



IOSUD - UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS” DIN GALAȚI
Școala doctorală de Inginerie mecanică și industrială



TEZĂ DE DOCTORAT

REZUMAT

**Utilizarea algelor marine pentru îndepărtarea
poluanților din ape reziduale industriale**

Doctorand,
Florina-Cristiana Căpriță (Filote)

Conducător științific,
Prof. Univ. Dr. Habil. Ing. ANTOANETA ENE
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați

Conducător științific în cotutelă,
Prof. Univ. Dr. Ing. GABRIELA-ELENA BAHRIM
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați

Lucrare realizată în cadrul proiectului
„Excelența academică și valori antreprenoriale - sistem de burse pentru asigurarea oportunităților
de formare și dezvoltare a competențelor antreprenoriale ale doctoranzilor și postdoctoranzilor –
ANTREPRENORDOC”

Contract nr. 36355/23.05.2019 POCU/380/6/13 - Cod SMIS:123847

Seria I 4: Inginerie Industrială Nr. 91
GALAȚI 2023



Universitatea
Ștefan cel Mare
Suceava



ICECON S.A.
RESEARCH INSTITUTE FOR CONSTRUCTION EQUIPMENT AND TECHNOLOGY

INSTITUTUL DE CERCETARI PENTRU ECHIPAMENTE ȘI TEHNOLOGII ÎN CONSTRUCȚII



CAMERA DE COMERT, INDUSTRIE,
NAVIGATIE ȘI AGRICULTURA CONSTANTA
Împreună pentru afaceria ta





UNIUNEA EUROPEANĂ



Instrumente Structurale
2014-2020

IOSUD - UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS” DIN GALAȚI
Școala doctorală de Inginerie mecanică și industrială



TEZĂ DE DOCTORAT

REZUMAT

Utilizarea algelor marine pentru îndepărtarea poluanților din ape reziduale industriale

Doctorand,
Florina-Cristiana CĂPRIȚĂ (FILOTE)

- Președinte:** Prof. univ. dr. ing. Cătălin FETECĂU
Președintele Senatului - Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați
- Conducător științific:** Prof. univ. dr. habil. ing. ANTOANETA ENE
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați
- Conducător științific în
cotutelă:** Prof. univ.dr. ing. GABRIELA-ELENA BAHIRM
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați
- Referenți științifici:** Prof. univ. dr. habil. ing. Dan CHICEA
Universitatea “Lucian Blaga” din Sibiu
- Conf. univ. dr. Claudia STIHI
Universitatea Valahia din Târgoviște.
- Prof. univ. dr. ing. Luminița MORARU
Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați

Seria I 4: Inginerie Industrială Nr. 91
GALAȚI
2023



Universitatea
Ștefan cel Mare
Suceava



ICECON S.A.
INSTITUTUL DE CERCETARI PENTRU ECHIPAMENTE SI TEHNOLOGII IN CONSTRUCTII
RESEARCH INSTITUTE FOR CONSTRUCTION EQUIPMENT AND TECHNOLOGIES



CAMERA DE COMERT, INDUSTRIE,
NAVIGATIE SI AGRICULTURA CONSTANTA
Impreună pentru afaceria ta



Seriile tezelor de doctorat susținute public în UDJG începând cu 1 octombrie 2013 sunt:

Domeniul fundamental ȘTIINȚE INGINEREȘTI

- Seria I 1: **Biotehnologii**
- Seria I 2: **Calculatoare și tehnologia informației**
- Seria I 3: **Inginerie electrică**
- Seria I 4: **Inginerie industrială**
- Seria I 5: **Ingineria materialelor**
- Seria I 6: **Inginerie mecanică**
- Seria I 7: **Ingineria produselor alimentare**
- Seria I 8: **Ingineria sistemelor**
- Seria I 9: **Inginerie și management în agricultură și dezvoltare rurală**

Domeniul fundamental ȘTIINȚE SOCIALE

- Seria E 1: **Economie**
- Seria E 2: **Management**
- Seria SSEF: **Știința sportului și educației fizice**

Domeniul fundamental ȘTIINȚE UMANISTE ȘI ARTE

- Seria U 1: **Filologie- Engleză**
- Seria U 2: **Filologie- Română**
- Seria U 3: **Istorie**
- Seria U 4: **Filologie - Franceză**

Domeniul fundamental MATEMATICĂ ȘI ȘTIINȚE ALE NATURII

- Seria C: **Chimie**

Domeniul fundamental ȘTIINȚE BIOLOGICE ȘI BIOMEDICALE

- Seria M: **Medicină**

CUVÂNT ÎNAINTE

„Fără școală să nu aștepte nimeni nici părinți buni, nici fii buni, și prin urmare nici stat bine organizat și bine cârmuit și păstorit.” (Ion Heliade Rădulescu)

Educația va rămâne întotdeauna unul dintre cele mai importante aspecte ale unei societăți și cartea de vizită a unei persoane, cu toate că, dincolo de diplomele cu care o persoană se poate mândri, cel mai mult cântăresc valorile precum bunul simț, respectul, integritatea, înțelepciunea, generozitatea, empatia, încrederea și iubirea.

Îi mulțumesc din suflet îndrumătorului științific, doamnei Prof. univ. dr. habil. ing. fiz. Antoaneta ENE, pentru tot suportul oferit pe parcursul anilor de pregătire din cadrul programului de doctorat, în dezvoltarea mea, pentru motivare și pentru că dumneaei a reprezentat un exemplu de profesor profesionist și femeie puternică și ambițioasă.

Le mulțumesc membrilor comisiei de îndrumare, doamnei Prof. dr. ing. fiz. Luminița MORARU, doamnei Prof. dr. ing. Gabriela Elena BHRIM și doamnei Prof. dr. Ing. habil. Petronela NECHITA pentru îndrumarea constantă pe care mi-au oferit-o în acești ani.

Îi sunt recunoscătoare doamnei ȘI. dr. ing. Alina Mihaela CEOROMILA, cadru didactic al Facultății Transfrontaliere, Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați și doamnei Conf. dr. fiz. Steluța Gosav, cadru didactic al Facultății de Științe și Mediu, Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați pentru îndrumarea în efectuarea investigațiilor prin utilizarea de metode avansate de analiză microstructurală și compozițională.

De asemenea adresez mulțumiri doamnei Cerc. șt. dr. Ana PANTELICĂ de la Institutul Național de Fizică și Inginerie Nucleară “Horia Hulubei” din Măgurele cât și întregii echipe pentru îndrumarea în efectuarea investigațiilor prin utilizarea metodelor de analiză nucleară.

Mii de mulțumiri societății Ceprohart S.A. Brăila, departamentului de Cercetare-Dezvoltare din cadrul societății, colegilor de echipă, doamna ing. Cătălina-Mihaela Talașman, domnului ing. Constantin Constantin și domnului ing. Dumitrașcu Ionuț pentru sprijinul acordat pe perioada desfășurării experimentelor de laborator prezentate în cadrul tezei, fără de care nu aș fi putut prezenta partea practică a tezei, sub această formă.

Sincere mulțumiri Centrului de cercetare INPOLDE al Universității “Dunărea de Jos” din Galați și proiectelor pe care doamna Prof. univ. dr. habil. ing. fiz. Antoaneta ENE le-a coordonat și în cadrul cărora au putut fi obținute rezultatele prezentate în această teză de doctorat: Programul Operațional Black Sea Basin 2014-2020, proiectele cod BSB27- MONITOX și cod BSB165-HydroEcoNex, Proiectele JINR-Romania nr. 64/2019, 63/2020, 68/2020 și 71/2020, precum și granturile de cercetare JINR-Romania nr. 21/2018, 26/2019 și 32/2020, granturile interne UDJG- RF 3621/2021, 17094/2022 și 9187/2023.

Proiectului “Excelența academică și valori antreprenoriale - sistem de burse pentru asigurarea oportunităților de formare și dezvoltare a competențelor antreprenoriale ale doctoranzilor și postdoctoranzilor – ANTREPENORDOC”, Contract nr. 36355/23.05.2019 POCU/380/6/13 - Cod SMIS: 123847, coordonat de către M.C. Academician Prof. Dr. Ing. Eugen-Victor-Cristian RUSU, îi mulțumesc pentru suportul financiar și pentru toate informațiile prețioase pe care le-am putut asimila și care m-au ajutat în dezvoltarea profesională.

Mulțumiri echipei de cercetători din cadrul Institutului Național de Cercetare -Dezvoltare Marină “Grigore Antipa” pentru ajutorul oferit în înțelegerea modului de identificare și dezvoltare a florei acvatice și în activitatea de colectare a probelor marine.

În primul rând trebuie să îi mulțumesc Universului, căruia îi sunt recunoscătoare pentru această experiență, pentru lecții și pentru oportunități, pentru faptul că mi-a ghidat pașii spre momentul prezent, moment de care mă bucur în adâncul sufletului și mulțumesc pentru fiecare moment pe care-l voi trăi!

Dedic această lucrare, mamei mele, persoana care m-a învățat ce reprezintă iubirea necondiționată și cea care în scurtul timp petrecut împreună m-a educat și mi-a insuflat valorile pe care le prețuiesc în prezent, bunicii mele și tutorilor mei, Zoe și Florian Rus, cei care m-au îndrumat de la o vârstă fragedă, precum și soțului, persoana care mă inspiră să mă autodepășesc, care crede în mine așa cum uneori nici eu nu o pot face, care îmi oferă răbdare, calm și curaj pentru viitor și fără susținerea căruia nu aș fi avut puterea de a continua această lucrare.

CUPRINS

INTRODUCERE	5
<i>Aspecte de noutate și contribuții originale</i>	7
II CONTRIBUȚII PERSONALE	8
2. MATERIALE ȘI METODE DE CERCETARE UTILIZATE ÎN CADRUL STUDIILOR EXPERIMENTALE	8
2.1. <i>Materiale utilizate pe parcursul cercetărilor practice</i>	8
2.1.1. Prelevarea algelor marine	8
2.1.2. Prelevarea probelor de apă uzată	8
2.1.3. Probe de celuloză din fibre virgine, surse de lemn de rășinoase și lemn de foioase.....	9
2.2. <i>Metode de pregătire a probelor la nivel laborator pentru producerea de noi produse</i>	9
2.2.1. Etapele tehnice și echipamentele utilizate pentru fabricarea hârtiei.....	10
2.3. <i>Metodele de analiză utilizate în cadrul cercetării practice</i>	11
2.3.1. Metode spectrometrice avansate	11
2.3.2. Metode conductimetrice.....	13
2.3.3. Metode fizico-mecanice.....	13
2.4. <i>Concluzii parțiale</i>	14
3. REZULTATELE ANALIZELOR CERCETĂRII CAPACITĂȚII DE ADSORBȚIE A POLUANȚILOR DE TIPUL METALELOR GRELE DE CĂTRE MACROALGELE MARINE UTILIZATE ÎN DIVERSE APLICAȚII	15
3.1. <i>Caracterizarea morfologică și elementală a hârtiei de filtru cu adaos de alge marine macrofite prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) și spectrometrie de raze X cu dispersie după energie (EDX)</i>	15
3.2. <i>Caracterizarea structurii chimice prin Spectroscopie ATR-FTIR</i>	20
3.3. <i>Determinarea concentrațiilor elementelor în probele analizate prin metodele analitice nucleare IBA, PIXE și PIGE</i>	22
3.4. <i>Identificarea caracteristicilor de rezistență și structură și absorbție a probelor de hârtie de filtru</i>	26
3.4.1. Determinarea caracteristicilor structurale ale hârtiei de filtru cu adaos de alge marine macrofite	26
3.4.2. Caracteristicile de rezistență mecanică ale hârtiei de filtru cu adaos de alge marine macrofite	31
3.4.3. Determinarea caracteristicilor de absorbție a hârtiei de filtru cu adaos de alge marine macrofite în masă	34
3.5. <i>Determinarea capacității de filtrare a metalelor grele, TDS și TSS din apa reziduală utilizând hârtiile de filtru cu alge marine și algele marine</i>	35
<i>Concluzii parțiale</i>	47
4. CONCLUZII GENERALE, CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI PERSPECTIVE	48
<i>Concluzii generale</i>	48
<i>Contribuții personale și perspective viitoare</i>	49
<i>Bibliografie</i>	51
<i>Diseminarea rezultatelor cercetării</i>	53

INTRODUCERE

Încă din cele mai vechi timpuri, societatea s-a regăsit într-o continuă și susținută dezvoltare însă nu întotdeauna activitățile pe care omul le-a desfășurat au fost în concordanță cu principiile de protecție a mediului [Liton, C.V., și Tasmin, S., 2022], care pot lua forma unui consum judicios a resurselor ori a exploatării raționale și eficiente a resurselor naturale și a factorilor de mediu [Mahmood, H., ș.a., 2020], [Nathaniel, S., și Khan, S. A. R., 2020]. Una dintre cele mai afectate resurse de către dezvoltarea societății este apa, deoarece se produce prin două direcții. În primul rând prin faptul că nu există un consum judicios al apei, ci mai degrabă excesiv și prin faptul că, în urma consumului se generează un volum foarte mare de apă uzată, poluată [Wang, Y., ș.a., 2022]. Se consideră faptul că apa reprezintă o resursă inepuizabilă, însă ținând cont de faptul că fie și în urma unei tratări aceasta nu revine la calitatea inițială, putem spune că reprezintă o resursă epuizabilă [Căpriță, F., ș.a., 2022], cu atât mai mult dacă în urma utilizării nu este epurată și dacă îi sunt modificate proprietățile și componența chimică prin adăugarea unor elemente ori substanțe care perturbă echilibrul acesteia. În ceea ce privește apa uzată industrială, rezultată în urma diferitelor utilizări, aceasta necesită o epurare inițială, înainte de deversarea în sistemul de canalizare. Această epurare chiar de la sursă utilizează procese adaptate în funcție de natura poluanților, de volumul și concentrația acestora și de gradul de reducere, eliminare a poluanților. Tehnologiile și tehnicile utilizate în prezent sunt depășite, prezintă o eficiență scăzută în unele cazuri, sub forma unor dezavantaje legate de consumul mare de energie, îndepărtare redusă în cazul apelor poluate cu concentrații mari ori cu poluanți complecși [Căpriță, F.C., și Ene, A., 2019], [Rojanschi, V., și Ognean, T., 1989].

Motivarea alegerii temei de cercetare

Poluarea mediului reprezintă un subiect dezbătut la nivel mondial iar sub forma generală pe care o prezintă, înglobează idei, discuții și cercetări pe diferite tematici precum poluarea solului, generarea de deșeuri, de apă uzată, de diverse emisii de poluanți sub formă de pulberi ori gaze. Cercetătorii care au înțeles nevoia stringentă de a cerceta și descoperi noi soluții de remediere, au contribuit intens prin studii complexe de identificare a diverselor metode de tratare a solului, de reducere a volumelor de deșeuri generate și de valorificare a lor, tehnologii noi de epurare și tratare a apelor uzate și de stopare a emisiilor de pulberi ori diverși compuși gazoși. Toate aceste contribuții, prin multitudinea de cercetări care se regăsesc publicate, prin studiile de îmbunătățire a tehnologiilor utilizate în prezent ori prin dezvoltarea unor noi tehnologii avansate, și datorită exemplilor de transfer tehnologic, clădesc, pas cu pas, un viitor mai bun pentru întreaga umanitate.

Din dorința de a contribui la identificarea unor noi direcții de valorificare a unor deșeuri, a luat naștere și a fost concepută prezenta lucrare de doctorat, intitulată: “**Utilizarea algelor marine pentru îndepărtarea poluanților din ape reziduale industriale**” al cărei obiectiv principal îl reprezintă cercetarea teoretică și practică de valorificare a algelor marine care se regăsesc în Marea Neagră, pe teritoriul țării noastre, prin utilizarea lor ca biomaterial pentru îndepărtarea unor poluanți din apele reziduale industriale.

Obiectivele generale ale prezentei teze de doctorat sunt următoarele:

1. Studiul literaturii de specialitate privind direcțiile de valorificare ale algelor marine, deja identificate până în prezent pe plan mondial;

2. Identificarea speciilor de alge marine care se regăsesc pe teritoriul României, în Marea Neagră;
3. Analiza și alegerea direcției de valorificare care prezintă cele mai multe avantaje mediului;
4. Investigarea proprietăților algelor marine implicate în procesul de reducere a unor poluanți de tipul metalelor;
5. Identificarea surselor generatoare de apă uzată care necesită epurare și care ar fi compatibile cu proprietatea algelor de a adsorbi anumiți poluanți;
6. Analiza elementală și microstructurală a probelor de alge marine din specia *Ulva rigida* prin tehnicile SEM-EDX, ATR-FTIR, PIXE, PIGE.
7. Integrarea deșeurilor de biomasă algală în masa hârtiei de filtru cu scopul fabricării unui produs care să fie utilizat în procesul de reducere a concentrațiilor unor poluanți.
8. Evaluarea caracteristicilor de rezistență ale probelor de hârtie de filtru cu adaos în masă de alge marine;
9. Determinarea concentrațiilor de micro, macroelemente și elemente urmă în probele de alge, și în hârtiile de filtru cu diferite adaosuri în masă de alge marine, prin metode spectroscopice și nucleare complementare avansate (PIXE, PIGE);
10. Stabilirea și aprecierea capacității de îndepărtare a unor metale, din probe de apă uzată industrială, de către algele marine și cu ajutorul hârtiilor de filtru cu adaos de alge marine, produse la nivel laborator.

Prezenta lucrare, prin intermediul temei de cercetare pe care o abordează, va contribui în direcția reutilizării unor deșeuri, obținerea unui produs ce are ca scop reducerea unor poluanți din apele uzate, prin intermediul rezultatelor obținute în legătură cu compoziția elementală a speciei de alge marine studiate precum și prin descrierea foarte detaliată a pașilor de fabricare a hârtiei de filtru cu adaos de alge marine, descrierea caracteristicilor de rezistență a acestui nou produs și a gradului de reținere a poluanților analizați.

Totodată, prezenta lucrare poate reprezenta fundamentul unei noi direcții de valorificare a algelor marine pe teritoriul României, prin nașterea unui nou produs.

Această lucrare a urmărit efectuarea mai multor stadii, prima etapă fiind a studiului literaturii de specialitate inițial cu privire la speciile de alge marine identificate până în prezent în Marea Neagră, pe teritoriul României și studiul direcțiilor de valorificare ale deșeurilor de alge marine cunoscute la nivel mondial, urmând stagiul de pregătire efectuat în cadrul Institutului de Marină "Grigore Antipa" din Constanța, etapa de teren, de recoltare a probelor de alge marine, etapa de efectuare a primelor analize de laborator și obținerea de hârtii de filtru, stadiul de analiză și prelucrare a rezultatelor cercetării, a datelor experimentale, stadiul de diseminare a rezultatelor iar ultima etapă este reprezentată de redactarea prezentei teze de doctorat.

Etapă de prelevare a probelor s-a desfășurat în perioadele de vară, cuprinse între anii 2018-2022 și a constat în deplasarea pe teren, județul Constanța, pentru prelevarea probelor de alge. Probele de alge marine au fost recoltate în intervalul dintre lunile iunie și septembrie, perioadă în care, în principal, speciile de alge marine oportuniste și profilice se dezvoltă uneori fără control.

În cadrul etapei de laborator, au fost identificate alte două faze care au reprezentat faza de pregătire a probelor și tratare a probelor și faza analitică de identificare a elementelor algelor marine și de verificare a unor metode de tratare, aplicate asupra unor probe de apă uzată.

Probele de alge marine, probele de apă uzată, precum și probele ce au reprezentat

eșantioane de hârtie de filtru cu adaos în masă de alge marine, produse la nivel laborator au fost pregătite pentru analize în cadrul Centrului de Cercetare INPOLDE, din cadrul UDJG. Probele de hârtie de filtru cu adaos de alge marine au fost analizate prin aplicarea unor metode fizico-mecanice în vederea determinării parametrilor fizico-mecanici principali, de rezistență, acestea având scopul determinării calității hârtiei și modul de influență al biomasei algale adăugate, aceste analize au fost efectuate în cadrul Laboratorului de Încercări fizico-mecanice acreditat RENAR, din cadrul societății CEPROHART S.A., Brăila. Asupra probelor de alge marine precum și asupra celor de hârtie de filtru cu diferite adaosuri de alge marine în masă, au fost efectuate analize prin metode analitice complementare avansate, precum microscopia electronică de baleiaj cuplată cu spectroscopia de raze X prin dispersie de energie (SEM-EDX), metodă aplicată în cadrul Laboratorului de Microscopie electronică din cadrul Facultății de Științe și Mediu – UDJG, tehnici nucleare de analiză (PIGE și PIXE), aplicate în cadrul Institutului Național de Fizică și Inginerie Nucleară “Horia Hulubei” (IFIN-HH) de la Măgurele și spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier și reflexie totală atenuată (ATR-FTIR), desfășurată în cadrul laboratorului Centrului de Cercetare INPOLDE-UDJG.

Aplicarea metodelor analitice avansate a avut ca scop identificarea concentrațiilor elementelor care se regăsesc în probe precum și investigarea microstructurii acestora.

Aspecte de noutate și contribuții originale

Prezenta lucrare de doctorat intitulată “***Utilizarea algelor marine pentru îndepărtarea poluanților din ape reziduale industriale***” își aduce aportul în sfera științifică prin faptul că prezintă o nouă direcție de valorificare a algelor marine, care nu a mai fost experimentată în România. Astfel, aceasta reprezintă prima contribuție științifică, complexă, cu privire la caracteristicile de rezistență ale unei hârtii cu adaos de alge marine în masă. În cadrul tezei sunt prezentate rezultatele privind compoziția elementală ale algelor, precum și experimentelor de reducere a unor poluanți din apele uzate reziduale. Tema studiată oferă soluții pentru două probleme de mediu diferite, identificând astfel o utilitate pentru deșeurile de alge marine care în prezent nu sunt valorificate și rezolvă problema reducerii poluanților din apele reziduale industriale.

Un alt argument în susținerea aspectului de noutate al acestei lucrări constă în utilizarea unor tehnici instrumentale complementare de analiză avansată, precum tehnici spectrometrice, atomice și nucleare, ce au ca scop analiza multielementală variată a probelor de alge și hârtie. Aceste tehnici avansate, fiind de înaltă sensibilitate, au permis identificarea unor elemente care s-au regăsit în structura probelor, în diferite concentrații.

II CONTRIBUȚII PERSONALE

2. MATERIALE ȘI METODE DE CERCETARE UTILIZATE ÎN CADRUL STUDIILOR EXPERIMENTALE

2.1. Materiale utilizate pe parcursul cercetărilor practice

Scopul prezentei lucrări a fost acela al identificării unei direcții de valorificare a algelor marine care se regăsesc pe teritoriul românesc al Mării Negre și care nu sunt exploatare, devenind doar simple deșeuri. Cunoșcând faptul că algele prezintă o afinitate pentru metale și analizând datele cu privire la poluarea cu metale a surselor de apă, alături de nevoia de dezlucire a celulozelor din fibre virgine din industria de celuloză și hârtie, a fost conturată direcția ce urmează a fi prezentată și anume, fabricarea la nivel laborator a unor hârtii de filtru cu adaos de alge marine, cu ajutorul cărora au fost filtrate probe de apă uzată din industria metalurgică, în componența cărora s-au identificat diverse metale.

În cadrul prezentei lucrări de cercetare au fost utilizate mai multe materiale; în primul rând au fost utilizate mai multe specii de alge marine, pentru care a fost analizată capacitatea de îndepărtare a unor metale. Un alt material utilizat este sursa de apă uzată pentru care s-au stabilit concentrațiile de metale ce se regăsesc în aceasta și celulozele utilizate ca materie primă pentru fabricarea hârtiilor de filtru, în masa cărora au fost imobilizate diferite adaosuri de alge marine, sub formă de pulbere. După ce hârtiile de filtru au fost fabricate la nivel laborator, acestea au fost analizate pentru a stabili capacitatea de îndepărtare/reținere a metalelor studiate.

2.1.1. Prelevarea algelor marine

În urma analizei surselor documentare și informațiilor științifice parcurse în perioada studiului documentar, au fost stabilite orientativ punctele de prelevare a probelor de alge marine, speciile care se pot regăsi în punctele alese, intervalul de prelevare precum și identificarea surselor de ape uzate care pot fi recoltate și utilizate în cadrul lucrării.



Figura 2.1 Amplasarea punctelor de prelevare a probelor de alge marine macrofite: Cele 4 zone de prelevare, zona Cazino Constanța, Plaja Aloha; Plaja Reyna și Plaja Pupa (sursa: prelucrare după Google Earth Pro)

2.1.2. Prelevarea probelor de apă uzată

Probele de apă uzată obținute și analizate în cadrul cercetărilor experimentale aparțin unei societăți private, care a avut ca domeniu de activitate producția de materiale feroase sub forme primare și semifabricate și prelucrarea unor materiale metalice. Probele de apă uzată au fost prelevate direct de la sursa generatoare, înainte de intrarea în decantor și nu au

suferit alte tratamente de epurare. Această societate utilizează apa potabilă în diverse procese tehnologice și, înainte de deversarea în sistemul municipal de canalizare, o trata prin trecerea printr-un decantor. [Căpriță, F.C., ș.a., 2021].

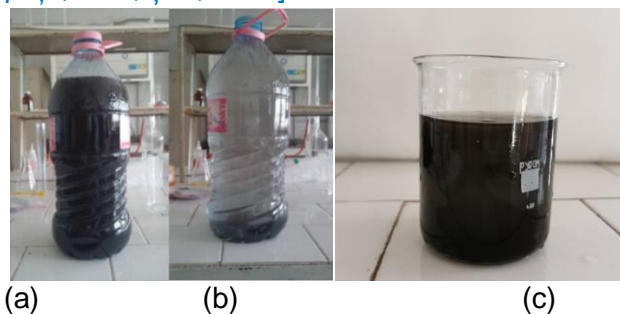


Figura 2.5. Proba constând în apă uzată provenită din industria metalurgică imediat după prelevare (a); proba de apă uzată după decantare (b); proba de apă uzată utilizată în cadrul experimentelor (c), [Căpriță, F.C., ș.a., 2021]

2.1.3. Probe de celuloză din fibre virgine, surse de lemn de rășinoase și lemn de foioase

Celulozele utilizate au fost achiziționate direct de la fabricile producătoare care garantează pentru calitatea produselor. Celulozele folosite pentru fabricarea probelor de hârtie de filtru, sunt de celuloză de rășinoase, cunoscută și sub denumirea de celuloză din fibre lungi și celuloză de foioase, denumită și celuloză din fibre scurte. Cele două celuloze au fost utilizate ca materie primă alături de algele marine mojarate pentru a obține foi de laborator de hârtie de filtru cu adaos în masă de alge *Ulva rigida* [Căpriță, F.C., ș.a., 2021].

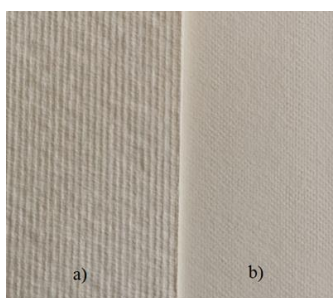


Figura 2.6. Celuloza sulfat înălbătită de rășinoase, fibre lungi (BSK- bleached softwood kraft) (a); Celuloza sulfat înălbătită de foioase, fibre scurte (BHK- bleached hardwood kraft) (b) [Căpriță, F.C., ș.a., 2021].

2.2. Metode de pregătire a probelor la nivel laborator pentru producerea de noi produse

Algele marine din specia *Ulva rigida* au fost inserate într-o hârtie de filtru deoarece în felul acesta se poate obține o hârtie de filtru care poate fi utilizată pentru separarea părților solide de cele lichide și totodată se pot îndepărta diferiți poluanți prin adsorbția acestora de către algele marine care se regăsesc în structura hârtiei. Hârtia de filtru este un tip de hârtie poroasă, concepută pentru a fi utilizată în procesul de filtrare a lichidelor și soluțiilor. Aceasta este utilizată pentru separarea particulelor solide din lichide sau pentru a separa substanțe solubile din soluții. Prelucrarea materialului a constat în spălarea probelor de alge prelevate, inițial cu apă de mare, apoi cu apă potabilă și apă demineralizată, au fost uscate (figura 2.8. a-c) în aer liber, la o temperatură de 28°C, timp de 6 ore și mojarate cu ajutorul unui mojar cu pistil din ceramică (figura 2.8. d), până la obținerea unei pulberi fine, (figura 2.8. e), supus procesului de clasare în stare uscată pe site. Materialul selectat a fost cel cu o dimensiune a particulelor de 500 μ pentru un raport suprafață-volum optim. Materialul prelucrat a fost apoi introdus în procesul de fabricare a hârtiei la nivel de laborator în cadrul Laboratorului de

Preparare Paste Fibroase și Dozare Aditivi Chimici din cadrul firmei Cephohart SA Brăila [Căpriță, F.C., ș.a., 2021].

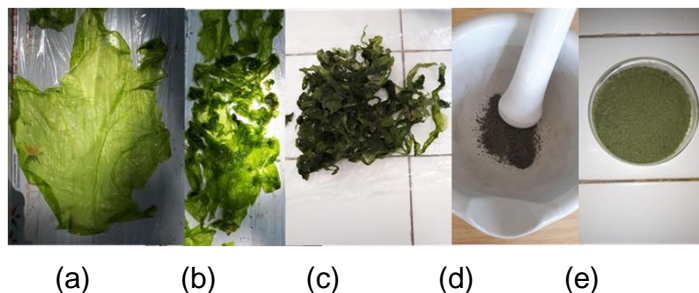


Figura 2.8. Probe de alge marine colectate de la litoralul românesc al Mării Negre și etapele de prelucrare: Exemplu de algă dimensiuni de 20 cm lungime (a); Uscarea în aer liber (b); Probele de alge uscate (c); Etapa de mojarare cu ajutorul mojarului cu pistil (d); Pudra de alge obținută (e) [Căpriță, F.C., ș.a., 2021]

2.2.1. Etapele tehnice și echipamentele utilizate pentru fabricarea hârtiei

Pentru obținerea la nivel laborator a probelor de hârtie de filtru cu adaos în masă de alge marine, a fost necesară parcurgerea mai multor etape specifice într-un laborator dedicat. Pregătirea probelor s-a realizat la Cephohart SA Brăila, România, în "Laboratorul de pregătire paste fibroase și dozare a aditivilor chimici".

În primul rând, au fost măcinate celulozele prezentate la punctul 2.1.3. Metoda de măcinare a celulozei la nivel de laborator a fost realizată cu ajutorul holendului Valley Hollander beater (figura 2.9).



Figura 2.9. Holendru de măcinare a celulozelor la nivel laborator, Valley (sursa: Căpriță, F.C., Laboratorul de Preparare paste fibroase –Cephohart SA Brăila)

După ce au fost pregătite celulozele prin măcinarea la gradele cunoscute SR și s-au stabilit rețetele de lucru, s-a utilizat omogenizatorul pentru dozarea celor două tipuri de celuloză și a algelor marine. Pentru a forma și usca foi de hârtie la nivel de laborator, se utilizează aparatul Rapid-Köthen [Căpriță, F.C., ș.a., 2021].



Figura 2.14. Formatorul Rapid Köthen (sursa: Căpriță, F.C., Laboratorul de Preparare Paste Fibroase –Cephohart SA Brăila)

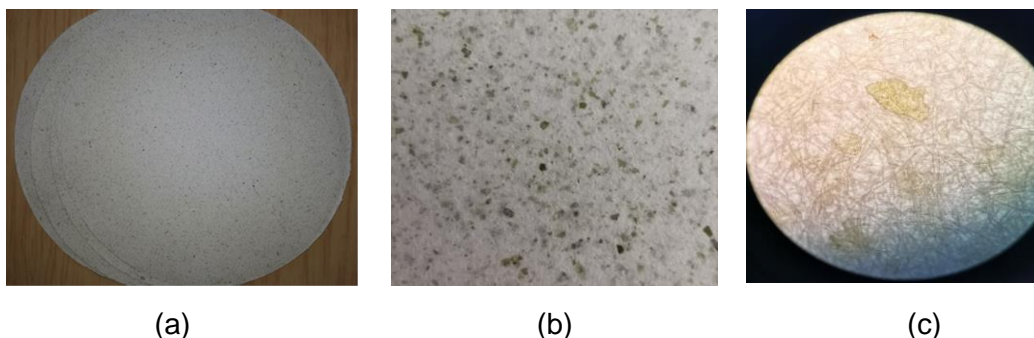


Figura 2.16. Foaie de laborator de hârtie de filtru cu adaos de 8% alge din specia *Ulva rigida*, Ø 20 cm (a); Aspectul hârtiei de filtru cu 8%, imagine mărită (b); Incorporarea algelor în structura hârtiei, sechestrarea particulelor de alge de către fibrele celulozice, imagine mărită, magnitudine 50x (c); [Căpriță, F.C., ș.a., 2021]

Algele s-au distribuit omogen în toată masa hârtiei (figura 2.16 a), nu există aglomerări ori suprafețe unde acestea să nu se fi distribuit (figura 2.16 b) iar în urma etapei de uscare algele s-au uscat fără a prezenta variații de uscare. Acestea s-au înglobat în masa hârtiei, fiind sechestrare de către fibrele celulozice (figura 2.16 a-c).

2.3. Metodele de analiză utilizate în cadrul cercetării practice

Probele de alge marine și hârtii de filtru cu adaos de alge marine au fost supuse unor analize spectrometrice și spectroscopice prin aplicarea unor metode avansate: tehnica SEM-EDX pentru identificarea elementală și structurală, tehnica ATR-FTIR pentru identificarea structurii chimice și tehnicile nucleare PIXE, PIGE în fascicul de ioni accelerați pentru identificare elementală. Probele de hârtii de filtru cu adaos de alge marine au fost analizate și din punct de vedere fizico-mecanic pentru determinarea proprietăților de rezistență. Probele de apă uzată, tratată și filtrată au fost analizate cu ajutorul tehnicii spectrofotometrice UV-VIS.

2.3.1. Metode spectrometrice avansate

- Analiza elementală și microstructurală prin Microscopia electronică de baleiaj (SEM) cuplată cu Spectrometria de raze X cu dispersie după energie (EDX)

Pentru determinarea elementală, microstructurală și morfologică a suprafeței probelor de alge marine precum și a hârtiei de filtru cu adaos de alge marine în masă, a fost aplicată tehnica de analiză SEM-EDX, efectuată în cadrul Laboratorului de Microscopie electronică din cadrul Facultății de Științe și Mediu – UDJG. Metoda Microscopiei Electronice de Baleiaj (SEM), cuplată cu Spectrometria de Raze X cu dispersie după energie (EDX), este o metodă foarte cunoscută și foarte utilizată, datorită multitudinii tipurilor de materiale care se pot analiza, datorită ușurinței de pregătire a probelor, și a rezultatelor foarte detaliate ce se obțin în urma aplicării ei, fiind o tehnică calitativă și cantitativă [Ene, A., 2006], [Pirozzi, N.M., ș.a., 2021], [Gupta, S., ș.a., 2022], [Gniadek, M., și Dąbrowska, A., 2019].

Probele de alge și de hârtie de filtru au fost analizate cu ajutorul microscopului SEM model FEI QUANTA 200 (Thermo Fisher Scientific, USA) (figura 2.17.). Pentru toate investigațiile s-a folosit o tensiune de accelerare a fasciculului de 10 kV și un semnal de electroni secundari (SE) pentru a excita cât mai multe elemente. Probele au fost montate pe un suport de aluminiu prin intermediul benzii adezive de carbon conductiv. Determinarea distribuției elementare a fost realizată prin tehnica de microanaliză EDX dezvoltată la centrul

de cercetare INPOLDE al UDJG [Ene, A., ș.a., 2013], [Ignatenko, O.V., ș.a., 2013], [Căpriță, F.C., ș.a., 2021], folosind un detector Si(Li) în stare solidă cuplat la SEM. Algoritmul ZAF de corecție a matricei (Z=numărul atomic, A=absorbție, F=fluorescență) a fost utilizat pentru a converti concentrațiile aparente (intensitatea spectrală netă) în concentrații (semicantitative) corectate pentru efectul interelement [Ene, A., ș.a., 2013]. Rezultatele au un caracter local, deoarece a fost analizată o microarie de aproximativ 1 mm², și nu întreaga suprafață a probelor [Căpriță, F.C., ș.a., 2021].



Figura 2.17. Microscopul electronic de baleiaj (SEM) (sursa: Căpriță, F.C., Laboratorul de Microscopie electronică din cadrul Facultății de Științe și Mediu – UDJG)

- Determinarea structurii chimice cu ajutorul Spectrometriei în infraroșu cu transformată Fourier și reflexie totală atenuată (ATR-FTIR)

Pentru această determinare s-a utilizat tehnica spectrometriei în infraroșu cu transformată Fourier, care este tot mai larg răspândită și utilizată în studiul materialelor organice și anorganice datorită rapidității în obținerea de rezultate calitative.

Probele au fost investigate prin tehnica spectroscopiei ATR-FTIR, utilizând spectrometrul FTIR Bruker Tensor 27 FTIR cuplat cu un dispozitiv ATR cu diamant (figura 2.18.) din cadrul Laboratorului Centrului de Cercetare INPOLDE-UDJG [Praisler, M., ș.a., 2015]. Spectrele au fost înregistrate în intervalul 4000-400 cm⁻¹ sub forma unei medii a 32 de scanări, la o rezoluție de 4 cm⁻¹. Metoda spectroscopiei în infraroșu cu transformată Fourier - reflexie totală atenuată (ATR-FTIR) ajută la identificarea grupurilor funcționale specifice și a structurii chimice a materialelor complexe [Căpriță, F.C., ș.a., 2022].



Figura 2.18. Spectrometru Bruker Tensor 27 FTIR, cuplat cu dispozitiv ATR cu cristal de diamant [Căpriță, F.C., ș.a., 2022]

- Analiza elementală a probelor prin Emisia de radiații Gama (PIGE) și X (PIXE) induse de particule încărcate

Pentru determinarea elementală a probelor de alge și a unor probe de hârtie de filtru cu adaos de alge marine în masă, s-au utilizat tehnicile nucleare de analiză în fascicul de ioni accelerați (IBA). Această tehnică implică bombardarea unei probe cu un fascicul de particule încărcate (de exemplu, protoni, deuteroni sau ioni grei) pentru a produce radiații X caracteristice emise de atomii din probe [Ene, A., ș.a., 2006]. Spectroscopia PIXE poate fi utilizată pentru detectarea elementelor prezente în probe cu o precizie ridicată și cu limite de detecție foarte mici (analiza de urme) și pentru a determina distribuția elementelor într-o probă [Ene, A., și Pantelică, A., 2011].

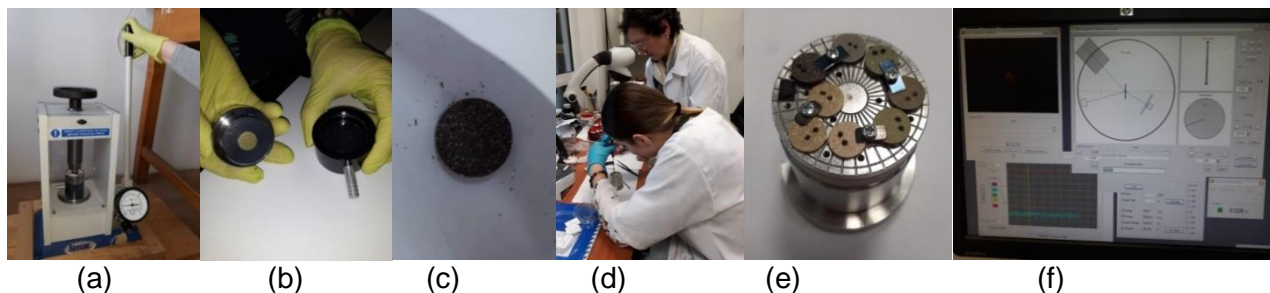


Figura 2.21. Imagini din timpul pregătirii probelor pentru analizele PIGE-PIXE: Presa hidraulică tip Atlas Specac (a), Exemplu de probă de pelete din alge marine, genul *Ulva*, mojarate (b) și (c); Imagini din timpul fixării peletelor pe dispozitivul de ținte în vederea dozării în vid (d); Dispozitivul de fixare a probelor solide în vederea dozării în vid cu diverse probe (e); Echipament periferic ce prezintă rularea programului ce permite setarea traiectoriei fasciculului și calibrarea acesteia (f). (sursa: Căpriță, F.C., Laboratorul IFIN-HH Măgurele)

Pentru analiza probelor de alge și de hârtie de filtru cu adaos în masă de alge marine din specia *Ulva rigida*, s-au utilizat simultan tehnicile PIXE și PIGE, care constau în iradierea probelor într-o cameră de reacție multițintă cu un fascicul de protoni de 3 MV în vid pentru analize multielementale unor probe de alge s-a utilizat suplimentar și tehnica PIXE cu fascicul extern. Dispozitivul experimental include doi detectori diferiți, unul este un detector Ortec HPGe de 20 mm² și 8 mm grosime pentru analiza PIXE în vid iar celălalt este un detector Ortec HPGe GEM10PA-70 pentru analiza PIGE. Acesta din urmă are o rezoluție de 1,75 keV la 1332 keV (⁶⁰Co) și o capacitate de detecție de 10% din numărul total de particule incidente. Cei doi detectori au fost plasați sub un unghi de 45° față de direcția de propagare a fasciculului și de suprafața eșantionului. Adicional, s-a folosit o metodă PIXE care a implicat utilizarea unui fascicul extern [Ene, A., ș.a., 2019a] și a unui detector din siliciu X-123 SDD Fast Amptek. Detectorul are o putere de rezoluție de 140 keV la 5,9 keV, o suprafață efectivă de 25 mm² și o grosime de 500 μm. Probele de alge marine ce aparțin genului *Ulva* au fost fin mojarate și omogenizate iar apoi au fost presate cu ajutorul unei prese hidraulice tip Atlas Specac (figura 2.21. a), pentru obținerea unor pelete (figura 2.21 b și c), care au fost poziționate prin fixare pe dispozitivul de ținte (figura 2.21. d și e) și apoi plasate în interiorul camerei de reacție, pe un suport pentru a efectua măsurători precise în absența gazelor, în condiții de vid. În metoda PIXE cu fascicul extern, eșantioanele sunt plasate pe un suport lung și subțire, numit riglă, care este amplasat perpendicular pe direcția fasciculului.

2.3.3. Metode fizico-mecanice

Încercările fizico-mecanice pentru determinarea caracteristicilor hârtiilor de filtru cu adaos în masă de alge marine au fost efectuate în "Laboratorul de încercări fizico-mecanice pentru celuloză, hârtie și carton" acreditat de Asociația Română de Acreditare (RENAR) al societății Cephart S.A. Brăila. Utilizând echipamentele din dotarea laboratorului, s-au putut determina caracteristici structurale ale probelor, precum gramajul, grosimea, densitatea, permeabilitatea la aer, prin metoda Gurley, determinarea netezimii, metoda Bekk și a rezidului (conținutului de cenușă), caracteristici de rezistență mecanică, prin determinarea sarcii de rupere, a lungimii de rupere, a rezistenței la sfâșiere prin metoda Elmendorf, rezistenței la plesnire și a celei la pliere, dar și caracteristici de absorbție prin determinarea capacității de absorbție a apei, metoda Cobb₆₀, și prin determinarea umidității.



Figura 2.24.

Figura 2.25.

Figura 2.26.

Figura 2.27.

Figura 2.28.

Figura 2.29.



Figura 2.30.

Figura 2.31.

Figura 2.32.

Figura 2.33.

Figura 2.34.

Figura 2.24. Balanță analitică tip RADWAG AS 220.R2

Figura 2.25. Micrometru automat TNB 1-A

Figura 2.26. Aparat pentru determinarea permeabilității GURLEY-Lorentzen & Wettre tip 4-1

Figura 2.27. Aparatul pentru determinarea netezimii Bekk

Figura 2.28. Cuptor pentru determinarea conținutului de cenuși

Figura 2.29. Dinamometru INSTRON 4411

Figura 2.30. Echipament pentru determinarea rezistenței la sfâșiere

Figura 2.31. Aparatul Frank - Bursting Strength Tester 18530 F000

Figura 2.32. Aparatul pentru determinarea rezistenței la pliere (duble îndoiri) Schopper

Figura 2.33. Echipament pentru determinarea absorbției COBB OS

Figura 2.34. Etuvă Memmert

(sursa figurilor 2.24.-2.34.: Căpriță, F.C., Laboratorul de Încercări Fizico-Mecanice pentru Hârtie și Carton, Acreditat RENAR, Ceprohart SA Brăila)

2.4. Concluzii parțiale

Au fost prezentate particularitățile tehnicilor de analiză SEM-EDX și ATR-FTIR pentru caracterizarea compoziției mineralogice a probelor de alge marine și hârtii de filtru cu adaos de alge marine în masă. Tehnica SEM-EDX permite identificarea micro și macroelementelor, metoda SEM permite analiza structurală, micromorfologică a probelor, în timp ce prin metoda EDX se pot obține rezultate semicantitative cu privire la concentrația elementelor ce se regăsesc în probele supuse investigațiilor. Tehnica ATR-FTIR permite identificarea grupărilor funcționale ce sunt caracteristice mineralelor ce se vor regăsi în probe. Cu ajutorul tehnicilor nucleare PIXE și PIGE se vor putea evidenția prezența elementelor ușoare cât a elementelor grele. Urmând pașii de fabricație a hârtiilor la nivel laborator, se pot obține hârtii de filtru cu adaos de alge marine, ce urmează să fie analizate în cadrul unui laborator acreditat RENAR pentru determinarea calității produsului obținut, iar prin tehnicile spectroscopice, se vor evidenția caracteristicile de reținere a poluanților studiați, de către produsul nou obținut.

3. Rezultatele analizelor cercetării capacității de adsorbție a poluanților de tipul metalelor grele de către macroalgele marine utilizate în diverse aplicații

Primul pas efectuat în cadrul cercetării a fost cel al evaluării materialelor utilizate, al analizei structurale și elementale și al analizei caracteristicilor materialului nou obținut, iar mai apoi testarea materialului privind capacitatea de adsorbție a poluanților analizați. Rezultatele au fost diseminate prin publicarea în articole.

3.1. Caracterizarea morfologică și elementală a hârtiei de filtru cu adaos de alge marine macrofite prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) și spectrometrie de raze X cu dispersie după energie (EDX)

Cu ajutorul tehnicii SEM, s-au putut evalua modificările microstructurale din timpul procesului de incorporare și omogenizare a algelor marine din specia *Ulva rigida* în hârtia de filtru. Rezultatele imagistice (figura 3.1.) au evidențiat un nivel optim de adsorbție în funcție de conținutul de alge adăugate în probele de hârtie.

În prima parte a studiului, proba constituită din pulberea de alge obținută prin deshidratare și mojarare a fost supusă unei evaluări imagistice. În figura 3.1. (a) se pot observa imaginile microscopice ale particulelor de dimensiuni reduse de alge din specia *Ulva rigida*, structura acestora și suprafața care prezintă o formă poligonală neregulată, dimensiunea medie fiind de aproximativ 500 μm. Pe suprafața particulelor s-a observat un aranjament celular regulat, celule sub formă ovală, dens aglomerate, cu o microstructură similară cu cea a spumelor industriale. Proba nu prezintă impurități sub forma unor particule de nisip, simpla spălare cu apă a probelor fiind suficientă.

Din imaginea SEM a probei martor, (figura 3.1.b), constând în hârtie de filtru fără adaos de alge marine, s-a putut observa o rețea densă compusă din fibre de celuloză așezate în mod aleatoriu. Această rețea densă caracterizează materialul ca fiind unul cu o rezistență mecanică ridicată și o anumită microporozitate.

Introducerea particulelor de macrofite în masa probelor constând în hârtie de filtru modifică distribuția structurii rețelei fibrilare. Pentru micrografiile SEM din figura 3.1. c-g, odată cu creșterea conținutului de macroalge în matricea hârtiei de la o concentrație de 0,5 % la 8 %, se observă o dispunere diferită a fibrelor de celuloză și s-a observat spațiul pe care particulele de alge îl ocupă, fibrele de celuloză care au creat rețeaua de fibre, înglobând și particulele de alge. Încorporarea particulelor de alge a fost vizibilă ca plăci poligonale gri închis (bucăți mici sau agregate) printre fibre și au fost delimitate prin linii galbene pe fiecare imagine, pentru o mai ușoară observare a acestora.

Analizând imaginile SEM, se poate admite faptul că materialele testate au prezentat un nivel optim de incorporare a particulelor de alge în funcție de concentrația acestora, precum și o suprafață eterogenă. Astfel, particulele sunt distribuite uniform, fără a crea aglomerări în rețeaua hârtiei, ceea ce indică o eficiență ridicată a procesului de omogenizare. Mai mult, creșterea cantității de particule de alge la 4% și 8% a condus la formarea unor regiuni mai dense în particule de alge (figura 3.1. f și g), fără a se distruge rețeaua de fibre. Însă, un aspect important care a atras atenția, este modul în care particulele de alge și fibrele de celuloză interacționează în diferite etape ale procesului de sintetizare. Iar în cazul adaosului de 8% alge marine, nu s-au observat pe parcurs îmbunătățiri semnificative ale rezistenței mecanice a materialului final. Acest comportament confirmă faptul că cele două faze nu interacționează într-un mod sinergic pentru a forma un material mai rezistent decât din contră,

slăbește rezistența mecanică, fără a se putea indica goluri în material, chiar dacă particulele de alge se comportă ca un material de umplere, compactând structura hârtiei [Căpriță, F.C., ș.a., 2021].

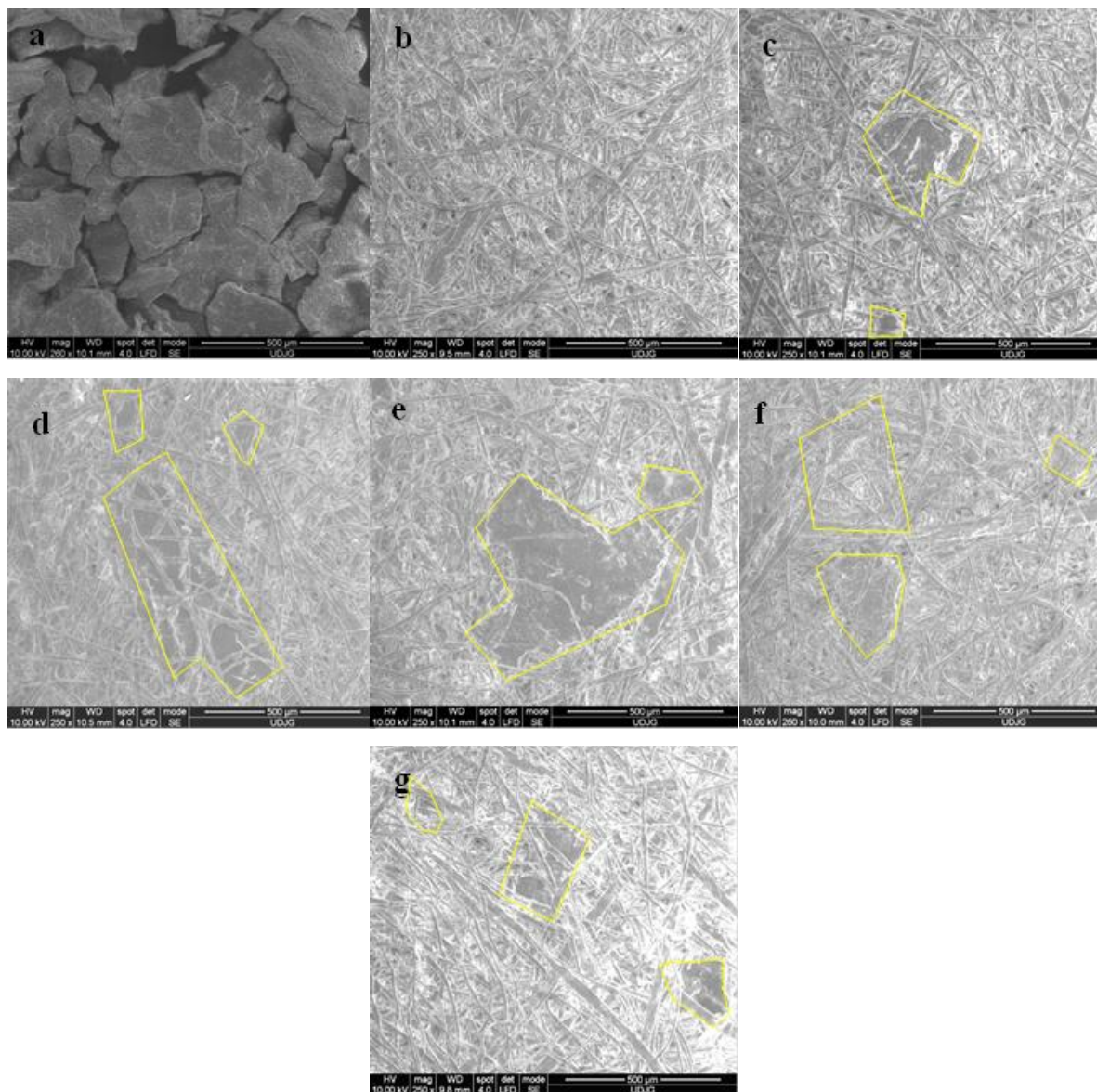


Figura 3.1. Imagini SEM ale algelor *Ulva rigida* (a), hârtie de filtru (P0) (b), hârtie de filtru + 0,5% alge (P1) (c), hârtie de filtru + 1% alge (P2) (d), hârtie de filtru + 2% alge (P3) (e), hârtie de filtru + 4% alge (P4) (f) și hârtie de filtru + 8% alge (P5) (g) [Căpriță, F.C., ș.a., 2021]

Microanaliza chimică a probelor analizate constând în alge marine, genul *Ulva*, și hârtii de filtru cu alge marine adăugate în masă, s-a realizat prin metoda EDX, iar rezultatele cantitative sunt prezentate în tabelul 3.1. În urma aplicării metodei, s-au identificat 18 elemente, detectate la diferite niveluri de concentrație. Proba P0, ce constă în proba martor de hârtie de filtru, nu conține alge marine, motiv pentru care singurele elemente prezente și identificate sunt C și O. Celelalte probe, P1, P2, P3, P4 și P5 prezintă mai multe elemente; în special, în cantități mai mari, după C și O, s-a putut identifica N, S și Ca, urmate ca și concentrații de Mg, Cu și Zn.

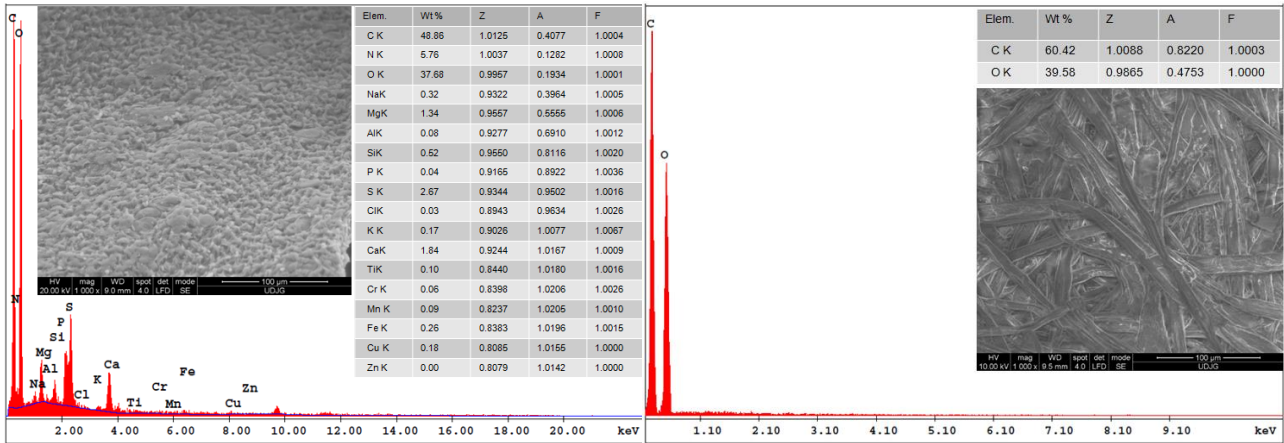
Tabel 3.1. Rezultatele cantitative SEM-EDX pentru compoziția chimică a materialelor sintetizate pe bază de hârtie de filtru și alge marine [Căpriță, F.C., ș.a., 2021]

Element	Concentrație (wt.%)						
	Alge	P0	P1	P2	P3	P4	P5
C	48.86	60.42	55.81	56.34	57.03	56.80	54.62
N	5.76		2.50	3.05	2.41	2.63	3.01
O	37.68	39.58	32.43	32.98	35.04	34.65	33.40
Na	0.32		0.13	0.18	0.17	0.29	0.13
Mg	1.34		0.63	0.63	0.38	0.50	0.60
Al	0.08		0.00	0.12	0.12	0.14	0.08
Si	0.52		0.10	0.21	0.07	0.08	0.15
P	0.04		0.31	0.25	0.13	0.24	0.32
S	2.67		2.58	2.43	2.18	1.89	2.50
Cl	0.03		0.06	0.15	0.00	0.00	0.10
K	0.17		0.00	0.00	0.00	0.00	0.19
Ca	1.84		3.23	2.65	2.07	1.67	2.71
Ti	0.10		0.12	0.00	0.00	0.00	0.12
Cr	0.06		0.14	0.00	0.00	0.00	0.11
Mn	0.09		0.23	0.00	0.00	0.00	0.27
Fe	0.26		0.40	0.13	0.13	0.16	0.44
Cu	0.18		0.79	0.36	0.00	0.52	0.47
Zn	0.00		0.56	0.54	0.27	0.42	0.79

Analiza cantitativă a sistemului hârtie-alge a indicat faptul că pe lângă C și O (H nu poate fi identificat), ca elemente de bază în hârtie, se regăsesc și alte componente majore, și anume minerale și metale. Prin urmare, cantitatea de constituenți anorganici a fost determinată după cum urmează: macroelemente (N, P, K), mezoelemente (Ca, Mg și S) și microelemente (Na, Si, Al, Cl și Ti). În primul rând, N (în concentrație de 2,41-3,05%) a fost observat la un nivel mai ridicat, iar S (1,89-2,58%) la un nivel mediu. Prezența nutrienților de tip N și P propune *Ulva rigida* ca factor pentru producția de biomasă de alge. În al doilea rând, Na (0,13-0,29%), Si (0,07-0,21%) și Al (0,00-0,14%) pot fi bioacumulate de *Ulva rigida* la nivel de urme.

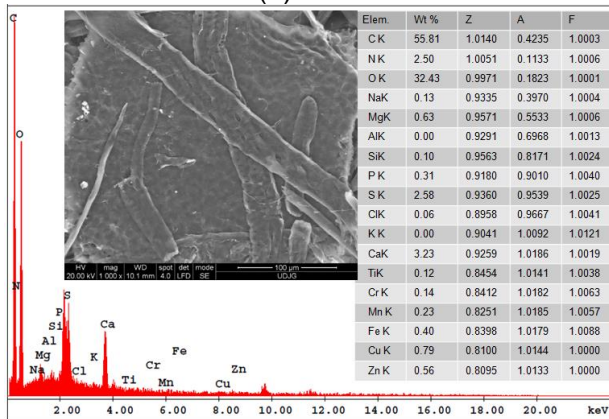
Cantitatea fiecărui cation (K, Na, Mg și Ca) a prezentat aceeași tendință de variație în funcție de conținutul de alge adăugate. Pentru toate probele, concentrația de Ca a fost mai mare decât cea de Mg. Datele obținute arată o diferență între concentrația elementelor în funcție de creșterea conținutului de alge, confirmată și de rezultatele privind conținutul de cenușă din tabelul 3.12. [Căpriță, F.C., ș.a., 2021].

În plus, pot fi identificați compuși fosfați, azotați, nitriți, fiind esențiali pentru fotosinteză, și oxizi de siliciu din scheletul silicios al diatomeelor. Prin bioacumulare, ca proces spontan apărut în apa salină, s-au găsit unele elemente metalice, în diferite concentrații procentuale, cum ar fi Zn (0,27-0,79%), Cu (0,00-0,79%), Fe (0,13-0,44%), Mn (0,00-0,27%) și Cr (0,00-0,14%), în succesiune descrescătoare a concentrației lor. Acest fapt poate demonstra un proces optim de integrare a ionilor metalici prin rețeaua celulară a biomasei. *Ulva rigida* îmbogățită cu ioni de Zn și Cu (conținut maxim de 0,79%) a indicat distribuția acestora sub formă de agregare pe suprafața macroalgei. Reducerea concentrației de ioni de Ca, Na și K a indus schimbul de ioni metalici cu Zn și Cu în timpul procesului de biosorbție [Căpriță, F.C., ș.a., 2021].

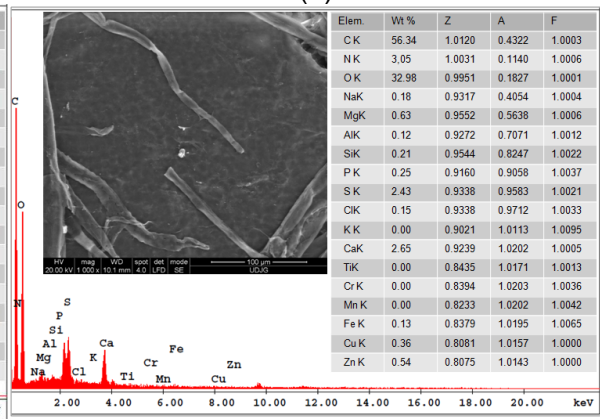


(a)

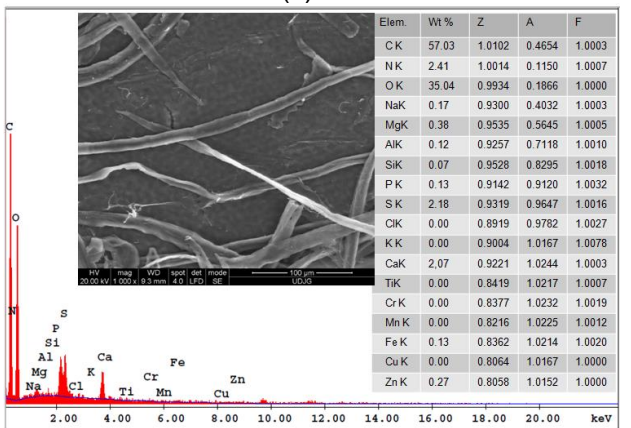
(b)



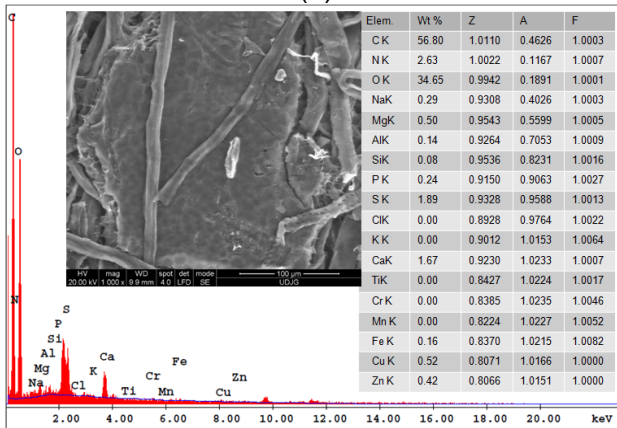
(c)



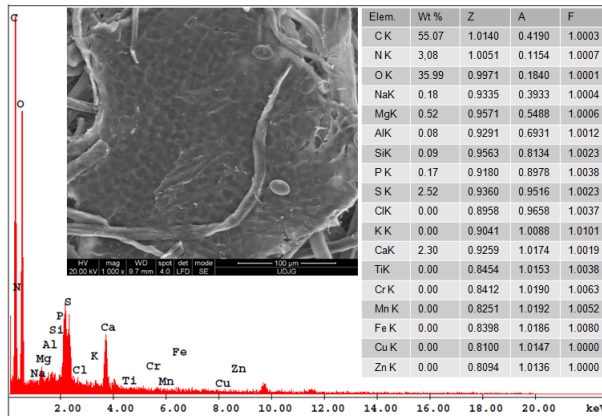
(d)



(e)



(f)



(g)

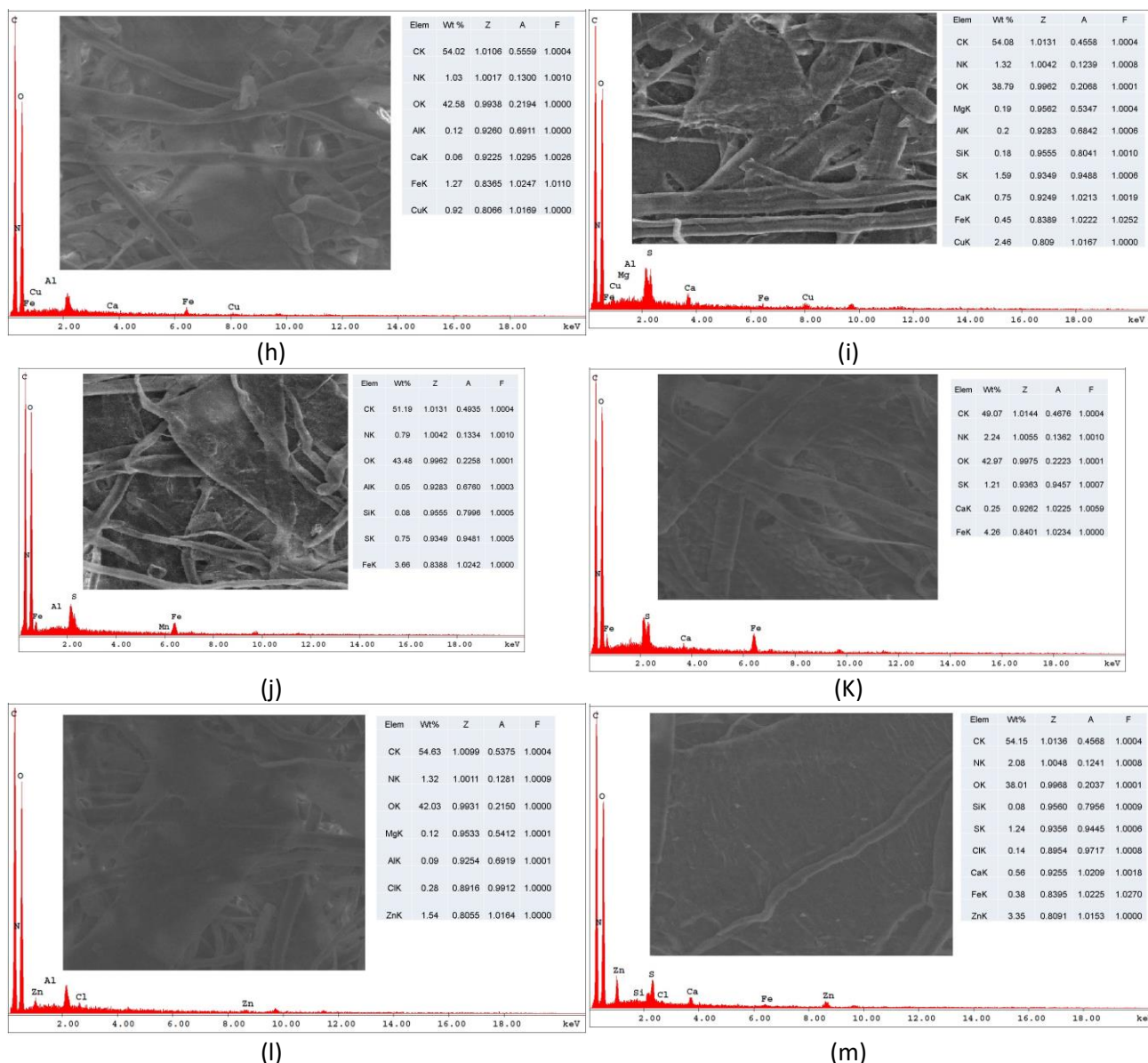


Figura 3.3. Rezultatele SEM-EDX ale probelor analizate: Alge marine din specia *Ulva rigida* (a); (PM) Hârtie de filtru probă martor (b); (P1) Hârtie de filtru cu adaos de 0,5% alge marine (c); (P2) Hârtie de filtru cu adaos de 1% alge marine (d); (P3) Hârtie de filtru cu adaos de 2% alge marine (e); (P4) Hârtie de filtru cu adaos de 4% alge marine (f); (P5) Hârtie de filtru cu adaos de 8% alge marine (g) [Ene, A., ș.a., 2023], Hârtie de filtru PM (h, i, j) și Hârtii de filtru cu 30% adaos de alge marine în masă (i,k,m) utilizate la filtrarea unor soluții de Cu, Fe și Zn [Căpriță, F.C., ș.a., 2023]

Din imaginile captate cu ajutorul microscopiei de baleiaj (figura 3.3.) se poate observa suprafața particulelor de alge marine din specia *Ulva rigida*, proba este omogenă, suprafețele nu prezintă rugozități iar în cazul imaginilor probelor ce corespund hârtiilor de filtru cu adaos de alge, se poate observa legătura dintre fibrele de celuloză de foioase și rășinoase și cum acestea se formează și de jur împrejurul particulelor de alge, înglobându-le în masa hârtiei.

Probele de hârtii de filtru cu adaos de 30% alge marine au fost testate din punct de vedere al capacității de filtrare, în urma filtrării și după uscarea acestora în aer liber, au fost analizate cu ajutorul microscopiei de baleiaj iar în urma cercetării a reieșit faptul că hârtia de filtru cu adaos de alge este mult mai eficientă pentru îndepărtarea poluanților studiați, comparativ cu proba martor de hârtie de filtru. Adaosul de alge marine favorizează reținerea

pe suprafața probei dar și în masa hârtiei, a poluanților pe bază de Cu^{2+} , Fe^{2+} și Zn^{2+} . Eficiența de reținere pentru Cu^{2+} a crescut cu un procent de 167,39 %, pentru Fe^{2+} cu 16,39% iar pentru filtrarea surselor poluate cu Zn^{2+} , eficiența de reținere este îmbunătățită datorită adaosului de alge marine, cu un procent de 117,53 %, comparativ cu proba martor ce nu conține alge marine.

3.2. Caracterizarea structurii chimice prin Spectroscopie ATR-FTIR

Tehnica ATR-FTIR aplicată pe probele ce au constat în alge marine și hârtii de filtru cu adaos de alge marine în masă, fabricate la nivel laborator ce au ca scop reducerea metalelor grele din apele poluate industriale. Pe baza capacităților tehnicii FTIR, folosind lumina infraroșie pentru a scana probele și a identifica proprietățile chimice ale acestora, pot fi caracterizate materialele organice, polimerice și, în unele cazuri, anorganice. Prin utilizarea acestei metode este posibil să se determine modificări în structura chimică a probei sau modificări în mediul din jurul probei [Anderson, J.M., ș.a., 2010]. Analizele FTIR completează rezultatele obținute prin SEM pentru caracterizarea microstructurii, precum și prin SEM-EDX și tehnicile cu fascicule de ioni PIXE și PIGE pentru microcompoziția și distribuția elementară în matricea de hârtie și alge. Analizele inițiale asupra probelor, au scopul de a identifica elementele componente și evaluarea celor care pot atrage atenția asupra celor cu potențial toxic.

Algele marine prezintă o compoziție chimică complexă, ce diferă în funcție de specie, algele verzi fiind bogate în clorofilă și proteine iar cele brune în xantofile și polizaharide, de sursele de apă și alte componente de mediu în care se dezvoltă, algele marine pot conține mai multe minerale și oligoelemente în timp ce algele care se dezvoltă în surse de apă dulce pot fi mai bogate în carbohidrați. Stadiul de dezvoltare este un alt factor care determină compoziția chimică, astfel că algele aflate într-un stadiu incipient de dezvoltare pot conține mai multe proteine și aminoacizi iar cele mature carbohidrați și lipide. Chiar și culoarea algelor poate indica caracteristici de compoziție chimică, algele roșii conțin ficobiliproteine iar cele verzi clorofilă.

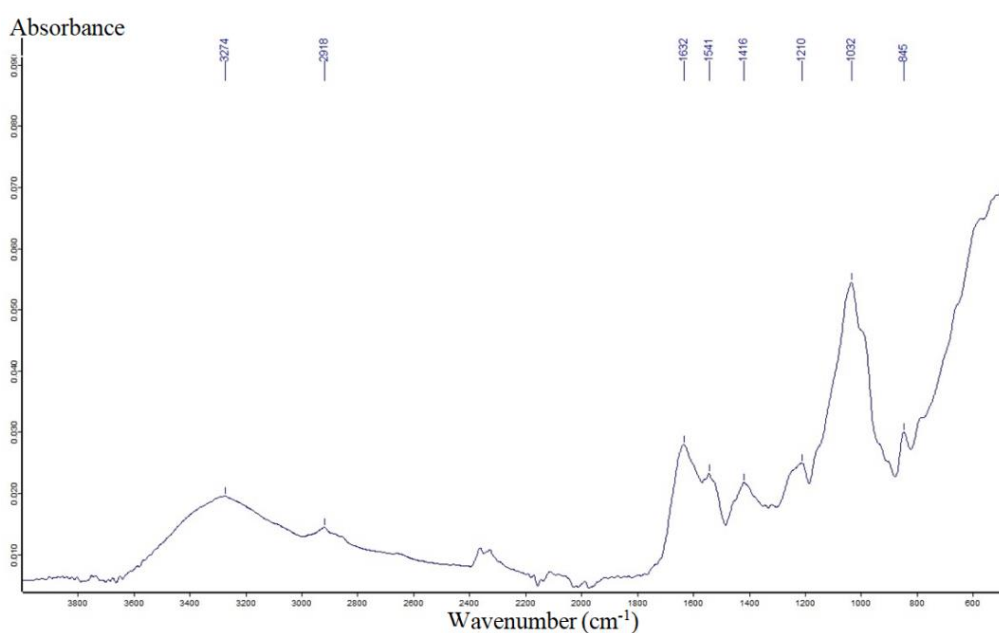


Figura 3.5. Spectrul ATR-FTIR caracteristic probei de algă marină *Ulva rigida*, colectată din zona Casino Constanța [Căpriță, F.C., ș.a., 2022].

Tabel 3.2. Benzi de absorbție, din domeniul IR, caracteristice asociate cu vibrațiile grupărilor funcționale prezente în proba de alge marine *Ulva rigida*

Nr. Crt.	Banda de absorbție (cm ⁻¹)	Modul vibrațional
1	3274	v (O – H)
2	2918	v (C – H)
3	1632	v (C=O)
4	1416	v (C – O – O)
5	1210	v (S=O)
6	1032	v (C – O – C)
7	845	v (C – O – S)
v-vibrație de întindere		

Spectrul IR al algei *Ulva rigida* este comparabil cu spectrul IR al polizaharidelor sulfatate derivate din alge marine [Aguilar-Briseno, J.A., ș.a., 2015]. Spectrul ATR-FTIR al algei *Ulva rigida* (figura 3.5.) prezintă o bandă largă de absorbție la 3274 cm⁻¹, atribuită vibrației de întindere a grupului O-H prezent în structura polizaharidică. Picul slab de la 2918 cm⁻¹ este legat de vibrația de întindere a legăturii alifatică C-H a grupului metil. Banda de absorbție IR de 1632 cm⁻¹ este atribuită vibrației de întindere a grupului chimic C=O, iar banda de absorbție de 1416 cm⁻¹ este atribuită vibrației de întindere simetrică a grupului COOH [Ibrahim, M.I.A., ș.a., 2022]. Natura sulfatată a polizaharidei este evidențiată de banda de absorbție de 1210 cm⁻¹ care este atribuită vibrației de întindere a grupului ester de sulfat S=O și de vârful de 845 cm⁻¹ care este atribuit vibrației de întindere C-O-S a grupului sulfat [Castro, R., ș.a., 2005]. Picul de absorbție de 1032 cm⁻¹ este atribuit vibrației de întindere a grupului C-O-C [Tian, H., ș.a., 2015].

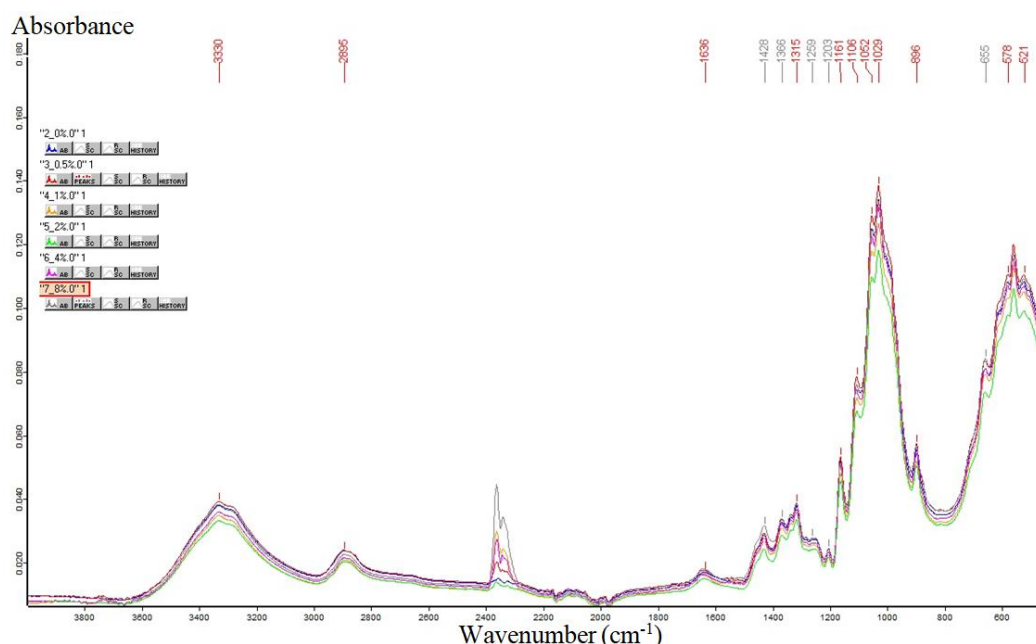


Figura 3.6. Spectrele ATR-FTIR pentru proba martor (hârtie de filtru- (linia albastră) și probele conținând în hârtie de filtru cu adaos de alge marine, 0,5% (linia roșie), 1% (linia portocalie), 2% (linia verde), 4%(linia roz) și 8% (linia neagră) [Căpriță, F.C., ș.a., 2022].

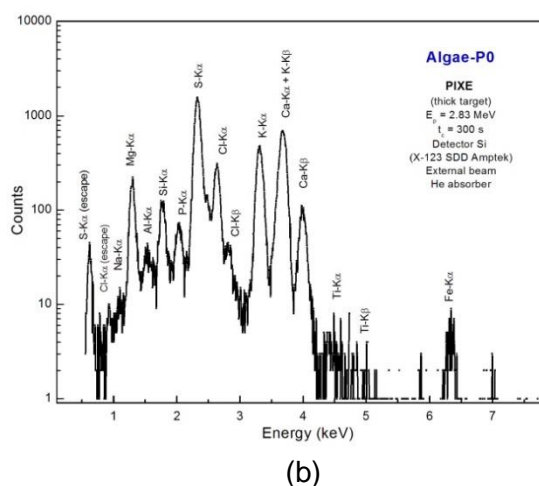
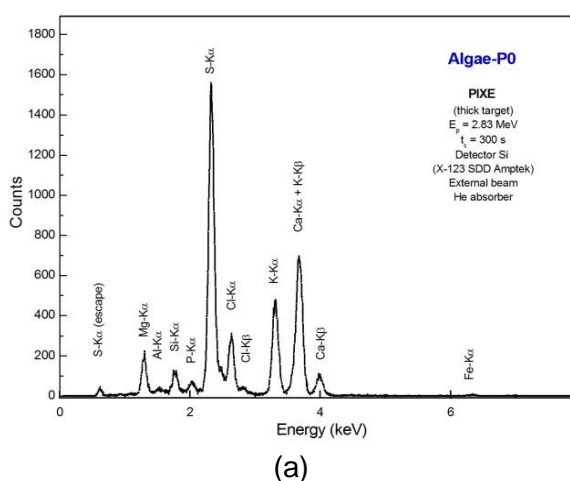
În figura 3.6., spectrele ATR-FTIR pun în evidență faptul că benzile de absorbție pentru probele de hârtii de filtru sunt asemănătoare, totuși înregistrează mici diferențe ale picurilor iar pe baza acestora au fost atribuite vibrațiile caracteristice grupărilor funcționale. Polizaharidele sulfatate, cum ar fi fucoidanul și ulvanul, pot fi extrase din anumite specii de alge marine. În urma interpretării rezultatelor, se poate observa că în spectrul ATF-FTIR aparținând algei *Ulva rigida* se pot identifica benzi de absorbție aparținând întinderilor vibraționale ale grupărilor O-H prezente în structura polizaharidică, legăturilor C-H ale grupării metil, precum și grupărilor COOH, grupărilor ester sulfat și grupărilor C-O-C. Se constată că în structura algelor analizate nu există elemente care să le facă inutilizabile pentru filtrarea apelor uzate și pentru contactul cu apa potabilă [Căpriță, F.C., ș.a., 2022].

Diferite grupări de legare, de exemplu OH-, COO-, NO₃-, RS-, SH, PO₄-, RNH₂- și RO- favorizează adsorbția ionilor metalici. Aceste grupări există în exterior pe suprafața celulei și în interiorul peretele celular în citoplasmă și vacuole [Bilal, M., ș.a., 2018].

3.3. Determinarea concentrațiilor elementelor în probele analizate prin metodele analitice nucleare IBA, PIXE și PIGE

Metodele PIXE și PIGE au fost aplicate probelor de alge marine din genul *Ulva*, specia *Ulva rigida* și de hârtii de filtru cu adaos de alge marine în masă, din aceeași specie la diferite concentrații, obținute la nivel laborator. Această metodă a fost aplicată în scopul evaluării probelor inițiale, în vederea identificării și cuantificării elementelor care se regăsesc inițial în aceste probe, ca mai apoi să se poată demonstra capacitatea de adsorbție a poluanților din sursa de apă, prin tehnici precum SEM-EDX și de spectrofotometrie.

Cu ajutorul tehnicilor de analiză nucleare s-au putut determina atât elemente ușoare cât și grele: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn. Cu ajutorul metodei PIXE s-au putut identifica elementele chimice dintr-un număr de 7 probe diferite, și anume, alge marine din genul *Ulva*, specia *Ulva rigida*, hârtie de filtru utilizată ca probă martor, fără adaos de alge și hârtii de filtru cu adaos de alge marine, adaosuri în masă de 0,5, 1, 2, 4, și 8%..



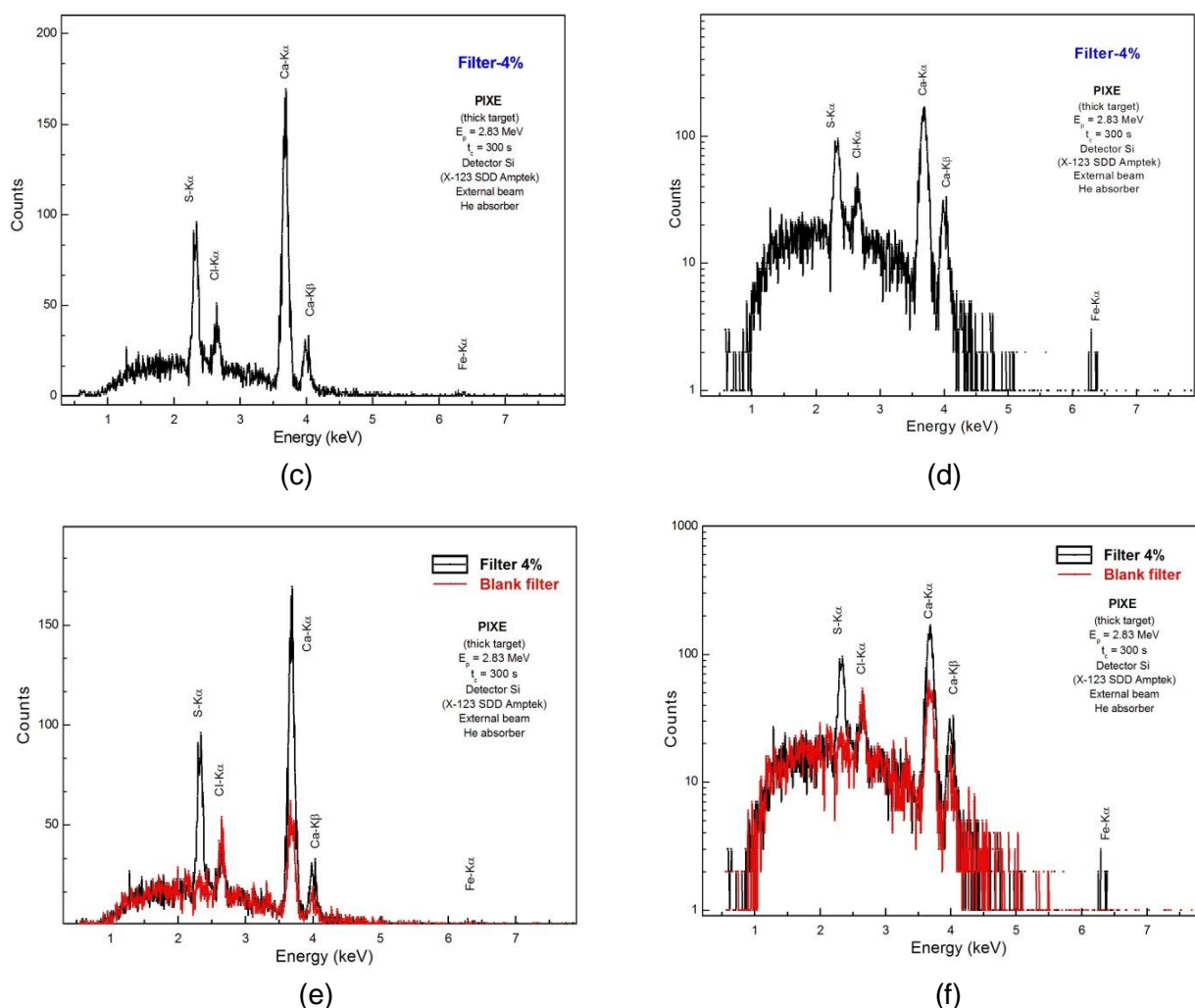


Figura 3.7. Spectrele PIXE: Spectrele probei de macroalge (a) și (b); Spectrele probei de hârtie de filtru cu adaos în masă de alge marine în concentrație de 4% (c) și (d); Suprapunerea spectrelor hârtiei de filtru proba martor și spectrele hârtiei de filtru cu adaos în masă de alge marine la concentrație de 4% (e) și (f) [Ene, A, ș.a., 2023].

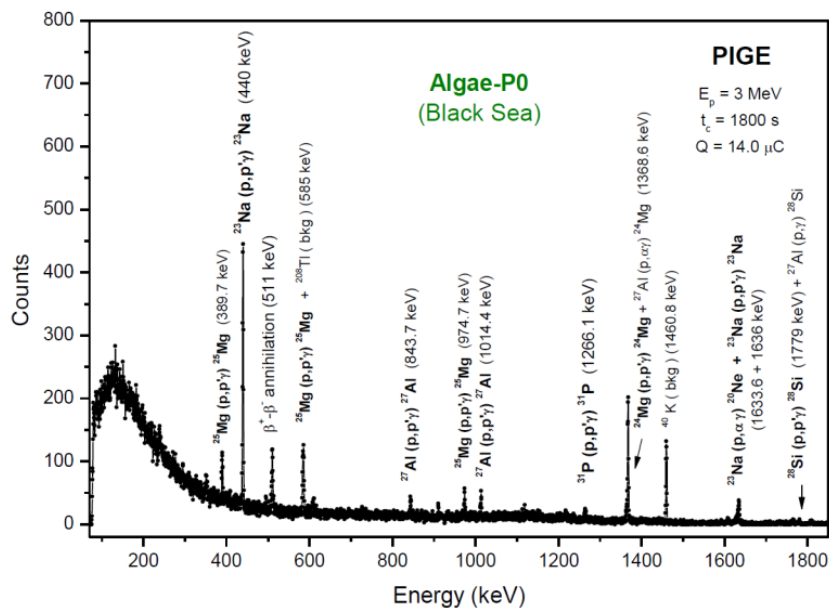


Figura 3.8. Spectrul PIGE al algelor marine din genul Ulva [Ene, A, ș.a., 2023]

Utilizarea combinată a metodelor de analiză PIXE și PIGE confirmă prezența mai multor elemente chimice (tabelul 3.10.) în matricea algală.

Tabel 3.10. Analiza PIXE și PIGE asupra probelor de alge - concentrații (c) și deviații standard (σ), în mg/kg [Ene, A., ș.a., 2023]

Element	c (PIXE) (mg/kg)	σ (mg/kg)	c (PIGE) (mg/kg)	σ (mg/kg)
Na	1238	641	1022	82
Mg	17214	676	14800	1391
Al	482	357	330	47
Si	2149	114		
P	1730	199	1488	295
S	40018	474		
Cl	7928	229		
K	10248	203		
Ca	18865	300		
Ti	56.6	46.5		
Mn	72	48		
Fe	325	72		

Prin aplicarea metodei PIXE s-au putut obține rezultate mult mai detaliate decât prin aplicarea metodei PIGE.

Tabel 3.11. Concentrația elementelor din toate probele analizate prin metoda PIXE

Element	Alge Marine	P0	P1	P2	P3	P4	P5
		Hârtie filtru (PM)	Hârtie filtru alge 0,5%	Hârtie filtru alge 1%	Hârtie filtru alge 2%	Hârtie filtru alge 4%	Hârtie filtru alge 8%
Na	1238	0	0	248.3	395	342.9	0
Mg	17214	174.69	227.5	573.4	0	239	509.2
Al	482.0	0	0	0	0	0	0
Si	2149	726.63	111.3	43.7	85.1	13.8	0
P	1730	0	0	0	0	93	0
S	40018	64.93	210.2	232.6	240.9	1752.6	1563.8
Cl	7928	8.83	706.2	632.7	582.5	531	486.3
K	10248	35.41	80.9	145.1	71.0	20.3	26.9
Ca	18865	4.31	1034.4	1480.4	1417	3367.7	2591.2
Ti	56.6	0	0	0	0	0	14.4
V	0.0	0	0	34.8	0	0	0
Mn	71.7	0	0	0	0	0	0
Fe	324.5	63.61	112.9	71.4	30.4	78.4	0
Cu	0.0	0	39.9	0	0	0	0
Zn	0.0	0	56.2	0	0	0	0
Br*	0.0	0	61.9	121.2	62.9	0	30.7
Sr*	0.0	0	0	29.9	110.4	0	135.3

* determinări folosind liniile L_{α}

Tabelul 3.11. conține date cu privire la toate elementele identificate în probele analizate, prin utilizarea metodei PIXE cu fascicul extern. După evaluarea concentrațiilor elementelor, se poate observa că nu există elemente cu potențial toxic sau concentrații ridicate ale acestora, care ar putea avea un impact negativ asupra mediului.

Se observă că cele mai mari concentrații au fost înregistrate pentru: elementul S (în alge marine și în probele de hârtie de filtru alge 4% și 8%), Ca (în proba de alge marine și în probele de hârtii de filtru cu adaos de alge, în concentrație de 0,5, 1%, 2%, 4% și 8%), Mg (în alge marine, proba martor de hârtie de filtru și hârtia de filtru alge 0,5%, 1%, 4% și 8%), Na (în proba de alge marine și în probele de hârtie cu adaos de alge marine în concentrație de 1, 2 și 4 %), Cl (în toate probele, mai puțin în proba de hârtie de filtru utilizată drept referință), Si (în algele marine și în hârtia de filtru PM), P (în algele marine).

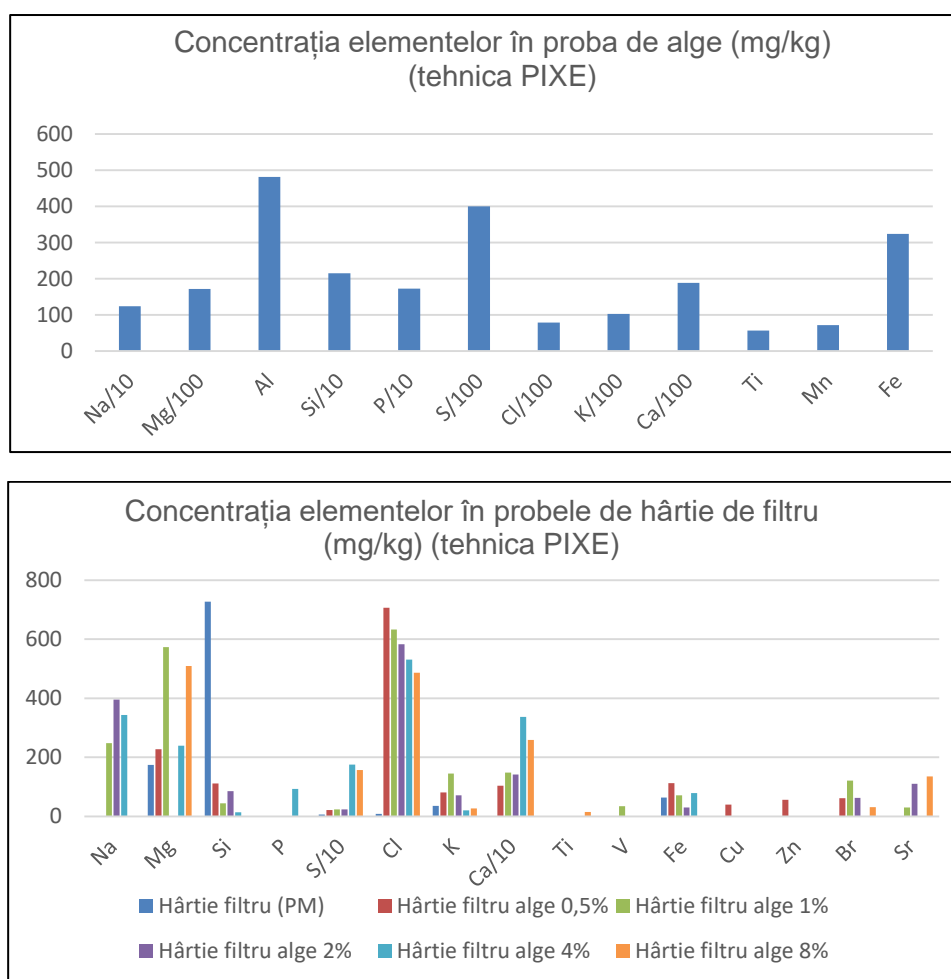


Figura 3.9. Variația concentrațiilor elementelor în probele analizate

Elementele Cr, Ni, As, și Pb nu s-au regăsit în probele analizate. Elementele Al și Mn s-au regăsit doar în algele marine. Ti s-a regăsit în proba de hârtie de filtru cu adaos de alge în concentrație de 8% în timp ce în proba ce constă în hârtie de filtru cu adaos de alge marine de 1% s-a regăsit Zn. Elementele determinate în probele de alge și de hârtie de filtru cu adaos în masă de alge au putut fi identificate pe baza liniilor K_{α} și K_{β} din seria K a radiațiilor X caracteristice speciilor atomice, cu excepția elementelor Br și Sr în probele de hârtie de filtru cu adaos de alge, care au fost cuantificate pe baza liniilor L_{α} din seria L.

3.4. Identificarea caracteristicilor de rezistență și structură și absorbție a probelor de hârtie de filtru

În tabelul 3.12. se regăesc prezentate comparativ valorile medii a 10 determinări pentru fiecare caracteristică fizico-mecanică a hârtiei de filtru cu și fără adaos de biomasă uscată de alge din specia *Ulva rigida*. Algele au fost adăugate în proporție de 0,5%, 1%, 2%, 4%, 8% (P1-P5) [Căpriță, F.C., ș.a., 2021], 10%, 20% și 30% (P6-P8) [Căpriță, F.C., ș.a., 2023] calculate la materialul absolut uscat din compoziția hârtiei de filtru, cu gramaj de 80 g/m². Scopul acestor teste a fost de a determina posibilitatea încorporării în masa hârtiei a macroalgelor eșuate și de a evalua modul în care acestea influențează caracteristicile fizico-mecanice ale hârtiei.

Tabel 3.12. Centralizarea rezultatelor analizelor efectuate asupra probelor de hârtii de filtru cu adaos de alge marine (medie a 10 determinări pentru fiecare parametru analizat) [Căpriță, F.C., ș.a., 2021].

Codificarea probelor	Adaos	Gramaj	Grosime	Densitate	Porozitate		Netezime	Conținut de cenușă	Sarcina de rupere		Lungimea de rupere		Rezistența la sfășiere	Rezistența la plesnire	Rezistența la pliere	Absorbția apei, indicele Cobb	Umiditatea
	% Alge	g/m ²	μm	g/cm ³	Față	Spate	s	%	St. uscată	St. umedă	St. uscată	St. umedă	mN	kPa	No.	g/m ²	%
P0	0	80,62	144	1,789	1,9	1,9	6	0,4	40,6	3,62	3,422	0,305	560	143	13	165,38	4,95
P1	0.5	80,33	142	1,768	2,5	2,3	6	0,42	41,01	3,78	3,470	0,320	560	143	14	170,38	5,04
P2	1	80,81	145	1,794	2,6	2,5	6	0,44	41,34	4,03	3,476	0,338	580	147	15	176,63	5,14
P3	2	80,63	143	1,774	2,6	2,5	6	0,49	43,96	4,16	3,705	0,351	620	141	15	177,31	5,23
P4	4	80,66	144	1,785	2,8	2,8	6	0,67	44,27	3,82	3,729	0,322	600	141	15	185,06	5,45
P5	8	80,47	142	1,765	3,2	3,1	6	0,93	39,73	2,35	3,355	0,198	540	127	11	179,12	5,27
P6	10	80,87	148	1,83	2,4	2,3	6,5	1,14	38,23		2,574		580	80	8	207,3	4,36
P7	20	80,93	151	1,866	2,0	1,9	6	2,39	33,23		2,578		580	90	6	206,1	5,42
P8	30	80,74	138	1,709	5,3	5,1	7,5	3,16	53,54		4,256		880	199	90	188,4	6,65

3.4.1. Determinarea caracteristicilor structurale ale hârtiei de filtru cu adaos de alge marine macrofite

- Determinarea gramajului probelor de hârtii de filtru

Rezultatele probelor sunt apropiate ca și valori deoarece a fost controlat întreg procesul de fabricație pentru a obține hârtii cu gramaj de 80 g/m² iar acest lucru a fost destul de simplu, fiind la nivel laborator; cu toate acestea, obținerea unei precizii de două zecimale este dificilă chiar și la nivel industrial însă valorile obținute au o abatere maximă de 0,21 g/m². Prezența algelor marine uscate, adăugate în masă nu a afectat gramajul probelor prin absorbția umidității din mediul ambiant. Media tuturor probelor este 80,67 g/m². S-a analizat

gramajul probelor pentru a se putea trage concluzii cu privire la celelalte caracteristici și la relațiile dintre acestea.

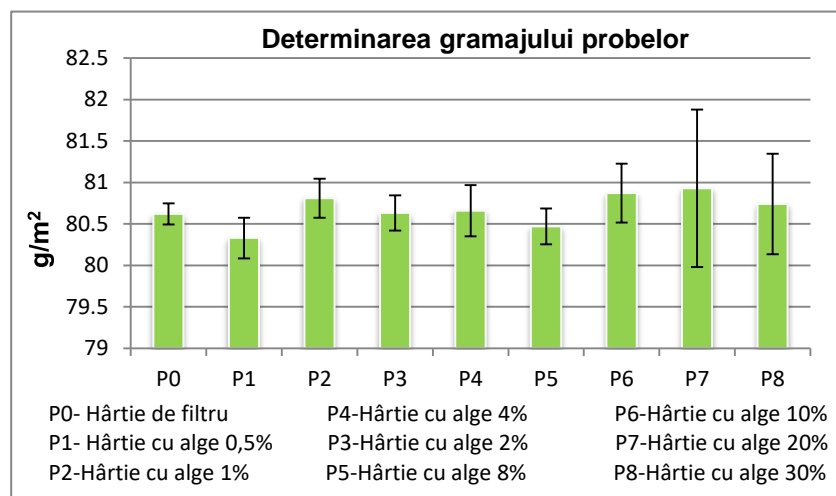


Figura 3.10. Rezultatele determinării gramajului probelor

Toate probele ce constau în hârtii de filtru, inclusiv proba martor realizată în laborator, au valoarea gramajului ușor peste 80 g/m² (figura 3.10.), proba P7 are valoarea cea mai mare, destul de apropiată de valoarea de 81 g/m² în timp ce proba P1, valoarea cea mai mică. Gramajul are influență asupra probelor prin prisma faptului că, cu cât gramajul probelor este mai mare decât cel programat a se obține, sunt condiționate și alte caracteristici precum cele de rezistență și structură [Căpriță, F.C., ș.a., 2021].

- Determinarea grosimii

Această proprietate este strâns legată de cea a gramajului probei și poate fi manipulată în funcție de utilizarea finală, de rețeta hârtiei. La nivel industrial pot fi modificați parametrii tehnologici ai mașinii de hârtie, precum presiunea liniară la presele umede, calandrarea și valoarea vacuumului la cutiile sugare, pentru a obține diferite grosimi.

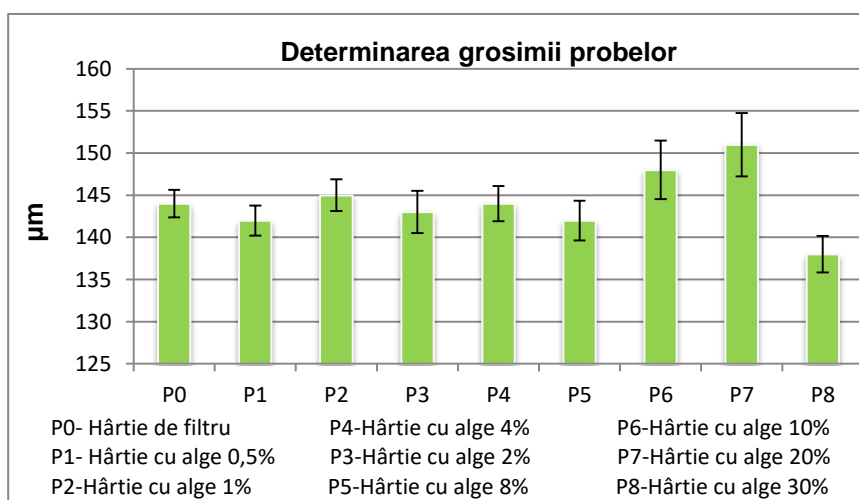


Figura 3.11. Rezultatele grosimii probelor

Se poate observa cum rezultatele determinării grosimii hârtiilor de filtru corespund cu rezultatele gramajelor. Diferența dintre valoarea maximă înregistrată pentru proba P7 și cea minimă a probei P8 este de numai 13 μm. În funcție de specificul aplicației, gramajul și, prin urmare, grosimea hârtiei de filtru pot fi modificate din rețeta de fabricație. Din analiza

declarațiilor producătorilor de diverse sortimente de hârtii de pe piață, s-a observat faptul că caracteristica de grosime poate varia între tipurile similare de hârtii iar acest fapt se datorează mai multor factori, precum rețeta de fabricație, a proporției de fibre de celuloză din surse de rășinoase, a umidității, etc [Căpriță, F.C., ș.a., 2021].

Primele 5 probe au fost mult mai stabile din punct de vedere al grosimii [Căpriță, F.C., ș.a., 2021], iar probele P6, P7, P8 au avut oscilații diferite din pricina faptului că acestea conțin concentrații mai mari de alge marine care influențează procesul de fabricare, de așezare a fibrelor celulozice, de creare a rețelei de fibre și a particulelor de alge care au fost captate în rețeaua fibrilară (figura 3.11.). Probele P7 și P8 prezintă diferența cea mai mare iar aceasta poate fi interpretată prin prisma diferențelor de concentrații de alge marine care se regăsesc în fibrele de celuloză care se interconectează între ele prin intermediul legăturilor de hidrogen.

- Determinarea densității probelor

Deoarece hârtia de filtru este utilizată pentru a separa particulele solide fine de lichide, aceasta trebuie să constituie o barieră semipermeabilă. Întrucât densitatea este o caracteristică care rezultă din corelația dintre gramaj și grosime, acesta poate fi modificată cu ușurință în funcție de cerințe prin ajustarea gramajului, a consistenței pastei de celuloză iar grosimea prin ajustarea presiunii liniare pe presele umede ale mașinii, la nivel industrial. Analizând datele furnizate de către producătorii de hârtii de pe piață, s-a observat faptul că această caracteristică are valori cuprinse între 0,34 și 0,55 g/cm³.

Rezultatele obținute în cazul determinării acestei caracteristici sunt uniforme, direct proporționale cu grosimea probelor, fiind influențate de gramajul și grosimea probelor. Această caracteristică a hârtiilor de filtru prezintă informații importante cu privire la proprietățile de porozitate, de eficiență a filtrării. Cu cât acest material are o densitate mai mare, cu atât putem spune că filtrarea este mai eficientă, înțelegând faptul că faza lichidă ce urmează a trece prin material, penetrează o rețea de fibre mult mai bine legate, condensate, fără a avea goluri prin care se pot strecura fazele care se doresc a fi reținute pe suprafață ori în masa hârtiei de filtru.

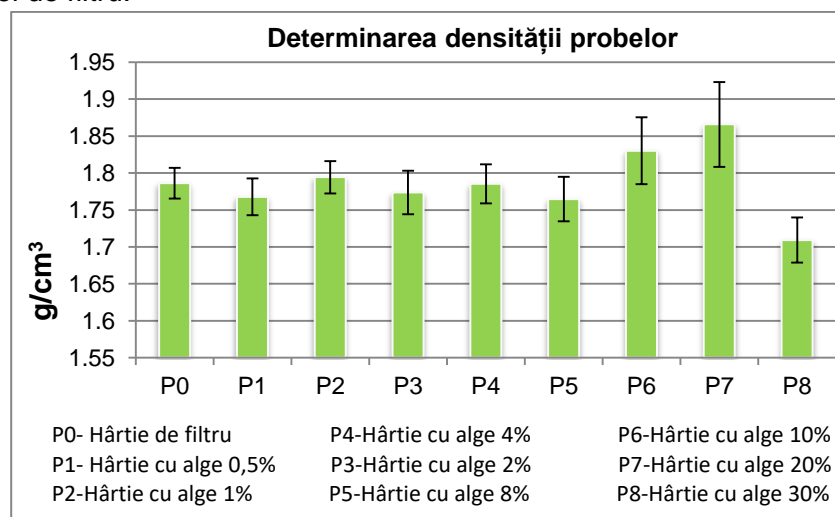


Figura 3.12. Rezultatele determinării densității probelor

Precum și în cazul determinării grosimii, rezultatele acestei determinări sunt destul de uniforme, diferențele cele mai evidente sunt între probele P7 și P8 (figura 3.12). Diferențele sunt de doar 0.157 g/cm³, care este o valoare foarte mică pentru a influența evident această caracteristică ori proprietățile de porozitate și filtrare.

- Determinarea permeabilității aerului, metoda Gurley

Determinările porozității prezintă valori crescătoare, direct proporționale cu creșterea adaosului de alge marine în masa hârtiei pentru primele 5 probe, care conțin adaosuri de 0,5, 1, 2, 4 și 8% [Căpriță, F.C., ș.a., 2021]. Se observă un comportament diferit pentru adaosurile de 10, 20 și 30% alge. Comparând proba de referință, care nu are conținut de alge, cu primele 4 probe cu conținut de alge, se poate observa cum această caracteristică s-a îmbunătățit, de la valoarea minimă de 1,9 s pentru proba martor, la 2,5, respectiv 2,3 s pentru proba cu adaos de 0,5% de alge, la 3,2, respectiv 3,1 s pentru proba cu adaos de 8% de alge. Din datele obținute privind determinarea porozității pentru ambele fețe ale foilor de hârtie de filtru, se poate observa că nu există diferențe notabile. Luând în considerare valorile medii obținute pentru cele două fețe ale hârtiei și comparându-le cu P0, observăm că adaosul de doar 0,5% a îmbunătățit caracteristica cu 26,32%, P2 cu 34,21%, P3 prezintă același procent de îmbunătățire ca și P2, P4 cu 47,37%, iar cea mai mare creștere a fost constatată în cazul probei P5, de 65,79%. Probele P6 și P7 prezintă valori ușor îmbunătățite față de proba P0, dar nu notabile, P7 având valori similare cu P0. Adaosurile de 10% și 20% alge acționează variat în masa hârtiei, comparativ cu adaosurile mai mici, dezlocuiesc un procent mai mare de fibre celulozice iar comportamentul este diferit. Pentru proba P8, adaosul de alge de 30% acționează în mod pozitiv, îmbunătățind această caracteristică cu 173,6% pentru o față a hârtiei și cu 168,4% pentru cealaltă față a probei, comparativ cu proba martor. Caracteristica de porozitate oferă informații și despre absorbția hârtiei (figura 3.13.). Diferențele dintre cele două fețe ale probelor prezintă valori similare, cu foarte mici diferențe. În cazul unor tipuri de hârtii, se aplică tratamente de impermeabilizare care cresc valoarea porozității, făcând-o impermeabilă la pătrunderea apei în masa acestora.

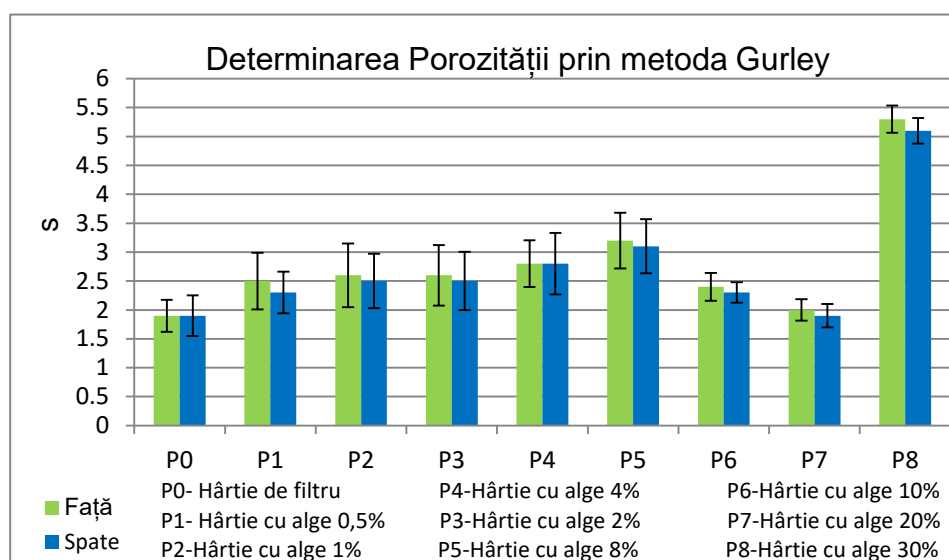


Figura 3.13. Rezultatele permeabilității, metoda Gurley

Comparând probele P5 și P8, pentru care valorile porozității sunt mari, observăm o creștere cu 62,5 procente la proba P8. Adăugarea algelor marine în masa hârtiei nu influențează negativ această caracteristică.

- Determinarea netezimii, metoda Bekk

S-au obținut valori cu influență nesemnificativă pentru determinarea netezimii Bekk, unde, după cum se poate observa în figura 3.14. pentru primele 5 probe ce constau în hârtii de filtru cu adaosuri de alge marine de 0,5, 1, 2, 4 și 8 % [Căpriță, F.C., ș.a., 2021], chiar și

pentru proba P7 cu adaos de 20%, valorile acestor determinări sunt de 6 s. Probele P6 și P8 prezintă valori de 6,5, respectiv 7,5 s (figura 3.14). Adăugarea de alge marine nu afectează caracteristica netezimii hârtiei, dar nici nu îmbunătățește această caracteristică în cazul acestor probe cu adaosuri foarte mici. Pentru adaosul de 30% se observă o ușoară îmbunătățire, o valoare cu 25% mai mare față de proba martor și față de probele P1, P2, P3, P4, P5 și P7. Se pare că particulele mici de alge marine nu au acoperit spațiile dintre fibre, permițând aerului să treacă printre ele în cazul probelor cu adaosuri mici iar pentru probele cu adaosuri mari, efectul nu este unul foarte evident, particulele de alge adăugate în masă pot fi un impediment pentru rețeaua de fibre, slăbind această relație a fibrelor.

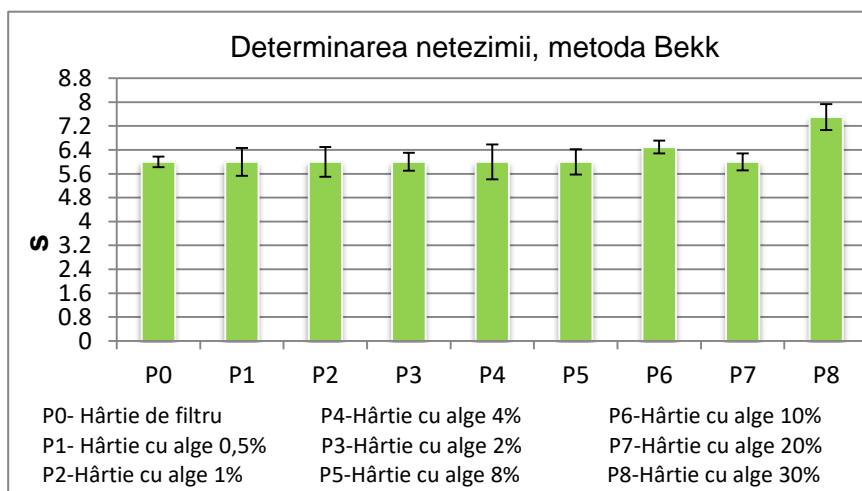


Figura 3.14. Rezultatele determinării netezimii, metoda Bekk

- Determinarea reziduului (conținut de cenușă)

Conținutul de cenușă crește în raport cu adaosul de biomasă, unul dintre principalele motive fiind faptul că algele marine au un conținut ridicat de minerale, de elemente anorganice. Din analiza valorilor putem observa că, în comparație cu P0, conținutul de cenușă în cazul lui P1 crește cu 5%, pentru P2 cu 10%, P3 cu 22,5%, P4 cu 67,5%, P5 cu 132,5% [Căpriță, F.C., ș.a., 2021], P6 cu 185%, P7 cu 497.5% iar pentru P8 cu 690% (figura 3.15). Creșterea conținutului de cenușă nu prezintă valori perfect exponențiale deoarece conținutul de cenușă în cazul acestor probe depinde de conținutul de alge, care variază în funcție de mineralele din componența algelor.

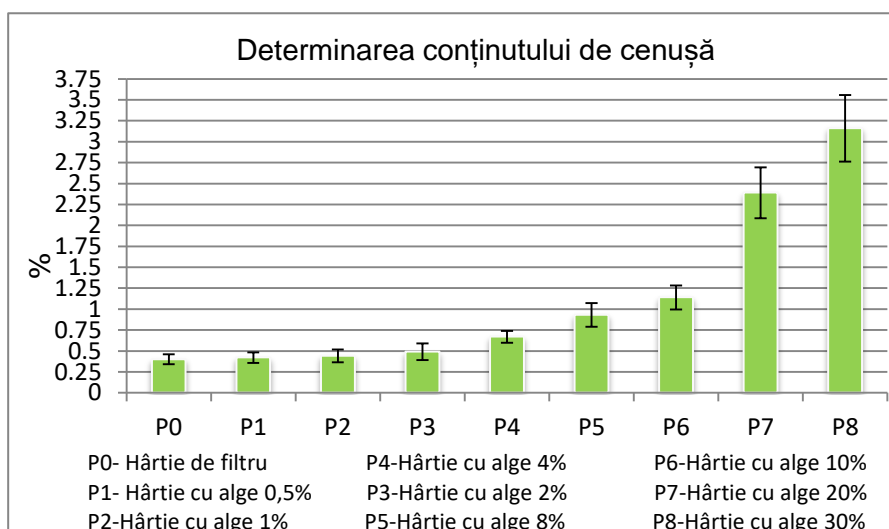


Figura 3.15. Rezultatele obținute în urma determinării conținutului de cenușă

Probele P1, P2, P3 și P4 nu prezintă modificări foarte mari, comparativ cu proba martor P0 [Căpriță, F.C., ș.a., 2021]. Această determinare este foarte reprezentativă, în contextul în care unele determinări, precum determinarea netezimii și a porozității, nu prezintă creșteri liniare ale valorilor, astfel putând fi pusă la îndoială corectitudinea adaosului de alge.

3.4.2. Caracteristicile de rezistență mecanică ale hârtiei de filtru cu adaos de alge marine macrofite

- Determinarea sarcinii de rupere

Analizând comparativ rezultatele determinării privind sarcina de rupere a probelor în stare uscată se poate observa că rezultatele sunt în creștere pentru primele 4 probe, P1, P2, P3 și P4 ce conțin adaosuri mici, de 0,5, 1, 2 și 4% alge marine în masa hârtiei de filtru. Procentual, valoarea pentru proba P1 s-a îmbunătățit comparativ cu proba martor cu 1,01%, P2 prezintă o creștere de 2,04%, P3 o creștere de 8,28%, P4 indică o creștere de 9,04%, iar P5 prezintă valori mai mici comparativ cu P0, cu 2,14%, P6 s-a redus cu 5,84%, iar P7 cu 18,15%, motiv pentru care se concluzionează că un adaos de 8%, 10% și 20% alge marine în masa de hârtie, afectează structura rețelei de fibre, slăbind astfel legăturile formate, destabilizând și rezistența acestora. Însă, în cazul probei P8, rezultatul determinării este îmbunătățit cu 31,87%, comparativ cu proba martor P0; astfel, acest procent oferă stabilitate structurii hârtiei, fiind optim pentru a oferi rezistență hârtiei (figura 3.16.).

Pentru determinarea sarcinii de rupere a probelor în stare umedă, valorile sunt ușor îmbunătățite față de proba martor: pentru probele P1 cu 4,42%; la 1,19% pentru P2; cu 14,92% pentru P3; cu 5,8% pentru P4; iar P5 prezentând o scădere de 35,08% [Căpriță, F.C., ș.a., 2021]. Se poate observa că, în stare umedă, probele P4 și P5 testate prezintă cele mai mici valori. În cazul probei P5, apare același fenomen ca și în cazul determinării sarcinilor de rupere în stare uscată, adică slăbirea legăturilor fibrelor datorită adaosului de 8% alge. Pentru probele P6, P7 și P8, determinarea sarcinii de rupere în stare umedă a fost dificil de realizat din pricina faptului că probele nu prezintă rezistență pentru a putea fi manevrate epruvetele și prinse între clemele aparatului cu care se realizează această încercare.

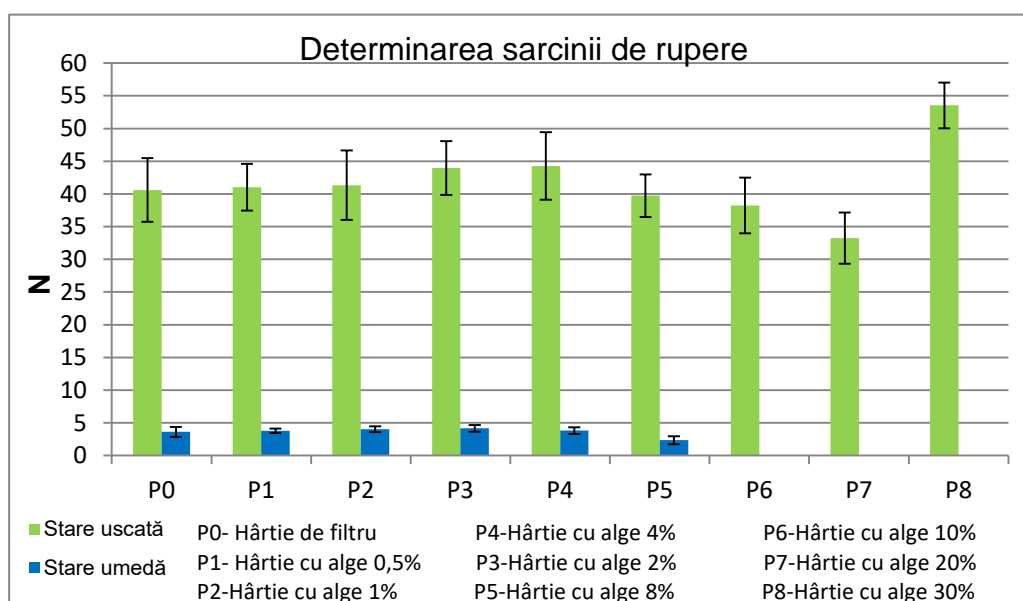


Figura 3.16. Rezultatele determinării sarcinii de rupere

- Determinarea lungimii de rupere

În urma determinării lungimii de rupere în stare uscată, s-au obținut rezultate ce au fost comparate cu proba martor, P0. În cazul probei P1 se observă o creștere cu 1,37%, la P2 cu 1,61%, la P3 cu 8,27% și la P4 cu 9%, P5 prezintă o creștere de 1,96%, dar o scădere în comparație cu P3 și P4 [Căpriță, F.C., ș.a., 2021]. În cazul probei P6, se pare că valoarea este mai mică comparativ cu P0 cu 24,78%, iar proba P7 prezintă o valoare cu 24,66% mai redusă. Proba P8 are o lungime de rupere îmbunătățită față de proba martor cu 24,37%. Adaosurile mici de alge marine introduse în masa hârtiei îmbunătățesc cu procente mici rezistența pentru determinarea lungimii de rupere, însă nu oferă îmbunătățiri notabile. Adaosurile de 8,10 și 20 % de alge acționează în mod negativ, pentru că sunt procente care destabilizează formarea rețelei de fibre, însă adaosul de 30% de alge este suficient de mare pentru a crea legături mai puternice.

Analizând rezultatele determinării lungimii de rupere în stare umedă, în comparație cu P0, P1 prezintă o creștere cu 4,92%, P2 cu 11,15%, P3 cu 15,08% și P4 cu 5,57%, iar P5 prezintă o scădere cu 34,75%. Determinarea lungimii de rupere este strâns legată de determinarea sarcinii de rupere și de greutatea eșantionului. Adăugarea a 8% de alge marine pare să dăuneze și acestei caracteristici, dar celelalte adaosuri îmbunătățesc această determinare. Adăugarea a 4% de alge a avut o influență pozitivă asupra rezistenței la sarcina de rupere; însă, în cazul probei cu adaos de 8%, influența a fost negativă, deoarece particulele de alge au slăbit legăturile dintre fibre, astfel încât rezultatele probei P5 au fost, de asemenea, mai mici în comparație cu proba martor (figura 3.17.) [Căpriță, F.C., ș.a., 2021]. Pentru probele P6, P7 și P8 această determinare a fost dificil de realizat deoarece prinderea epruvetelor de hârtie între clemele dinamometrului nu s-a putut realiza.

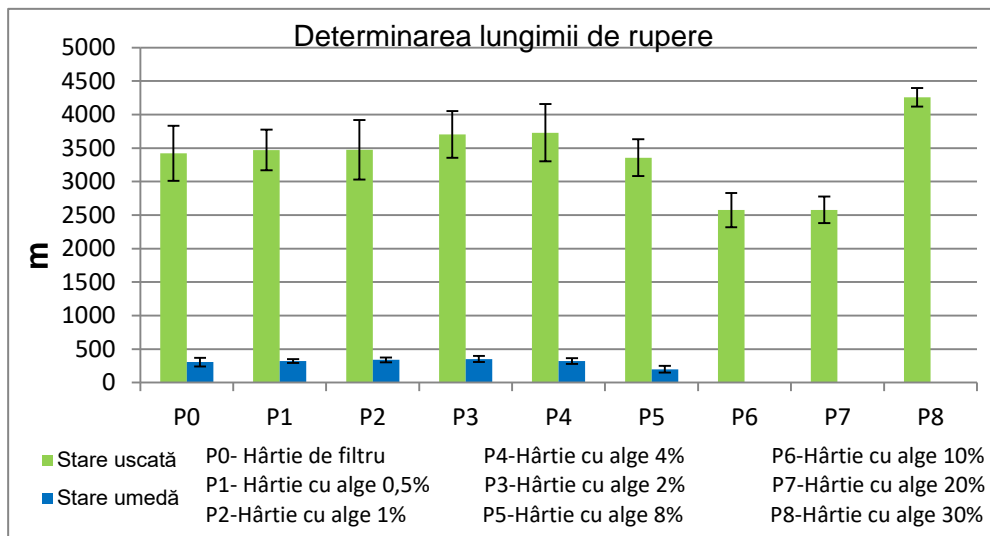


Figura 3.17. Rezultatele determinării lungimii de rupere

- Determinarea rezistenței la sfâșiere, metoda Elmendorf

Valorile rezistenței la sfâșiere oscilează pentru cele 8 probe ce se poate remarca este în cazul probei P8. Comparând probele cu hârtia de filtru fără adaos de alge, cea care s-a utilizat ca probă de referință, s-a observat faptul că P1 nu prezintă modificări, P2 prezintă o creștere de 3,57%, P3 o creștere cu 10,71%, P4 prezintă o îmbunătățire de 7,14% și P5 prezintă o scădere de 3,57% [Căpriță, F.C., ș.a., 2021], P6 și P7 au rezultate similare precum proba P2, creșterea fiind de doar 3,57% față de referință. Proba P8 cea cu concentrația cea mai mare de alge marine în masă, de 30%, are o valoare a rezistenței la sfâșiere crescută cu 57,4% comparativ cu proba de referință (figura 3.18). Adăugarea a 30%

de alge marine îmbunătățește semnificativ rezistența la rupere prin sfâșiere a materialului, iar adăugarea într-un procent de 8% scade calitatea acestei caracteristici a hârtiei.

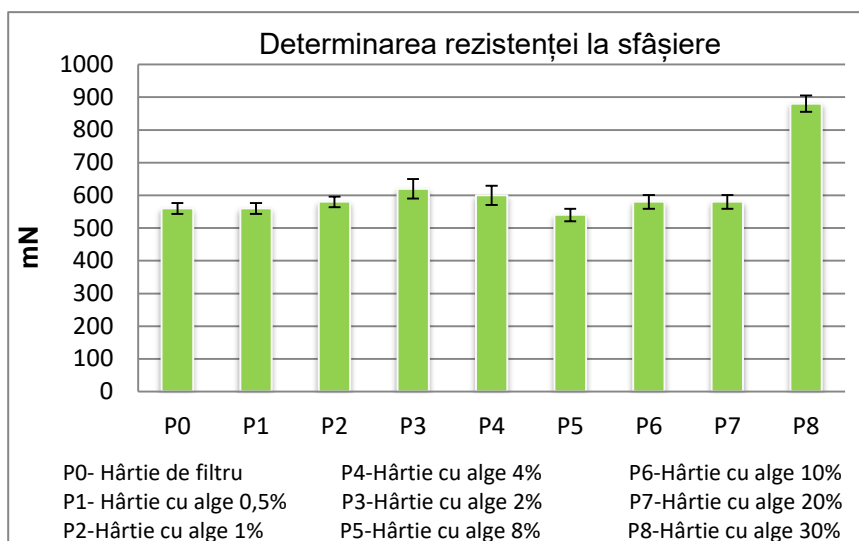


Figura 3.18. Rezultatele determinării rezistenței la sfâșiere

- Determinarea rezistenței la plesnire

Rezultatele testelor pentru determinarea rezistenței la plesnire sunt comparabile cu cele obținute în urma încercărilor pentru determinarea rezistenței la sfâșiere. Această analiză prezintă rezultate identice în cazul probelor P0 și P1, adaosul de doar 0,5% nu a influențat această caracteristică, dar pentru P2 comparativ cu P0 s-a observat o creștere de 2,8%. În cazul probei P3 și P4 s-a înregistrat o scădere de 1,4% și pentru P5 o scădere de 11,2% [Căpriță, F.C., ș.a., 2021]. Rezultate evidente s-au înregistrat pentru probele P6, P7 și P8. Probele P6 și P7, cele care prezintă adaosuri de 10 și 20%, au fost evaluate și comparate cu proba de referință P0, iar valorile acestei determinări sunt în scădere cu 44,06%, respectiv 37,06%. Proba P8 prezintă o valoare îmbunătățită cu 39,16% a acestei caracteristici de rezistență, fiind comparată cu proba de referință, P0. Probele cu rezultate semnificative, în urma cărora se pot trage concluzii importante, sunt probele P5, P6, P7 și P8 (figura 3.19). Adaosurile foarte mici nu afectează în mod evident rezistența la plesnire a hârtiei iar adaosurile de 8, 10 și 20% contribuie la slăbirea rețelei de fibre, dar adaosul de 30% este unul optim, prin care se obține o rezistență mai bună a hârtiei, și putem concluziona faptul că este un material nou.

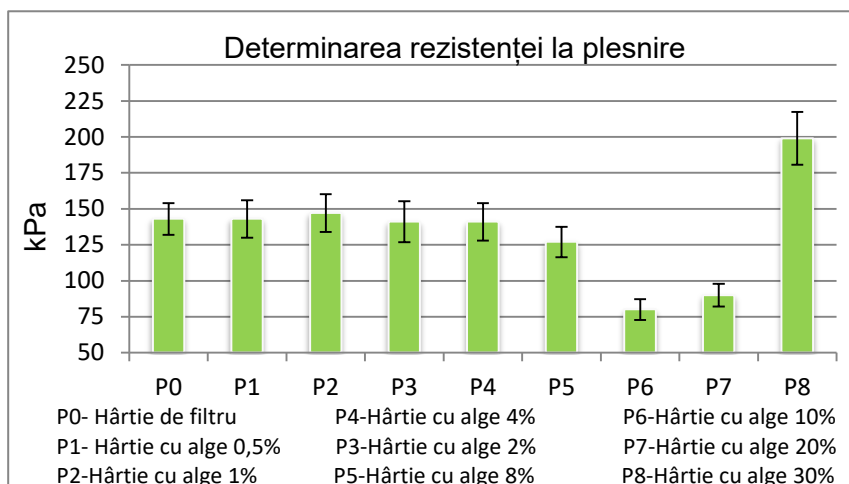


Figura 3.19. Rezultatele determinării rezistenței la plesnire

- Determinarea rezistenței la pliere

Analizând rezultatele determinării rezistenței la pliere, se observă aceleași tendințe precum în cazul determinării rezistenței la sfâșiere și la plesnire. În urma încercărilor de determinare a rezistenței la pliere, s-au obținut următoarele rezultate comparate cu proba de referință P0: o creștere cu 7,7% pentru P1, și cu 15,38% pentru P2, P3 și P4, în timp ce probele P5 [Căpriță, F.C., ș.a., 2021], P6 și P7 prezintă o scădere cu 15,38%, 38,46% respectiv cu 53,85%. Proba P8 prezintă rezultatul cel mai important, și anume o creștere cu 592,31% (figura 3.20). Se poate concluziona faptul că, pentru această determinare, adaosul optim de alge marine adăugate în structura hârtiei este de 30%.

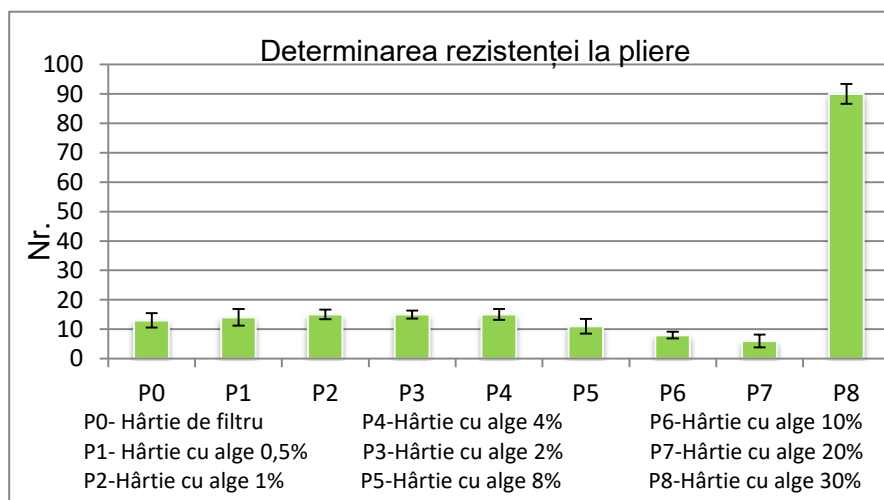


Figura 3.20. Rezultatele determinării rezistenței la pliere (duble îndoiri)

3.4.3. Determinarea caracteristicilor de absorbție a hârtiei de filtru cu adaos de alge marine macrofite în masă

- Determinarea capacității de absorbție a apei, metoda Cobb₆₀

Creșterea adaosului de alge în masa hârtiei favorizează îmbunătățirea acestei caracteristici cu 3,02% pentru P1, cu 6,8% pentru P2, cu 7,21% pentru P3, cu 11,9% pentru P4 și cu 8,31% pentru P5 [Căpriță, F.C., ș.a., 2021].

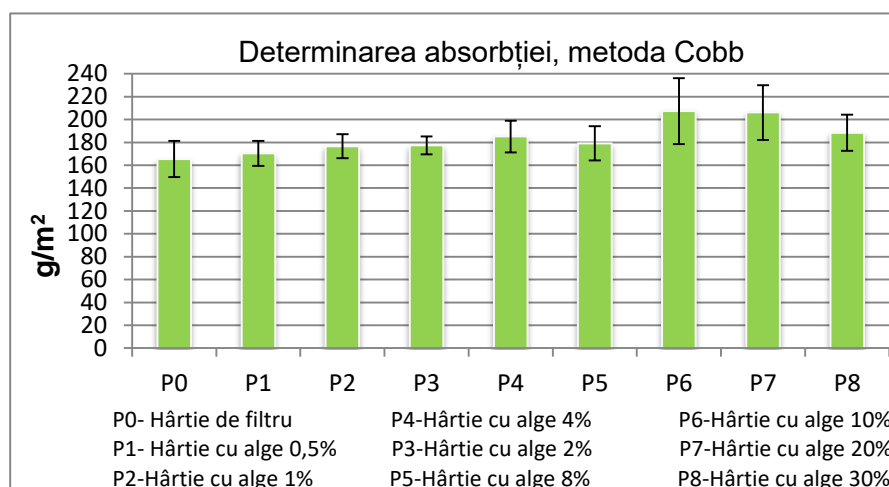


Figura 3.21. Rezultatele determinării absorbției de apă, metoda Cobb₆₀

Adaosurile de 10, 20 și 30% alge marine prezintă valori mai îmbunătățite decât adaosurile mici. Pentru proba P6 s-a obținut o îmbunătățire cu 25,35%, comparativ cu P0, pentru P7 o

creștere cu 24,62% iar pentru proba P8 rezultatul s-a îmbunătățit cu 13,92%. Față de proba P6, pentru care s-a evidențiat valoarea cea mai mare, proba P8 s-a diferențiat printr-o scădere de 9,12 procente (figura 3.21.). O hârtie fabricată din 100% celuloză din lemn de foioase cu un gramaj de 70 g/m² are o capacitate de absorbție a apei determinată prin metoda Cobb₆₀ de 150 g/m², iar o hârtie fabricată din 100% celuloză din lemn de rășinoase cu același gramaj are un Cobb₆₀ de 120 g/m² [Todorova, D.A. și Lasheva, V.G.. 2020].

- Determinarea umidității

Pentru a determina umiditatea probelor, acestea au fost condiționate, tocmai pentru a putea stabili relația dintre algele marine introduse în hârtia de filtru și umiditatea pe care acestea o pot absorbi din aer. În urma acestei analize, în cazul probei P1 s-a înregistrat o creștere cu 1,82% comparativ cu P0, proba de referință ce nu conține alge marine, în timp ce în cazul probei P2 se observă o creștere cu 3,84%, la P3 cu 5,66%, la P4 cu 10,1%, la P5 cu 6,46% [Căpriță, F.C., ș.a., 2021]. Pentru proba cu adaos de 10% s-a obținut o umiditate crescută față de P0 cu 8,28%, iar pentru P7 cu 9,49%. Proba P8 ce are un adaos de 30% alge marine în masă, umiditatea a crescut în mod evident, cu un procent de 34,34% (figura 3.22.).

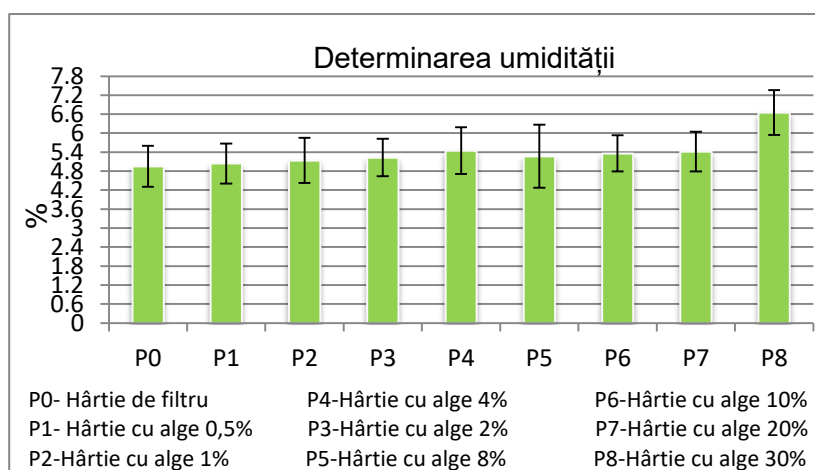


Figura 3.22. Rezultatele determinării umidității

3.5. Determinarea capacității de filtrare a metalelor grele, TDS și TSS din apa reziduală utilizând hârtiile de filtru cu alge marine și algele marine.

Materialele utilizate în cadrul cercetării tezei au fost analizate și prin tehnici spectrofotometrice pentru a putea demonstra capacitatea de îndepărtare a unor metale de către algele marine și de către noul material creat. Tabelul 3.13. prezintă rezultatele obținute pentru concentrațiile inițiale ale unor metale din sursa de apă uzată industrială și după filtrarea apei prin hârtiile de filtru cu diferite adaosuri de alge marine eșuate, în comparație cu reglementările tehnice naționale NTPA-001 și NTPA-002. NTPA-001 stabilește limitele de poluanți pentru deversările de ape uzate industriale și municipale în receptorii naturali în timp ce NTPA-002 definește condițiile de deversare a apelor uzate în rețelele de canalizare ale municipalităților și direct în stațiile de epurare iar pentru a respecta aceste reglementări, fabricile trebuie să controleze procesele tehnologice și să aplice tratamente de reducere și de tratare a apelor, înainte de deversare. Concentrațiile inițiale pentru Cu, Fe total, Zn și TSS depășesc limitele maxime admise impuse de NTPA 001 și NTPA 002 iar acest lucru se poate observa din tabelul 3.13.

Tabel 3.13. Concentrațiile unor metale din apă uzată și după filtrare, utilizând hârtie de filtru cu diferite adaosuri de alge marine eșuate, comparativ cu reglementările naționale *NTPA-001* și *NTPA-002*, exprimate în mg/dm³ [Căpriță, F.C., ș.a., 2021].

Metal	Apa uzată	NTPA 001	NTPA 002	P0	P1	P2	P3	P4	P5
Cr total	0,37	1,0	1,5	0,15	0,09	0,08	0,09	0,07	0,07
Cu	1,8	0,1	0,2	0,2	0,2	0,21	0,18	0,15	0,11
Fe total	6,14	5,0	-	0,07	0,04	0,05	0,03	0,03	0,03
Zn	1,92	0,5	1,0	0,22	0,17	0,10	0,11	0,08	0,09
TDS	468	-	-	436	434	422	422	419	420
TSS	2495	-	350	5	2	3	0	0	0

- Determinarea concentrațiilor totale de Cr din apa uzată analizată

Se pot observa din figura 3.23. și tabelul 3.13. rezultatele obținute cu privire la filtrarea cromului total din sursa de apă uzată utilizând probele de hârtie de filtru. Comparând datele obținute în urma filtrării cu ajutorul probei de referință P0, se poate observa că P1 prezintă o îmbunătățire a reducerii poluanților cu 40%, P2 se îmbunătățește cu 46,7%, P3 reduce cu 40%, în timp ce P4 și P5 îmbunătățesc cu 53,3% calitatea apei. Toate valorile rezultate în urma filtrării cu ajutorul celor 6 probe de hârtie de filtru prezintă valori sub limita maximă admisibilă impusă de legislație. Analizând rezultatele în funcție de concentrațiile inițiale ale probei de apă uzată, observăm că probele de hârtie de filtru au redus concentrațiile de poluanți cu un minim de 59,46% prin P0 și un maxim de 81,08% folosind P4 și P5 [Căpriță, F.C., ș.a., 2021].

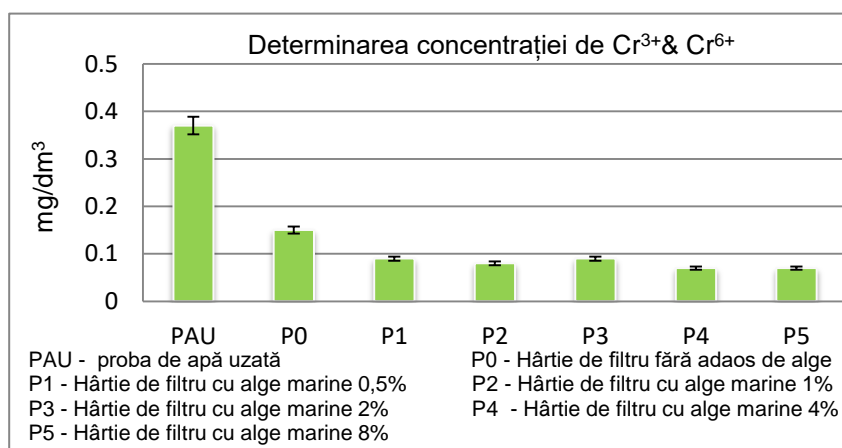


Figura 3.23. Rezultatele concentrațiilor de Cr³⁺ și Cr⁶⁺ obținute după filtrarea apei uzate industriale folosind hârtii de filtru cu diferite adaosuri de alge *Ulva rigida* [Căpriță, F.C., ș.a., 2021].

- Determinarea concentrațiilor de Cu²⁺ din apa uzată industrială

Din datele prezentate în figura 3.24. și tabelul 3.13. putem concluziona faptul că toate probele de hârtie de filtru sunt eficiente în reducerea concentrațiilor de poluanți de Cu²⁺ din apele reziduale. Comparând rezultatele probei martor P0 cu celelalte probe, P1 nu aduce nicio contribuție calitativă în reducerea concentrației, P2 prezintă o scădere cu 5%, P3 este mai eficient cu 10%, P4 cu 25% și P5 cu 45%. Analizând prin comparație cu concentrația inițială de Cu din proba de apă uzată, observăm că P0 și P1 au o eficiență de 88,88%, P3 de 88,33%, P4 de 90% și P5 prezintă cea mai bună eficiență în reducerea poluantului de 91,67% [Căpriță, F.C., ș.a., 2021].

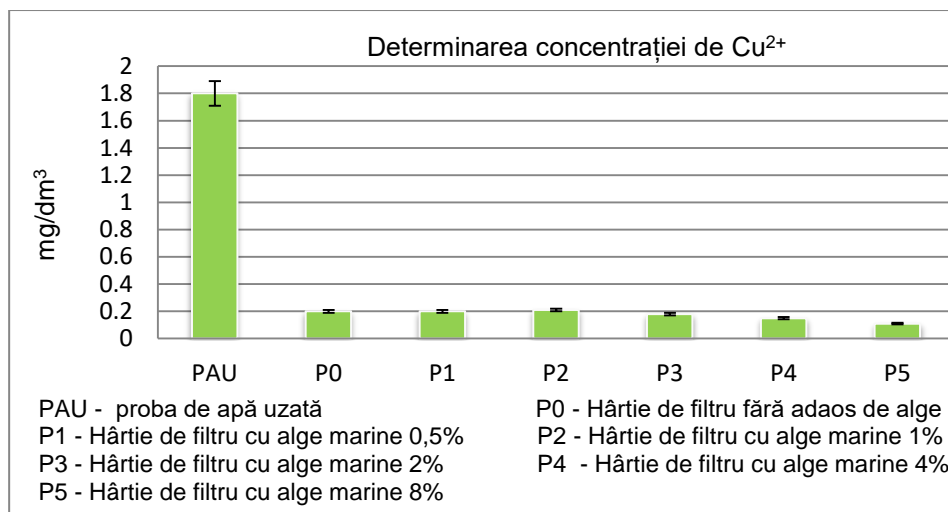
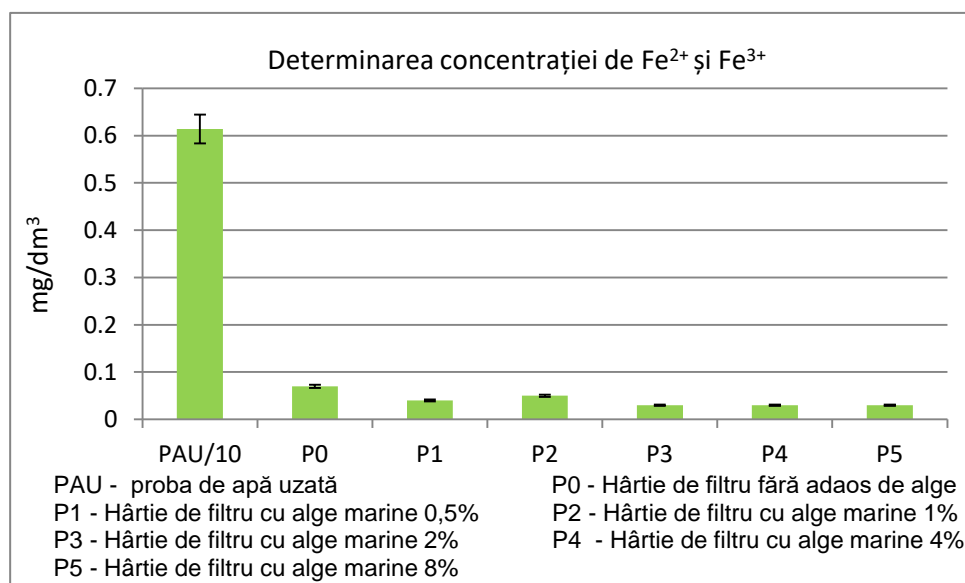


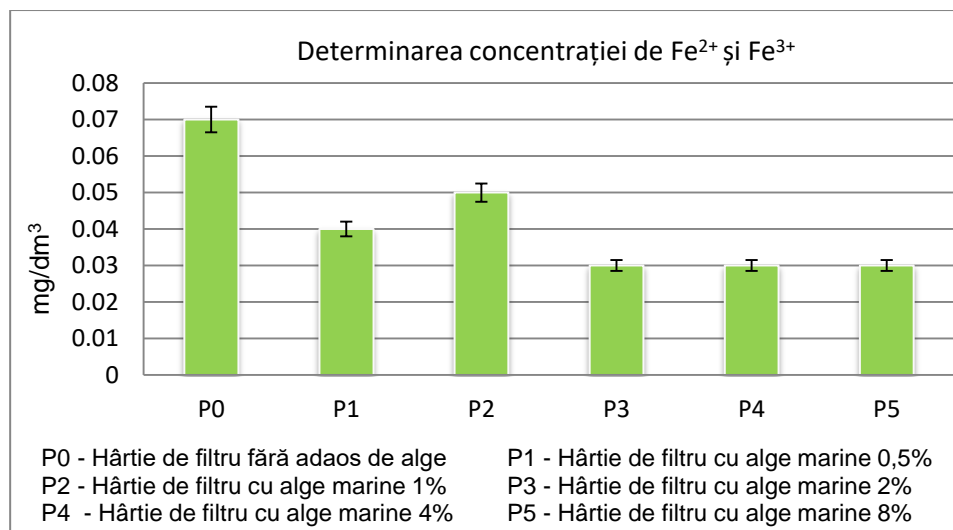
Figura 3.24. Valorile concentrațiilor de Cu^{2+} , după aplicarea metodei de filtrare a apei uzate industriale folosind probele de hârtii de filtru cu diferite adaosuri de alge *Ulva rigida* în masă [Căpriță, F.C., ș.a., 2021].

- Determinarea concentrațiilor de Fe total din apa uzată

În figura 3.25. este prezentată eficiența probelor ce constau în hârtii de filtru obținute la nivel laborator în care au fost încorporate diferite adaosuri de alge marine în ceea ce privește reducerea concentrațiilor de fier. Comparând eficiența probelor de hârtie de filtru cu adaos în masă de alge cu proba martor P0 ce nu conține alge marine ci doar fibre de celuloză, se observă faptul că P1 prezintă o eficiență de 42,86% în reducerea concentrației de Fe total, P2 are o eficiență de 28,57%, iar probele P3, P4 și P5 prezintă o îmbunătățire a capacității de reducere a concentrației de Cu de 57,14%. Comparând capacitatea de reducere cu concentrația inițială a poluanților din apele uzate, P0 prezintă un randament de 98,86%, P1 de 99,3%, P2 de 99,19%, iar probele P3, P4 și P5 de 99,51%. Toate cele 6 probe pot reduce concentrațiile totale de Fe cu un procent de peste 98% (tabel 3.13.) [Căpriță, F.C., ș.a., 2021].



(a)



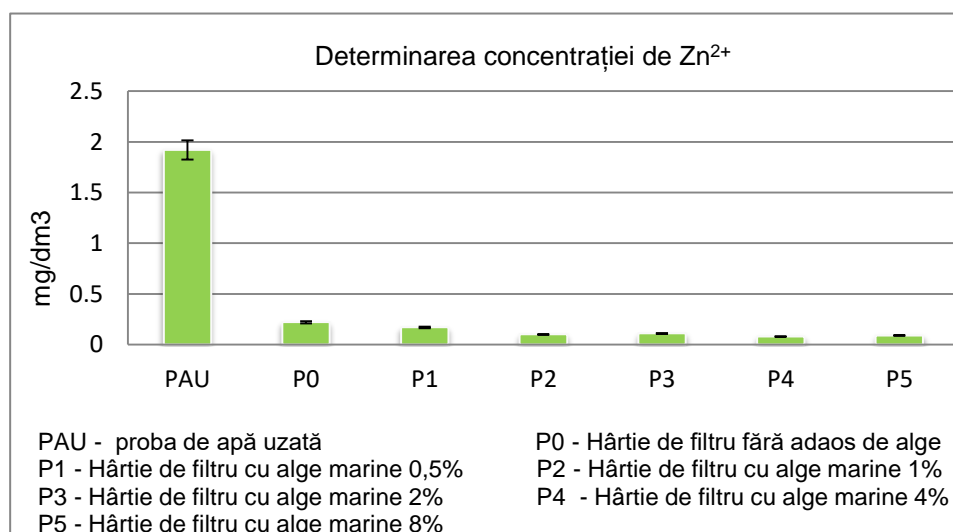
(b)

Figura 3.25. Concentrațiile de Fe total obținute după filtrarea apei uzate industriale folosind hârtii de filtru cu diferite adaosuri de macrofite *Ulva rigida* în masă (a) și (b) [Căpriță, F.C., ș.a., 2021].

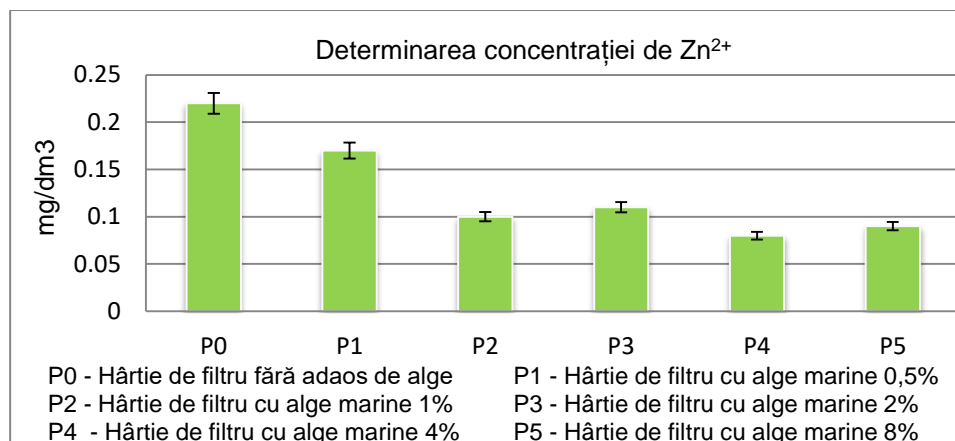
Pentru a se pune în evidență capacitatea de reducere a concentrațiilor de Fe de către hârtiile cu conținut de alge marine se prezintă figura 3.25. b, unde nu a fost inclusă și concentrația inițială de Fe regăsită în apa uzată industrială.

- Determinarea concentrațiilor de Zn^{2+} din apa uzată industrială

În cazul determinării potențialului de reducere a concentrației de Zn^{2+} , proba P1 prezintă o eficiență de 22,73% atunci când este comparată cu proba de referință P0, P2 prezintă o eficiență de 54,55%, P3 de 50%, P4 reduce concentrația de Zn cu 63,64% iar P5 cu 59,1%. În comparație cu concentrația inițială a probei de apă uzată, P0 a redus concentrația poluantului cu 88,54%, P1 cu 91,15%, P2 de 94,79%, P3 cu 94,27%, P4 cu 95,83% și P5 cu 95,31%. O capacitate de retenție mai bună este observată pentru probele de hârtie de filtru cu adaos de alge marine, peste 91% pentru toate cele 5 probe (figura 3.26; tabel 3.13.) [Căpriță, F.C., ș.a., 2021]. Figura 3.26. b, evidențiază capacitatea de reducere a concentrațiilor de Zn a probelor de hârtii de filtru cu adaos de alge marine, fără a mai fi comparate cu concentrația inițială din proba de apă uzată.



(a)



(b)

Figura 3.26. Eficiența în reducerea concentrațiilor de Zn²⁺ după filtrarea apei uzate industriale folosind hârtii de filtru cu diferite adaosuri masice de alge *Ulva rigida* [Căpriță, F.C., ș.a., 2021].

- Determinarea concentrațiilor de TDS din apa uzată

Această determinare pune în evidență cantitatea totală de substanțe dizolvate în apă, inclusiv săruri, minerale și alte substanțe organice și anorganice. Pentru determinarea concentrațiilor de TDS, proba P1, ce constă în hârtie de filtru cu adaos de alge marine de 0,5%, prezintă o eficiență de reducere de doar 0,46% în comparație cu proba martor, P2 și P3 de 3,21%, P4 de 3,9% și P5 de 3,67%. Analizând comparativ rezultatele cu datele originale privind concentrația de TDS din proba de apă uzată utilizată în cadrul experimentului, P0 prezintă o eficiență de 6,84% de îmbunătățire a retenției TDS, P1 o eficiență de 7,26%, P2 și P3 o eficiență de 10,47% și P5 o îmbunătățire de 10,26% (figura 3.27; tabel 3.13.) [Căpriță, F.C., ș.a., 2021].

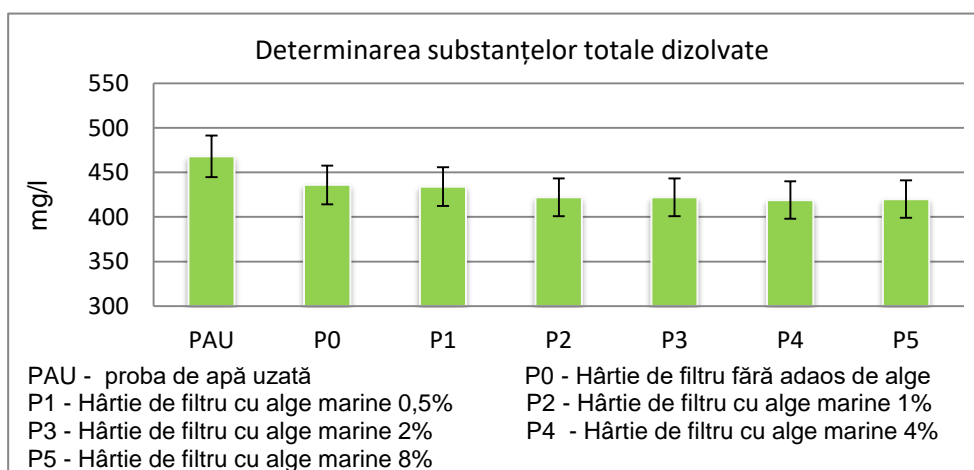


Figura 3.27. Rezultatele determinării TDS obținute după filtrarea apei uzate industriale folosind hârtii de filtru cu diferite adaosuri masice de alge *Ulva rigida* [Căpriță, F.C., ș.a., 2021].

- Determinarea concentrațiilor de TSS din apa uzată industrială

Prin utilizarea acestei metode s-a putut evidenția cantitatea totală de substanțe solide care rămân în suspensie în apă sau alt lichid și nu se dizolvă complet. În urma analizei datelor obținute, se poate admite faptul că P0 reduce concentrațiile de TSS cu 99,8%, P1 cu 99,91% și P2 cu 99,87%; iar ultimele probe, P3, P4 și P5, prezintă o eficiență de 100%. Comparând probele de interes cu P0, P1 prezintă o eficiență ridicată de 60%; P2 de 40%; iar P3, P4 și P5 de 100% (figura 3.28.) [Căpriță, F.C., ș.a., 2021].

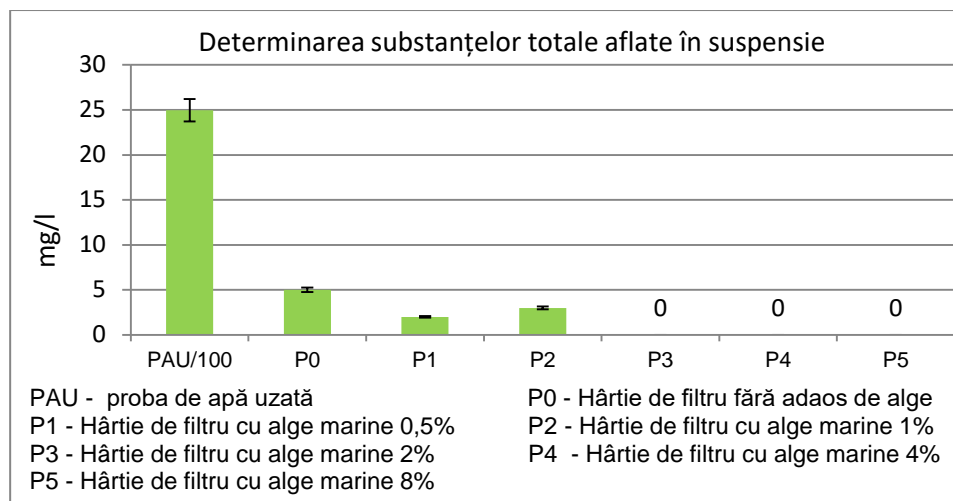


Figura 3.28. Valorile obținute în urma determinării TSS utilizând filtrarea cu ajutorul hârtiilor de filtru cu diferite concentrații în masă de macrofite din specia *Ulva rigida* [Căpriță, F.C., ș.a., 2021].

Datorită faptului că rezultatele analizelor filtrărilor apei uzate ce conține metale utilizând probele ce constau în hârtiile de filtru cu adaosuri de până la maxim 8% alge marine din specia *Ulva rigida* adăugate în masă sunt promițătoare [Căpriță, F.C., ș.a., 2021], s-au fabricat hârtii de filtru cu adaosuri mai mari de alge marine adăugate în masa probelor, pentru a se evalua și capacitatea acestora de reținere a poluanților studiați. Au fost fabricate la nivel laborator, hârtii de filtru cu adaosuri de 10, 20, 30 și 50% alge, incorporate în masa probelor. În cazul analizei acestor probe de hârtii, s-au preparat substanțe de concentrații cunoscute de Cu^{2+} , Fe^{2+} și Zn^{2+} , pentru a avea mai mult control asupra experimentului [Căpriță, F.C., ș.a., 2021]. Rezultatele acestei etape de cercetare sunt prezentate în tabelul 3.14. [Căpriță, F.C., ș.a., 2023]

Tabel 3.14. Rezultatele obținute în urma filtrării probelor de soluții de diferite metale, concentrații cunoscute, exprimate în mg/l

Denumire probe	Probe	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Zn^{2+}
PS	Soluție de concentrație cunoscută	1	2	1,5
P0	Hârtie de filtru fără adaos de alge marine	0,41	0,76	0,72
P6	Hârtie de filtru cu adaos de 10% alge marine	0,43	0,49	0,67
P7	Hârtie de filtru cu adaos de 20% alge marine	0,3	0,55	0,38
P8	Hârtie de filtru cu adaos de 30% alge marine	0,24	0,67	0,40
P9	Hârtie de filtru cu adaos de 50% alge marine	0,77	1,8	0,97

- Determinarea concentrațiilor de Cu^{2+} din soluția de 0,5 g/l

Pentru această determinare s-a pregătit o soluție utilizând CuSO_4 . CuSO_4 reprezintă formula chimică pentru un compus anorganic cunoscut sub numele de sulfat de cupru (II). Acesta este format dintr-un ion de cupru cu sarcina pozitivă (Cu^{2+}) și un ion de sulfat cu sarcina negativă (SO_4^{2-}). Sulfatul de cupru are o structură cristalină solidă, fiind de culoare albastră. Acest compus este utilizat în diverse domenii, precum industria chimică, agricultur,

medicin[și procesele de galvanizare.

$\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ Greutate moleculară= 249,68 g

Cu^{2+} Greutate moleculară= 63,546 g

249,68 g $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ 63,546 g Cu^{2+}

X 0,5 g

$X = \frac{249,68 \times 0,5}{63,546} = 1,965$ g de CuSO_4 au fost dizolvați într-un litru de apă demineralizată. Pentru obținerea unei soluții de concentrație 1 mg/l, s-a diluat volumul de 2 ml din soluția de 0,5 g/l de Cu^{2+} într-un litru de apă demineralizată.

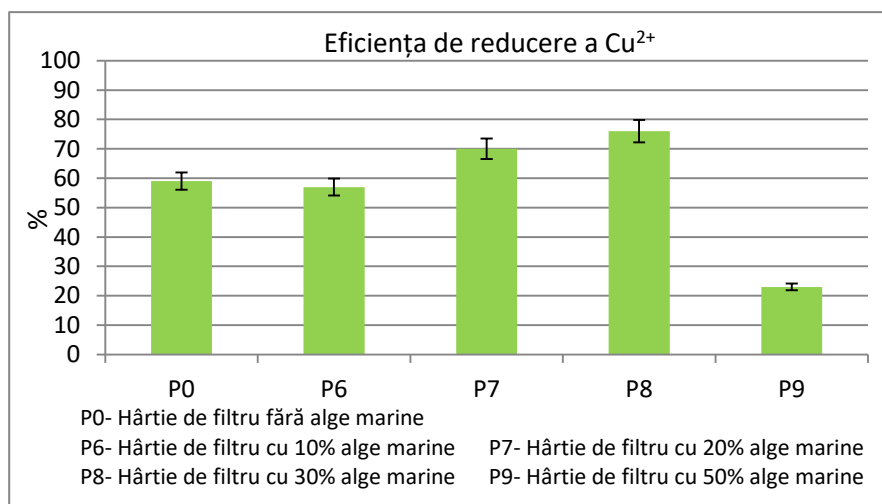


Figura 3.29. Eficiența de filtrare a soluției de Cu^{2+} folosind hârtii de filtru cu diferite adaosuri masice de alge din specia *Ulva rigida*

Din analiza rezultatelor acestei etape a cercetării, se poate observa faptul că toate cele 5 probe prezintă valori reduse, comparativ cu proba de apă ce constă în soluția de 1 mg/l de Cu^{2+} . Astfel, proba P0, ce constă în proba de hârtie de filtru fără adaos de alge marine, și reprezintă proba de referință, a redus concentrația de Cu^{2+} din soluția analizată cu un procent de 59%, în timp ce proba P6 ce constă în hârtia de filtru cu adaos de alge marine de 10%, a redus cu un procent de 57%. Probele P7 și P8, hârtiile de filtru cu adaos în masă de alge marine de 20 respectiv 30%, au redus concentrația acestui metal cu 70 și respectiv 76%, în timp ce proba P9, hârtia de filtru cu adaos de 50% alge marine, a redus concentrația de cupru cu doar 23%. Unul dintre motivele pentru care a apărut acest fenomen, este cel legat de rezistența pe care o are rețeaua de fibre și care este slăbită de adaosul mare de particule de alge marine. Se observă faptul că hârtia de filtru, P0, reduce concentrația cu un procent similar probei P6, iar dacă comparăm probele P7, P8 și P9 cu proba martor, observăm faptul că rezultatele sunt următoarele, - 26,8%, -41,5% și + 87,8%. Proba cu adaosul cel mai mare de alge este ineficientă în reducerea concentrației de Cu^{2+} (figura 3.29.).

- Determinarea concentrațiilor de Fe^{2+} din soluția de 0,5 g/l

Pentru a determina concentrația de Fe^{2+} pe care probele de hârtii de filtru cu adaos de alge o poate reține, s-a utilizat o soluție cu concentrație cunoscută de Fe^{2+} . Pentru soluția chimică, a fost utilizat FeSO_4 , un compus anorganic format dintr-un ion de fier (Fe^{2+}) și un ion de sulfat (SO_4^{2-}). Aceasta se găsește sub formă de cristale albastre-verzi sau pulbere cristalină, fiind solubilă în apă. FeSO_4 are diverse utilizări. De exemplu, datorită conținutului său de fier, este utilizat ca supliment alimentar, în industria textilă și în producția de pigmenți

și vopsele, ca fertilizator pentru sol, deoarece furnizează fier plantelor, contribuind la îmbunătățirea sănătății plantelor și a producției agricole; în plus, datorită proprietăților sale oxidante și antibacteriene, este un ingredient activ în produsele de curățenie.

$\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ Greutate moleculară= 278,028 g

Fe^{2+} Greutate moleculară= 55,845 g

278,028 g FeSO_4 55,845 g

X g 0,5 g

$Xg = \frac{278,028 \times 0,5}{55,845} = 2,489$ g de FeSO_4 au fost dizolvați într-un litru de apă demineralizată. Pentru obținerea unei soluții de concentrație 2 mg/l, s-a diluat volumul de 4 ml din soluția de 0,5 g/l de Fe^{2+} într-un litru de apă demineralizată.

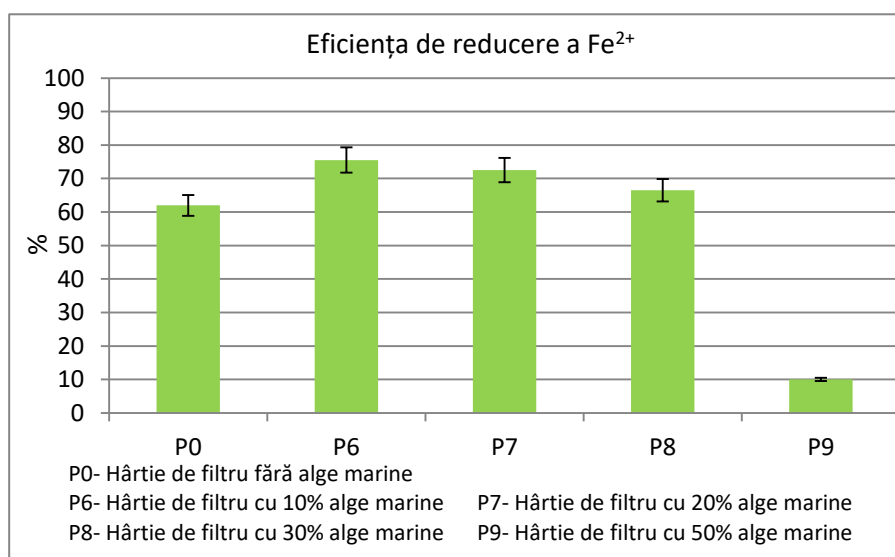


Figura 3.30. Eficiența de reducere a concentrației de Fe^{2+} , prin filtrare, folosind hârtii de filtru cu diferite adaosuri masice de alge din specia *Ulva rigida*

Graficul din figura 3.30. pune în evidență reducerea concentrației de Fe^{2+} pentru toate probele supuse procedurii de filtrare. Proba P0, proba de referință ce constă într-o hârtie de filtru uzuală, a redus concentrația de Fe^{2+} din soluție cu 62%, proba P6, hârtia de filtru cu adaos de 10% a redus concentrația cu 75,5% în timp ce proba P7, mai puțin eficientă, a scăzut concentrația cu 72,5%, iar proba P8 cu 66,5%. Și în cazul acestei analize, proba identificată cu notația P9, a fost cea mai puțin eficientă, a redus concentrația cu doar 10%. Acest lucru atrage atenția asupra faptului că dozajul de 50% alge marine introduse în masa hârtiei, afectează eficiența de filtrare.

- Determinarea concentrațiilor de Zn^{2+} din soluția de 0,5 g/l

Pentru a analiza capacitatea de reținere a zincului din sursele de ape ce conțin acest metal, de către probele studiate de hârtii de filtru cu alge marine, s-a obținut mai întâi o soluție de Zn^{2+} de concentrație cunoscută. Pentru obținerea soluției, s-a utilizat ZnCl_2 , o substanță chimică formată din atomi de zinc și clor. Aceasta se prezintă sub formă de cristale solide de culoare albă și are multiple utilizări industriale, inclusiv în industria textilă, dezinfectare, prelucrarea lemnului și producția de baterii. De asemenea, este folosită ca ingredient activ în unele produse cosmetice și medicamente.

ZnCl_2 Greutate moleculară= 136,315 g

Zn²⁺ Greutate moleculară= 65,409 g
 136,315 g ZnCl₂..... 65,409 g
 X g 0,5 g

$Xg = \frac{136,315 \times 0,5}{65,409} = 1,042$ g de ZnCl₂ au fost dizolvați într-un litru de apă demineralizată. Pentru obținerea unei soluții de concentrație 1,5 mg/l, s-a diluat volumul de 3 ml din soluția de 0,5 g/l de Zn²⁺ într-un litru de apă demineralizată.

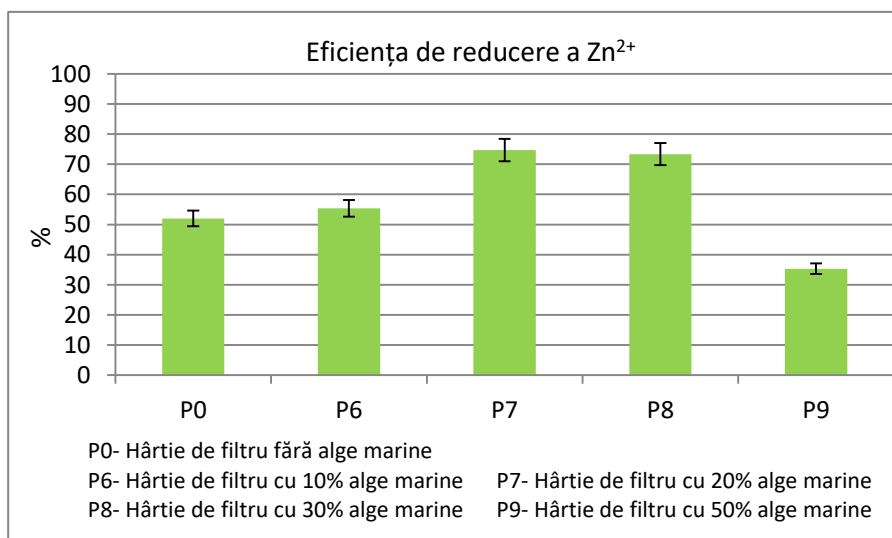


Figura 3.31. Eficiența de îndepărtare prin filtrare a concentrației de Zn²⁺, cu ajutorul hârtiilor de filtru cu diferite adaosuri masice de macroalge

Analizând graficul din figura 3.31. se observă capacitatea de îndepărtare a zincului din soluția preparată, pentru toate cele 5 probe supuse filtrării. Proba martor, P0, a redus concentrația acestui metal cu 52%, în timp ce probele P6, P7 și P8 au fost mai eficiente în reducerea concentrației, cu un procent de 55,33%, 74,67%, respectiv 73,33%. Proba P9 ce reprezintă hârtia de filtru cu cel mai mare adaos de alge marine, de 50% nu este la fel de practică, precum celelalte probe de hârtii de filtru în componența cărora se regăsesc adaosuri mai mici de alge marine. Se poate observa cu ușurință faptul că este mai puțin productiv chiar și comparativ cu proba P0 (proba de referință). În timpul determinărilor, două dintre probe chiar au și fost perforate de către volumul de 100 ml de probă ce a fost filtrat, necesitând reluarea experimentului.

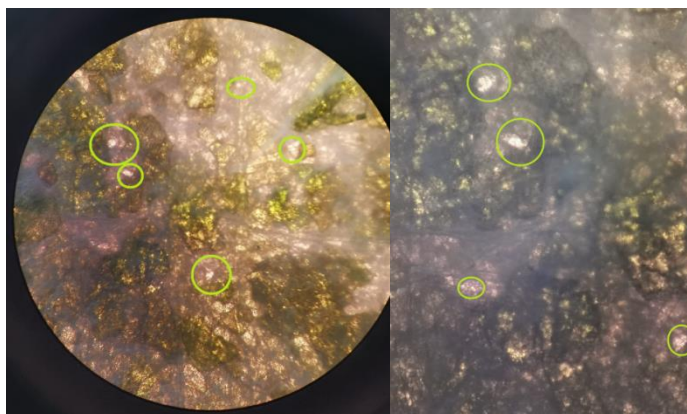


Figura 3.32. Analiză microscopică a suprafeței probelor de hârtii de filtru cu adaos de 50% alge marine (sursa: Căpriță, F.C., Laboratorul de Microscopie Ceprohart SA Brăila)

Eficiența slabă a probelor de hârtii de filtru obținute cu concentrațiile cele mai mari de

alge marine, de 50%, este dată de prezența unor goluri în structura acestora (figura 3.32).

3.6. Capacitatea de îndepărtare/reținere a unor metale de către diferite specii de alge marine

Pentru a se pune în evidență capacitatea de îndepărtare/reținere a unor metale de către algele marine, au fost studiate inclusiv algele marine ce nu au fost supuse unor etape de prelucrare mecanică în direcția încorporării în masa hârtiilor de filtru. În cadrul cercetării privind posibilitatea de valorificare a algelor marine macrofite eșuate, prin utilizarea acestora pentru îndepărtarea unor metale, au fost analizate cinci specii diferite de alge macrofite, colectate de pe țărmul Mării Negre, zona Constanța, România. Probele recoltate și utilizate ca biomasă au fost: *Cladophora sericea*, *Ulva rigida*, *Punctaria latifolia*, *Callithamnion corymbosum* și *Pyropia leucosticta* [Căpriță, F.C., și Ene, A., 2021]. Macrofitele prelevate au fost spălate cu apă potabilă și apă distilată pentru a se îndepărta eventualele resturi de alge epifite, particule de nisip ori alte resturi și au fost uscate într-o etuvă, la temperatura 105 °C. Timpul de uscare a fost variabil pentru fiecare probă, în funcție de umiditatea fiecărei probe, de la 2 ore și 10 min. pentru specia *Callithamnion corymbosum*, la 2 ore și 40 de min. pentru algele din specia *Ulva rigida*. După ce au fost uscate, probele au fost mojarate, iar pentru determinarea distribuției dimensiunilor particulelor, materialele au fost supuse procesului de clasare în stare uscată pe site cu diferite diametre ale ochiurilor, utilizându-se fracțiunile cu dimensiunea particulelor de 500 μ.

După pregătirea materialelor, acestea au fost utilizate pentru a îndepărta metalele Cu^{2+} , Cr^{3+} și Cr^{6+} , Fe^{2+} și Fe^{3+} și Zn^{2+} , care s-au regăsit în sursa de apă uzată ce provine din industria metalurgică. Ca și procedură de lucru, s-a utilizat câte 1 g de material de biomasă, introdus separat în 100 ml de apă uzată. Amestecul a fost agitat la 800 rpm, cu ajutorul unui agitator magnetic, pentru 30 de min [Căpriță, F. C., și Ene, A., 2021].

Pentru a analiza și demonstra capacitatea de îndepărtare a metalelor studiate de către speciile de alge marine selectate, probele de apă uzată au fost analizate cu ajutorul spectrofotometrului HACH DR 2800 înainte și după aplicarea algelor marine. Datele experimentale obținute au fost prelucrate în cadrul laboratorului centrului de cercetare INPOLDE, platforma multidisciplinară ReForm-UDJG din cadrul Universității Dunărea de Jos din Galați, România.

Tabel 3.15. Rezultatele cercetării capacității de îndepărtare a unor metale, de către diferite specii de alge marine, rezultate exprimate în mg/l [Căpriță F. C., și Ene A., 2021]

Metale analizate	Apă uzată	NTPA 002	<i>Ulva rigida</i>	<i>Punctaria latifolia</i>	<i>Pyropia leucosticta</i>	<i>Callithamnion corymbosum</i>	<i>Cladophora sericea</i>
Cu^{2+}	4.47	0.2	1.32	1.15	3.1	1.21	1.24
Cr^{3+} și Cr^{6+}	0.94	1.5	0.54	0.55	0.73	0.62	0.33
Fe^{2+} și Fe^{3+}	9.81	5.0	3.95	2.76	3.7	2.89	1.12
Zn^{2+}	2.13	1.0	0.6	0.47	0.6	0.93	0.84

Conform Normativul privind evacuarea apelor uzate, aprobat prin Hotărârea Guvernului nr. 188/2002, NTPA 002, concentrațiile cuprului, fierului și zincului depășesc limitele maxim admise (tabel 3.15.) pentru evacuarea în sistemul de canalizare al orașului, motiv pentru care este necesară aplicarea unor tehnici de reducere a acestora. Societatea care a generat aceste ape uzate industriale a fost dotată cu un decantor, însă este evident faptul că acesta a fost subdimensionat, fiind necesare și alte etape de îndepărtare a poluanților. În cazul metalelor, cele mai uzuale tehnici sunt cele de precipitare chimică, prin care este adăugat un

agent de precipitare precum hidroxidul de calciu pentru a ajuta la sedimentare, schimbătorul de ioni, adsorbția, care utilizează diverși adsorbanți precum cărbunele activ, electrocoagularea, ozonizarea ori membranele de osmoză inversă, însă aplicarea acestora este costisitoare.



Figura 3.35. Speciile de alge marine macrofite prelevate de la țărmul românesc al Mării Negre, *Ulva rigida*, *Punctaria latifolia*, *Pyropia leucosticta*, *Callithamnion corymbosum* și *Cladophora sericea* [Căpriță, F. C., și Ene, A., 2021].

- Îndepărtarea Cu^{2+} de către cele cinci specii de alge marine

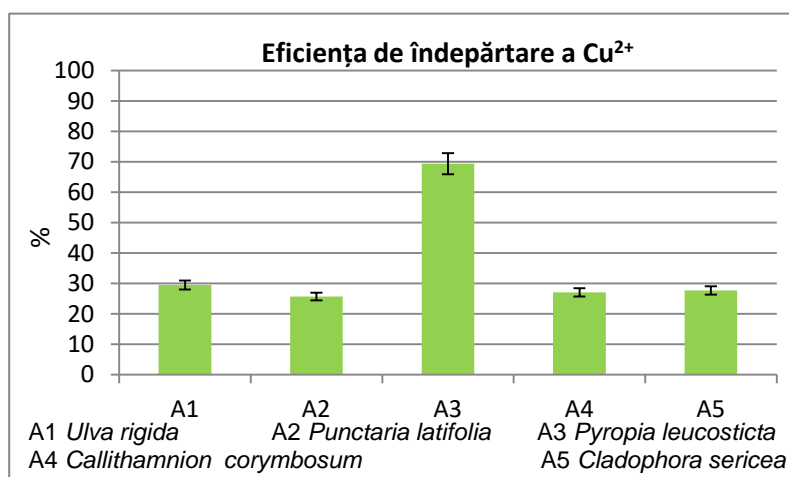


Figura 3.36. Determinarea capacității de îndepărtare a concentrației de Cu^{2+} , de către macroalgele recoltate de la Marea Neagră

În urma stabilirii capacității de reducere a concentrației de cupru de către speciile selectate de alge marine, se observă performanța tuturor speciilor de a asimila acest metal însă scăderile în concentrații nu au fost suficient de performante astfel încât să se înregistreze valori sub limita maxim admisibilă de NTPA 002. Randamentul cel mai bun a fost înregistrat în cazul speciei *Punctaria latifolia*, de 74,27% iar randamentul cel mai scăzut în cazul speciei *Pyropia leucosticta* de doar 30,65%. Toate speciile, fără a include și specia *Pyropia leucosticta*, au un randament de peste 70% (figura 3.36). Utilitatea speciilor, este următoarea: *Punctaria latifolia*>*Callithamnion corymbosum*>*Cladophora sericea*>*Ulva rigida*>*Pyropia leucosticta* [Căpriță, F. C., și Ene, A., 2021].

- Randamentul de îndepărtare a cromului, de către speciile de alge selectate

Concentrația inițială a cromului, identificată în sursa de apă uzată industrială analizată, prezintă o valoare sub limita maxim admisă pentru evacuarea în sistemul de canalizare; cu toate acestea, s-a efectuat cercetarea și asupra acestui metal, pentru a determina posibilitatea de îndepărtare și capacitatea maximă pe care algele o au fără a fi stimulate prin pretratare ori modificări ale procesului. Eficiența cea mai ridicată de asimilare a acestui metal s-a putut remarca în cazul speciei *Cladophora sericea*, de 64,89%, iar cea mai scăzută

pentru specia *Pyropia leucosticta*, de doar 22,34%. Clasarea probelor în funcție de gradul de îndepărtare realizat plasează speciile de alge în următoarea ordine: *Cladophora sericea*>*Ulva rigida*>*Punctaria latifolia*>*Callithamnion corymbosum*>*Pyropia leucosticta* (figura 3.37.) [Căpriță, F. C., și Ene, A., 2021].

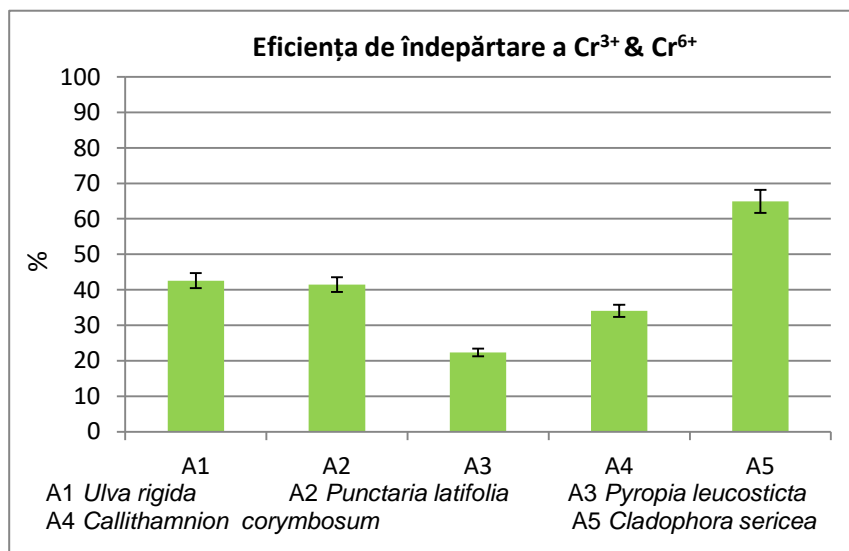


Figura 3.37. Determinarea capacității de îndepărtare a concentrației de Cr³⁺ și Cr⁶⁺, de către macroalgele recoltate de la Marea Neagră [Căpriță, F. C., și Ene, A., 2021]

- Analiza reducerii concentrației de fier total de către algele marine

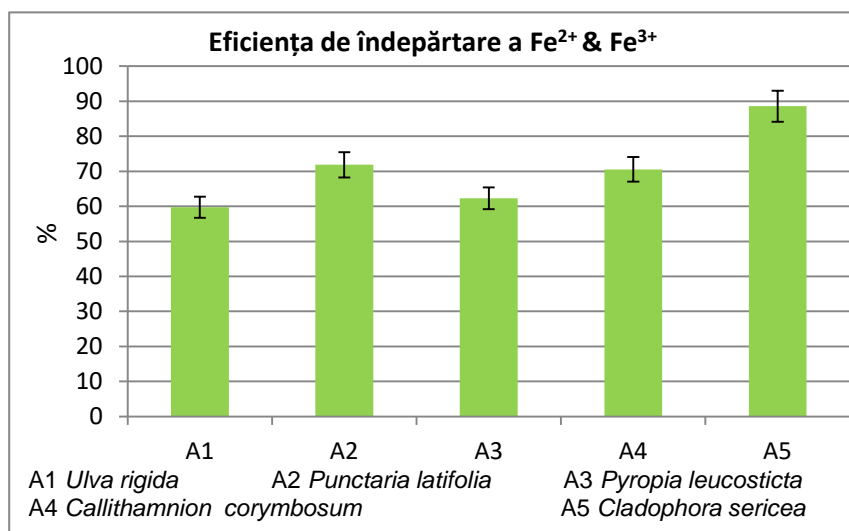


Figura 3.38. Capacitatea de reducere a concentrației de Fe²⁺ și Fe³⁺, de către macroalgele marine colectate din Marea Neagră [Căpriță, F. C., și Ene, A., 2021]

În urma determinării fierului din sursa de apă analizată, s-a remarcat potențialul de reducere a acestui metal, de către toate cele cinci specii de alge. Rezultatele obținute cuprind valori sub limita maxim admisibilă, evidențiind afinitatea pentru acest metal. Utilizând specia *Cladophora sericea* s-a obținut o eficiență de 88,58% în reducerea fierului total, în timp ce specia *Ulva rigida*, a înregistrat cea mai redusă eficiență, de doar 59,73%. Ordinea probelor în funcție de capacitatea de îndepărtare a fierului, este următoarea: *Cladophora sericea*>*Punctaria latifolia*>*Callithamnion corymbosum*>*Pyropia leucosticta*>*Ulva rigida* [Căpriță, F. C., și Ene, A., 2021].

- Studiul reducerii concentrației de zinc de către algele marine

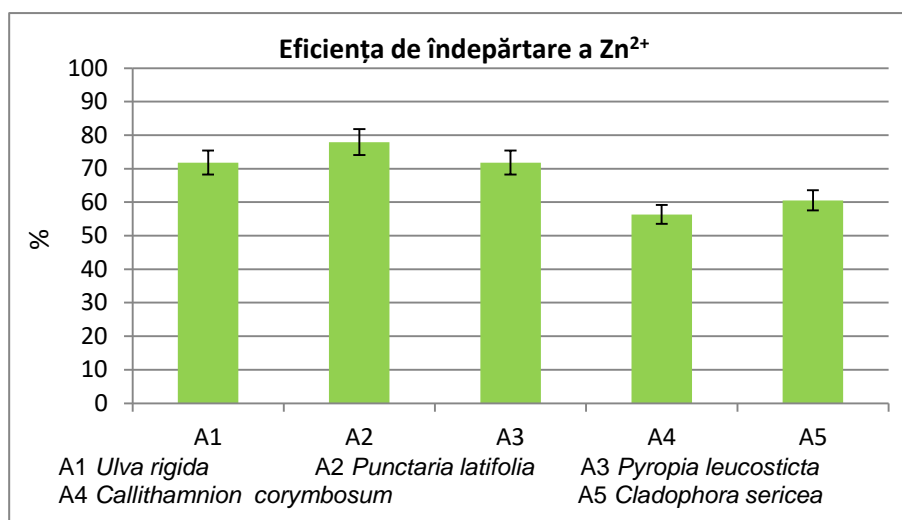


Figura 3.39. Determinarea proprietății de reducere a concentrației de Zn^{2+} de către macroalgele marine recoltate de la țărmul românesc al Mării Negre [Căpriță, F. C., și Ene, A., 2021]

Toate cele cinci specii analizate, prezintă o performanță în reducerea concentrației zincului, de peste 56%, iar valorile noi obținute se înregistrează sub limita maximă impusă de legislația din România, făcându-le astfel materiale potrivite pentru acest scop. Dintre cele cinci specii de alge analizate, specia *Punctaria latifolia* a îndepărtat concentrația de Zn cu 77,93%, având cea mai ridicată eficiență, iar specia de alge *Callithamnion corymbosum* a avut cea mai scăzută eficiență, de 56,34%. Stabilirea ordinii randamentului de îndepărtare a zincului, de către speciile analizate de alge marine, le plasează pe acestea consecutiv sub forma: *Punctaria latifolia*>*Ulva rigida*>*Pyropia leucosticta*>*Cladophora sericea* >*Callithamnion corymbosum* [Căpriță, F. C., și Ene, A., 2021].

Concluzii parțiale

S-a identificat o nouă direcție de valorificare a algelor marine, prin încorporarea acestora în masa hârtiei. S-a reușit la nivel laborator adăugarea de diferite procente de alge marine, de 0,5, 1, 2, 4, 8, 10, 20, 30 și 50% în masa hârtiilor de filtru. Valorificarea algelor prin această metodă are beneficiul dezlocuirii materiei prime de celuloză. Noul produs obținut a fost utilizat cu succes pentru îndepărtarea poluanților de Cu, Cr, Fe și Zn dintr-o sursă de apă uzată industrială. Au fost determinate caracteristicile probelor de hârtii de filtru. Pentru unele caracteristici se pot observa unele îmbunătățiri. Adaosul de 50% alge marine dezlocuiește o cantitate prea mare de fibre, făcând instabilă rezistența la filtrare. Asupra noilor produse obținute au fost aplicate metodele SEM-EDX de identificare a elementelor chimice ce se regăsesc în probe, metoda ATR-FTIR pentru identificarea grupărilor chimice funcționale, precum și metodele nucleare PIGE și PIXE pentru analiza complementară a elementelor chimice.

4. Concluzii generale, Contribuții personale și Perspective

Concluzii generale

Lucrarea de doctorat intitulată "Utilizarea algelor marine pentru îndepărtarea poluanților din ape reziduale industriale" a analizat posibilitatea de valorificare a algelor marine în direcția reducerii poluanților de Cu, Cr, Fe și Zn, din sursele de apă uzată, prin obținerea unui produs nou, realizat la nivel laborator industrial.

Algele marine colectate de la litoralul românesc al Mării Negre au fost prelucrate și introduse în structura unor hârtii de filtru, iar produsul nou obținut a fost supus unor analize complexe, prin îmbinarea unor metode clasice de investigare și a tehnicilor spectroscopice și nucleare avansate de analiză a probelor de mediu. Astfel, s-au identificat pașii ce trebuie efectuați pentru obținerea probelor de hârtii de filtru, au fost fabricate la nivel laborator o serie de probe, cu diferite adaosuri în masă de alge marine, de la 0,5% până la 50%. Au fost evaluate caracteristicile de rezistență ale probelor ce constau în hârtii de filtru nou obținute.

Cercetarea este primul studiu de acest gen în România, iar rezultatele obținute contribuie la includerea unei noi metode de valorificare a algelor marine.

Tehnicile spectrometrice nucleare în fascicul de ioni accelerați (PIGE și PIXE), sunt tehnici avansate, complementare, cu ajutorul cărora s-a realizat analiza probelor de alge marine și a celor ce constau în hârtii de filtru cu adaos în masă de alge marine pentru analiza multielementală, ce a avut ca scop identificarea și cuantificarea elementelor chimice, pentru punerea în evidență a capacității de îndepărtare a metalelor din sursa de apă uzată utilizată.

Metoda SEM a permis analiza micromorfologică și structurală a probelor cu ajutorul unui fascicul de electroni primari. Metoda SEM-EDX a permis obținerea unor informații semicantitative privind concentrația elementelor din probele analizate, fiind identificate următoarele elemente: C, N, O, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu și Zn.

O caracteristică importantă a acestei metode este mărirea imaginii, ce depășește capacitatea microscopiei optice, și adâncimea de câmp mult mai mare. Tehnica SEM furnizează, de asemenea, informații despre topografia suprafeței probei prin intermediul detectorului de electroni secundari și al detectorului de electroni retrodifuzati. Utilizând această metodă, s-a putut observa structura probelor de hârtie de filtru cu diferite adaosuri de alge marine, dar și a probelor originale de alge marine. În plus, tehnica EDX permite analiza elementală a materialului, pentru elementele cu număr atomic $Z > 6$, prin interacțiunea cu fasciculul de electroni primari.

Spectrele EDX și hărțile distribuției elementale au evidențiat prezența mai ales a C și O ca elemente dominante în matricea probelor de hârtii, iar în cazul algelor s-au identificat concentrații mai mari și pentru N, S și Ca.

Prin utilizarea tehnicii de spectrometrie moleculară ATR-FTIR s-au obținut date importante cu privire la grupările funcționale caracteristice probelor.

Astfel, prin analiza benzilor de absorbție atribuite vibrațiilor caracteristice grupărilor funcționale prezente în probe s-au identificat benzi de absorbție aparținând întinderilor vibraționale ale grupărilor O-H, legături C-H ale grupărilor metil, precum și ale grupărilor COOH, grupări ester sulfat și grupări C-O-C. Aceste grupări favorizează adsorbția ionilor metalici.

Tehnicile PIGE și PIXE au permis determinarea complementară a elementelor chimice prezente în probele analizate, identificându-se următoarele elemente: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn și Fe.

În urma coroborării rezultatelor, s-a concluzionat că hârtia de filtru din alge marine poate fi utilizată în procesul de filtrare a apelor reziduale cu metale grele, fără a introduce elemente chimice periculoase.

În urma analizei probelor de hârtii de filtru cu alge marine incorporate în masă s-a observat faptul că densitatea, porozitatea și conținutul de cenușă al probelor sunt influențate de procentul de alge marine introdus. Sarcina de rupere și lungimea de rupere suferă modificări în cazul adaosurilor de peste 8%, iar un adaos de 50% crește aceste valori, lucru care se poate observa și în cazul rezistenței la sfâșiere, plesnire și pliere.

Se poate afirma faptul că la adaosul de 50% alge, hârtia este cu totul un alt produs, algele măbind în mod considerabil aceste caracteristici. Absorbția apei și umiditatea prezintă valori mai mari comparativ cu hârtiile cu concentrații mai mici de alge marine. Cu toate acestea, s-a evidențiat faptul că dislocarea unui procent atât de mare de fibre creează un dezechilibru în structura rețelei de fibre, slăbind capacitatea de reținere a poluanților, în urma filtrării. În urma vizualizării structurii probelor cu ajutorul microscopului, s-au observat goluri pe toate suprafața probei de hârtie de filtru cu adaos de 50% alge marine.

Probele ce constau în hârtii de filtru cu adaosuri de 4 și 8% prezintă rezultate pozitive pentru îndepărtarea poluanților precum Cu, Cr, Fe și Zn. Adaosurile mai mari de alge marine introduse în masa hârtiilor de filtru dezlocuiesc procente prea mari de fibre de celuloză, generând un randament mai mic de reținere a metalelor analizate.

În urma studiului reducerii metalelor de către speciile de alge marine macrofite *Ulva rigida*, *Punctaria latifolia*, *Pyropia leucosticta*, *Callithamnion corymbosum* și *Cladophora sericea*, s-a putut evidenția afinitatea acestora pentru reținerea cuprului, cromului, fierului și zincului, în special a speciilor aparținând genurilor *Ulva* și *Cladophora*.

Trebuie precizat faptul că algelor nu li s-a aplicat nici un tratament în scopul îmbunătățirii proprietăților de retenție a poluanților, tocmai pentru a observa capacitatea lor naturală și, prin urmare, posibilitatea de a le utiliza ca atare, cu cât mai puține etape de preparare.

S-a demonstrat astfel, posibilitatea de valorificare a deșeurilor de alge marine și obținerea unui nou produs industrial, care are capacitate de reducere a unor poluanți din apele uzate.

Contribuții personale și perspective viitoare

- În urma cercetării s-a analizat posibilitatea de valorificare a algelor marine macrofite ce se regăsesc pe teritoriul țării noastre.
- S-au obținut la nivel laborator o serie de probe de hârtii de filtru cu adaos de alge marine, încorporate în masa acestora.
- S-a evaluat concentrația maximă de alge marine care poate fi introdusă în structura hârtiei și s-au urmărit caracteristicile probelor și modul de interacțiune dintre cele două materiale.
- S-au determinat rezistențele mecanice ale hârtiilor și influența algelor marine în structura hârtiei.
- S-au testat probele de hârtii de filtru pentru filtrarea unei ape uzate din industria metalurgică.
- S-a evaluat capacitatea de reducere a poluanților de tipul metalelor de cupru, crom, fier și zinc.
- Au fost determinate elementele ce se regăsesc în structura produsului nou obținut.

Se pot identifica direcții viitoare de cercetare, precum:

- Studiul avansat pentru evaluarea capacității de îndepărtare a mai multor poluanți, de exemplu a substanțelor organice, a nutrienților precum azotul și fosforul, a substanțelor chimice precum detergenții, pesticidele și substanțele farmaceutice, chiar și a bacteriilor.
- Valorificarea și a altor specii de alge marine în industria de celuloză și hârtie.
- Valorificarea algelor prin extracția de celuloză.
- Pretratarea algelor cu scopul de îmbunătățire a capacității de adsorbție a metalelor din sursele de apă uzată.
- Utilizarea algelor marine pentru îndepărtarea poluanților din apele uzate menajere.
- Extinderea cercetării pentru identificarea și a altor direcții de valorificare a algelor marine.
- Transferul modelului de laborator privind conceptul și procesul de obținere a hârtiilor de filtru cu adaos de alge, la nivel pilot în vederea demonstrării maturității tehnologiei.

“Thousands have lived without love, not one without water.” W. H. Auden

Bibliografie selectivă

- Aguilar-Briseno J.A., Cruz-Suarez L.E., Sassi J.F., Ricque-Marie D., Zapata-Benavides P., Mendoza Gamboa E., Rodriguez-Padilla C., Trejo-Avila L.M., ***Sulphated Polysaccharides from *Ulva clathrata* and *Cladosiphon okamuranus* Seaweeds both Inhibit Viral Attachment, Entry and Cell-Cell Fusion, in NDV Infection***, Marine Drugs, 13, 2, (2015) 697-712. <https://doi.org/10.3390/md13020697>
- Anderson J.M., Voskerician G., Ambrosio L., ***14 - The challenge of biocompatibility evaluation of biocomposites***, Biomedical Composites, Woodhead Publishing (2010) 325-353. <https://doi.org/10.1533/9781845697372.3.325>
- Bilal, M., Rasheed, T., Sosa-Hernández, J.E., Raza, A., Nabeel, F., Iqbal, H.M.N., ***Biosorption: An interplay between marine algae and potentially toxic elements—A review***, Marine Drugs, 16, 2, (2018) 65. <https://doi.org/doi:10.3390/md16020065>
- Căpriță, F.C., Ene, A., Gosav, S., ***ATR-FTIR analysis of filter paper with mass addition of seaweed *Ulva Rigida* C. Agardh***, Annals of the "Dunarea de Jos" University of Galati. Fascicle II, Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics, 45, 1, (2022). <https://doi.org/10.35219/ann-ugal-math-phys-mec.2022.1.04>
- Căpriță, F.C., și Ene, A., ***Biosorption of heavy metals from the metallurgical industry wastewater by macroalgae***, AIP Conference Proceedings 2218, 030011 (2020); <https://doi.org/10.1063/5.0001087>
- Căpriță, F.C., și Ene, A., ***Study of the biosorption efficiency of seaweed species collected from the Black Sea for heavy metals removal in industrial wastewaters***, Annals of the "Dunarea de Jos" University of Galati. Fascicle II, Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics, 44(1), pp. 1-10. (2021) doi: <https://doi.org/10.35219/ann-ugal-math-phys-mec.2021.1.01>
- Căpriță, F.C., Ene, A., Cantaragiu Ceoromila, A. ***Valorification of *Ulva rigida* Algae in Pulp and Paper Industry for Improved Paper Characteristics and Wastewater Heavy Metal Filtration***. Sustainability 2021, 13, 10763. <https://doi.org/10.3390/su131910763>
- Căpriță, F.C., Ene, A., Cantaragiu Ceoromila, A., ***Performance evaluation of the efficiency to reduce some pollutants using filter papers with added seaweed mass***, SCDS-UDJG 2023, OP. 2.10, Section 2: Advanced Investigation Methods in Environment and Biohealth Galați, 8th and 9th of June 2023.
- Castro R., Piazzon M.C., Zarra I., Leiro J., Noya M., Lamas J., ***Stimulation of turbot phagocytes by *Ulva rigida* C. Agardh polysaccharides***, Aquaculture, 254, (2006) 9-20. <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2005.10.012>
- Ene, A., ***Tehnici radiometrice de analiză și control***, Editura Fundației Universitare "Dunărea de Jos" din Galați, Galați, (2006), ISBN (10) 973-627-308-3, ISBN (13) 978-973-627-308-7.
- Ene, A., Gheorghies, C., Frontasyeva, M.V., ***X-ray based techniques used in materials analysis and control. Paper presented at the 17th International Conference New Technologies and Products in Machine Manufacturing Technologies - Tehnomus XVII, May 17-18, 2013, Suceava, Romania***. Tehnomus Journal, 1, (2013) 193-196. <http://www.tehnomusjournal.fim.usv.ro/en/pagini/journal2013/files/33.pdf>
- Ene, A., Pantelică, A., Arbanas (Moraru), S.-S., Pintilie, V., Sloată, F., Căpriță, F. C., Straticiu, M., Mirea, D., Șerban, A., Stih, C., Frontasyeva, M., Bogdevich, O. și Culighin, E. ***Development of analysis methodology using Proton Induced X-ray Emission (PIXE) as a complementary technique to determine trace elements in environmental matrices***, Annals of the "Dunarea de Jos" University of Galati. Fascicle II, Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics, 42(2), (2019a) 117-125. doi: <https://doi.org/10.35219/ann-ugal-math-phys-mec.2019.2.01>
- Ene, A., Pantelică, A., ***Tehnici analitice atomice și nucleare utilizate în monitorizarea mediului***, Editura Galați University Press, Galați, (2011), ISBN 978-606-8348-17-9.
- Ene, A., Popescu, I., Badica, T., Besliu, C., ***Comparative study of PIGE, PIXE and NAA analytical techniques for the determination of minor elements in steels***, Romanian Journal of Physics, 51, (2006) 595-602. https://rjp.nipne.ro/2006_51_5-6/0595_0603.pdf

- Ene, A., Căpriță, F.C., Pantelică, A., Ceoromila, A., **Study of composition of seaweed of the genus *Ulva* and filter paper made with added algae by SEM-EDX, PIXE and PIGE**, TIM 20-21 Physics Conference, AIP Conference Proceedings MS ID: AIPCP23-CF-TIM2021-00018 acceptată publicare în 2023,
- Gniadek, M., Dąbrowska, A., **The marine nano- and microplastics characterisation by SEM-EDX: The potential of the method in comparison with various physical and chemical approaches**, Marine Pollution Bulletin, 148, (2019) 210-216. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.07.067>
- Gupta, S., Omar, T., Muzzio, F.J., **SEM/EDX and Raman chemical imaging of pharmaceutical tablets: A comparison of tablet surface preparation and analysis methods**, International Journal of Pharmaceutics, 611, (2022) 121331. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2021.121331>
- Ibrahim M.I.A., Amer M.S., Ibrahim H.A.H., Zaghloul E.H., **Considerable Production of *Ulvan* from *Ulva lactuca* with Special Emphasis on Its Antimicrobial and Anti-fouling Properties**, Applied Biochemistry and Biotechnology, 194, (2022) 3097-3118. <https://doi.org/10.1007/s12010-022-03867-y>
- Ignatenko, O.V., Komar, V.A., Leonchik, S.V., Shempel, N.A., Ene, A., Cantaragiu, A., Frontasyeva, M.V., Shvetsov, V.N., **Changes of nitrides characteristics in Li-N system synthesized at different pressures**, Journal of Alloys and Compounds, 581, (2013) 23-27. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.06.173>
- Liton, C.V., Tasnim, S., **Impact of urbanization, industrialization, electrification and renewable energy on the environment in BRICS: fresh evidence from novel CS-ARDL model**, Heliyon, 8, 11, (2022) e11457. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e11457>
- Mahmood, H., Alkhateeb, T.T.Y., Furqan, M., **Industrialization, urbanization and CO2 emissions in Saudi Arabia: Asymmetry analysis**, Energy Reports, 6, (2020) 1553-1560. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2020.06.004>
- Nathaniel, S., Khan, S.A.R., **The nexus between urbanization, renewable energy, trade, and ecological footprint in ASEAN countries**, Journal of Cleaner Production, 272, (2020) 122709. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122709>
- Pirozzi, N.M., Kuipers, J., Giepmans, B.N.G., Müller-Reichert, T., Verkade, P., **Chapter 5 - Sample preparation for energy dispersive X-ray imaging of biological tissues**, Methods in Cell Biology, Academic Press, (2021) 89-114. <https://doi.org/10.1016/bs.mcb.2020.10.023>
- Rojanschi, V., Ognean, T., **Cartea operatorului din stații de tratare și epurare a apelor**, Editura Tehnică, (1989), ISBN 973-31-0091-9
- Tian H., Yin X., Zeng Q., Zhu L., Chen J., **Isolation, structure, and surfactant properties of polysaccharides from *Ulva lactuca* L, from South China Sea**, International Journal of Biological Macromolecules, 79, (2015) 577-582. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.05.031>
- Todorova, D. A., Lasheva, V. G., **Investigation of the influence of chitosan on the properties of bleached cellulose papers**, Poster presented at 5th International Conference on Chemical Engineering Romania, Iași, October 28 – 30, (2020).
- Wang, Y., Sun, K., Li, L., Lei, Y., Wu, S., Jiang, Y., Mi, Y., Yang, J., **The impacts of economic level and air pollution on public health at the micro and macro level**, Journal of Cleaner Production, 366, (2022) 132932. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132932>

Diseminarea rezultatelor cercetării

PUBLICAȚII ÎN REVISTE INDEXATE ISI (WEB OF SCIENCE)

Căpriță, F.-C., Ene, A., Cantaragiu Ceoromila, A., Valorification of *Ulva rigida* Algae in Pulp and Paper Industry for Improved Paper Characteristics and Wastewater Heavy Metal Filtration, Sustainability vol. 13 no. 19, articol 10763, p. 1-23 (2021), on-line ISSN 2071-1050. <https://doi.org/10.3390/su131910763> <https://www.mdpi.com/journal/sustainability/indexing>
(IF 2021 = 3.251)

Subprogram 1.1 - Resurse Umane - Premiarea rezultatelor cercetării - Articole, Competitia 2021
Rezultate evaluare Lista 3 - Cereri premiere depuse pentru articole publicate in anul 2021_

Articol premiat de UEFISCDI: Subprogram 1.1 - Resurse Umane - Premiarea rezultatelor cercetării - Articole, Competitia 2021 Rezultate evaluare Lista 3 Cereri premiere depuse pentru articole publicate in anul 2021_ actualizare 16.12.2021, pag. 202, poziția 541

https://uefiscdi.gov.ro/resource-868069-precisi2021_lista-3_rezultate-eligibilitate_actualizare-16.12.2021.pdf

Articol premiat de IOSUD-Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați, Școala doctorală de Inginerie Mecanică și Industrială - Premiul I la concursul pentru Premiarea rezultatelor cercetării studenților doctoranzi din cadrul IOSUD-UDJG pentru anul 2021.

Căpriță Florina Cristiana, Antoaneta Ene, *Biosorption of heavy metals from the metallurgical industry wastewater by macroalgae*, TIM 19 Physics Conference, AIP Conference Proceedings, Volume 2218, pp 030011-1 – 030011-5, Timișoara, 29 -31 mai 2019, publicat în 20 martie 2020, ISBN: 978-0-7354-1974-2 ISSN: 0094-243X <https://doi.org/10.1063/5.0001087>

Ene Antoaneta, **Căpriță Florina-Cristiana**, Pantelică Ana, Ceoromila Alina, *Study of composition of seaweed of the genus Ulva and filter paper made with added algae by SEM-EDX, PIXE and PIGE*, TIM 20-21 Physics Conference, AIP Conference Proceedings MS ID: AIPCP23-CF-TIM2021-00018 acceptată spre publicare în 2023.

PUBLICAȚII ÎN JURNALE INTERNAȚIONALE INDEXATE (BDI)

EBSCO

Căpriță, F. C. and Ene, A., Valorification directions for marine algae, Annals of the "Dunarea de Jos" University of Galati. Fascicle II, Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics, FASCICLE II, YEAR XI (XLII), No. 1, 42(1), pp. 10-18. (2019) Galati University Press, ISSN 2067-2071 <https://doi.org/10.35219/ann-ugal-math-phys-mec.2019.1.02>.

Ene, A., Pantelică, A., Arbanas (Moraru), S.-S., Pintilie, V., Sloată, F., **Căpriță, F.C.**, Straticiu, M., Mirea, D., Șerban, A., Stih, C., Frontasyeva, M., Bogdevich, O., Culighin, E., Development of analysis methodology using proton induced x-ray emission (PIXE) as a complementary technique to determine trace elements in environmental matrices, Annals of "Dunarea de Jos" University of Galati, Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics, FASCICLE II, YEAR XI (XLII), No. 2, p. 117-125 (2019), Galati University Press, ISSN 2067-2071. <https://doi.org/10.35219/ann-ugal-math-phys-mec.2019.2.01>

Căpriță, F. C., and Ene, A. Study of the biosorption efficiency of seaweed species collected from the Black Sea for heavy metals removal in industrial wastewaters, Annals of the "Dunarea de Jos" University of Galati. Fascicle II, Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics, FASCICLE II, YEAR XIII (XLIV), No. 1, 44(1), pp. 1-10. (2021) <https://doi.org/10.35219/ann-ugal-math-phys-mec.2021.1.01>.

Căpriță, F. C., Ene, A. and Gosav, S. ATR-FTIR analysis of filter paper with mass addition of seaweed *Ulva Rigida C. Agardh*, Annals of the "Dunarea de Jos" University of Galati. Fascicle II, Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics, FASCICLE II, YEAR XIV (XLV), No. 1 45 (1), pp. 19-22. (2022) <https://doi.org/10.35219/ann-ugal-math-phys-mec.2022.1.04>.

LUCRĂRI PREZENTATE ÎN CADRUL CONFERINȚELOR:

Conferințe naționale

Căpriță Florina Cristiana, Ene Antoaneta, *Utilizarea algelor marine în procese de biosorbție a unor metale grele din apa uzată industrială provenită din industria metalurgică* Conferința științifică cu participarea elevilor "Fizica medicală: simbioză între Fizică, Medicină și Mediu", Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați, Facultatea de Științe și Mediu, Departamentul de Chimie, Fizică și Mediu, Galați, Secțiunea 2: Mediul înconjurător: teorie, instrumente, aplicații, prezentare orală, p. 4 din Program, 28 Februarie 2019;

https://www.ugal.ro/files/stiri%20si%20evenimente/program_conferinta_Fizica_medica_la_2019.pdf

Conferințe internaționale

Căpriță Florina Cristiana și Ene Antoaneta, *Biosorption of heavy metals from the metallurgical industry wastewater by macroalgae*, TIM 19 Physics Conference, West University of Timisoara, Faculty of Physics, 29-31 May 2019, prezentare poster, API Posters (Session 1), AI-P05.

https://timconference.uvt.ro/archive/tim19/Conference_Schedule_TIM19.pdf

<https://aip.scitation.org/toc/apc/2218/1>

Căpriță Florina Cristiana și Antoaneta Ene, *Valorification directions for marine algae*, 7th Edition of Scientific Conference of Doctoral Schools SCDS-UDJG -Perspectives and challenges in doctoral research, Galați, Section 2: Advanced investigation methods in environment and biohealth, Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați, Romania, 13-14 iunie 2019, prezentare orală, OP.2.6. p. 66 din Program, p. 215 din Book of Abstracts.

<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/2019/programme-2019>

<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/2019/abstracts-2019>

Ene Antoaneta, Pantelică Ana, Arbanas (Moraru) Sorina-Simona, Pintilie Violeta, Sloată Florin, **Căpriță Florina Cristiana**, Straticiu Mihai, Mirea Dragoș, Șerban Andreea, Stihî Claudia, Frontasyeva Marina, Bogdevich Oleg, Culighin Elena. *Development of analysis methodology using Proton Induced X-ray Emission (PIXE) as a complementary technique to determine trace elements in environmental matrices*, 7th Edition of Scientific Conference of Doctoral Schools SCDS-UDJG -Perspectives and challenges in doctoral research, Galați, Section 2: Advanced investigation methods in environment and biohealth, Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați, Romania, 13-14 iunie 2019, poster PP.2.4, p. 31

din Program, p. 215 din Book of Abstracts.

<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/2019/programme-2019>

<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/2019/abstracts-2019>

Ene Antoaneta, Moraru Dana Iulia, Gosav Steluța, Drașovean Romana, Sion Alina, **Căpriță Florina Cristiana**, *Analysis of Physical-Chemical and Radiological Parameters of Surface and Groundwater from Lower Danube Region, Galati County*, MONITOX International Symposium Deltas and Wetlands, Tulcea, Joint Operational Programme Black Sea Basin 2014-2020, code BSB165, Section 2 - Water Quality, Human Health and Biodiversity prezentare poster, Nr. 16, 15-17 septembrie 2019, Tulcea, România, poster S2.14, p. 11 din Program, p. 57 din Book of Abstracts.

https://www.monitox.ugal.ro/images/events/MONITOX_Symposium_Program_and_Abstracts.pdf

https://www.monitox.ugal.ro/images/events/abstract_book_symposium.pdf

Căpriță Florina Cristiana, Antoaneta Ene, *Analysis of some physical-mechanical properties of filter paper with the addition of algal biomass*, 8th Edition of Scientific Conference of Doctoral Schools SCDS-UDJG-Perspectives and challenges in doctoral research, Galați, Section 2: Advanced investigation methods in environment and biohealth, Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați, Romania, 18-19 iunie 2020, prezentare orală; OP.2.6 p. 10 din Program, pp 71 din Book of Abstracts

Prezentare premiată – Honorable Mention - Scientific Conference of the Doctoral School of "Dunărea de Jos" University of Galati, 8th edition, Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați, Romania, 18-19 iunie 2020

<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/programme-2020>

<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/abstracts-2020>

Antoaneta Ene, **Florina Cristiana Caprita**, Ana Pantelica, Alina Ceoromila, *Investigation of major and trace elements in marine algae and filter paper with algae mass additions using SEM-EDX and PIXE*, International Conference „Environmental Toxicants in Freshwater and Marine Ecosystems in the Black Sea Basin”, Kavala, Greece, Joint Operational Programme Black Sea Basin 2014-2020, code BSB165, Greece, 8-11 septembrie 2020, poster P.B.10, Code S3.06 p. 5 din Conference program și p. 83 din Abstract Book.

https://www.monitox.ugal.ro/images/events/Program_Conference_Kavala_2020.09.08_11.pdf

https://www.monitox.ugal.ro/images/events/Abstract_Book_Conference_Kavala_2020.09.08_11.pdf

George Ifrim, Antoaneta Ene, Gabriela Bahrim, **Florina Cristiana Căpriță**, *Challenges for use the microalgae cultures in bioremediation of the waters contaminated with emerging pollutants*, lucrare invitată "Environmental Challenges in the Black Sea Basin: Impact on Human Health", organizată în Galati 23-26 September, 2020, proiect MONITOX, cod BSB27, lucrare invitată prezentare orală IL.A.5, p.2 din Conference program și p. 38 din Abstract Book.

https://www.monitox.ugal.ro/images/events/PROGRAM_CONFERENCE_GALATI_23_26_09_2020.pdf

https://www.monitox.ugal.ro/images/events/Abstract_Book_Galati_Conference_23_26_September_2020.pdf

Capriță Florina Cristiana, Ene Antoaneta, *Seaweed - from Scientific Research to Entrepreneurship*, INTERNATIONAL CONFERENCE European Integration – Realities and

Perspectives 16th Edition, EIRP 2021,. 14-15 Mai 2021, secțiunea 8, panel 8 - Aspects towards an Entrepreneurial Approach, prezentare orală p.42 din Program 15.05.2021.

<https://conferences.univ-danubius.ro/index.php/EIRP/EIRP2021>

https://conferences.univ-danubius.ro/public/conferences/1/schedConfs/53/program-en_US.pdf

<https://conferences.univ-danubius.ro/index.php/EIRP/EIRP2021/schedConf/presentations>

Căpriță Florina Cristiana, Ene Antoaneta, *Study of the biosorption efficiency of seaweed species collected from the Black Sea for heavy metals removal in industrial wastewaters* 9th Edition of Scientific Conference of Doctoral Schools SCDS-UDJG-Perspectives and challenges in doctoral research, Galați, Section 2: Advanced investigation methods in environment and biohealth, Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați, Romania, 10-11 iunie 2021, Book of abstracts, prezentare orală, OP.2.11 p.13 din Program, p. 70, din Book of Abstracts

Prezentare premiată – Second Prize Award - Scientific Conference of the Doctoral School of "Dunărea de Jos" University of Galati, 8th edition, Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați, Romania, 10-11 iunie 2021

<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/programme-21>

<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/abstracts-2021>

Capriță Florina Cristiana, Antoaneta Ene, *Algae Valorification in the Biofuel Industry*, INTERNATIONAL CONFERENCE THE DANUBE – AXIS OF EUROPEAN IDENTITY 11th Edition, DAIE 2021, 29 Iunie 2021, panel 6 - Entrepreneurial Perspectives and their Impact on the Danube, p.24 din Program.

<https://conferences.univ-danubius.ro/index.php/DAIE/index/schedConfs/archive>

https://conferences.univ-danubius.ro/public/conferences/8/schedConfs/54/program-en_US.pdf

Căpriță Florina Cristiana, Ene Antoaneta, Pantelică Ana, Cantaragiu Ceoromila Alina *Study of composition of seaweed of the genus Ulva and filter paper made with added algae by SEM-EDX, PIXE and PIGE*, TIM 20 - 21 Physics Conference, West University of Timisoara, Faculty of Physics, November 11th - 13th 2021, Timisoara, Romania. API Posters (Session 1), API-P6, p.5 din Program.

https://timconference.uvt.ro/past_events

Căpriță Florina Cristiana, Ene Antoaneta, Gosav Steluța, *ATR-FTIR analysis of filter paper with mass addition of seaweed Ulva Rigida C.Agardh*, 10th Edition of Scientific Conference of Doctoral Schools SCDS-UDJG-Perspectives and challenges in doctoral research, Galați, Section 2: Advanced investigation methods in environment and biohealth, Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați, Romania, 9-10 iunie 2022, prezentare orală, OP.2.5, p. 11 din Program, p. 58 din Book of Abstracts.

https://cssd-udjg.ugal.ro/old/old/files/2022/1/Program_detaliat_al_conferintei_2022.pdf

<https://cssd-udjg.ugal.ro/old/old/index.php/2020-3/abstracts-2023>

Căpriță (Filote) Florina Cristiana, Ene Antoaneta, Alina Cantaragiu Ceoromila, *Performance evaluation of the efficiency to reduce some pollutants using filter papers with added seaweed mass*, 11th Edition of Scientific Conference of Doctoral Schools SCDS-UDJG-Perspectives and challenges in doctoral research, Galați, Section 2: Advanced investigation methods in environment and biohealth, Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați, Romania, 8-9 iunie 2023, prezentare orală OP. 2.10.

PARTICIPĂRI ÎN PROIECTE NAȚIONALE ȘI INTERNAȚIONALE

Project Joint Operational Programme Black Sea Basin 2014-2020, code BSB165, Creating a system of innovative transboundary monitoring of the transformations of the Black Sea river ecosystems under the impact of hydropower development and climate change (HydroEcoNex), (2018-2021), Grant contract 105067/14.09.2018, Project coordinator (Partner PP3) Ene Antoaneta (Dunarea de Jos University of Galati); Project Manager: Elena Zubcov (Institute of Zoology, Chisinau) (implementation period: 21 September 2018-20 March 2021). **Student doctorand, voluntar proiect**

Project JINR-Romania no. 63/2019, Assessment of industrial impact on agroecosystems and human health risk in Romania using nuclear and related analytical techniques, JINR Theme no. 03-4-1128-2017/2019, Order JINR 397/27.05.2019, Leaders from Romania: Ene Antoaneta (Project Director, UDJ Galati), Project Responsible: Stihî Claudia (Valahia University of Targoviște); **student doctorand, membru**; 2018-2019.

Project JINR-Romania nr. 64/2019, Assessment of air and soil quality using biomonitoring, neutron activation analysis and related analytical techniques, JINR Theme no. 03-4-1128-2017/2019, Order JINR 397/27.05.2019, Leaders from Romania: Stihî Claudia (Project Director, Valahia University of Targoviste), Ene Antoaneta (Project Responsible partner P1, UDJ Galati); **student doctorand, membru**; 2018-2019.

RESEARCH GRANT JINR-Romania no. 21/2018, Development of laboratory infrastructure for applications of nuclear and magnetic techniques on characterization of agricultural soils and content of potentially toxic elements, Theme no. 03-4-1128-2017/2019, Order IUCN 321/21.05.2018, Director Romania: Ene Antoaneta (UDJ Galati); **student doctorand, membru**; 2018-2019.

Project Joint Operational Programme Black Sea Basin 2014-2020, code BSB27, Black Sea Basin interdisciplinary cooperation network for sustainable joint monitoring of environmental toxicants migration, improved evaluation of ecological state and human health impact of harmful substances, and public exposure prevention (MONITOX) (2018-2021), Grant contract 105070/14.09.2018, Project Manager (Leader Partner) Ene Antoaneta (UDJG); **student doctorand, voluntar**, 2018-2021.

Project JINR-Romania no. 63/2019, Assessment of industrial impact on agroecosystems and human health risk in Romania using nuclear and related analytical techniques, JINR Theme no. 03-4-1128-2017/2019, Order JINR 397/27.05.2019, Leaders from Romania: Ene Antoaneta (Project Director, UDJ Galati), Project Responsible: Stihî Claudia (Valahia University of Targoviște); **student doctorand, membru**; 2018-2019.

Project JINR-Romania nr. 64/2019, Assessment of air and soil quality using biomonitoring, neutron activation analysis and related analytical techniques, JINR Theme no. 03-4-1128-2017/2019, Order JINR 397/27.05.2019, Leaders from Romania: Stihî Claudia (Project Director, Valahia University of Targoviste), Ene Antoaneta (Project Responsible partner P1, UDJ Galati); **student doctorand, membru**; 2018-2019.

RESEARCH GRANT JINR-Romania no. 26/2019, Development of laboratory infrastructure for applications of nuclear and related techniques on the characterization of agricultural soils and transfer of potentially toxic elements in plants, Theme no. 03-4-1128-2017/2019, Director Romania: Ene Antoaneta (UDJ Galati); **student doctorand, membru**; 2018-2019.

RESEARCH PROJECT 2020 JINR-Romania no. 71, Neutron activation analysis and related analytical techniques for the assessment of sediment quality in the Danube River and its deltaic areas, JINR Theme no. 03-4-1128-2017/2022, Investigations in the Field of Nuclear Physics with Neutrons, Leaders from Romania: Ene Antoaneta (Project Director,

UDJ Galati), Stihi Claudia (Project Responsible, Valahia University of Targoviste), **membriu.**
RESEARCH PROJECT 2020 JINR-Romania no. 68, Air pollution assessment by neutron activation analysis and related atomic methods using biological indicators, JINR Theme no. 03-4-1128-2017/2022, Investigations in the Field of Nuclear Physics with Neutrons, Leaders from Romania: Stihi Claudia (Project Director, Valahia University of Targoviste), Ene Antoaneta (Project Responsible, UDJ Galati), **membriu.**

RESEARCH GRANT JINR-Romania no. 32/2020, Development of laboratory infrastructure for applications of nuclear and related techniques for the assessment of soil and sediment quality (metals, radionuclides, microplastics) in Danube and Black Sea region, Theme no. 03-4-1128-2017/2022, Director Romania: Ene Antoaneta.

Grant intern UDJG nr. RF 3621/30.09.2021, Tehnici avansate de cercetare și modelare/simulare utilizate în mediu, medicină și protecția contra radiațiilor nucleare (TASIMEDPRO), Director proiect – Prof.dr. Ene Antoaneta, **membriu.**

Grant FDI UDJG – centrul de cercetare INPOLDE, Tehnici radiometrice, spectroscopice și imagistice aplicate în studiul materialelor avansate, mediu și sănătate (RADIOSIMS), Contract nr. 17094/31.05.2022, proiect CNFIS-FDI-2022-0205, 2022, Susținerea cercetării de excelență în activitatea CDI din Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați - CEREX UDJG 2022, Director proiect – Prof.dr. Ene Antoaneta; **membriu.**

Grant intern UDJG nr. 9187/29.03.2023, Cercetări privind aplicații interdisciplinare ale tehnicilor avansate de analiză și control în studii de mediu, sănătate și știința materialelor (INTERVENT), Director proiect – Prof.dr. Ene Antoaneta; **membriu..**

Proiectul Excelență, performanță și competitivitate în activități CDI la Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați, EXPERT (ID 345); Programul 1-Dezvoltarea sistemului național de cercetare-dezvoltare, Subprogram 1.2-Performanță instituțională- Proiecte de finanțare a excelenței în CDI; Cod proiect:14PFE/17.10.2018; Coordonator: Prof.dr. ing. Bahrim Gabriela-Elena; **student doctorand, grup țintă**, 2019-2020.

Proiect „Excelența academică și valori antreprenoriale - sistem de burse pentru asigurarea oportunităților de formare și dezvoltare a competențelor antreprenoriale ale doctoranzilor și post doctoranzilor” – ANTREPENORDOC Contract nr. 36355/23.05.2019 POCU/380/6/13 - Cod SMIS: 123847, **Membriu grup țintă 2 proiect**

Axa prioritară 6 – Educație și competențe

Titlul proiectului: „Excelența academică și valori antreprenoriale - sistem de burse pentru asigurarea oportunităților de formare și dezvoltare a competențelor antreprenoriale ale doctoranzilor și postdoctoranzilor – ANTREPRENORDOC”

Contract nr. 36355/23.05.2019 POCU/380/6/13 - Cod SMIS:123847

Punctele de vedere exprimate în lucrare aparțin autorului și nu angajează Comisia Europeană și Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați, beneficiara proiectului.