutions. *Materials*, 14, doi:10.3390/ma14164728.
- Rusu L., Grigoraş C.-G., Suceveanu E.M., Simion A.-I., Istrate B. (2021b) Synthesis of biosorbents based on *Saccharomyces Pastorianus* residual biomass by immobilization and encapsulation. Comparative evaluation of pharmaceuticals biosorption, International Conference „Biotechnologies-Present and Perspectives”5th of November 2021, Suceava, Romania
- Rusu L., Grigoraş C.-G., Suceveanu E.M., Simion A.-I., Dediu Botezatu A.V., Istrate B., Doroftei I. (2021c). Eco-Friendly Biosorbents Based on Microbial Biomass and Natural Polymers: Synthesis, Characterization and Application for the Removal of Drugs and Dyes from Aqueous Solutions. *Materials*, 14, 4810.
- Shahidi F., Han X.Q. (1993). Encapsulation of food ingredients. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 33 (6), 501-547.
- Şuteu D., Zaharia C., Blaga A.C. (2012), *Biosorption – Current Bioprocess for Wastewater Treatment*, In “Current Topics, Concepts and Research Priorities in Environmental Chemistry”, Zaharia C. (Ed.), Univ. “Al. I. Cuza” Publishing House, Iaşi, Romania, ISBN 978-973-703-797-8 / 978-973-703-798-5, I, 221-244.
- Suteu D., Rusu L., (2012). Removal of methylene blue dye from aqueous solution using seashell wastes as biosorbent, *Environ. Eng.Manag. J.*, 11 (11), 1977-1985.
- Suteu D., Blaga A.C., Zaharia C., Horciu I.L. (2021a). Residual biomass of *Lactobacillus* immobilized in alginat for Orange 16 dye retention from aqueous medium, *Buletinul Institutului Politehnic din Iaşi*, 67 (61), (3), Secția CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ, 63-72.
- Suteu D., Zaharia C., Blaga A.C., Peptu A.C., (2021b). Biosorbent based on residual biomass of dual –functional *L. actobacillus* Sp.bacteria consortium immobilized in sodium alginate for Orange 16 dye retention from aqueous solution, *Desalination and Water Treatment*, in press
- Suteu D., Blaga A.C., Cimpoiesu R., Puitel A.C., Tataru-Farmus R.-E. (2021c) Composites based on natural polymers and microbial biomass for biosorption of Brilliant Red HE-3B reactive dye from aqueous solutions, *Polymers-* under reviewer

- Tanasa A., Blaga A.C., Suteu D. (2021). Microbial residual biomass as biosorbent for chemical pollutant retention from aqueous media, *Research Journal of Agricultural Science*, 52 – in press
- Tataru-Farmus R.E., Zaharia C., Suteu D., Blaga A.C., (2021). Biomass based soil in ecological agriculture: Characteristics and wheat grains development trends, *Journal of Applied Life Sciences and Environment*, under reviewer
- Torres E. (2020). Biosorption: A Review of the Latest Advances. *Processes*, 8, 1584.
- Vijayaraghavan K., Yun Y.-S. (2008). Bacterial Biosorbents and Biosorption, *Biotechnology Advances*, 26, 266-291.
- Volesky, B. (2007). Biosorption and me, *Water Res.*, 41, 4017–4029.
- Wang L., Qiang Z., Li Y., Ben W. (2017). An insight into the removal of fluoroquinolones in activated sludge process: Sorption and biodegradation characteristics. *Journal of Environmental Sciences*, 56, 263-271.

**BIOMASĂ MICROBIANĂ REZIDUALĂ IMOBILIZATĂ ÎN MATRICI
POLIMERICE PENTRU REȚINEREA DE MICROPOLUANȚI ORGANICI
PERSISTENȚI DIN EFLUENȚI INDUSTRIALI**

REVENDICĂRI

1. Metoda de obținere a unui material adsorbant din *biomasă microbială reziduală imobilizată și/sau încapsulată în matrici polimerice*, **caracterizată prin aceea că** se bazează pe tehnica încapsulării și/sau imobilizării în matrici polimerice a trei tipuri de biomasă microbială reziduală (subproduse industriale din procese de biosinteză în laborator și industria alimentară, fabricarea berii) și permite sinteza în etape a unor macrosfere după separarea biomasei microbiene reziduale prin centrifugare, uscare și apoi imobilizare / microîncapsulare în matrici polimerice (alginat de sodiu sau chitosan) pentru stabilirea formei fizice de manipulare.
2. Procedeu de epurare a apelor uzate colorate (industria textilă, industria de sinteză chimică) care utilizează materialul adsorbant din biomasă microbială reziduală imobilizată / încapsulată, obținut conform cu revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** macrosferele pe bază de biomasă reziduală imobilizată sunt folosite drept biosorbent într-o treaptă de adsorbție pentru reținerea coloranților reziduali prezenți în efluenții industriali, precum și a unor medicamente reziduale prezente în diferite sisteme apoase cu precizarea condițiilor optime de operare pentru asigurarea reducerii corespunzătoare a încărcării organice poluate și separare ulterioară a fazei solide de biosorbent prin sedimentare/decantare.
3. Materialul adsorbant conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** este obținut din biomasă microbială reziduală de *Saccharomyces cerevisiae* și *pastorianus*, *Bacillus* sp., *Lactobacillus* sp. (subproduse din procese de biosinteză în laborator și de la fabricarea berii), biomasă separată prin centrifugare la 8000 rpm, uscare la 80 °C pentru inactivare și creșterea proprietăților biosorbitive și apoi imobilizare / microîncapsulare în matrici polimerice (alginat de sodiu sau chitosan, 5% biomasă microbială uscată în compoziția de gel polimeric; alginatul de sodiu folosit este o soluție de 1,0-1,5 % preparată la 70 °C sau o soluție de chitosan de 2,5 % preparată în soluție de acid acetic de concentrație 1%) folosind un microîncapsulator cu filiere de 450 și 750 mm și tehnica prin picurare

într-o soluție de clorură de calciu 100 mM (în cazul imobilizării / încapsulării în alginat de sodiu) sau într-o soluție de NaOH 2N în cazul chitosanului, cu obținere de macrosfere cu diametre de ordinul milimetrilor (0,9 și 1,5 mm) care sunt spălate cu soluție tampon fosfat (pH 7.5) și păstrate la 4 °C timp de 24 h înainte de a fi utilizate, cu multiple aplicații practice.

4. Procedeu de epurare a apelor uzate colorate conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** se folosește pentru reținerea coloranților anionici reactivi Brilliant Red HE-3B, Orange 16 și colorantului cationic Methylene Blue din ape uzate industriale fiind eficient în condițiile propuse de operare și siguranță pentru mediul acvatic.
5. Procedeu de epurare a apelor uzate colorate conform revendicării 2 și 4, **caracterizat prin aceea că** utilizează materialul adsorbant din biomasă microbiană reziduală imobilizată definit în revendicarea 1 și 3 (macrosfere adsorbante) și constă în contactarea materialului adsorbant din biomasă reziduală imobilizată (macrosferele obținute), în concentrație de 2.0 - 3,6 g/L (cu maxim 5% substanță uscată), cu apa uzată care conține colorant rezidual în concentrație de 10... 300 mg/L, timp de 120 min...24 h, cu agitare intermitentă lentă cu 40 - 60 rpm, timp de 1...5 min la fiecare 60 min, la un pH de 2...5 pentru coloranții anionici și 5 - 10 pentru coloranții cationici, separare prin sedimentare la o temperatură de 20...25 °C și posibilitate de valorificare a biomasei microbiene reziduale încărcate cu coloranți prin metode cunoscute în sisteme controlate.
6. Procedeu de epurare ape uzate colorate conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** se poate utiliza pentru reținerea medicamentelor reziduale de tip cefalexin, ethacridine lactate, rifampicin din ape uzate industriale sau efluenți ai stațiilor de pre-epurare, fiind eficient în condițiile propuse de operare și siguranță pentru mediul acvatic.
7. Procedeu de epurare a apelor uzate conform revendicării 2 și 6, **caracterizat prin aceea că** utilizează materialul adsorbant din biomasă microbiană reziduală imobilizată (cu maxim 5% substanță uscată) conform cu revendicarea 1 și 3 (macrosfere adsorbante) și constă în contactarea materialului adsorbant din biomasă reziduală imobilizată (macrosfere cu diametre diferite de 0,9 și 1,5 mm), în concentrație de 1-2 g/L, cu apa uzată care conține reziduuri de medicamente în concentrație de 5...60 mg/L, timp de 200 min...24 h, la un pH de 2...6, separarea biosorbentului realizându-se prin decantare la o temperatură de 18...25 °C, cu posibilitate de valorificare a biomasei microbiene reziduale încărcate cu medicamente reziduale în condiții controlate.



Figura 1: Conceptul de microîncapsulare schematic.

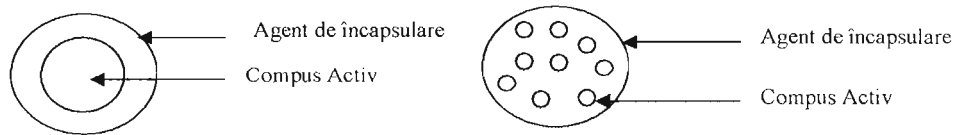


Figura 2: Cele două forme de încapsulare: capsulă mononucleară (Stânga) și agregat (Dreapta) (Blaga *et al.*, 2020).