

UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI CLUJ-NAPOCA
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică

Olivian Marinaș

**Determinarea, studiul și eliminarea compușilor organici
poluanți din apele de suprafață și apele reziduale**

Rezumatul tezei e doctorat

Conducător științific
Prof. Dr. Ion GROSU

Cluj-Napoca, 2016



**UNIVERSITATEA BABEŞ-BOLYAI
CLUJ-NAPOCA
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică**



**Determinarea, studiul și eliminarea compușilor organici
poluanți din apele de suprafață și apele reziduale**

Rezumatul tezei de doctorat

Conducător științific

Prof. Dr. Ion GROSU

Doctorand

Olivian MARINCAȘ

Cluj-Napoca, 2016

Cuvinte cheie: poluanți organici; depoluarea apelor; adsorbție; metode analitice; ape reziduale

Cuprins

1. Aspecte privind poluarea în mediul acvatic

2. Adsorbția biocidelor, triazinelor și erbicidelor pe bază de uree pe nămol activ

2.1 Experimental

- 2.1.1 Colectarea probelor
- 2.1.2 Cinetica adsorbției: Echilibrul de adsorbție și influența azidei de Na
- 2.1.3 Izotermele de adsorbție Freundlich
- 2.1.4 Metode analitice
- 2.1.5 Validarea metodei

2.2 Rezultate și discuții

- 2.2.1 Cinetica adsorbției
- 2.2.2 Izotermele de adsorbție Freundlich

2.3 Concluzii

3. Determinarea izomerilor de tip alchilbenzensulfonați liniari în probe de apă prin cromatografie de gaz cuplată cu spectrometrie de masă. Utilizarea zeoliților în eliminarea lor și a altor poluanți organici

3.1 Experimental

- 3.1.1 Prelevarea și prepararea probelor
- 3.1.2 Analiza GC/MS

3.2 Rezultate și discuții

- 3.2.1 Spectrele de masă ale LASs
- 3.2.2 Studiul eliminării LASs din WWTP în urma adsorbției pe zeoliți
- 3.2.3 Studiul eliminării diferitelor clase de compuși organici pe zeoliți

3.3 Concluzii

4. Tratarea apelor reziduale folosind materiale adsorbante neconvenționale derivate din deșeurile de cafea

4.1 Experimental

- 4.1.1 Metode Analitice
- 4.1.2 Caracterizarea materialelor
- 4.1.3 Procese de adsorbție

4.2 Rezultate și discuții

- 4.2.1 Adsorbția Monuronului
- 4.2.2 Adsorbția metalelor

4.3 Concluzii

Concluzii Finale

Anexa 1. Lucrări publicate

Anexa 2. Comunicări științifice

Bibliografie selectivă

\

Aspecte privind poluarea în mediul acvatic

În ultimele decenii, s-a observat o creștere importantă a constientizării opiniei publice privind problemele de protecție a mediului, atât la nivel local cât și la cel global. Este bine cunoscut că poluarea influențează organismele vii, inclusiv oamenii, atât în mod direct (afectându-le sănătatea) cât și în mod indirect (prin contaminarea alimentelor) [1].

Pesticidele sunt substanțe cu acțiune biologică deosebit de ridicată, utilizate pentru combaterea bolilor, dăunătorilor și buruienilor, acestea prezentând o structură chimică variată [2]. Pe lângă avantajele incontestabile oferite de folosirea pesticidelor, cum ar fi: randamentele mari din agricultura intensivă, creșterea producției de alimente, evoluția tehnicilor agronomice, îmbunătățirea calității produselor alimentare, s-au observat însă și foarte multe efecte adverse, începând din 1960, privind mediile acvatice, solurile și sănătatea oamenilor [3; 4; 5]. Exact aceleași proprietăți care le fac eficiente împotriva dăunătorilor, devin apoi agenți poluanți în mediul înconjurător [6]. Familia s-triazinelor cuprinde unele dintre cele mai răspândite pesticide din lume. Ele sunt folosite ca erbicide selective pentru a controla plantele crescute spontan, în mai multe tipuri de culturi agricole. Aceste erbicide și metaboliții lor, sunt foarte persistente în mediul înconjurător și utilizarea lor prelungită implică unele riscuri [7]. Erbicidele pe bază de uree (PUHs) ca și diuron, isoproturon și chlorotoluron sunt utilizate în cantități mari pentru diferite scopuri, cum ar fi: erbicide în culturile de cereale (isoproturon și chlorotoluron), erbicidă totală în agricultură (diuron) și ca algicidă în vopsele și diferite învelișuri (diuron), renovarea terenurilor sportive, de golf și zonele verzi din orașe [8]. Alt grup important de poluanți sunt biocidele, substanțe organice de sinteză, întâlnit frecvent în sistemele acvatice [9]. Sunt utilizate în fabricarea vopselelor anti-depunere atât pentru bărci cât și pentru structurile statice, pentru a preveni acumularea și dezvoltarea organismelor acvatice, în special moluște și alge [10]. Însă, unele studii au evaluat toxicitatea biocidelor și au ajuns la concluzia că sunt inhibitori de creștere pentru unele viețuitoare din apele dulci și marine, influențând specii-cheie precum iarba de mare și corali [11]. Alchilbenzensulfonații liniari (LAS) sunt una dintre cele mai comune și folosite clase de surfactanți anionici, în compoziția detergenților de uz casnic, de rufe, de vase, în compoziția șampoanelor și a altor produse de îngrijire personală, cu un consum global estimat de 2.8 milioane de tone în 1998 [12].

Cel mai direct impact al poluării, asupra sănătății umane, provine direct din apa de băut contaminată, dar poluanții pătrund și indirect în organism fiind absorbiți prin piele sau ingerați

prin intermediul lanțului alimentar [13]. Studiile precedente au demonstrat o legătură între poluarea apelor în China și favorizarea cancerelor la stomac și ficat, din cauza consumului de apă cu niveluri ridicate de poluanți chimici și metale grele [14].

Uniunea Europeană a stabilit diferite directive, cum ar fi *Water Framework Directive (WFD) 2000/60/EC*, referitoare la calitatea apei. Unul dintre obiectivele acestei directive, este de a obține o stare ecologică bună a apelor râurilor până în 2020, în țările europene și de a dezvolta un management al apei în funcție de districtele hidrografice [15].

Mai multe studii au arătat că, apele uzate tratate, dacă sunt gestionate corespunzător, pot fi o resursă importantă de apă pentru a satisface nevoile unei economii în continuă creștere. Cea mai mare provocare, în implementarea acestei strategii, este adoptarea unor tehnologii cât mai puțin costisitoare în epurarea apelor, care să maximizeze eficiența de utilizare a resurselor limitate de apă și să asigure respectarea tuturor standardelor de securitate și sănătate referitoare la re folosirea efluenților de ape uzate tratate [16].

Având în vedere cele menționate, în lucrarea de față s-au studiat comportamentul unor poluanți organici din apele reziduale și apele de suprafață, precum și metode cât mai eficiente privind eliminarea lor. În acest scop s-au folosit diferite metode de prelucrare a probelor și o gamă variată de tehnici analitice.

Adsorbția biocidelor, triazinelor și erbicidelor pe bază de uree pe nămol activ

Obiectivul acestui studiu a fost acela de a elucidă comportamentul la adsorbție a unor micro-poluante organice emergente, incluzând clase de compuși diferite din punct de vedere structural, cum ar fi biocide, “*UV-filters*”, precum și triazine și erbicide pe bază de uree, pentru cei mai mulți dintre ei datele din literatură lipsind sau fiind foarte sumare. Un accent deosebit s-a pus pe: (i) cinetica de adsorbție în prezența sau în absența azidei de sodiu (NaN_3) pentru inhibarea activității microbiene, (ii) dependența adsorbției de concentrație (izotermele de adsorbție) și (iii) corelarea dintre $\log K_{OW}$ ca o măsură a hidrofobicității cu coeficienții de distribuție apă/nămol.

Colectarea probelor

Suspensia apă/nămol, pentru experimentele de laborator, a fost colectată în sticle închise la culoare, spălate și limpezite cu solvent, dintr-o stație de tratare municipală a apei uzate din Germania, servind o populație de aproximativ 300.000 de locuitori. Sistemul de nămol activ este operat cu un timp de retenție hidraulic (HRT) de 12 ore și un timp de retenție pentru nămol (SRT) de 10 – 12 zile. Stația de epurare constă într-o etapă de tratament mecanic (pentru îndepărtarea nisipului/pietrișului și limpezire), un filtru de scurgere, urmat de un tratament cu nămol activ cu nitrificare/denitrificare, eliminarea fosfaților și o limpezire finală.

Cinetica adsorbției: Echilibrul de adsorbție și influența azidei de sodiu

Suspensii omogene de nămol activ (190 mL) au fost puse în sticle de centrifugă (polypropylene) de 500 ml. Pentru fiecare punct de prelevare (0, 0.75, 1.5, 3.2, 6 și 24 de ore) s-au preparat câte 3 probe cu concentrații de 0, 0.2 și 1 % NaN_3 prin adăugarea a 10 mL de apă Milli-q, 4 % și respectiv 20 % soluție de azidă de sodiu (NaN_3). Compușii de interes (ținta) au fost injectați în fiecare probă în concentrație de 10 $\mu\text{g/L}$ iar acestea au fost plasate pe un agitator orizontal pentru a fi prelucrate în ordinea timpilor de prelevare. Concentrația de fundal a compușilor țintă în nămol, a fost evaluată prin probe de control neinjectate, la timpul de prelevare zero ($t = 0$ h). PH-ul mediu al nămolului a fost stabil (6.8 ± 0.2) pe toată perioada de

prelevare. După expunerea corespunzătoare în funcție de timp a fiecărei probe, nămolul a fost centrifugat (15 min., 3640 g) și supernatantul a fost depozitat la 4 °C pentru a fi extras ulterior prin SPE (extracție în fază solidă). Particulele solide de nămol au fost uscate la rece pentru analiza micro-poluantilor și conținutul de apă f_{water} ($\text{L/g}_{\text{dw nămol}}$) a fost determinat prin diferența dintre nămolul umed și cel uscat, cântărit înainte și după uscarea la rece.

Izotermele de adsorbție Freundlich

Alcătuirea experimentului și caracteristicile nămolului au fost similare cu cele descrise mai sus în experimentele de echilibru. Izotermele de adsorbție Freundlich au fost determinate prin injectarea compușilor țintă în 200 mL nămol activ la o concentrație de 0.1, 0.3, 1, 3, 10 și 30 $\mu\text{g/L}$. Toate probele au fost preparate în duplicat și incubate timp de 1.5 h pentru a asigura stabilirea echilibrului de adsorbție. Concentrația de fundal a probelor, a fost analizată prin probe de control neinjectate la începutul și la sfârșitul perioadei de incubație. S-a analizat de asemenea supernatantul provenit de la probe de nămol centrifugat și filtrat (Whatman, GF6), injectat cu o concentrație de 10 $\mu\text{g/L}$ (probe de control), pentru a putea evalua corect toate pierderile de compuși datorate adsorbției pe pereții vaselor de sticlă.

Metode analitice

Seperarea a fost făcută pe o coloană de cromatografie lichidă cu fază inversă (RP-HPLC, reverse phase-high performance liquid chromatography) (Synergi Fusion-RP, 150 x 3 mm, 4 μm , Phenomenex, Aschaffenburg, Germania) cuplată la spectrometrul de masă cu electrospray în ambele moduri de ionizare: pozitivă și negativă.

Toți compușii țintă au fost cuantificați utilizând o calibrare internă standard iar limita de cuantificare (LOQ) a fost definită ca fiind al doilea cel mai mic punct de calibrare din regresie, atâta timp cât raportul semnal/zgomot (S/N) calculat în cazul analiților din extractele probei native a fost >10 pentru prima tranziție (MRM 1) utilizată pentru cuantificare și >3 pentru a doua tranziție (MRM 2) utilizată pentru confirmare. Timpul de retenție, tranzițiile MRM și parametri MS corespunzători în cazul triazinelor și a erbicidelor pe bază de uree, sunt prezentate în **Tabelul 1.**

Tabelul 1. Timpul de retenție, ionii precursor și parametri MS utilizați pentru detectia LC-MS/MS a triazinelor și erbicidelor pe bază de uree

Compusul	Timpul de Retenție (min.)	MRM1	MRM2	DP* (V)	CE** (eV)	CXP*** (V)
Fluometuron	11.7	233 → 72	233 → 46	80	38/35	10/10
Chloroxuron	14.6	291 → 72	291 → 218	90	42/35	10/10
Linuron	13.9	249 → 160	249 → 182	80	23/22	10/10
Monolinuron	11.9	215 → 126	215 → 99	60	24/46	10/10
Neburon	15.7	275 → 88	275 → 114	85	23/20	10/10
Monuron	10.5	199 → 72	199 → 126	90	39/36	10/10
Methabenzthiazuron	11.3	222 → 165	222 → 150	50	29/45	14/14
Atrazine	11.5	216 → 174	216 → 132	70	27/34	19/9
Atrazine-d ₅	11.4	221 → 179	223 → 181	60	23/23	10/10
Simazine	10.2	202 → 132	202 → 124	85	26/25	10/10
Cyanazine	10.3	241 → 214	241 → 104	120	23/42	10/10
Propazine	12.9	230 → 146	330 → 188	35	31/25	15/15
Ametryn	12.2	228 → 186	228 → 68	85	26/54	12/12
Prometryn	13.5	242 → 158	242 → 200	85	33/27	12/12
Prometon	11.1	226 → 142	226 → 184	90	33/32	10/10

*DP = Declustering potential, **CE = Collision energy, ***CXP = Collision cell exit potential

Validarea metodei

În general, compușii selectați pot fi analizați cu o acuratețe acceptabilă în apele subterane, apele de suprafață și apele tratate cu ajutorul ESI precum și cu APCI.

Efectul pH-ului asupra eficienței extracției a fost testat într-un interval de 5-8. Din cauza diversității compușilor și a gamei largi de valori pK_a , nu s-a găsit un pH optim pentru toți analiții. Oricum, pentru majoritatea analiților, nu s-a observat nici un efect major, astfel s-a ales ajustarea probelor la pH 6.

S-a examinat și recuperarea relativă (relative recovery) pentru a confirma funcționalitatea metodei pentru toți analiții din studiul curent. Recuperarea relativă a fost determinată ca fiind raportul dintre concentrația injectată și concentrația cuantificată la un nivel de injectare de 2 $\mu\text{g/L}$ pentru faza apoasă și 4 $\mu\text{g/g}_{\text{dw sludge}}$ în nămolul uscat la rece (măsurătorile au fost făcute în duplicat). Rezultatele au fost incluse în **Tabelul 2**. Recuperarea relativă a fost într-un interval de 70-130 %.

Tabelul 2. Recuperarea relativă (%) și limita de cuantificare (LOQ) determinate atât pentru faza lichidă cât și pentru faza solidă

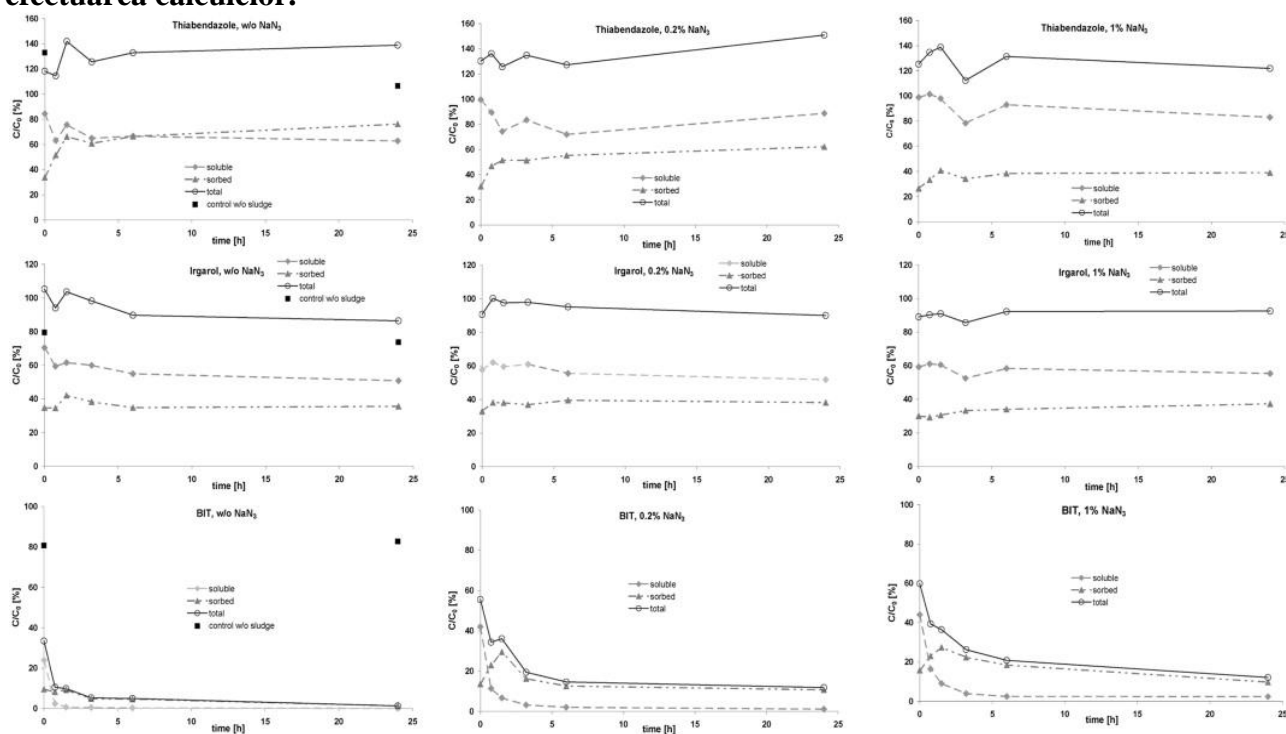
Compusul	Faza lichidă		Faza solidă		Standardul surogat folosit
	Rec. Rel. (%)	LOQ (ng/L)	Rec. Rel. (%)	LOQ	
Phenylurea herbicides					
Diuron	79	2.5	90	2.5	Diuron-d ₆
Isoproturon	91	5.0	98	5.0	Isoproturon-d ₆
Fluometuron	91	2.5	93	2.5	Diuron-d ₆
Chloroxuron	79	2.5	49	2.5	Diuron-d ₆
Linuron	88	2.5	53	2.5	Diuron-d ₆
Monolinuron	97	2.5	85	2.5	Diuron-d ₆
Neburon	85	2.5	59	2.5	Diuron-d ₆
Monuron	88	5.0	108	5.0	Diuron-d ₆
Methabenzthiazuron	90	2.5	111	2.5	Diuron-d ₆
Triazines					
Atrazine	94	2.5	93	2.5	Atrazine-d ₅
Simazine	98	2.5	113	2.5	Atrazine-d ₅
Cyanazine	53	5.0	97	5.0	Terbutylazine-d ₅
Propazine	97	2.5	103	2.5	Terbutylazine-d ₅
Terbutylazine	89	2.5	98	2.5	Terbutylazine-d ₅
Terbutryn	83	2.5	79	2.5	Terbutryn-d ₅
Irgarol	91	2.5	98	2.5	Terbutryn-d ₅
M1	89	5.0	117	5.0	Terbutryn-d ₅
Ametryn	108	2.5	124	2.5	Terbutylazine-d ₅
Prometryn	121	2.5	132	2.5	Terbutylazine-d ₅
Prometon	118	2.5	122	2.5	Terbutylazine-d ₅
Biocides					
Mecoprop	111	10	101	10	Mecoprop-d ₃
Propiconazole	84	2.5	96	5.0	Propiconazole-d ₅
Tebuconazole	99	2.5	110	5.0	Tebuconazole-d ₆
Imazalil	94	5.0	88	5.0	Imazalil-d ₅
Carbendazim	87	2.5	88	5.0	Carbendazim-d ₄
Thiabendazole	92	2.5	107	2.5	Thiabendazole-d ₆
Dimethomorph	93	5.0	95	5.0	Terbutylazine-d ₅
Fenpropimorph	84	2.5	106	2.5	Imazalil-d ₅
Tridemorph	64	20	93	50	Imazalil-d ₅
BIT	92	100	82	100	Propiconazole-d ₅
OIT	102	5	54	10	Propiconazole-d ₅
DMST	90	10	86	10	Isoproturon-d ₆
DMSA	111	25	119	25	Mecoprop-d ₃
Triclosan	96	10	100	10	Triclosan- ¹³ C ₆
Triclocarban	107	2.5	99	2.5	Triclocarban- ¹³ C ₆
Chlorophene	95	5.0	106	10	Triclosan- ¹³ C ₆
UV-filters					
BZP-1	105	2.5	83	2.5	Diuron-d ₆
BZP-2	113	2.5	99	2.5	Diuron-d ₆
BZP-3	90	25	108	25	Thiabendazole-d ₆
BZP-4	106	5.0	103	5.0	Mecoprop-d ₃
PBSA	110	5.0	118	5.0	Terbutryn-d ₅

Rezultate și discuții

Cinetica adsorbției

Figura 1 arată în mod exemplar cinetica adsorbției pentru biocidele irgarol, thiabendazole și 1,2-benzisothiazolin-3-one (BIT) în nămolul activ cu sau fără adăugarea azidei de sodiu (NaN_3), prin compararea raportului dintre concentrația adsorbită, solubilă și totală măsurată și concentrația injectată de $10 \mu\text{g/L}$. Concentrația totală a analiților se calculează ca suma dintre concentrația solubilă și concentrația adsorbită.

Figura 1. Raportul dintre concentrația adsorbită, solubilă și cea totală măsurată și concentrația injectată de $10 \mu\text{g/L}$, în funcție de timp, pentru trei biocide selectate, cu și fără adăugare de NaN_3 pentru inhibarea activității microbiene. Concentrațiile de fundal a probelor precum și conținutul de apă din nămol au fost evaluate și luate în considerare la efectuarea calculului.



Cel puțin în probele în care a fost adăugată azidă de sodiu concentrația adsorbită a compușilor a fost constantă după 1.5 ore, indicând astfel că s-a atins echilibrul de adsorbție. Excepție au făcut compușii BIT și 2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one (OIT), în cazul acestora fiind vorba despre o biodegradare semnificativă.

Pentru 18 din cei 27 de compuși, bilanțul de masă, în probele de nămol precum și în probele de control fără nămol a fost într-un interval acceptabil de $100 \pm 30 \%$, indicând astfel o metodă analitică cu performanță ridicată precum și pierderi nesemnificative prin biodegradare sau volatilizare.

Pentru 18 din cei 27 de compuși, adăugarea de NaN_3 a avut o influență distinctă asupra distribuției apă/nămol. În timp ce pentru triazine, cum ar fi irgalolul, raportul dintre concentrația solubilă și cea adsorbită a fost comparabilă la diferite concentrații de NaN_3 , pentru majoritatea compușilor incluzând thiabendazole și diuron concentrația adsorbită a fost mai mică decât cea solubilă.

Sunt necesare investigații suplimentare pentru a înțelege pe deplin modul de acțiune a NaN_3 asupra cineticii de adsorbție, dar rezultatele confirmă că azida de sodiu poate avea și un impact negativ asupra experimentelor de adsorbție. Cu toate acestea, cu excepția compușilor cu o degradare rapidă cum ar fi isothiazolonii BIT și OIT, distribuția analiților între faza solidă și cea apoasă, i.e. valorile $K_{d, sec}$, nu prezintă schimbări semnificative în perioada de incubare de la 1.5 la 6 ore fără NaN_3 .

Izotermele de adsorbție Freundlich

Experimentele privind izotermele au fost făcute pentru toți analiții pentru care s-au examinat și cineticile de adsorbție, cu excepția BIT și OIT, deoarece pentru acești izothiazoloni nu a putut fi atins echilibrul de adsorbție din cauza biodegradării lor rapide. Mai mult decât atât, au fost incluși în studiile izotermelor șapte compuși din grupa triazinelor și șapte din grupa erbicidelor pe bază de uree. Pe baza rezultatelor obținute din cinetica adsorbției, experimentele privind izotermele au fost făcute fără adăugarea azidei de sodiu, ținând cont de timpul de echilibru fixat la 1.5 h. Izotermele Freundlich au fost determinate prin regresia liniară a formei logaritmice a concentrațiilor compușilor în fază solidă și lichidă, pentru toți analiții pentru care concentrațiile au fost mai mari decât limitele de cuantificare, cuprinzând 6 niveluri de injectare și acoperind 3 ordine de mărime.

Concluzii

În acest studiu a fost investigată adsorbția unui număr de 41 micro-poluanti în nămol activ. Pentru 27 dintre ei, coeficienții de distribuție apă/nămol și dependența lor de concentrație au fost

determinate pentru prima dată. Ambele sunt premise majore pentru evaluarea situației lor în WWTPs și astfel, a potențialului pericol de eliberare în mediul înconjurător prin intermediul apelor reziduale tratate sau prin nămolul uzat folosit la terenurile agricole.

În plus, rezultatele studiului de față implică aspecte importante pentru efectuarea experimentelor cu nămol activ proaspăt. Azida de sodiu (NaN_3) s-a dovedit a fi inadecvată pentru dezactivarea nămolului proaspăt pentru că: inhibă insuficient degradarea microbiană și astfel nu influențează distribuția apă/nămol. Acesta este primul studiu care confirmă că prin creșterea concentrației de NaN_3 se poate ajunge la descreșterea cantității de compus adsorbit pe nămol activ. În plus, rezultatele arată că dezactivarea nămolului nu este o condiție necesară, dacă biodegradarea nu împiedică atingerea echilibrului de adsorbție. Cu toate acestea, cuantificarea analiților în ambele faze, atât în cea solidă cât și în cea lichidă, este crucială, dacă biodegradarea nu poate fi exclusă, deoarece analizând doar concentrația în fază lichidă s-ar ajunge la creșterea coeficienților de distribuție.

S-a arătat că modelul Freundlich este potrivit pentru a descrie comportamentul diferiților micro-poluanți în contact cu nămolul activ. Deoarece, pentru majoritatea compușilor, exponenții Freundlich au fost apropiați de 1 și, astfel, $K_f \approx K_d$, modelul liniar poate fi folosit de cele mai multe ori pentru o determinare rapidă a coeficienților de distribuție apă/nămol. Pentru o abordare liniară, concentrațiile trebuie să fie cât mai apropiate de cele reale în stațiile de epurare (WWTPs).

Determinarea izomerilor de tip alchilbenzensulfonați liniari în probe de apă prin cromatografie de gaz cuplată cu spectrometrie de masă. Utilizarea zeoliților în eliminarea lor și a altor poluanți organici

Moleculele de alchilbenzensulfonați (LASs) conțin un nucleu aromatic sulfonat în poziția *para*, atașat la un lanț liniar de alchil în orice poziție, cu excepția carbonilor terminali. LASs sunt cei mai utilizați surfactanți anionici în numeroase aplicații industriale, comerciale și de uz casnic [17; 18].

Consumul global de LAS a fost estimat la o valoare de aproximativ 2.2×10^9 kg în 2000 și 2.5×10^9 kg în 2002. Consumul la nivel european a fost de aproximativ 4.3×10^8 kg în anul 2005 [19].

Capitolul de față pune în discuție spectrele de masă, corelarea și distribuția structurală a 20 de compuși din familia alchilbenzensulfonaților liniari (LASs), identificați în probele colectate din diferite compartimente ale unei stații de epurare a apelor reziduale (WWTP), conținând diferite cantități de zeoliți, prin tehnica de spectrometrie de masă cu impact de electroni (EI-MS), precum și adsorbția acestora pe diferite cantități de zeolit. S-a studiat, de asemenea, mecanismul propus pentru formarea ionilor diagnostic obținuți prin EI-MS și distribuția izomerilor individuali din patru serii omologe C₁₀-, C₁₁-, C₁₂- și C₁₃-LAS. Compușii au fost analizați după derivatizare ca și metil-esteri. Detaliile structurale (lungimea lanțului, poziția nucleului aromatic, timpul de eluție și simbolurile utilizate) sunt prezentate în **Tabelul 3**.

Tabelul 3. Structura compușilor investigați: $C_kH_{k+1} - CH(C_mH_{m+1}) - C_6H_6 - SO_2 - O - CH_3$, timpul de eluție corespunzător fiecăruia și simbolul atribuit.

No.	n	k	m	M_w	Timpul de eluție (min)	Simbol
1	10	1	8	312	23.29	10 (1,8)
2		2	7		22.35	10 (2,7)
3		3	6		21.81	10 (3,6)
4		4	5		21.57	10 (4,5)
5	11	1	9	326	25.37	11 (1,9)
6		2	8		24.41	11 (2,8)
7		3	7		23.84	11 (3,7)
8		4	6		23.55	11 (4,6)
9		5	5		23.49	11 (5,5)
10	12	1	10	340	27.41	12 (1,10)
11		2	9		26.43	12 (2,9)
12		3	8		25.86	12 (3,8)
13		4	7		25.52	12 (4,7)
14		5	6		25.41	12 (5,6)
15	13	1	11	340	29.38	13 (1,11)
16		2	10		28.43	13 (2,10)
17		3	9		27.81	13 (3,9)
18		4	8		27.50	13 (4,8)
19		5	7		27.34	13 (5,7)
20		6	6		27.32	13 (6,6)

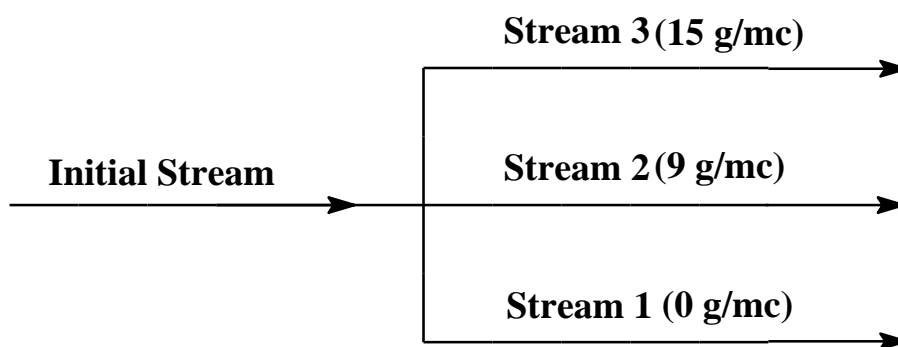
n: numărul atomilor de carbon în lanțul alchil; k, m: numărul atomilor de carbon în fiecare ramură alchil ($n = k + m + 1$)

Experimental

Prelevarea și prepararea probelor

Probele au fost luate dintr-o stație de epurare (WWTP) din trei locuri diferite (P1, P2 și P3) conținând cantități diferite de zeoliți: bazin 1 (0 g/m^3 , flux de referință); bazin 2 (9 g/m^3 , menținerea concentrației de adsorbant la 5 % în nămolul activ), zeolit adăugat la sfârșitul procesului în bioreactor; bazin 3 (15 g/m^3 , menținerea concentrației de adsorbant la 7.5 % în nămolul activ), zeolit adăugat la începutul procesului în bioreactor. Schema simplificată a instalației experimentale la scară largă și punctele de dozare cu zeoliți este prezentată în **Figura 2**.

Figura 2. Schema simplificată a dozării cu zeoliți



Analiza GC/MS

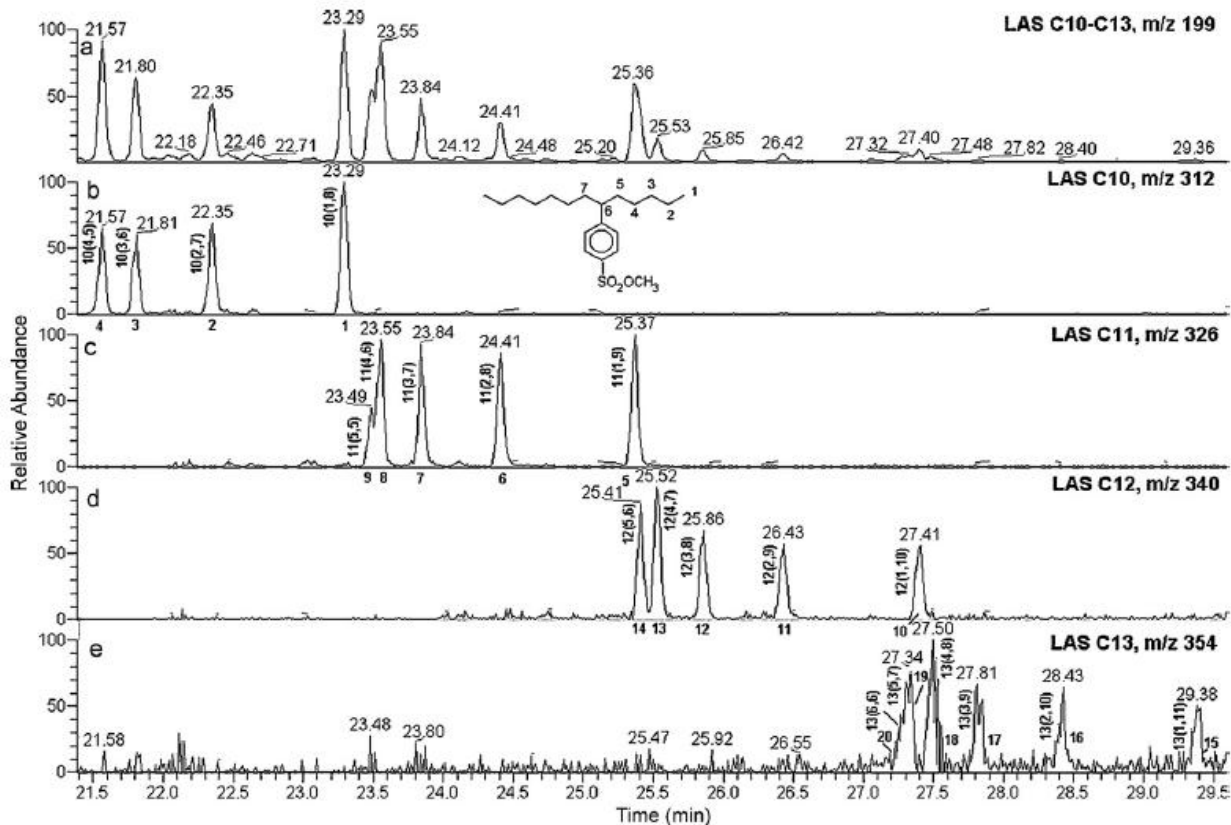
Analizele GC/MS au fost făcute pe un spectrometru Thermo Electron Polaris Q, operând în modul EI (electron impact) la 70 eV. Temperatura sursei a fost 230 °C și curentul de emisie de 300 μ A. Cromatograful de gaze a fost echipat cu o coloană capilară HP-5MS (30 mm x 0.25 mm) cu grosimea stratului de 0.25 μ m. Temperatura a fost programată începând cu 90 °C (1 min.), urmând o creștere de 10 °C/min până la 120 °C iar apoi până la 200 °C cu 3.5 °C/min (11 min.). Temperatura injectorului a fost de 250 °C și volumul probei injectate de 2 μ L cu un debit de 50 mL/min.

Rezultate și discuții

Spectrele de masă ale LASs

Distribuția moleculară a izomerilor în probele colectate din WWTP este descrisă prin profilul ionilor caracteristici (m/z 199, 312, 326 și 354) după metilare, și este prezentată în **Figura 3**. Ionul m/z 199 este cel principal în toate spectrele de masă și ionii de la m/z 312, 326, 340 și 354 sunt ionii moleculari a seriilor omologe C₁₀-LAS, C₁₁-LAS, C₁₂-LAS și C₁₃-LAS. Toți izomerii sunt separați complet cu excepția compusului **11** (5,5) în raport cu **11** (4,6) și **13** (5,7) în raport cu **13** (6,6).

Figura 3. Cromatograma GC/MS a izomerilor LAS dintr-o proba reală: (a) m/z 199 (ionul principal pentru LASs), (b) 312 (M^{*+} pentru C₁₀-LAS), (c) 326 (M^{*+} pentru C₁₁-LAS), (d) 340 (M^{*+} pentru C₁₂-LAS), și (e) 354 (M^{*+} pentru C₁₃-LAS)



Studiul eliminării LASs din WWTP în urma adsorbției pe zeoliți

Zeolitul ales pentru acest studiu a fost Szedimentin-MW (GEOPRODUCT KFT. 3909 MAD, Hungary) cu compoziția chimică a mineralului cunoscută (<http://www.zeolyst.com/>). Probele analizate au fost luate din compartimentele WWTP descrise la secțiunea anterioară. Cantitatea pentru fiecare compus LAS a fost măsurată din aria picului de bază prin GC/MS. Rata eliminării poluanților a fost obținută prin compararea concentrației în compartimente diferite, cu concentrația din linia de referință (adică fără adaos de zeoliți). Rezultatele sunt arătate în **Tabelul 4**.

Tabelul 4. Concentrația LAS (ng/L) măsurată în compartimentele WWTP cu adaos de zeoliți și rata de eliminare a compușilor comparativ cu linia de referință

Poziția grupării fenil	Concentrația compusului (ng/L)			Rata eliminării (%)	
	P1	P2	P3	R(P2)	R(P3)
C₁₀-LASs (M = 312)					
(5)	653 ± 6.2	454 ± 3.6	283 ± 2.1	30.5 ± 2.8	56.7 ± 11.1
(4)	516 ± 4.8	386 ± 3.4	247 ± 2.5	25.2 ± 3.8	52.1 ± 2.8
(3)	606 ± 5.3	463 ± 4.2	351 ± 3.2	23.6 ± 3.4	42.1 ± 6.3
(2)	798 ± 6.1	608 ± 6.2	455 ± 4.3	23.8 ± 2.3	42.9 ± 5.0
				Media = 25.9 ± 2.8	Media = 48.8 ± 6.2
C₁₁-LASs (M = 326)					
(6)	220 ± 2.9	152 ± 7.3	110 ± 5.3	31.5 ± 4.0	50.0 ± 3.8
(5)	510 ± 4.2	372 ± 4.6	270 ± 8.3	27.1 ± 2.2	47.1 ± 5.0
(4)	435 ± 4.7	345 ± 8.1	220 ± 6.4	20.6 ± 3.0	49.4 ± 5.4
(3)	477 ± 3.8	330 ± 7.6	250 ± 5.1	30.8 ± 2.7	47.6 ± 5.9
(2)	525 ± 6.1	417 ± 4.2	395 ± 7.3	20.6 ± 1.4	49.5 ± 4.1
				Media = 26.1 ± 2.6	Media = 48.7 ± 3.8
C₁₂-LASs (M = 340)					
(6)	185 ± 7.1	128 ± 8.1	86 ± 4.3	30.1 ± 2.4	53.5 ± 9.6
(5)	232 ± 13.8	159 ± 7.7	103 ± 8.6	31.4 ± 3.2	55.6 ± 8.2
(4)	182 ± 5.4	125 ± 6.7	94 ± 4.7	31.3 ± 2.8	48.3 ± 4.3
(3)	124 ± 10.1	93 ± 6.4	68 ± 3.5	25.0 ± 3.7	45.2 ± 4.5
(2)	134 ± 9.6	98 ± 4.9	63 ± 6.3	26.8 ± 2.8	52.0 ± 6.7
				Media = 28.9 ± 2.9	Media = 50.9 ± 6.6
C₁₀ + C₁₁ + C₁₂				Media = 26.9 ± 2.7	Media = 49.3 ± 5.5

P1: linia de referință (fără zeoliți); **P2:** linia cu o concentrație de zeoliți de 9 g/m³; **P3:** linia cu o concentrație de zeoliți de 15 g/m³. Compușii din seria omologa C₁₃-LAS nu au fost măsurați

Media ratei de eliminare obținută este de 26.9 % pentru o concentrație a zeolitelui de 9 g/m³ respectiv, 49.3 % pentru 15 g/m³. Valorile au fost obținute prin compararea cu cele din linia de referință (fără zeoliți) și sunt apropiate cu cele raportate în alte studii despre eliminarea LASs din stațiile de epurare, prin procese fizice (e.g. 30 – 35 % prin adsorbție și sedimentare) [20]. Media valorilor de eliminare a grupurilor C₁₀-, C₁₁- și C₁₂-LAS arată o adsorbție mai bună în cazul compușilor mai lungi (C₁₂-LAS). Nu s-a văzut nici o diferențiere pentru izomerii din aceleași serii omologe.

Studiul eliminării compușilor organici din diferite clase pe zeoliți

Pe lângă analizarea eliminării izomerilor de tip alchilbenzensulfonați liniari (LASs) din stațiile de epurare a apelor uzate (WWTPs) s-a mai studiat și eficiența eliminării unor poluanți organici din diferite clase de interes: antioxidanți (BHA și BHT), triazine (Prometon, Atrazina, Propazina, Ametrin), erbicide pe bază de uree (Diuron, Isoproturon), arome (Tonalide), antimicrobieni (Triclosan), medicamente antiepileptice (Carbamazepine). Compușii țintă au fost

separați cu ajutorul cromatografiei de gaze (GC) și identificați cu ajutorul spectrometrului de masă (MS). Concentrațiile compușilor obținute în toate cele trei puncte de dozare cu zeoliți sunt prezentate în **Tabelul 5**.

Tabelul 5. Concentrația antioxidantilor (1-2), triazinelor (3-6), erbicidelor pe bază de uree (7-8), aromelor (9), antimicrobieni (10) și medicamente antiepileptice (11) în ng/L. Simbolul (*) este pentru concentrațiile sub limita de cuantificare (LOQ) și simbolul () pentru prescurtările antioxidantilor denumiți Buthylhydroxyanisole și Buthylhydroxytoluene**

Nr Crt	Compound	LOQ (ng/L)	Day 1			Day 2			Day 3		
			P1	P2	P3	P1	P2	P3	P1	P2	P3
1	BHA**	30	717	825	413	866	945	475	749	709	714
2	BHT**	30	343	220	88	269	215	137	237	196	206
3	Prometon	7	*	*	*	*	*	*	*	*	*
4	Atrazin	40	*	*	*	*	*	*	*	*	*
5	Propazin	13	*	*	*	*	*	*	*	*	*
6	Ametrin	30	*	*	*	*	*	*	*	*	*
7	Diuron	20	*	*	*	*	*	*	*	*	*
8	Isoproturon	7	*	*	*	*	*	*	*	*	*
9	Tonalide	15	349	150	159	251	199	154	199	182	144
10	Triclosan	7	264	476	215	459	505	288	472	531	254
11	Carbamazepine	10	77	77	112	114	105	113	37	44	58

Concluzii

În probele colectate din stația de epurare au fost detectați un număr de 20 de compuși din familia LASs. Spectrele de masa EI a seriilor omologe C₁₀-, C₁₁-, C₁₂- și C₁₃-LAS sub formă de derivați metil-esteri, depind foarte mult de poziția ramificației catenei. Ionii principali observați în spectrele de masă a izomerilor LAS, produși prin procesul de fisiune simplă sunt de tipul: [M – C_iH_{2i+1}]⁺. Structura compușilor poate fi obținută prin compararea intensității relative a ionului produs prin procesele de rearanjare și fisiune. Ionul corespunzător fisiunii legăturii adiacente la ramificația catenei (i = m și i = k) poate fi recunoscut din raportul ionilor (A + 1)/A. Raportul este mai mare de 30 %, datorită ionilor produși prin procesele de rearanjare.

Distribuția moleculară a izomerilor LAS în probele de apă poate fi descrisă de profilul cromatogramelor ionilor caracteristici (m/z 199 ca și ion comun pentru toți compușii și ionii moleculari 312, 326, 340 și 354 corespunzând fiecărei serii omologe).

Compușii LASs detectați în WWTP conțin catene cu numărul atomilor de carbon cuprins între 10 și 13, având concentrația de: 47 % (C₁₀-LAS), 40 % (C₁₁-LAS), 11 % (C₁₂-LAS) și 2 % (C₁₃-LAS). Eliminarea celor 14 compuși din stațiile de epurare depinde de cantitatea de zeolit. Media de eliminare a fost de 26.9 % (pentru 9 g/m³) și 49.3 % (pentru 15 g/m³). O evidențiere

pozitivă s-a observat în procesele de eliminare a C₁₂-LAS în raport cu seriile omologe C₁₀-LAS și C₁₁-LAS.

În legătură cu compușii organici studiați, se observă o eficiență a eliminării în medie de 19 %, (cu unele excepții) în cazul fluxului cu 9 g/m³ zeolit și de 31 % pentru cel cu 15 g/m³ zeolit. Cantitatea de poluant eliminată s-a calculat în funcție de fluxul inițial, unde nu a fost adăugat material adsorbant. În toate situațiile eliminarea carbamazepinei este zero. Cea mai bună eficiență a eliminării se observă în cazul cantității mai mari de zeolit (15 g/m³) adăugată la începutul procesului în bioreactor.

În apele reziduale studiate, toți compușii din clasa pesticidelor (triazine și erbicide pe bază de uree) au fost sub limita de detecție. Acest lucru poate fi considerat normal, ținând cont că toate apele care ajung în stația de epurare respectivă sunt de natură menajeră (și nu agricolă).

Tratarea apelor reziduale folosind materiale adsorbante neconvenționale derivate din deșeurile de cafea

Monuronul (3-(4-chlorophenyl)-1, 1-dimethylurea), un erbicid din grupa derivaților pe bază de uree, este frecvent folosit în agricultură datorită proprietății sale de a inhiba fotosinteza. Persistența în mediul înconjurător este destul de mare (aproximativ 10 luni). Durata de viață relativ lungă poate reprezenta un risc în contaminarea apelor [21; 22].

Îngrijorarea privind formele solubile ale metalelor în mediul acvatic a crescut în ultimii ani. Eliberarea excesivă a acestora din apele industriale (minerit, galvanizare, procesarea metalelor, industria textilă, fabricarea bacteriilor, a pigmentilor, a vopselelor, rafinarea petrolului) în mediul înconjurător este o problemă de interes în întreaga lume [23]. Cei mai mulți ioni metalici devin periculoși când concentrația lor depășește un anumit nivel și este în strânsă legătură cu sensibilitatea organismelor care îi consumă. Legislația strictă în domeniul protecției mediului a dus la căutarea de tehnici alternative pentru eliminarea metalelor din apele uzate industrial [24].

În acest capitol s-a făcut investigația fezabilității utilizării reziduurilor obținute din cafea sub două forme: neprelucrate și pirolizate la 500 ° C, ca și adsorbanti naturali pentru eliminarea monuronului și a urmelor de metale din soluțiile apoase.

Metode Analitice

Determinarea monuronului a fost făcută pe un sistem Accela HPLC de la Thermo Scientific (Bremen, Germany) care include un detector cu șir de diode, un sistem de injectare automat și o pompă cuaternară prevăzută cu degazor de solvent, toate fiind controlate de un soft Xcalibur. Separările s-au făcut utilizând cromatografia cu fază inversă și eluția cu program de gradient.

Analiza urmelor de metale s-a făcut prin spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS). Fiecare probă a fost făcută în triplicat pentru a asigura controlul calității. Dreptele de calibrare s-au obținut din soluții standard pentru toți analiții la șase concentrații diferite iar coeficientul de corelare (R^2) a fost mai mare de 0.999.

Caracterizarea Materialelor

Aria suprafeței totale (S_t), volumul porilor (V_p) și raza medie a porilor (R_m) la materialele studiate, au fost obținute din izotermele de adsorbție/desorbție (măsurate la $-196\text{ }^\circ\text{C}$), utilizând modelul Brunauer-Emmett-Teller (BET) pentru determinarea S_t și metoda Horvath-Kawasoie pentru V_p și R_m . Izotermele au fost înregistrate utilizând aparatul Sorptomatic 1990 (Thermo Electron Corporation).

Figura 4. Izotermele de adsorbție/desorbție și distribuția razei medii a porilor la carbunele activ

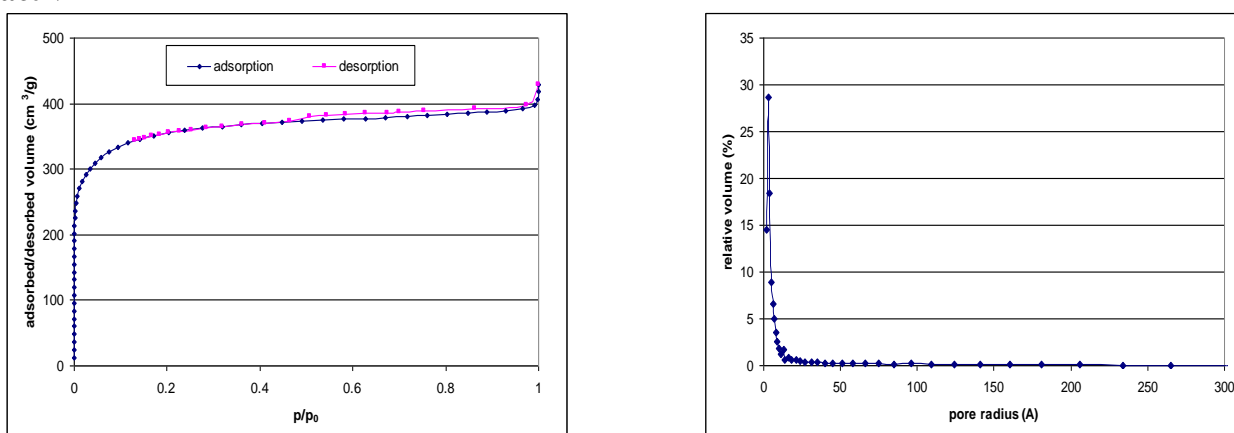


Figura 5. Izotermele de adsorbție/desorbție și distribuția razei medii a porilor pentru zațul de cafea neprelucrat

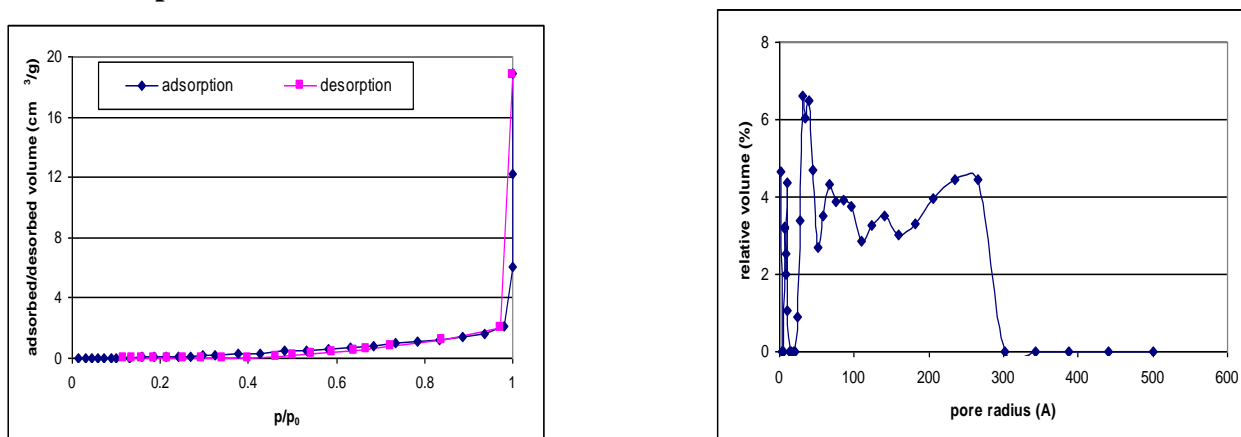
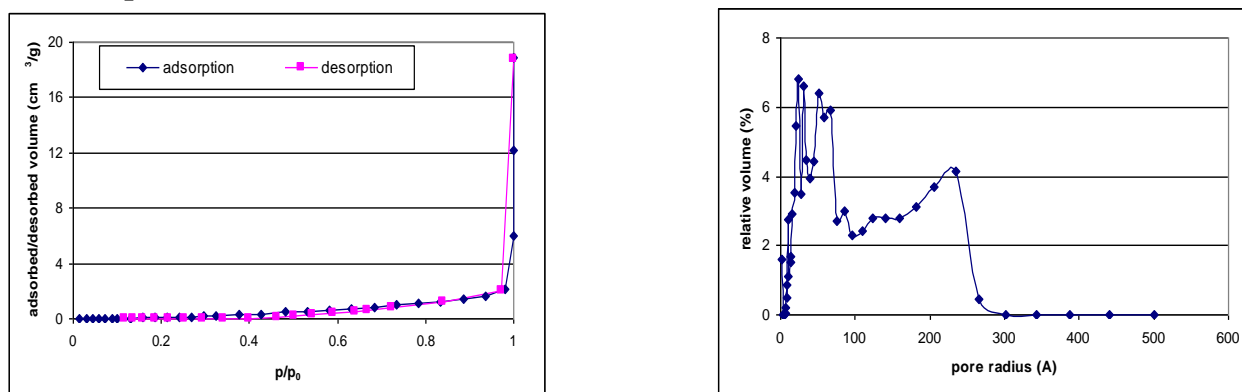


Figura 6. Izotermele de adsorbție/desorbție și distribuția razei medii a porilor pentru zațul de cafea pirolizat


Procesele de adsorbție

Toate experimentele de adsorbție au fost făcute în sticle maro de 250 mL la temperatura camerei și pH constant. Pentru prepararea tuturor soluțiilor s-a folosit apă ultrapură. Pentru adsorbția monuronului, s-au preparat 4 probe de 100 mL conținând soluție standard de 10 $\mu\text{g/mL}$. Prima probă, folosită ca și blank, nu conține material adsorbant. Cea de-a doua conține 100 mg de zaț de cafea neprelucrat, a treia 100 mg zaț de cafea pirolizat iar cea de-a patra 100 mg cărbune activ, ca și material de referință.

Pentru adsorbția metalelor, au fost preparate câte 4 probe de concentrație 100 $\mu\text{g/mL}$ din Amestecul 1 și Amestecul 2. Dozarea adsorbentului a fost crescută pentru a examina efectul cantității de material asupra adsorbției urmelor de metale (**Tabelul 6**). După o echilibrare de 24 de ore suspensiile au fost trecute printr-un filtru de 0.45 μm GF/C (Whatman, UK) și analizate prin spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS).

Tabelul 6. Prepararea probelor pentru experimentele de adsorbție a metalelor, cu creșterea cantității de adsorbent și soluții standard diferite (Amestec 1: Ag, Bi, Co, Ga, In, Ni, U și Amestec 2: Pd, Pt, Sb, Sn, Ir).

Probele de metale din Amestec 1 (100 $\mu\text{g/L}$)				Probele de metale din Amestec 2 (100 $\mu\text{g/L}$)			
Blank	1a	1b	1c	Blank	2a	2b	2c
w/o zaț de cafea	100 mg zaț de cafea	200 mg zaț de cafea	300 mg zaț de cafea	w/o zaț de cafea	100 mg zaț de cafea	200 mg zaț de cafea	300 mg zaț de cafea

Rezultate și discuții

Adsorbția Monuronului

Rezultatele pentru adsorbția monuronului sunt prezentate în **Tabelul 7**. Concentrația monuronului în faza apoasă a fost calculată, după adsorbție, din curbele de calibrare prin măsurarea ariilor corespunzătoare. Randamentul extracției în faza solidă (SPE) a fost de 91.4 %.

Rezultatele au arătat că adsorbția pe cărbunele activ a fost foarte bună (9.04 mg/g). Adsorbția monuronului pe zațul de cafea a fost relativ scăzută. Eficiența eliminării de 18.9 % în cazul zațului de cafea neprelucrat și de 23.9 % pentru zațul pirolizat, a fost mică, comparativ cu valorile pentru cărbune activ (90.4 %).

Tabelul 7. Cantitatea de monuron adsorbită (mg/g) și eficiența eliminării în cazul diferitelor materiale (1 – Blank (w/o adsorbant); 2 – 100 mg zaț de cafea; 3 – 100 mg zaț de cafea pirolizat; 4 – 100 mg carbune activ).

Numărul probei	Monuron			
	Concentrația inițială (C_0) ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	Concentrația la echilibru (C_t) ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	Concentrația de monuron (adsorbită) (q_e) ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Eliminare (%)
1	10	-	-	-
2	10	8.11	1.89	18.9
3	10	7.61	2.39	23.9
4	10	0.96	9.04	90.4

Adsorbția Metalelor

Concentrația metalelor din amestecul 1 și 2, după adsorbție, sunt prezentate în **Tabelul 8** și **Tabelul 9**, cu deviațiile standard corespunzătoare și coeficienții de corelare. Adsorbția urmelor de metale pe zațul de cafea neprelucrat a fost mai eficientă decât în cazul monuronului.

Tabelul 8. Concentrația metalelor (Amestec 1) în fază apoasă ($\mu\text{g/L}$); Deviația standard (SD); Coeficienții de corelare din curbele de calibrare pentru fiecare component (R^2).

Analiții	Concentrația Metalelor \pm Deviația Standard				Coeficienții de corelare
	Blank w/o Zaț de cafea $\mu\text{g/L}$	Proba 1a 100 mg Zaț de cafea $\mu\text{g/L}$	Proba 1b 200 mg Zaț de cafea $\mu\text{g/L}$	Proba 1c 300 mg Zaț de cafea $\mu\text{g/L}$	
Ni	75.0 \pm 0.37	63.2 \pm 5.11	60.5 \pm 3.26	48.1 \pm 0.09	0.99925
Co	75.1 \pm 0.6	63.3 \pm 4.93	59.6 \pm 3.57	48.6 \pm 1.16	0.99908
Ga	90.9 \pm 1.27	76.8 \pm 5.22	67.5 \pm 3.17	48.0 \pm 0.81	0.99934
Ag	63.2 \pm 2.46	55.5 \pm 2.55	35.6 \pm 2.74	28.8 \pm 1.01	0.99934
In	81.1 \pm 2.10	68.5 \pm 3.35	46.6 \pm 2.19	28.0 \pm 0.25	0.99923
Bi	51.0 \pm 1.02	38.2 \pm 2.63	27.9 \pm 0.75	12.9 \pm 0.50	0.99922
U	78.5 \pm 2.74	65.5 \pm 3.93	46.6 \pm 3.21	27.4 \pm 0.03	0.99923

Tabelul 9. Concentrația metalelor (Amestec 2) în fază apoasă ($\mu\text{g/L}$); Deviația standard (SD); Coeficienții de corelare din curbele de calibrare pentru fiecare component (R^2).

Analiții	Concentrația Metalelor \pm Deviația Standard				Coeficienții de corelare
	Blank w/o Zaț de cafea $\mu\text{g/L}$	Proba 2a 100 mg Zaț de cafea $\mu\text{g/L}$	Proba 2b 200 mg Zaț de cafea $\mu\text{g/L}$	Proba 2c 300 mg Zaț de cafea $\mu\text{g/L}$	
Pd	101.2 \pm 0.40	27.7 \pm 0.52	18.2 \pm 0.02	16.4 \pm 0.03	0.99992
Pt	102.3 \pm 0.31	25.3 \pm 0.18	12.4 \pm 0.08	9.1 \pm 0.08	0.99998
Sb	102.4 \pm 0.20	55.0 \pm 0.22	30.4 \pm 0.12	26.0 \pm 0.15	0.99999
Sn	42.4 \pm 0.76	8.3 \pm 0.17	6.6 \pm 0.10	6.2 \pm 0.03	0.99999
Ir	100.7 \pm 0.10	93.0 \pm 0.48	83.9 \pm 0.16	76.1 \pm 0.22	0.99998

Rezultatele cele mai bune s-au obținut în cazul unor elemente utilizând 300 mg de adsorbant: Pt 91.1 %; Sn 85.4 %; Pd 83.8 %; Bi 74.7 %; Sb 74.6 %; U 65.1 % . Capacitatea maximă de adsorbție a fost de 0.0304 mg/g pentru platină. Paladiu și uraniu au fost eliminați într-un procent de 83.8 % respectiv 65.1 %. Pentru bismut s-a obținut 74.7 %. Aceste rezultate arată ca zațul de cafea neprelucrat poate avea unele întrebuințări în decontaminarea și recuperarea unor elemente din apele reziduale municipale sau miniere.

Concluzii

Zațul de cafea neprelucrat și cel pirolizat la 500 °C, s-au utilizat ca și materiale adsorbante cu costuri scăzute pentru eliminarea monuronului și a metalelor din soluții apoase. Monuronul a avut o adsorbție scăzută pe aceste materiale în comparație cu cărbunele activ. Rata eliminării, de 18.9 %, respectiv 23.9 % în cazul celor două materiale luate în lucru, este relativ mică față de 90.4 %, valoare înregistrată în cazul cărbunelui activ. Reziduurile obținute din cafea au arătat o afinitate de adsorbție pentru unele metale cum ar fi: Bi, U, Pd, Pt, Sb și Sn cu un potențial real în decontaminarea apelor reziduale. Utilizarea directă a materialului, fără tratamente preliminare,

oferă unele avantaje: ușurința obținerii și costuri scăzute. Această abordare ajută, de asemenea, și la reciclarea unui deșeu (zațul de cafea) și întrebuințarea lui în alte scopuri. Rezultatele arată că zațul de cafea poate fi utilizat ca și material cu costuri scăzute, ușor de obținut, fără tratamente suplimentare, pentru recuperarea unor elemente din soluțiile apoase.

Concluzii Finale

Scopul principal al acestei teze de doctorat a fost determinarea și studiul compușilor organici poluanți din apele de suprafață și apele reziduale precum și găsirea unor soluții de eliminare cât mai eficientă a acestora din mediul înconjurător. Ținând cont de numărul mare de poluanți care sunt eliberați constant în mediul înconjurător și de diversitatea acestora, este nevoie de dezvoltarea unor metode analitice complexe pentru a determina și cuantifica corect comportamentul acestor contaminanți. Dintre problemele de interes studiate se numără: adsorbția poluanților din clasa biocidelor, triazinelor și erbicidelor pe bază de uree în nămolul activ din treapta biologică a unei stații de epurare, influența azidei de sodiu asupra adsorbției, coeficienții de distribuție apă/nămol, cuantificarea analiților în ambele faze, atât în cea solidă cât și în cea lichidă, determinarea compușilor de tip alchilbenzensulfonați liniari din probele de apă, spectrele de masă ale acestora, eliminarea lor din stațiile de epurare prin adsorbție pe zeoliți, aplicarea adsorbției pe zeoliți și altor poluanți organici din grupa antioxidanților, triazinelor, erbicidelor pe bază de uree, aromelor, antimicrobienilor și medicamentelor antiepileptice, dezvoltarea și aplicarea unor materiale, obținute din deșeuri, cu costuri scăzute, în tratarea apelor reziduale, caracterizarea acestor materiale, adsorbția monuronului și a unor urme de metale.

În îndeplinirea obiectivelor am utilizat diferite metode și instrumente analitice: cromatografia de gaze cuplată cu spectrometria de masă (GC-MS), cromatografia lichidă de înaltă performanță cuplată cu spectrometria de masă (HPLC-MS), spectrometria de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS).

În studiul de adsorbție pe nămol activ au fost investigați 41 micro-poluanți, pentru 27 dintre ei fiind determinați pentru prima dată coeficienții de distribuție apă/nămol și dependența lor de concentrație. Ambele sunt premise majore pentru evaluarea situației lor în WWTPs și astfel, a potențialului pericol de eliberare în mediul înconjurător prin intermediul apelor reziduale tratate sau prin nămolul uzat folosit la terenurile agricole. Pe lângă asta, rezultatele studiului implică aspecte importante pentru efectuarea experimentelor cu nămol activ proaspăt. Azida de sodiu (NaN_3) s-a dovedit a fi inadecvată pentru dezactivarea nămolului proaspăt pentru ca inhibă insuficient degradarea microbiană și nu influențează distribuția apă/nămol. Acesta este primul studiu care confirmă că prin creșterea concentrației de NaN_3 se poate ajunge la descreșterea cantității de compus adsorbit pe nămol activ. S-a arătat, de asemenea, că modelul Freundlich este potrivit pentru a descrie comportamentul diferiților micro-poluanți în contact cu nămolul activ.

În partea a doua a tezei s-au determinat 20 de compuși din familia alchilbensulfonaților liniari (LASs) și s-au efectuat spectrele de masă a seriilor omologe C₁₀-, C₁₁-, C₁₂- și C₁₃-LAS sub formă de derivați metil-esteri. Mai mult, s-a făcut distribuția moleculară a izomerilor LASs în probele de apă din profilul cromatogramelor ionilor caracteristici. Compușii LASs detectați în WWTP conțin catene cu numărul atomilor de carbon cuprins între 10 și 13, având concentrația de: 47 % (C₁₀-LAS), 40 % (C₁₁-LAS), 11 % (C₁₂-LAS) și 2 % (C₁₃-LAS). S-a studiat, de asemenea, și rata de eliminare a acestor compuși prin adsorbție pe zeoliți. Media de eliminare a fost de 26.9 % (pentru 9 g/m³) și 49.3 % (pentru 15 g/m³). Pe lângă cei 20 de compuși s-a mai studiat eficiența eliminării unor poluanți organici din diferite clase: antioxidanți (BHA și BHT), triazine (Prometon, Atrazina, Propazina, Ametrin), erbicide pe bază de uree (Diuron, Isoproturon), arome (Tonalide), antimicrobieni (Triclosan), medicamente antiepileptice (Carbamazepine). Cantitatea de poluant eliminată s-a calculat în funcție de fluxul inițial, unde nu a fost adăugat material adsorbant. Cea mai bună eficiență a eliminării se observă în cazul cantității mai mari de zeolit (15 g/m³) adăugată la începutul procesului în bioreactor.

În ultima parte a lucrării de față s-a investigat fezabilitatea utilizării unor materiale “low-cost”, obținute din reziduurile de cafea sub două forme: zaț de cafea neprelucrat și zaț de cafea pirolizat la 500 ° C. Acești adsorbanti naturali au fost folosiți pentru eliminarea unui pesticid din clasa erbicidelor pe bază de uree (monuron) și a urmelor de metale din soluțiile apoase. Pentru compararea eficienței, a fost folosit ca și material de referință carbunele activ (un foarte bun material adsorbant). Din cunoștințele noastre, acesta este primul studiu despre adsorbția monuronului pe zațul de cafea. Pentru adsorbția urmelor de metale, în literatură, există numeroase studii care raportează eliminarea pe diferite materiale. Studii de adsorbție pe materiale provenite din deșeurile de cafea sunt destul de limitate și sunt făcute fie pe un singur component fie pe un număr mic de componenți. Studiul de față investighează adsorbția unui număr mare de metale (Ag, Bi, Co, Ga, In, Ni, U, Pd, Pt, Sb, Sn și Ir) din soluții apoase pe diferite cantități de zaț de cafea neprelucrat (100 mg; 200 mg; 300 mg). Se observă că monuronul are o afinitate destul de scăzută față de materialele folosite, obținându-se o eliminare de 18.9 % în cazul zațului de cafea neprelucrat și de 23.9 % pentru zațul de cafea pirolizat, în raport cu carbunele activ, unde eliminarea este de 90,4 %. În schimb, în cazul urmelor de metale, zațul de cafea neprelucrat a arătat o afinitate ridicată de adsorbție în cazul Pt 91.1 %; Sn 85.4 %; Pd 83.8 %; Bi 74.7 %; Sb 74.6 %; U 65.1 %, cu un potențial real în decontaminarea apelor reziduale. Aceste rezultate arată că zațul de cafea poate fi utilizat ca și material cu costuri scăzute, ușor de obținut, fără tratamente suplimentare, pentru recuperarea unor elemente din soluțiile apoase,

contribuind, în același timp, și la reciclarea unui deșeu (zaț de cafea) aflat în cantități extrem de mari în toate colțurile lumii.

ANEXA 1

Lucrări publicate

1. **Marincaș O.**, Floare-Avram V., Feher I., Lazăr D., Voica C., Grosu I., 2016. Inexpensive adsorbents derived from coffee grounds for the treatment of wastewater. Anal. Lett. Article in Press. DOI: 10.1080/00032719.2015.1125913 (**IF: 1.031**)
2. Moldovan Z., Avram V., **Marincaș O.**, Petrov P., Ternes T., 2011. The determination of the linear alkylbenzene sulfonate isomers in water samples by Gas-Chromatography/Mass Spectrometry. Journal of Chromatography A, Volume 1218, 343 – 349. (**IF: 4.531**)
3. Wick A., **Marincaș O.**, Moldovan Z., Ternes T.A., 2011. Sorption of biocides, triazine and phenylurea herbicides, and UV-filters onto secondary sludge. Water Research, Volume 45, 3638 – 3652. (**IF: 4.865**)
4. **Marincaș O.**, Petrov P., Ternes T., Avram V., Moldovan Z., 2009. The improvement of removal effects on organic pollutants in Wastewater Treatment Plants (WWTPs). Journal of Physics: Conference Series 182 (2009) 012040. (**IF: 0**)

ANEXA 2

Comunicări științifice

- 10th International Conference „Processes in Isotopes and Molecules”, PIM 2015, 23 – 25 September 2015, Cluj – Napoca, Romania. „Low-cost adsorbent materials derived from coffee waste for wastewater decontamination”
Marincaș O., Floare-Avram V., Feher I., Lazăr D., Voica V., Grosu I.
- 10th International Conference „Processes in Isotopes and Molecules”, PIM 2015, 23 – 25 September 2015, Cluj – Napoca, Romania. „Assessment of river water quality using chemometric techniques”
Feher I., Voica C., Avram V., **Marincaș O.**, Oprean I.
- International Conference „Processes in Isotopes and Molecules”, PIM 2013, 25 – 27 September 2013, Cluj – Napoca, Romania. „Study of Flavour Compounds from Orange Juices by HS-SPME and GC-MS”
Schmutzer G., Feher I., **Marincaș O.**, Avram V., Kovacs M.H., Măgdaș A., Covaciu F., David L., Moldovan Z.
- International Conference „Processes in Isotopes and Molecules”, PIM 2013, 25 – 27 September 2013, Cluj – Napoca, Romania. „Characterization of some Romanian white wine by volatile compounds composition”
Avram V., Schmutzer G., **Marincaș O.**, Hosu A., Cimpoi C., Moldovan Z., Măruțoiu C.
- 9th GC x GC Symposium and 36th International Symposium on Capillary Chromatography, 27.05 – 01.06.2012, Riva del Garda, Italy. “Non-target pollutants detected in Prut River aqueous phase using GC/MS system”
Moldovan Z., Avram V., **Marincaș O.**, Voica V., Tușa F., Feher I., Schmutzer G., Kovacs M.H., Alder A.
- 14th International Symposium on Advance in Extraction Technologies (ExTech 2012), 24 – 26 September 2012, Messina, Italy. „Different methods used for sampling and extraction of micropollutants from water and sludge”
Marincaș O., Wick A., Moldovan Z., Alder A.C.
- International Conference „Processes in Isotopes and Molecules”, PIM 2011, 29.09 – 01.10.2011, Cluj – Napoca, Romania. „The efficiency of different sampling methods for analysis of organic pollutants in surface waters”
Marincaș O., Moldovan Z., Avram V., Alder A.C.
- International Conference „Processes in Isotopes and Molecules”, PIM 2011, 29.09 – 01.10.2011, Cluj – Napoca, Romania. „Determination of anionic surfactants in water samples using GC/MS system”
Moldovan Z., **Marincaș O.**, Avram V., Schmutzer G.
- International Conference „Processes in Isotopes and Molecules”, PIM 2011, 29.09 – 01.10.2011, Cluj – Napoca, Romania. „The use of Mass Spectrometry in the artwork studies”
Moldovan Z., Bratu I., Avram V., Schmutzer G., **Marincaș O.**, Feher I., Măruțoiu C.

The 11th European Meeting on Environmental Chemistry, 8 – 11 December 2010, Portoroz, Slovenia. „Determination of organic pollutants in Prut River by GC/MS after concentration on a passive sampling device”

Moldovan Z., **Marincaș O.**, Avram V., Alder A.C.

The XXXI-st Romanian Chemistry Conference, 6 – 8 October 2010, Ramnicu-Valcea, Romania. „Development a passive sampling system for measurement of the organic contaminants in surface water”

Marincaș O., Moldovan Z., Alder A.C.

International Conference „Processes in Isotopes and Molecules”, PIM 2009, 24 – 26 September 2009, Cluj – Napoca, Romania. “The improvement of removal effects on organic pollutants in Wastewater Treatment Plants (WWTP)”

Marincaș O., Petrov P., Ternes T., Avram V., Moldovan Z.

Workshop Water Framework Directive and Emerging Pollutants. Measures to minimize river contamination by WWTP discharges, 21– 22 April 2009, Federal Institute of Hydrology (BfG) Koblenz, Germany. “Characterization of water contaminants molecular distribution downstream of WWTP by GC/MS ion chromatograms”

Moldovan Z., Avram V., **Marincaș O.**, Giurgiu M.

International Conference „Isotopic Processes”, PIM 2008, 22 – 24 September 2008, Cluj – Napoca, Romania. „Application of stable isotope-labeled compounds for determination of the solid-water distribution coefficient (K_D) for organic pollutants in wastewater treatment plant”

Marincaș O., Wick A., Moldovan Z., Ternes T.

International Conference „Processes in Isotopes and Molecules”, PIM 2007, 20– 22 September 2007, Cluj – Napoca, Romania. „Determination of pesticide residues in water samples using GC/MS system after SPE pre-concentration”

Moldovan Z., **Marincaș O.**

International Conference „EuroAnalysis XIV”, 9 – 14 September 2007, Antwerp, Belgium. „Development of a rapid method for the determination of polar herbicide residues in surface water samples using GC/IT – MS system after SPE pre – concentration”

Marincaș O., Moldovan Z.

Bibliografie selectivă

1. Kot-Wasik A., Debska J., Namieśnik J., 2007. Analytical techniques in studies of environmental fate of pharmaceuticals and personal-care products. *Trends Anal. Chem.* 26 (6), 557-568.
2. Elena Banu. „Prevenirea intoxicațiilor cu pesticide în activitățile din agricultură”
3. Asperger A., Efer J., Koal T., Engewald W., 2002. Trace determination of priority pesticides in water by means of high-speed on-line solid-phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry using turbulent-flow chromatography columns for enrichment and a short monolithic column for fast liquid chromatographic separation. *J. Chromatogr. A* 960, 109-119.
4. Herrero-Hernández E., Andrades M.S., Álvarez-Martín A., Pose-Juan E., Rodríguez-Cruz M.S., Sánchez-Martín M.J., 2013. Occurrence of pesticides and some of their degradation products in waters in a Spanish wine region. *J. Hydrol.* 486, 234-245.
5. Bottoni P., Grenni P., Lucentini L., Caracciolo A.B., 2013. Terbutylazine and other triazines in Italian water resources. *Microchem. J.* 107, 136-142.
6. Claver A., Ormad P., Rodríguez L., Ovelleiro J.L., 2006. Study of the presence of pesticides in surface waters in the Ebro river basin (Spain). *Chemosphere* 64, 1437-1443.
7. Du Preez L.H., Van Rensburg P.J.J., Jooste A.M., Carr J.A., Giesy J.P., Gross T.S., Kendall R.J., Smith E.E., Van Der Kraak G., Solomon K.R., 2005. Seasonal exposures to triazine and other pesticides in surface waters in the western Highveld corn-production region in South Africa. *Environ. Pollut.* 135, 131-141.
8. Zhang P., Bui A., Rose G., Allinson G., 2014. Mixed-mode solid-phase extraction coupled with liquid chromatography tandem mass spectrometry to determine phenoxy acid, sulfonylurea, triazine and other selected herbicides at nanogram per litre levels in environmental waters. *J. Chromatogr. A* 1325, 56-64.
9. Wittmer I.K., Scheidegger R., Bader H.P., Singer H., Stamm C., 2011. Loss rates of urban biocides can exceed those of agricultural pesticides. *Sci. Total Environ.* 409, 920-932.
10. Sapozhnikova Y., Wirth E., Schiff K., Fulton M., 2013. Antifouling biocides in water and sediments from California marinas. *Mar. Pollut. Bull.* 69, 189-194.
11. Ali H.R., Arifin M.M., Sheikh M.A., Shazili N.A.M., Bachok Z., 2013. Occurrence and distribution of antifouling biocide Irgarol-1051 in coastal waters of Peninsular Malaysia. *Mar. Pollut. Bull.* 70, 253-257.
12. Camacho-Muñoz D., Martín J., Santos J.L., Aparicio I., Alonso E., 2014. Occurrence of surfactants in wastewater: Hourly and seasonal variations in urban and industrial wastewaters from Seville (Southern Spain). *Sci. Total Environ.* 468-469, 977-984.
13. Khan S., Shahnaz M., Jehan N., Rehman S., Shah M.T., Din I., 2013. Drinking water quality and human health risk in Chrsadda district, Pakistan. *J. Clean. Prod.* 60, 93-101.
14. Ediger L., Hwang L., 2009. Water quality and Environmental Health in Southern China. *BSR Forum*, 1-13.
15. Blanchoud H., Moreau-Guigon E., Farrugia F., Chevreuril M., Mouchel J.M., 2007. Contribution by urban and agricultural pesticide uses to water contamination at the scale of Marne watershed. *Sci. Total Environ.* 375, 168-179.
16. Delval F., Crini G., Vebrel J., 2006. Removal of organic pollutants from aqueous solutions by adsorbents prepared from an agroalimentary by-products. *Bioresource Technol.* 97, 2173-2181.
17. Modler R.F., Gubler R., Inoguchi Y., 2004. Detergent Alcohols. *Chemical Economics Handbook Marketing Research Report*, SRI International, Menlo Park, CA, USA.

18. Sanderson H., Prince B.B., Dyer S.D., DeCarvalho A.J., Robaugh D., Waite S.W., Morrall S.W., Nielsen A.M., Cano M.L., Evans K.A., 2006. Occurrence and hazard screening of alkyl sulfates and alkyl ethoxysulfates in river sediments. *Sci. Total Environ.* 367, 312-323.
19. Tubau I., Vázquez-Suñé E., Carrera J., González S., Petrovic M., De Alda M.J.L., Barceló D., 2010. Occurrence and fate of alkylphenol polyethoxylate degradation products and linear alkylbenzene sulfonate in urban ground water: Barcelona case study. *J. Hydrol.* 383, 102-110.
20. Di Corcia A., 1998. Characterization of surfactants and their biointermediates by liquid chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr.* 794, 165-185.
21. Ruberu S.R., Draper W.M., Perera S.K., 2000. Multiresidue HPLC methods for phenyl urea herbicides in water. *J. Agric. Food Chem.* 48, 4109-4115.
22. Chan K.H., Chu W., 2009. Riboflavin-sensitized photooxidation of phenylurea herbicide monuron in aqueous peroxide solution. *Chem. Eng. J.* 152, 103-109.
23. Nguyen T.A.H., Ngo H.H., Guo W.S., Zhang J., Liang S., Yue Q.Y., Li Q., Nguyen T.V., 2013. Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. *Bioresour. Technol.* 148, 574-585.
24. Azouaou N., Sadaoui Z., Djaafri A., Mokaddem H., 2010. Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *J. Hazard. Mater.* 184, 126-134.