

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

Vytautas Abromaitis

**METOPROLOLIO ADSORBCIJOS, DESORBCIJOS IR  
BIODEGRADACIJOS DINAMIKA BIOLOGIŠKAI AKTYVIŲ  
ANGLIŲ SISTEMOSE**

Daktaro disertacijos santrauka  
Technologijos mokslai, chemijos inžinerija (05T)

2018, Kaunas

Disertacija rengta 2011–2017 metais Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakulteto Aplinkosaugos technologijos katedroje. Mokslinius tyrimus rėmė Europos darnių vandens technologijų kompetencijos centras „Wetsus“ (*European Centre of Excellence for Sustainable Water Technology*, Nyderlandai, Leuwardenas).

**Mokslinis vadovas:**

Doc. dr. Viktoras RAČYS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija, 05T).

**Mokslinis konsultantas:**

Doc. dr. Roel MEULEPAS („Wetsus“, Europos darnių vandens technologijų kompetencijos centras, technologijos mokslai, aplinkos inžinerija, 04T).

**Redagavo:** Inga Nanaronytė (leidykla „Technologija“)

**Chemijos inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:**

Prof. dr. Raimundas ŠIAUČIŪNAS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija, 05T) – **pirmininkas**;

Prof. dr. Kęstutis BALTAKYS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija, 05T);

Doc. dr. Martijn BIJMANS („Wetsus“, Europos darnių vandens technologijų kompetencijos centras, technologijos mokslai, aplinkos inžinerija, 04T);

Prof. dr. Linas KLIUČININKAS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija, 05T);

Doc. dr. Mindaugas RIMEIKA (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, technologijos mokslai, aplinkos inžinerija, 04T).

Disertacija bus ginama viešame chemijos inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2018 m. vasario 15 d. 10 val. Kauno technologijos universiteto Rektorato salėje.

Adresas: K. Donelaičio g. 73-402, 44249 Kaunas, Lietuva.

Tel. + 370 37 300 042; faks. + 370 37 324 144; el. paštas [doktorantura@ktu.lt](mailto:doktorantura@ktu.lt).

Disertacijos santrauka išsiųsta 2018 m. sausio 15 d.

Su disertacija galima susipažinti interneto svetainėje <http://ktu.edu> ir Kauno technologijos universiteto bibliotekoje (K. Donelaičio g. 20, 44239 Kaunas).

## IVADAS

Biologiškai aktyvuotos anglis (BAA) geriamajam vandeniui paruošti ir susidariusioms nuotekoms valyti naudojamos jau daugiau nei 40 metų (Matovic, 2013). Tačiau iki šiol nėra aiškiai aprašyta ar reglamentuota, kaip kontroliuoti patį valymo procesą ir jam įtaką darančius veiksnius. BAA technologija yra unikali, nes vienu metu sistemoje vyksta adsorbcija, desorbcija ir biodegradacija (Aktaš, Çeçen, 2007). Todėl prieš pradėdant eksploatuoti BAA įrenginius būtina įvertinti šiuos procesus. Ne išimtis ir atvejai, kai valomas sunkiai biologiškai skylančiomis farmacinėmis medžiagomis užterštas vanduo.

Vienas svarbiausių žingsnių projektuojant BAA reaktorius yra tinkamo adsorbento parinkimas. Todėl dažnai rekomenduojama įvertinti adsorbento fizikinių savybių įtaką BAA veikimo efektyvumui ir adsorbento bioregeneracijai. Adsorbcijos ir desorbcijos eksperimentai – vienas efektyviausių būdų nustatyti adsorbcijos proceso grįžtamumą, kartu ir adsorbento bioregeneraciją. Deja, tokio tipo tyrimai, kuriais nustatoma BAA adsorbcijos ir desorbcijos histerezė, yra gana reti (Berhane *et al.*, 2016).

Biologiškai skylančių farmacinių medžiagų biodegradacija – tai procesas, kurio metu vyksta organinių teršalų mineralizacija ir susidaro tarpiniai skaidomi produktai. Tai ypač svarbu, kai BAA reaktoriuose vyksta sunkiai skaidomų organinių teršalų prisotintų aktyvintųjų anglių bioregeneracija. Lengvai skaidomi organiniai junginiai gali teigiamai veikti sunkiai skaidomų organinių junginių biodegradaciją. Tačiau tokio tipo tyrimai yra atliekami palyginti retai (Hess, Silverstein ir Schmidt, 1993).

Anglių paviršiaus susidariusios bioplėvelės nauda šalinant organinius teršalus yra plačiai aprašyta daugybės tyrėjų (Aktaš, Çeçen, 2007). Tačiau biomasės suspensijos įtaka junginių šalinimo efektyvumui nėra plačiai akcentuojama, nepaisant to, kad BAA sistemose biodegradacija tampa vienu iš dominuojančių procesų išsotinus anglių įkrovai (Xiaojian, Zhansheng ir Xiasheng, 1991). Anglių paviršiaus šiurkštumo ir maišymo reaktoriuje intensyvumo įtaka bioregeneracijos efektyvumui taip pat nėra išsamiai ištirta.

Šioje daktaro disertacijoje aprašomi sunkiai biologiškai skylančios farmacinės medžiagos metoprololio adsorbcijos ir biodegradacijos procesai vienkomponentėje bei dvikomponentėje sistemoje kartu su lengvai skaidomu organiniu junginiu acetatu. Disertacijoje taip pat aptariami tyrimai, kurių metu buvo nustatyta aktyvintųjų anglių savybių įtaka metoprololio adsorbcijai ir desorbcijai. Gauti rezultatai panaudoti tiriant aktyvintųjų anglių paviršiaus šiurkštumo ir maišymo reaktoriuose intensyvumo įtaką BAA efektyvumui ir anglių bioregeneracijai. Siekiant išsiaiškinti, kokie mikroorganizmai skaido metoprololį, buvo analizuojama reaktoriuose susidariusi biomasės suspensija ir ant aktyvintųjų anglių paviršiaus susiformavusi bioplėvelė.

## **Disertacijos tikslas**

Darbo tikslas – ištirti sunkiai biologiškai skylančios farmacinės medžiagos metoprololio adsorbcijos, desorbcijos ir biodegradacijos procesus biologiškai aktyvių anglių sistemoje ir nustatyti, kokią įtaką šių procesų tarpusavio sąveikai turi lengvai skaidomas organinis junginys acetatas, aktyvintųjų anglių savybės ir įvairūs sistemos technologiniai parametrai.

## **Disertacijos uždaviniai:**

1. Ištirti mikrobinės biomasės įtaką metoprololio adsorbcijos ir desorbcijos histerezei ir įvertinti acetato įtaką bioregeneracijai.
2. Nustatyti, kokią įtaką bioplėvelės formavimuisi ir aktyvintųjų anglių bioregeneracijai daro aktyvintųjų anglių paviršiaus šiurkštumas ir suspensijos maišymo intensyvumas biologiškai aktyvių anglių reaktoriuose.
3. Ištirti, kokią įtaką metoprololio adsorbcijos ir desorbcijos histerezei daro aktyvintųjų anglių granuliu dydis ir porėtumas.

## **Darbo naujumas**

1. Buvo įvertinta acetato (0–1000 mg/L) įtaka metoprololio (0–256 mg/L) adsorbcijai ir biodegradacijai, ir atvirksčiai. Taip pat buvo įrodyta, kad biomasė gali veikti adsorbcijos ir desorbcijos histerezę, ir išaiškinta kaip.
2. Buvo nustatyta, kokią įtaką aktyvintųjų anglių paviršiaus šiurkštumas ( $R_a = 1,6 \mu\text{m}$  ir  $R_a = 13 \mu\text{m}$ ) ir suspensijos maišymo intensyvumas ( $G = 8,8 \text{ s}^{-1}$  ir  $G = 25 \text{ s}^{-1}$ ) turi bioplėvelės formavimuisi, metoprololio šalinimui ir aktyvintųjų anglių bioregeneracijai biologiškai aktyvuotų anglių reaktoriuose, valančiuose metoprololiu (10 mg/L) ir acetatu (100 mg/L) užterštą vandenį.
3. Buvo nustatyta, kokią įtaką aktyvintųjų anglių savybės (granulių dydis, porėtumas) turi metoprololio adsorbcijai ir desorbcijai, kinetikai, histerezei, bioregeneracijai ir adsorbento parinkimui projektuojant biologiškai aktyvuotų anglių reaktorius.

## **Disertacijos struktūra**

Disertaciją sudaro įvadas, mokslinės literatūros apžvalga, eksperimento metodų ir tyrimų rezultatų skyriai, išvados, rekomendacijos, literatūros sąrašas ir priedai. Darbo apimtis – 114 puslapių. Jame pateikta 13 lentelių, 41 paveikslas ir 18 priedų.

## **Disertacijos tyrimų rezultatų publikavimas**

Tyrimų rezultatai publikuoti dviejuose tarptautiniuose leidiniuose, kurie yra įregistruoti CA WoS duomenų bazėje. Doktorantūros studijų metu atliktų tyrimų rezultatai taip pat pristatyti šešiose konferencijose ir „Wetsus“ organizuojamame kongrese.

## **Praktinė disertacijos vertė**

Rengiant disertaciją eksperimentiniai tyrimai buvo atliekami Europos darnių vandens technologijų kompetencijos centre „Wetsus“ (*European Centre of Excellence for Sustainable Water Technology*, Leuwardenas, Nyderlandai), bendradarbiaujant kartu su įmone *Nieuwater* (Emenas, Nyderlandai), kuri naudodama BAA filtrus ruošia ultrašvarų vandenį naftos gavybai. Tyrimais buvo nustatyta, kaip metoprololio adsorbcijos, desorbcijos ir biodegradacijos procesai veikia vienas kitą ir kokią įtaką tai turi aktyvintųjų anglių bioregeneracijai. Taip pat buvo įvertinta aktyvintųjų anglių paviršiaus šiurkštumo, maišymosi intensyvumo ir biomasės suspensijos įtaka BAA reaktoriaus efektyvumui ir adsorbento regeneracijai ir pateikta rekomendacijų, kuriomis vadovaujantis būtų efektyviausiai pritaikoma BAA technologija. Atlikus metoprololio adsorbcijos ir desorbcijos eksperimentus su skirtingomis aktyvintosiomis anglimis išsiaiškinta, kokią įtaką aktyvintųjų anglių savybės turi adsorbcijos ir desorbcijos kinetikai, histerezei, bioregeneracijai ir adsorbento pasirinkimui projektuojant biologiškai aktyvuotų anglių bioreaktorių.

## **Autoriaus indėlis**

Ginamoje daktaro disertacijoje pateikiami tyrimo duomenys buvo surinkti ir apdoroti paties autoriaus. Doktorantas taip pat pats rengė pranešimus ir publikacijas, padedamas mokslinių vadovų – doc. dr. Viktoro Račio (KTU, Lietuva) ir doc. dr. Roelio Meulepaso (Roel Meulepas) (*Wetsus*, Nyderlandai). Autorius prisiima atsakomybę už disertacijoje pateiktų rezultatų patikimumą ir originalumą.

# 1. TYRIMŲ METODAI IR MATAVIMAI

Disertacijoje aprašytiems tyrimams atlikti taikyti metodai ir matavimai skirstomi į dvi grupes: standartiniai metodai ir matavimai, kurie buvo taikomi visuose eksperimentuose, ir specifiniai metodai bei matavimai, kurie taikyti tik tam tikroms hipotezėms patvirtinti.

## 1.1. Standartiniai metodai ir matavimai

Eksperimentiniams tyrimams buvo naudojamas sunkiai biologiškai skylančios farmacinės medžiagos metoprololio tirpalas, kuris gautas buferiniame tirpale ištirpinus metoprololio tartrato druską (*Sigma-Aldrich*, JAV). Šį pasirinkimą lėmė įmonė *Nieuwater* (Emenas, Nyderlandai), su kuria buvo dirbama visą tyrimo laikotarpį (van der Maas, Majoor ir Schippers, 2009). Nuotekose, kurios tiekiamos į šioje įmonėje esančius BAA filtrus, buvo randama palyginti daug metoprololio. Kaip lengvai skaidomos organinės anglies šaltinis buvo naudojamas acetatas, kurio tirpalas gautas ištirpinus natrio acetato druską (*Sigma-Aldrich*, JAV).

Metoprololio ir acetato adsorbcijos bei biodegradacijos tyrimams buvo naudojamas makro- ir mikroelementais papildytas fosfatinis buferinis tirpalas (Mrafkova *et al.*, 2003). Biodegradacijos eksperimentams buvo naudojama iš įmonėje *Nieuwater* eksploatuojamų pramoninių BAA filtrų paimta ir specialiai tyrimams paruošta biomasės suspensija.

Metoprololio koncentracija skystyje buvo nustatoma skysčių chromatografu su masių spektrometru *Agilent 1200* (Jensen *et al.*, 2008). Sudaryta kalibracinė kreivė; joje metoprololio koncentracija svyravo intervalo 200, 400, 600, 800 ir 1000 µg/L ribose. Acetato koncentracija skystyje buvo nustatoma *Ultimate 3000 HPLC* chromatografu. Acetatai nustatyti buvo sudaryta kalibracinė kreivė; joje acetato koncentracija svyravo 1, 5, 20, 40, 60, 80 ir 100 mg/L ribose. Metoprololio ir acetato biodegradacijos metu susidarę dujiniai produktai (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ir CO<sub>2</sub>) nustatyti µ-GC, *Varian CP 4900* dujų chromatografu (Khiewwijit *et al.*, 2015). Biomasės koncentracija skystyje buvo matuojama kaip bendrasis organinis azotas panaudojant *Hach Lange* (Diuseldorfas, Vokietija) kiuvečių testus *LCK238*. Naudojant *Hach Lange* kiuvečių testus *LCK 114* ir *LCK 414* buvo matuojamas vandenyje ištirpęs ChDS. Prieš analizę bandiniai buvo filtruojami 0,45 µm dydžio porų membraniniais filtrais (*Milipore, Millex GV*). Porų tūris anglių granulėse bei savitasis paviršiaus plotas nustatytas *Tristar 3000 (Micromeritics)* analizatoriumi. Prieš analizę visi anglių bandiniai buvo džiovinami 150 °C temperatūroje 24 val. (Racyte *et al.*, 2014). Taikant skenuojamąją elektromikroskopiją buvo stebima ant BAA reaktoriuose esančių anglių granulių besiformuojanti bioplėvelė, kuri prieš analizuojant buvo fiksuojama gliutaraldehido tirpalu 24 val. 4 °C temperatūroje. Vėliau bandiniai buvo džiovinami 30–100 % etanolio ir vandens tirpaluose.

## 1.2. Specifiniai metodai ir matavimai

### 1.2.1. Lengvai skaidomo organinio junginio acetato įtaka sunkiai skaidomos farmacinės medžiagos metoprololio adsorbcijai, desorbcijai ir biodegradacijai

Šių tyrimų tikslas – ištirti metoprololio ir acetato adsorbciją, desorbciją bei biodegradaciją ir nustatyti, kokią įtaką mikrobiologinė biomasė daro metoprololio adsorbcijos ir desorbcijos histerezei.

Metoprololio ir acetato adsorbcijos ir desorbcijos tyrimai buvo atliekami skirtinguose stikliniuose 100 mL talpos serumo buteliukuose, keičiant pradinę teršalų koncentraciją. *Norit GAC 830 Plus* aktyvintųjų anglių koncentracija buteliukuose tyrimo metu išliko pastovi (0,4 g/L). Po keturių savaičių buvo imami ir analizuojami metoprololio ir acetato ėminiai. Tos pačios metoprololio ir acetato prisotintos *Norit GAC 830 Plus* aktyvintosios anglys buvo naudojamos desorbcijos eksperimentams – jos perkeltos į švarų, metoprololiu ir acetatu neužterštą fosfatinį buferinį tirpalą. Po keturių savaičių buvo imami desorbuoto metoprololio ir acetato ėminiai analizei. Metoprololio ir acetato biodegradacijos tyrimai buvo atliekami su iš įmonėje *Nieuwater* naudojamų BAA filtrų paimta biomase, ją prieš tai praplovus fosfatinio buferiniu tirpalu. Biodegradacijos tyrimai buvo taip pat atliekami 100 mL talpos serumo buteliukuose ir tęsiami iki tol, kol bandiniuose buvo rasta metoprololio ir acetato.

### 1.2.2. Aktyvintųjų anglių savybių įtaka metoprololio adsorbcijos ir desorbcijos histerezei ir BAA sistemos veikimo efektyvumui

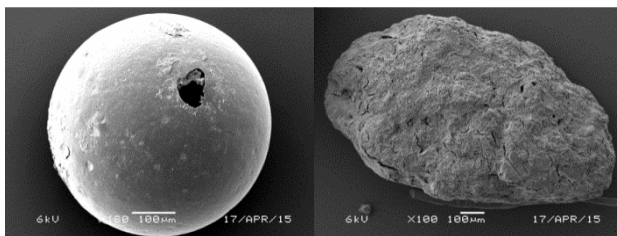
Tyrimais buvo siekiama nustatyti, kaip skirtingomis savybėmis pasižyminčios aktyvintosios anglys veikia metoprololio adsorbciją ir desorbciją. Tam buvo naudojamos specialiai atrinktos aktyvintosios anglys, pagamintos Didžiojoje Britanijoje (*Mast*) ir Nyderlanduose (*Norit*). Anglys skyrėsi granulometrine sudėtimi, porėtumu, aktyvacijos tipu ir dydžiu bei gamybai naudotomis medžiagomis.

Buvo atliekami dviejų tipų eksperimentiniai tyrimai: anglių sorbcinės gebos matavimas ir metoprololio adsorbcijos ir desorbcijos greičio nustatymas. Adsorbcijos greitis buvo nustatomas į 100 mL talpos serumo buteliukus pridedant vienodą kiekį AA (0,4 g/L) ir užpildant 50 mL fosfatinio buferinio tirpalo, kuriame buvo ištirpinta 93 mg/L metoprololio. Iš paruoštų serumo buteliukų periodiškai buvo imami metoprololio ėminiai; eksperimentas nutrauktas po keturių savaičių, kai nusistovėjo adsorbcijos pusiausvyra. Tada metoprololio prisotintos anglys buvo perkeliamos į švarius 100 mL talpos serumo buteliukus ir užpilamos fosfatinio buferiniu tirpalu, kuriame nebuvo ištirpinta metoprololio. Tris savaites buvo imami desorbuoto metoprololio ėminiai, kol nusistovėjo nauja desorbcijos pusiausvyra.

Metoprololio sorbcinė geba nusistovėjus adsorbcijos ar desorbcijos pusiausvyrai buvo nustatoma naudojant 100 mL talpos serumo buteliukus, taip pat kaip ir matuojant sorbcijos ir desorbcijos greitį. Šie tyrimai iš esmės skyrėsi tuo, kad serumo buteliukams užpildyti buvo naudojami skirtingos pradinės koncentracijos metoprololio tirpalai (1, 10, 50, 100, 200, 300 mg/L). Tyrimų rezultatai apdoroti taikant Langmuiro, Freundlichio bei pseudopirmojo ir pseudoantrojo laipsnio modelių lygtis.

### 1.2.3. Eksperimentinių BAA reaktorių tyrimai: aktyvintųjų anglių paviršiaus šiurkštumo ir suspensijos maišymo intensyvumo įtaka reaktoriaus veikimo efektyvumui ir anglių bioregeneracijai

Šių tyrimų metu buvo siekiama nustatyti, kokią įtaką reaktoriuose esančios suspensijos maišymo intensyvumas ir AA granulių paviršiaus šiurkštumas turi bioplėvelės formavimuisi, nuotekų valymo efektyvumui ir anglių granulių bioregeneracijai BAA reaktoriuose. Šiam tikslui buvo sukonstruota įranga, susidedanti iš 3 BAA reaktorių ir 2 tuščių reaktorių (AA be biomasės).



1 pav. Tyrimams naudotų *Mast* (kairėje) ir *Norit* (dešinėje) aktyvintųjų anglių granulės

Į 3 BAA reaktorius kartu su tyrimams paruošta biomase, paimta iš įmonėje *Nieuwater* veikiančių BAA filtrų, buvo dedama *Mast* bei *Norit* AA granulių (koncentracija 1,2 gAA/L) (1 pav.). Tyrimams buvo naudojamas tokios pačios sudėties fosfatinis buferinis tirpalas, kaip ir metoprololio adsorbcijos ir desorbcijos eksperimentų metu, tačiau tirpalas dar buvo papildytas makro- ir mikroelementais taip, kaip nurodyta 2.1 poskyryje. Paruoštame tirpale buvo ištirpinta 10 mg/L metoprololio ir 100 mg/L acetato. Reaktoriuose esanti suspensija kartu su maistinėmis medžiagomis buvo maišoma 24 valandas. Pastovi 4 mg/L ištirpusio deguonies koncentracija ir 7–7,2 pH buvo palaikomi skaitmeniniais debitmačiais. *Masterflex L/S* peristaltinėmis pompomis į reaktorius buvo dozuojamas paruoštas tirpalas su maistinėmis medžiagomis. Tos pačios pompos buvo panaudojamos reaktoriams ištuštinti ir išvalytam vandeniui į saugojimo talpas transportuoti. Pirmuose dviejuose BAA reaktoriuose suspensija buvo maišoma vienodu intensyvumu (sukimosi greitis 100 rpm; greičio gradientas  $G = 8,8 \text{ s}^{-1}$ ; maišyklės taškinis sukimosi greitis  $v = 0,52 \text{ m/s}$ ), o trečiajame BAA reaktoriuje suspensija buvo maišoma intensyviau (sukimosi



greitis 200 rpm; greičio gradientas  $G = 25 \text{ s}^{-1}$ ; maišyklės taškinis sukimosi greitis  $v = 1,04 \text{ m/s}$ .

Metoprololio ir acetato koncentracija buvo matuojama kiekvieną dieną iš reaktoriaus ištekančiame išvalytame vandenyje. Kiekvieną savaitę buvo imami biomasės suspensijos mėginiai; juose matuojant bendrąjį azoto kiekį buvo nustatomas biomasės koncentracijos kitimas. Kartą per mėnesį iš reaktorių buvo imamos BAA granulės SEM analizei, siekiant įvertinti bioplėvelės formavimosi efektyvumą.

Baigus pirmąjį eksperimento etapą buvo nutrauktas nuolatinis maistinių medžiagų tiekimas į reaktorių. Vietoje nuolat dozuoto metoprololio, kurio koncentracija įtekančiame vandenyje siekė 10 mg/L, antrajame etape į reaktorių buvo tiekama padidinta vienkartinė 100 mg/L metoprololio dozė, norint įvertinti AA regeneracijos galimybes. Eksperimentas buvo nutrauktas, kai reaktoriuose esančioje suspensijoje nebuvo randama metoprololio. Po šio eksperimento AA granulių ir biomasės suspensija filtruota per 150  $\mu\text{m}$  dydžio akučių metalinį filtrą, siekiant atskirti anglių granules nuo biomasės. Toliau granulės buvo džiovinamos 105 °C temperatūroje 24 val., atvėsintos ir panaudotos likutinės sorbcinės gebos ir porų tūrio matavimams. Papildomi mikrobiologiniai tyrimai (angl. *next generation sequencing*, NGS) buvo atlikti su nuo anglių dalelių nugrądyta bioplėvele ir atskirta biomasės suspensija (Ni *et al.*, 2016). Paruošiant bioplėvelės ir biomasės suspensijos bandinius NGS analizei buvo atliekama DNR ekstrakcija, panaudojant *PowerBiofilm*<sup>®</sup> DNA izoliavimo rinkinį (*MO BIO Laboratories*, JAV). Po ekstrakcijos iš DNR buvo išvalomos priemaišos ir jos buvo sukonzentruojamos panaudojant *DNA Clean & Concentrator*<sup>™</sup>-5 rinkinį (*Zymo Research*, JAV).

## 2. TYRIMŲ REZULTATAI

Atliekant disertacijos tyrimus buvo siekiama įvertinti adsorbcijos, desorbcijos, biodegradacijos ir bioregeneracijos procesus, kai panaudojant BAA yra apdorojamas sunkiai biologiškai skylančia farmacine medžiaga užterštas vanduo. Nebuvo siekiama kopijuoti pramoninių įrenginių veikimo principo ir dėmesys sutelktas į BAA sistemos fundamentaliuosius dėsningumus, įvairių technologinių veiksmų įtaką bioregeneracijai. Todėl gautus tyrimų rezultatus būtų galima suskirstyti į tris pagrindines grupes.

Pirmajame tyrimų etape buvo atliekami adsorbcijos, desorbcijos ir biodegradacijos eksperimentai siekiant nustatyti metoprololio ir acetato sorbcinę gebą bei biodegradacijos greitį. Remiantis gautais rezultatais buvo atlikti metoprololio adsorbcijos ir desorbcijos histerezės skaičiavimai ir aptarta mikrobinės biomasės įtaka histerezei bei anglių bioregeneracijai.

Antrajame etape buvo tiriama, kaip metoprololio adsorbcijos ir desorbcijos greitis ir sorbcinė geba priklauso nuo skirtingų AA savybių. Panaudojant gautus rezultatus buvo apskaičiuoti adsorbcijos bei desorbcijos indeksai ir įvardyti parametrai bei atitinkamos vertės, kuriais vadovaujantis galima sėkmingai parinkti tinkamą adsorbentą BAA sistemai.

Trečiasis tyrimų etapas buvo skirtas įvertinti, kokią įtaką AA paviršiaus šiurkštumas ir BAA reaktoriuje esančios suspensijos maišymo intensyvumas daro bioplėvelės formavimuisi, užteršto vandens valymo efektyvumui ir anglių bioregeneracijai. Šiam eksperimentui specialiai sukonstruoti 3 BAA ir 2 tuštieji AA reaktoriai (juose buvo naudojamos anglių granulės be biomasės).

### **2.1. Lengvai skaidomo organinio junginio acetato įtaka sunkiai skaidomos farmacinės medžiagos metoprololio adsorbcijai, desorbcijai ir biodegradacijai**

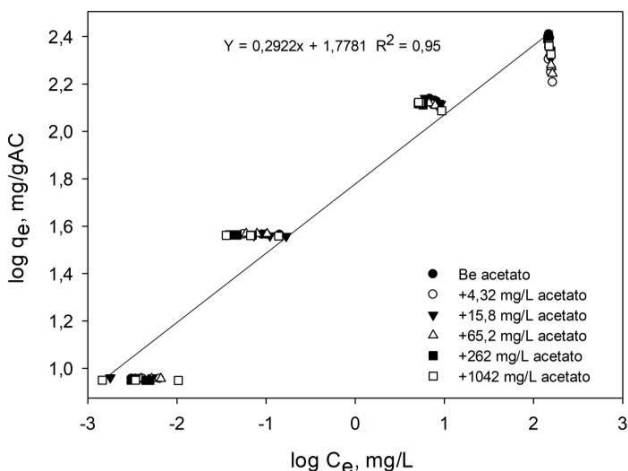
#### **2.1.1. Metoprololio ir acetato adsorbcija vienkomponentėje ir dvikomponentėje sistemoje**

Atlikus tyrimą buvo nustatyta, kad metoprololis palyginti efektyviai sorbavosi ant *Norit GAC 830 Plus* aktyvintųjų anglių. Pagal Freundlich'o adsorbcijos modelį apskaičiuota sorbcinė geba svyravo intervalo 56–60 mg/gAA ribose (1 lent.). Į serumo buteliukus pridėtas acetatas visiškai neturėjo įtakos metoprololio adsorbcijai, tačiau adsorbavosi iki 125 kartų blogiau. Tai galėjo lemti neigiamai įkrautas AA paviršius ir tai, kad esant neutraliam pH natrio acetatas yra visiškai disocijavęs į neigiamą acetato anijoną ir teigiamą Na<sup>+</sup> katijoną.

**1 lentelė.** Metoprololio ir acetato Freundlichio adsorbcijos konstantos, nustatytos vienkomponentėje ir dvikomponentėje sistemose naudojant *Norit GAC 830 Plus* aktyvintąsias anglys

Metoprololio adsorbcija vienkomponentėje ir dvikomponentėje sistemose su acetatu				Acetato adsorbcija vienkomponentėje ir dvikomponentėje sistemose su metoprololiu			
Acetato koncentracija (mg/L)	$K_f$ (mg/g)(L/mg) <sup>(1/n)</sup>	1/n	$R^2$	Metoprololio koncentracija (mg/L)	$K_f$ (mg/g)(L/mg) <sup>(1/n)</sup>	1/n	$R^2$
0,00	62,0	0,31	0,98	0,00	0,2	0,59	0,82
4,32	61,6	0,25	0,94	0,92	0,2	0,63	0,80
15,8	58,9	0,29	0,97	3,79	0,4	0,48	0,91
65,2	56,0	0,29	0,94	16,1	0,5	0,48	0,76
262	63,7	0,30	0,95	61,6	0,2	0,57	0,66
1042	61,3	0,30	0,96	255	0,8	0,63	0,95

Kadangi acetatas neturėjo įtakos metoprololio adsorbcijai, todėl visų šešių metoprololio adsorbcijos eksperimentų rezultatai buvo panaudoti sukuriant vieną bendrą modelį. 2 pav. pavaizduota šio modelio tiesinė priklausomybė, nusakanti metoprololio adsorbciją ant *Norit GAC 830 Plus* aktyvintųjų anglių.



**2 pav.** Metoprololio adsorbcija ant *Norit GAC 830 Plus* aktyvintųjų anglių vienkomponentėje ir dvikomponentėje sistemoje su acetatu

Efektyvi sunkiai biologiškai skylančių farmacinių medžiagų, pvz., metoprololio, adsorbcija ant aktyvintųjų anglių paviršiaus dažnai įvardijama kaip vienas iš BAA sistemų privalumų – kenksmingi organiniai junginiai dėl sorbcijos gali būti pašalinami iš valomo vandens, taip sumažinant neigiamą

poveikį reaktoriuje esančiai biomasei. Prasta acetato adsorbicija taip pat gali būti traktuojama kaip privalumas, nes lengvai biologiškai skylančios organinės rūgštys BAA reaktoriuje gali būti lengvai panaudojamos mikroorganizmų kaip organinės anglies šaltinis.

### 2.1.2. Metoprololio desorbicija iš prisotintų *Norit GAC 830 Plus* anglių

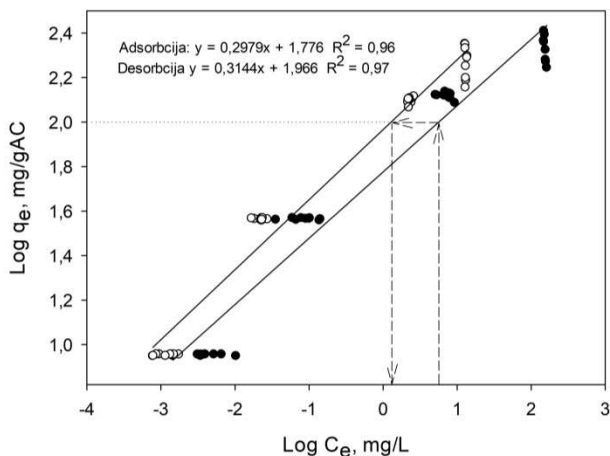
Metoprololio desorbicijos eksperimentai atlikti panaudojus adsorbicijos metu prisotintas AA (2.1.1 skyrelis) ir jas perkėlus į švarų, metoprololiu neužterštą fosfatinį buferinį tirpalą. Išmatavus desorbuoto metoprololio kiekį pagal Freundlichio modelį buvo apskaičiuota AA sorbcinė geba įvykus desorbicijai (2 lent.).

**2 lentelė.** Metoprololio sorbcinė geba, apskaičiuota pagal Freundlichio modelį, panaudojant metoprololio prisotintas *Norit GAC 830 Plus* AA

Metoprololio prisotinusios AA, paimtos pasibaigus adsorbicijos eksperimentui	$K_f$ (mg/g)(L/mg) <sup>(1/n)</sup>	1/n	R <sup>2</sup>	N
Metoprololis (be acetato)	98,2	0,34	0,98	12
Metoprololis + 65,2 mg/L acetato	86,1	0,30	0,96	12
Metoprololis + 1042 mg/L acetato	93,3	0,31	0,98	12

Lyginant AA sorbcinę gebą prieš desorbiciją (60 mg/gAA) ir įvykus desorbicijai (92,5 mg/gAA) nustatyta, kad nedidelė dalis metoprololio buvo desorbuota į švarų fosfatinį buferinį tirpalą. Tai gali būti susiję su mikroporine *Norit GAC 830 Plus* AA prigimtimi – metoprololis dėl chemisorbcijos yra adsorbuojamas negrįžtamai (Yonge *et al.*, 1985).

Grafike pavaizdavus metoprololio adsorbicijos ir desorbicijos Freundlichio izotermas pastebėta, kad desorbicijos izoterma yra gerokai pasislinkusi į kairę pusę nuo adsorbicijos izotermos, sudarydama vadinamąją histerezę (3 pav.).



**3 pav.** Freundlichio adsorbicijos izotermos, gautos po metoprololio adsorbicijos (•) ir desorbicijos (○) ant / iš *Norit GAC 830 Plus AA*

3 pav. matyti akivaizdus skirtumas tarp metoprololio adsorbicijos ir desorbicijos pusiausvirųjų koncentracijų. Kaip atskaitos tašką pasirinkus 100 mg/gAA metoprololio sorbcinę gebą ir atlikus skaičiavimus nustatyta, kad adsorbicijos pusiausvrosios ( $C_e = 5,7$  mg/L;  $\log C_e = 0,75$  mg/L) ir desorbicijos pusiausvrosios koncentracijos ( $C_e = 1,3$  mg/L;  $\log C_e = 0,11$  mg/L) skiriasi 4,4 karto. Realiomis sąlygomis į aktyvintųjų anglių reaktorių tiekiant metoprololiu užterštą vandenį (5,7 mg/L) susidarytų sąlygos nusistovėti adsorbicijos pusiausvyrai. Jeigu metoprololio prisotintos anglys būtų perkeltos regeneracijai į reaktorių, kuriame esančiame vandenyje nėra metoprololio, tada vyktų savaiminė desorbicija iki tol, kol nusistovėtų nauja pusiausvyra (1,3 mg/L). Teoriškai įmanoma AA bioregeneracija, tačiau tik tuo atveju, jeigu sistemoje su anglimis kartu būtų ir aktyvi mikrobinė biomasė, kuri galėtų desorbicijos pusiausvirąją koncentraciją ( $C_e = 1,3$  mg/L) sumažinti iki 0. Tokiu būdu dėl koncentracijos gradiento vyktų pakartotinė metoprololio desorbicija iš anglių porų ir biodegradacija biomasės suspensijoje.

### 2.1.3. Metoprololio ir acetato biodegradacija vienkomponentėje ir dvikomponentėje sistemose

Metoprololio ir acetato biodegradacijos tyrimai vienkomponentėje ir dvikomponentėje sistemose buvo atliekami panaudojant specialiai paruoštą biomasę, kuri buvo paimta iš įmonės *Nieuwater* naudojamų pramoninių BAA filtrų. Paruošus kultivavimo buteliukus ir į juos pridėjus maistinių medžiagų buvo stebima, kaip lengvai biologiškai skylantis organinis junginys acetatas veikia sunkiai biologiškai skylančios farmacinės medžiagos metoprololio

biodegradaciją, ir atvirkščiai. Biodegradacijos eiga buvo registruojama atidedant grafikuose per laiką pašalintos organinės medžiagos kiekį. Biodegradacijos greitis apskaičiuotas kaip pašalintos organinės medžiagos kiekis miligramais per valandą, tenkantis 1 gramui biomasės (3 lent.).

**3 lentelė.** Acetato biodegradacija vienkomponentėje ir dvikomponentėje sistemoje kartu su metoprololiu (mgACET/(h·g<sub>biomasės</sub>))

Pradinė acetato konc., mg/L	Pradinė metoprololio koncentracija, mg/L					
	0,00	0,92	3,79	16,1	61,6	255
4,32	19,3 (0,4)	16,9 (0,5)	16,7 (0,1)	16,5 (0,1)	15,1 (0,1)	13,7 (0,3)
15,8	21,8 (1,5)	20,9 (2,8)	18,8 (0,9)	24,9 (0,6)	22,9 (0,1)	18,9 (0,7)
65,2	23,1 (1,4)	30,9 (3,9)	27,7 (0,8)	24,9 (2,6)	28,7 (0,5)	25,1 (1,1)
<b>262</b>	<b>283 (3,6)</b>	<b>256 (7,5)</b>	<b>242 (12)</b>	<b>255 (15)</b>	<b>232 (1,7)</b>	<b>239 (2,1)</b>
1042	67,9 (3,3)	68,2 (4,9)	67,3 (1,9)	69,3 (1,3)	62,5 (6,0)	76,3 (3,1)

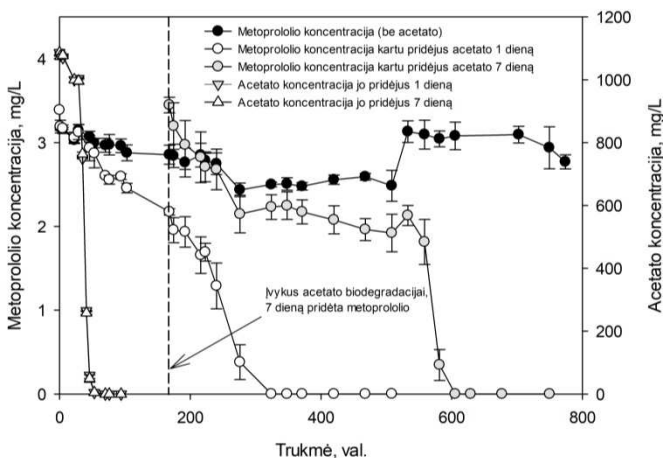
Iš 3 lent. pateiktų duomenų matyti, kad metoprololis visiškai neturėjo poveikio acetato biodegradacijai. Didžiausias acetato biodegradacijos greitis (283 mgACET/(h·g<sub>biomasės</sub>)) buvo užfiksuotas tada, kai pradinė acetato koncentracija mišinyje buvo lygi 262 mg/L. Biodegradacijos metu vyko visiška acetato mineralizacija į anglies dioksidą ir vandenį.

Atliekant metoprololio biodegradacijos tyrimus, kai į mišinį kartu buvo pridėdama ir acetato, gauti skirtingi rezultatai. Iš 4 lent. pateiktų duomenų matyti, kad metoprololio biodegradacija paspartėjo, kai į kultivavimui skirtus buteliukus buvo pridėta acetato. Metoprololio biodegradacijos greitis buteliukuose su acetatu buvo iki 46 kartų didesnis už metoprololio biodegradacijos greitį kultivavimo buteliukuose be acetato.

**4 lentelė.** Metoprololio biodegradacija vienkomponentėje ir dvikomponentėje sistemoje kartu su acetatu (μgMET/(h·g<sub>biomasės</sub>))

Pradinė acetato konc., mg/L	Pradinė metoprololio koncentracija, mg/L					
	0,09	0,45	0,92	3,79	65,2	255
0	2,0 (0,1)	8,5 (1,9)	24,3 (0,2)	107 (6)	1069 (136)	473 (76)
262	n. d.	n. d.	65 (13)	87 (20)	878 (22)	2028 (101)
1024	n. d.	n. d.	795 (39)	4922 (258)	3078 (108)	2093 (552)

Atlikus papildomus tyrimus buvo išsiaiškinta, kad metoprololio ir acetato biodegradacija nevyko vienu metu (4 pav.). Į kultivavimo buteliukus su biomase pačioje tyrimo pradžioje buvo pridėta acetato, o metoprololio į buteliukus kartu su acetatu buvo dedama pirmąją ir septintąją tyrimo dienomis. Kaip ir tikėtasi, pirmiausia vyko acetato biodegradacija, o po tam tikro laiko tarpo buvo pastebima metoprololio biodegradacija, todėl kometabolizmo hipotezė buvo atmesta.

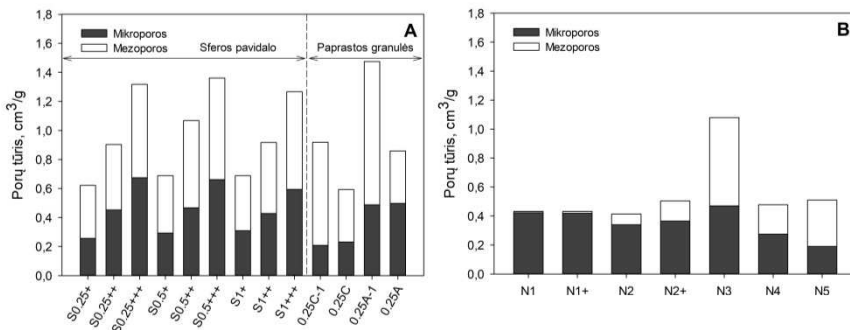


**4 pav.** Metoprololio ir acetato biodegradacija trijų eksperimentų metu: kai kultivavimo buteliukuose buvo 3,4 mg/L metoprololio; kai kultivavimo buteliukuose vienu metu buvo pridėta 3,4 mg/L metoprololio ir 1042 mg/L acetato; kai kultivavimo buteliukuose eksperimento pradžioje buvo pridėta tik 1042 mg/L acetato, o įvykus acetato biodegradacijai papildomai pridėta 3,4 mg/L metoprololio

## 2.2. Aktyvintųjų anglių savybių įtaka metoprololio adsorbcijos ir desorbcijos histerzei ir BAA sistemos veikimo efektyvumui

### 2.2.1. Aktyvintųjų anglių porų užimamo tūrio tyrimai

Teršalų adsorbcijos ir desorbcijos procesai tiesiogiai priklauso nuo aktyvintųjų anglių porėtumo. Todėl modeliuojant ir atliekant adsorbcijos ir desorbcijos eksperimentus dažnai yra nustatomas naudojamų adsorbentų mikroporų ir mezoporų tūris. Jis gaunamas iš azoto adsorbcijos ir desorbcijos kreivių. Šio tyrimo metu buvo nustatyti 20 eksperimentuose naudotų anglių, kurios pagamintos *Norit* (Nyderlandai) ir *Mast* (Didžioji Britanija) gamintojų, porėtumas ir savitojo paviršiaus plotas. Gauti rezultatai yra pateikti 5 pav.



**5 pav.** Tyrimams naudotų *Mast* (kairėje) ir *Norit* (dešinėje) anglių porų užimamas tūris

Ištyrus visas 20 eksperimentams naudotų anglių pastebėta, kad jų porų užimamas tūris svyravo plačiosse intervalo 0,41–1,45 cm<sup>3</sup>/g ribose. Palyginti didelį mikroporų ir mezoporų tūrį turėjo sferos pavidalo *Mast* aktyvintųjų anglių granulės (5 pav., pirmos 9 anglys). Šio tipo anglių mikroporų tūris svyravo nuo 0,26 iki 0,67 cm<sup>3</sup>/g, o mezoporų tūris – nuo 0,37 iki 0,7 cm<sup>3</sup>/g. Be to, šiose anglyse nustatytas tolygus mezo- ir mikroporų pasiskirstymas (50/50 %). 0,25C-1 ir 0,25C *Mast* granulės buvo karbonizuotos, tačiau jos nebuvo papildomai aktyvintos nei termiškai, nei chemiškai. Dėl šios priežasties šio tipo anglys pasižymėjo ypač dideliu mezoporų tūriu. 0,25A-1 ir 0,25A *Mast* granulės buvo aktyvintos termiškai, dėl to jų mezoporų ir mikroporų tūris buvo didesnis nei 0,25C-1 ir 0,25C granulių atveju.

*Norit* aktyvintųjų anglių granulė porėtumas stipriai priklausė nuo medžiagų, iš kurių jos buvo pagamintos. Iš kokosų lukštų (N1, N1+) ir akmens anglių (N2, N2+) pagamintose *Norit* anglyse buvo nustatyta santykinai daug mikroporų, tačiau mezoporų tūris buvo palyginti nedidelis (0,05–0,12 cm<sup>3</sup>/g). O iš medžio (N3), durpių (N4) ir bituminių anglių (N5) pagamintos *Norit* anglys turėjo daug mezoporų. Gaminant AA iš kietų organinės kilmės medžiagų dažniausiai gaunami mikroporiniai adsorbentai, o naudojant minkštas medžiagas pagaminami ruošiniai, turintys daug mezoporų (Mechati *et al.*, 2015). Tai buvo galima pastebėti analizuojant mezoporines *Mast* anglys, kurios pagamintos iš polimerinių dervų, jas papildomai aktyvinant termiškai.

### 2.2.2. Aktyvintųjų anglių sorbcinės gebos tyrimai

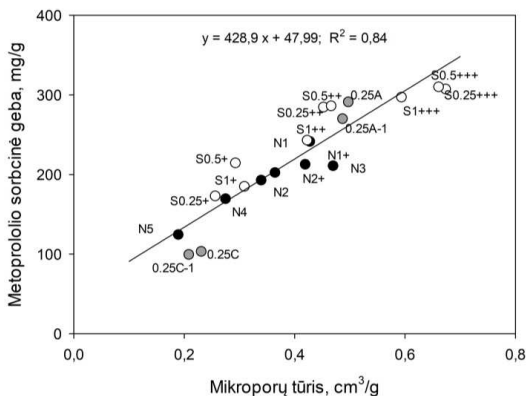
Metoprololio sorbcinės gebos matavimai adsorbcijos ir desorbcijos eksperimentų metu buvo atliekami serumo buteliukuose taip, kaip aprašyta 2.2.1 ir 2.2.2 skyreliuose. Sorbcinei gebai apskaičiuoti taikyti Freundlichio ir Langmuiro adsorbcijos modeliai. Tačiau tyrimo rezultatai labiausiai tenkino pastarojo modelio sąlygas, todėl 5 lent. pateikiamos *Norit* ir *Mast* anglių sorbcinės gebos, apskaičiuotos pagal Langmuiro modelį.



**5 lentelė.** Pagal Langmuiro modelį apskaičiuotos *Mast* ir *Norit* anglių sorbcinės gebos

Anglys	$Q_m$ (mg/g)	$R^2$	Anglys	$Q_m$ (mg/g)	$R^2$
S0.25+	172	0,98	0,25C	103	1,00
S0.25++	284	0,99	0,25A-1	270	1,00
S0.25+++	307	1,00	0,25A	291	1,00
S0.5+	214	0,98	N1	243	0,98
S0.5++	286	1,00	N1+	212	0,99
S0.5+++	310	1,00	N2	192	0,99
S1+	185	1,00	N2+	202	1,00
S1++	241	1,00	N3	211	1,00
S1+++	297	1,00	N4	169	0,99
0.25C-1	99	0,97	N5	124	1,00

Didžiausia metoprololio sorbcine geba – nuo 295 iki 311 mg/gAA – pasižymėjo sferos pavidalo *Mast* aktyvintųjų anglių granulės S0.25+++ , S0.5+++ , S1+++ ir *Mast* aktyvintųjų anglių granulės 0.25A. Kaip ir buvo tikėtasi, mažiausiai metoprololio adsorbavo karbonizuotos *Mast* granulės – jų sorbcinė geba svyravo nuo 99 iki 103 mg/gAA. Palyginti gerai metoprololį adsorbavo iš kokosų lukštų (N1, N1+), akmens anglių (N2, N2+) ir medžio (N3) pagamintos *Norit* anglys. Atlikus gautų duomenų statistinę analizę buvo nustatyta stipri tiesinė priklausomybė tarp tirtų anglių mikroporų tūrio ir sorbcinės gebos (6 pav.), kuri buvo įvertinta apskaičiuavus Spearmano koreliacijos koeficientą ( $R = 0,94$ ,  $p < 0,05$ ). Taip pat buvo pastebėta stipri koreliacija tarp AA sorbcinės gebos ir mikroporų užimamo paviršiaus ( $R = 0,97$ ) bei anglių savitojo paviršiaus plotų ( $R = 0,91$ ) ir patvirtinta hipotezė, kad metoprololis buvo adsorbuojamas mikroporose. Jokio statistiškai reikšmingo ryšio tarp mezoporų ir AA sorbcinės gebos nebuvo pastebėta, todėl galima teigti, kad mezoporose vyko metoprololio pernaša iš skysčio į AA dalelės viduje esančias mikroporas.

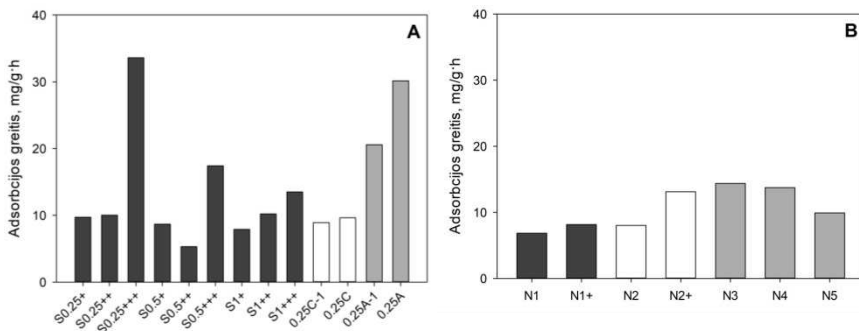


6 pav. Tiesinė priklausomybė tarp metoprololio sorbcinės gebos ir tyrimų metu nustatyto AA mikroporų tūrio

### 2.2.3. Metoprololio adsorbcijos ir desorbcijos kinetiniai tyrimai

Metoprololio adsorbcijos kinetiniams tyrimams buvo naudojamos tos pačios *Mast* ir *Norit* AA. Tyrimų rezultatai tenkino pseudoantrojo laipsnio kinetinio modelio sąlygas. Duomenis atvaizdavo grafoje  $t/qt$  vs.  $t$  buvo gautos stiprios tiesinės priklausomybės ( $R^2$  vertės 0,98–1), palyginti su pseudopirmojo laipsnio kinetiniu modeliu ( $R^2$  vertės 0,67–0,97).

Metoprololio adsorbcijos kinetinių eksperimentų, kaip ir sorbcinės gebos tyrimų, rezultatams įtakos turėjo AA savybės. Sferos pavidalo aktyvintųjų anglių granulės S0.25+++ ir aktyvintųjų anglių granulės 0.25A–1, 0.25A metoprololį adsorbavo greičiausiai iš visų 20 tirtų adsorbentų. Apytiksliai 2–10 kartų mažesni adsorbcijos greičiai nustatyti naudojant kitas *Mast* angliš. Tokių rezultatų pobūdį lėmė tirtų anglių savitasis paviršiaus plotas ir mikroporų užimamas tūris – jiems didėjant greitėjo ir metoprololio adsorbcija.

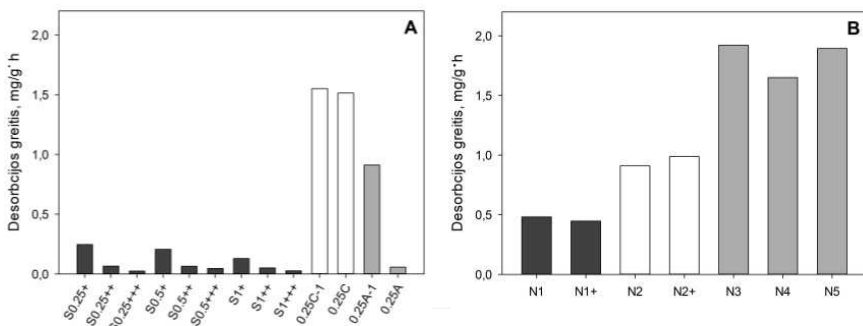


7 pav. Metoprololio adsorbcijos greičiai, gauti atliekant eksperimentus su *Mast* (kairėje) ir *Norit* (dešinėje) anglimis

Eksperimentais nustatyta, kad *Norit* aktyvintųjų anglių granulės metoprololį sorbavo lėčiau nei *Mast* anglys. Mažesni adsorbcijos greičiai buvo nustatyti naudojant iš kokosų lukštų ir akmens anglių pagamintas *Norit* AA. O *Norit* AA, pagamintos iš minkštų organinių medžiagų ir turinčios daugiau mezoporų (N3, N4, N5), metoprololį adsorbavo greičiau nei kitos *Norit* anglys.

Lyginant eksperimentų, kai buvo analizuojamos *Mast* anglys, rezultatus pastebėtas gana didelis skirtumas tarp sferos pavidalo granuliu S0.25+++ , S0.5+++ ir S1+++ AA, kurios tarpusavyje skyrėsi dalelių dydžiu. Metoprololio adsorbcijos greitis didėjo nuo 13,5 iki 33 to mg/g·h, anglių granuliu dydžiui mažėjant nuo 1,4 iki 0,25 mm. Galima teigti, kad projektuojant BAA reaktorių būtina atsižvelgti į AA užpildo granulimetrinę sudėtį. Pasirinkus tokį reaktorių užpildyti didelėmis AA granulėmis padidėja tikimybė, jog reaktoriuje teršalų adsorbcija vyks lėčiau.

Kaip ir aprašyta anksčiau, metoprololio desorbcijos tyrimams buvo naudojamos tos pačios adsorbcijos kinetinių tyrimų metu metoprololio prisotintos anglys. Gauti rezultatai pateikti 8 pav. Iš jo matyti, kad metoprololio desorbcijos iš *Mast* anglių greitis buvo skirtingas. Lėčiausiai jį desorbavo sferos pavidalo *Mast* aktyvintųjų anglių granulės (juodi stulpeliai 8 pav. kairėje). Apytiksliai 4 kartus mažesniais desorbcijos greičiais pasižymėjo S0.25+ , S0.5+ ir S1+ anglys, palyginti su karbonizuotomis 0.25C-1, 0.25C granulėmis. Didėjant anglių savitajam paviršiaus plotui sumažėjo desorbcijos greičio reikšmės, tai pastebima S0.25+++ , S0.5+++ , S1+++ lyginant su karbonizuotomis 0.25C-1, 0.25C granulėmis. Visa tai gali būti paaiškinama tuo, jog labiau aktyvintos ir didesniu paviršiaus plotu pasižyminčios anglys negrįžtamai adsorbavo metoprololį. Greičiausiai desorbcija vyko iš karbonizuotų 0.25C-1, 0.25C granuliu, turinčių daug mezoporų ir palyginti nedidelį kiekį mikroporų.



**8 pav.** Metoprololio desorbcijos greičio vertės, gautos atliekant eksperimentus su *Mast* (kairėje) ir *Norit* (dešinėje) anglimis

Mezoporų įtaka metoprololio desorbcijos procesui taip pat buvo pastebėta eksperimentams naudojant *Norit* aktyvintųjų anglių granules. Greičiausiai

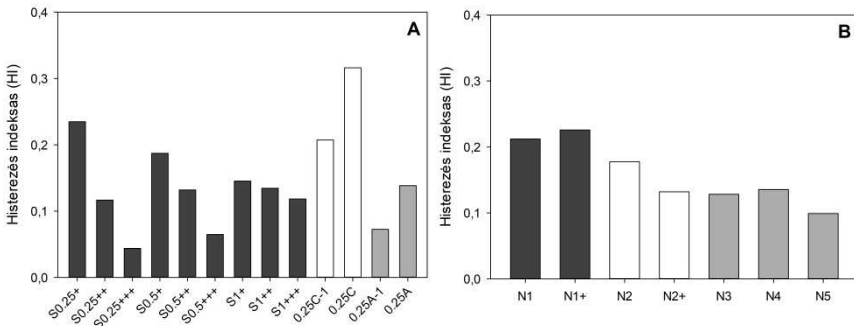
metoprololį desorbavo daugiau mezoporų turinčios N3, N4 ir N5 anglės. Šios anglės pasižymėjo mažesniu mikroporų tūriu, todėl joms buvo būdingas didesnis metoprololio desorbcijos greitis.

### 2.2.4. Metoprololio adsorbcijos ir desorbcijos histerezės indekso skaičiavimai

Metoprololio adsorbcijos ir desorbcijos histerezės indekso (HI) skaičiavimams naudota toliau pateikta formulė, kuria įvertinamos adsorbcijos ( $q_{e,S}$ ) ir desorbcijos ( $q_{e,D}$ ) pusiausvirosios sorbcinės gebos, esant atitinkamai pusiausvirajai metoprololio koncentracijai ( $C_e$ ) skystyje (Berhane *et al.*, 2016):

$$HI = \frac{q_{e,D} - q_{e,S}}{q_{e,S}} \Big| C_e.$$

Skaičiavimams buvo pasirinkta 93 mg/L metoprololio pusiausvirosi koncentracija. Šį sprendimą lėmė tai, kad tokia pati koncentracija buvo naudojama ir reaktorių eksperimentuose adsorbcijos ir biodegradacijos greičiams nustatyti. Apskaičiuotos HI vertės pateikiamos 9 pav.



**9 pav.** Apskaičiuotos adsorbcijos ir desorbcijos histerezės indekso reikšmės, esant 93 mg/L pusiausvirajai metoprololio koncentracijai sintetinėse nuotekose. Skaičiavimams naudoti adsorbcijos ir desorbcijos tyrimų su *Mast* (kairėje) ir *Norit* (dešinėje) anglių granulėmis rezultatai

Atlikus skaičiavimus nustatyta, kad HI vertės mažėjo didėjant anglių savitajam paviršiaus plotui. Tai leido patvirtinti ir apskaičiuotas Spearmano koreliacijos koeficientas  $R = 0,65$  ( $p < 0,05$ ). Mažiausiai aktyvintų sferos pavidalo *Mast* anglių granulių S0.25+, S0.5+ ir S1+ HI vertės ( $HI = 0,14–0,25$ ) buvo didesnės nei dideliu savituoju paviršiaus plotu pasižyminčių sferos pavidalo *Mast* aktyvintųjų anglių granulių S0.25+++ , S0.5+++ , S1+++ ( $HI = 0,05–0,10$ ). Naudojant pastarojo tipo granules BAA reaktoriuje yra tikimybė, jog adsorbcijos procesas gali tapti negrįžtamas.

Karbonizuotos *Mast* anglių granulės 0.25C-1 ir 0.25C pasižymėjo didžiausiomis HI vertėmis (0,21– 0,31). Tokias HI vertes lėmė gana didelis

mezoporų tūris, palyginti su S0.25+, S0.5+, S1+ anglimis. Karbonizuotos granulės 0.25C-1 ir 0.25C galėtų būti panaudojamos BAA reaktoriuose dėl palyginti geros regeneracijos. Deja, jų naudojimas gali būti komplikuoatas dėl palyginti mažos granulių sorbcinės gebos ir prasto atsparumo trinčiai.

Apskaičiuotos *Norit* aktyvintųjų anglių HI vertės skyrėsi priklausomai nuo anglių rūšies. Didžiausiomis HI vertėmis pasižymėjo N1 ir N1+ anglys, o ganėtinai mažomis – N3 anglių granulės, kurios buvo aktyvintos chemiškai. Aktyvintųjų anglių granulės, kurios pasižymi mažomis HI vertėmis, neturėtų būti naudojamos BAA reaktoriui užpildyti. Pagrindinė to priežastis – galima prasta metoprololio prisotinto adsorbento bioregeneracija.

### 2.2.5. Aktyvintųjų anglių parinkimas BAA reaktoriui

Tinkamų AA parinkimas BAA reaktoriui yra sudėtingas procesas, kurio metu turi būti tinkamai įvertinta AA sorbcinė geba, adsorbcijos ir desorbcijos greitis bei histerezės indeksas. Nustatyta, kad didžiausia sorbcine geba pasižymi sferos pavidalo *Mast* aktyvintųjų anglių granulės S0.25+++ , S0.5+++ , S1+++ bei aktyvintųjų anglių granulės 0.25A-1, 0.25A. Adsorbcijos kinetikos eksperimentais nustatyta, kad greičiausiai metoprololį adsorbuoja taip pat *Mast* S0.25+++ , S0.5+++ , 0.25A-1, 0.25A ir *Norit* N3, N5 anglys. O desorbcija greičiau vyko, kai buvo naudojamos karbonizuotos *Mast* granulės 0.25C-1 ir 0.25C bei *Norit* N2, N2+, N3, N4, N5 anglių granulės. Histerezės indekso vertės kito priklausomai nuo aktyvintųjų anglių, kurios buvo naudojamos skaičiavimams, savitojo paviršiaus ploto. Didžiausiomis HI vertėmis pasižymėjo sferos pavidalo *Mast* aktyvintosios anglys S0.5+, karbonizuotos *Mast* granulės 0.25C-1 ir 0.25C bei *Norit* aktyvintųjų anglių N1, N1+ ir N2 granulės.

Kritiškai įvertinus sorbcinės gebos, adsorbcijos bei desorbcijos greičio ir histerezės indekso vertes biologiškai aktyvių anglių reaktoriui pasirinktos *Norit* N2 AA granulės. Šio tipo anglys pasižymėjo palyginti gera sorbcine geba ( $Q_m = 192$  mg/g), gana dideliu adsorbcijos greičiu (8 mg/g·h), vidutiniu desorbcijos greičiu (1,1 mg/g·h) bei plačia adsorbcijos ir desorbcijos histereze (HI = 0,18). Iš eksperimentinių BAA reaktorių tyrimo rezultatų matyti, kad reaktoriuis, kuriame buvo prasčiau sorbuojančios AA, veikė efektyviau. Tai gali būti paaiškinama tuo, kad pakibusi biomasė tyrimo metu buvo veikiamą didesnės metoprololio koncentracijos skystyje, todėl greičiau adaptavosi ir BAA sistema sparčiau perėjo į dinaminę pusiausvyrą. Todėl BAA sistemai parinkus N2 AA granules sutrumpėtų BAA reaktoriaus perėjimo į dinaminę pusiausvyrą laikotarpis.

## 2.3. Eksperimentinių BAA reaktorių tyrimai: aktyvintųjų anglių paviršiaus šiurkštumo ir suspensijos maišymo intensyvumo įtaka reaktoriaus veikimo efektyvumui ir anglių bioregeneracijai

### 2.3.1. Metoprololio degradacija eksperimentiniuose BAA reaktoriuose

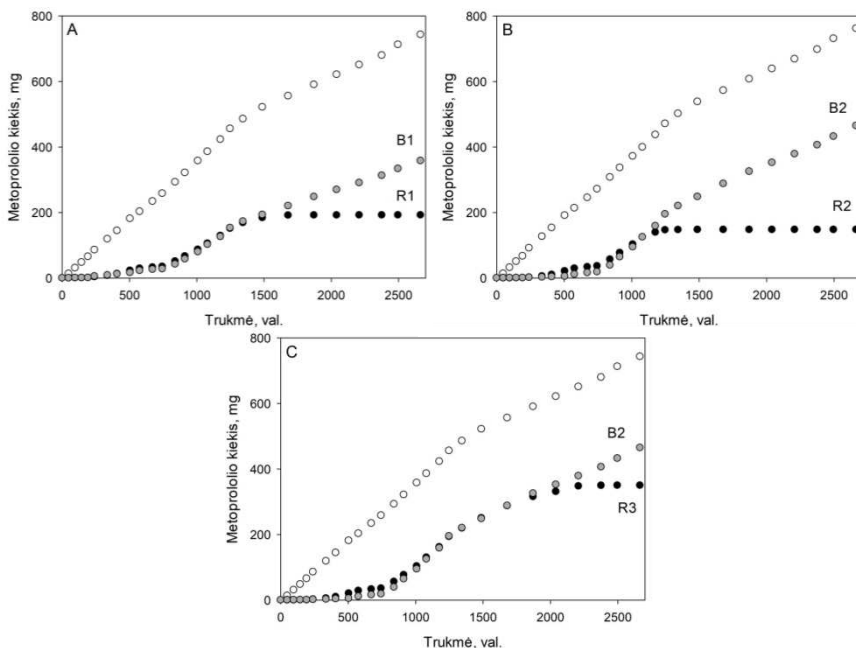
Metoprololio degradacijos eksperimentai atlikti trijuose skirtinguose eksperimentiniuose BAA reaktoriuose. Pirmasis BAA reaktorius buvo užpildytas sferos pavidalo *Mast* aktyvintųjų anglių granulėmis (1,2 g/L), antrasis ir trečiasis – *Norit* granuluotomis anglimis (1,2 g/L). Antrajame ir trečiajame reaktoriuose anglių ir biomasės suspensijos buvo maišomos skirtingu greičiu. Eksperimentams naudotų reaktorių parametrai ir eksperimento sąlygos pateikiami 8 lent. Į reaktorius buvo tiekiamas maistinėmis medžiagomis papildytas buferinis tirpalas, kuriame taip pat buvo ištirpinta 10 mg/L metoprololio ir 100 mg/L acetato. Eksperimentų metu paaiškėjo, kad kartu su metoprololiu sintetinėse nuotekose esantis acetatas BAA reaktoriuose buvo visiškai pašalintas per pirmąsias 3 valandas. O tuščiuosiuose reaktoriuose esanti AA įkrova nesorbavo acetato – visas acetatas, patekęs į reaktorius dozavimo metu, buvo randamas iš reaktoriaus ištekančiame vandenyje.

**6 lentelė.** Eksperimentams naudotų reaktorių charakteristikos ir eksperimento sąlygos

	B1 tuščiasis reaktorius	B2 tuščiasis reaktorius	R1 BAA reaktorius	R2 BAA reaktorius	R3 BAA reaktorius
Užpildas	Anglys	Anglys	Anglys + biomasė	Anglys + biomasė	Anglys + biomasė
Maišymo intensyvumas, $G (s^{-1})$	8,8	8,8	8,8	8,8	25
AA paviršiaus šiurkštumas, $R_a (\mu m)$	1,6	13	1,6	13	13
Anglių tipas	<i>Mast</i>	<i>Norit</i>	<i>Mast</i>	<i>Norit</i>	<i>Norit</i>

Lyginant metoprololio degradacijos kreives BAA ir AA reaktoriuose pastebėta, kad per pirmąsias 1200 val. metoprololis buvo šalinamas vienodai visuose reaktoriuose. Taip įvyko dėl tuo metu dominavusio adsorbicijos proceso, kuris dažnai apibūdinamas kaip pirminė stadija paleidžiant suprojektuotus naujus BAA reaktorius. Aktyvintosios anglis įsisotinus metoprololio BAA reaktoriuose buvo pastebėta antroji fazė, kai vis daugiau metoprololio buvo randama iš reaktoriaus ištekančiame vandenyje. Lūžio taškas, kai sistemoje pradėjo dominuoti biodegradacijos procesas, pastebimas skirtingu laikotarpiu visuose trijuose BAA reaktoriuose. Metoprololio degradacija R1 BAA reaktoriuje suintensyvėjo 1400–1600 val., R2 BAA reaktoriuje – 1100–1300 val., o R3 BAA reaktoriuje – 1900–2100 val. Tokį skirtingą degradacijos kreivių pobūdį lėmė biomasės suspensijos koncentracija reaktoriuose, kurios

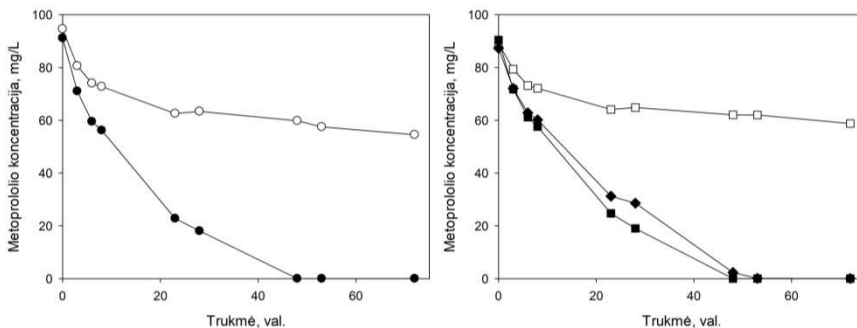
didėjimas koreliavo su išaugusiu metoprololio šalinimo efektyvumu. Tai įrodo, kad įsisotinus AA bioreaktoriuose dominuojantis ir viską lemiantis tapo biodegradacijos procesas.



**10 pav.** Metoprololio degradacijos biologiškai aktyviųjų anglių (BAA) ir aktyviųjų anglių (AA) reaktoriuose kreivės: (○) metoprololio, dozuojamo į reaktorius, kiekis; (●) metoprololio kiekis iš BAA reaktorių ištekamčiame vandenyje; (●) metoprololio kiekis iš AA reaktorių ištekamčiame vandenyje

### 2.3.2. BAA eksperimentai padidinus metoprololio koncentraciją

Atlikus tyrimus su nuolatiniu režimu veikiančiais BAA ir AA reaktoriais buvo nutrauktas sintetinių nuotekų dozavimas. Vietoje to į reaktorius buvo tiekama vienkartinė 10 kartų padidintos koncentracijos metoprololio (93 mg/L metoprololio) dozė ir buvo stebima degradacija bėgant laikui. Rezultatai pateikiami 11 pav.



**11 pav.** Metoprololio degradacija BAA ir AA reaktoriuose, kai buvo tiekiami vienkartinė 93 mg/L metoprololio dozė: ○ – B1 tuščiasis AA reaktorius; ● – R1 BAA reaktorius; □ – tuščiasis AA reaktorius; ■ – R2 BAA reaktorius; ◆ – R3 BAA reaktorius

Tyrimo pabaigoje nustatyta, kad metoprololio degradacija iš esmės skyrėsi tuščiuosiuose AA ir BAA reaktoriuose. Tuščiuosiuose B1 ir B2 reaktoriuose buvo pašalinta 42 % pridėto metoprololio kiekio. Tai gali būti paaiškinama tuo, kad reaktoriuose esančios AA paprasčiausiai prisisotino metoprololio. O trijuose BAA reaktoriuose metoprololis buvo visiškai pašalintas. Pastebėta, kad R2 reaktoriuje metoprololio degradacija vyko greičiau nei R3, ko gero, dėl didesnės biomasės koncentracijos suspensijoje. Metoprololio degradacija BAA reaktoriuose pirmąsias 7 valandas vyko 1,5–1,8 karto greičiau nei tuščiuosiuose B1, B2 reaktoriuose. Tai įrodo, kad iš pat pradžių metoprololis buvo adsorbuojamas, o tik vėliau biodegraduojamas. Iš to galima spręsti, kad eksperimentų metu vyko savaiminė AA bioregeneracija.

### 2.3.3. Reaktoriuose esančių AA porėtumo tyrimai

Šio eksperimento metu visiškai sustabdyti BAA ir tuštieji AA reaktoriai. BAA reaktoriuose esančios AA granulės buvo atskirtos nuo biomasės suspensijos ir džiovintos 105 °C temperatūroje 24 val. Atvėsinus granules buvo atliekami porėtumo tyrimai. Jų rezultatai pateikiami 9 lent.

**7 lentelė.** Tuščiuosiuose AA ir BAA reaktoriuose esančių AA porėtumo tyrimai

Anglys	Paviršiaus plotas (m <sup>2</sup> /g)	Porų paviršiaus plotas, m <sup>2</sup> /g		Porų tūris, cm <sup>3</sup> /g	
		Mikroporos	Mezoporos	Mikroporos	Mezoporos
<i>Mast</i> (nenaudota)	1295	1177	73	0,47	0,60
<i>Norit</i> (nenaudota)	986	863	45	0,36	0,14
B1 ( <i>Mast</i> )	108	42	50	0,02	0,40
B2 ( <i>Norit</i> )	86	35	29	0,02	0,10
R1 ( <i>Mast</i> )	336	225	57	0,11	0,45
R2 ( <i>Norit</i> )	257	160	37	0,08	0,12
R3 ( <i>Norit</i> )	195	113	33	0,07	0,10



Palyginti su naujomis ir niekada nenaudotomis *Mast* ir *Norit* anglimis, tuščiuosiuose R1 ir R2 reaktoriuose esančios anglys dėl metoprololio adsorbcijos prarado apie 95–97 % viso mikroporų tūrio. O iš BAA reaktorių R1, R2 ir R3 analizei paimtose anglyse buvo nustatyta atitinkamai 23 %, 22 % ir 19 % mikroporų. Tai dar kartą įrodo, kad reaktoriuose esanti mikroorganizmų suspensija ir ant AA paviršiaus esanti bioplėvelė sėkmingai regeneravo AA. Tirtose AA esančių mezoporų tūris sumažėjo 10 %; tai rodo, jog metoprololio adsorbcija vyko mikroporose, o mezoporomis metoprololis buvo transportuojamas į AA granulių vidų ir iš jo.

### 2.3.4. Reaktoriuose esančių AA likutinės sorbcinės gebos tyrimai

Siekiant galutinai patvirtinti 2.3.2 ir 2.3.3 skyreliuose aptartą bioregeneracijos hipotezę, buvo atliekami iš reaktorių paimtų AA mėginių likutinės sorbcinės gebos tyrimai. Kaip ir AA porėtumo tyrimo metu, nuo biomasės suspensijos atskirtos anglys buvo išdžiovintos, pasvertos ir supiltos į buteliukus kartu su fosfatiniame buferiniame tirpale ištirpintu metoprololiu. Po 4 savaičių buvo paimti metoprololio mėginiai ir pagal Langmuiro adsorbcijos modelį nustatyta anglių likutinė sorbcinė geba (10 lent.).

**8 lentelė.** Iš AA ir BAA reaktorių paimtų anglių likutinės sorbcinės gebos vertės, apskaičiuotos pagal Langmuiro adsorbcijos modelį

Anglys	$R^2$	Likutinė sorbcinė geba, $Q_m$ , mg/g	Sorbcinės gebos sumažėjimas, %
<i>Mast</i> (nauja)	1,00	297	n. d.
<i>Norit</i> (nauja)	1,00	202	n. d.
B1 ( <i>Mast</i> )	0,96	37	88
B2 ( <i>Norit</i> )	0,84	47	77
R1 ( <i>Mast</i> )	1,00	82	72
R2 ( <i>Norit</i> )	0,99	74	63
R3 ( <i>Norit</i> )	0,99	55	73

Likutinės sorbcinės gebos skaičiavimo rezultatai buvo lyginami su naujų, nė karto nenaudotų *Mast* ir *Norit* AA sorbcine geba. Iš B1 ir B2 tuščiųjų reaktorių paimtų AA sorbcinė geba sumažėjo 88 % ir 77 %. O iš R1, R2 ir R3 BAA reaktorių paimtų AA bandinių sorbcinė geba sumažėjo atitinkamai 72 %, 63 % ir 73 %. Šie rezultatai leidžia patvirtinti hipotezę, kad aktyviosios anglys BAA reaktoriuose buvo regeneruotos.

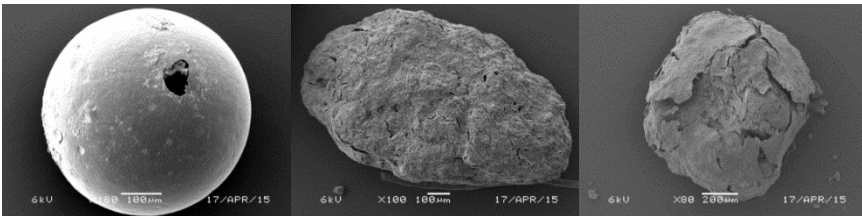
Atlikus statistinę gautų duomenų analizę pastebėta stipri tiesinė priklausomybė tarp metoprololio sorbcinės gebos ir bendrojo AA mikroporų tūrio (Spearmano koreliacijos koeficientas  $R = 0,99$ ,  $p < 0,05$ ) bei bendrojo mikroporų užimamo paviršiaus ploto ( $R = 0,96$ ,  $p < 0,05$ ). Užfiksuotas labai silpnas statistiškai reikšmingas ryšys tarp AA sorbcinės gebos ir mezoporų užimamo tūrio ( $R = 0,56$ ;  $p = 0,15$ ). Panašaus pobūdžio tyrimo metu taip pat

buvo nustatyta, kad AA mikroporose vyko teršalų adsorbicija, o mezoporose pastebėta aktyvioji pernaša į dalelių vidų (Klimenko *et al.*, 2003).

### 2.3.5. Ant AA granulių besiformuojančios bioplėvelės morfologijos tyrimai

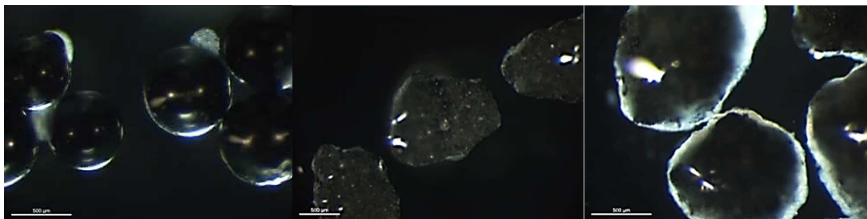
Ant AA granulių besiformuojančios bioplėvelės morfologijos kitimas stebėtas naudojant skenuojamąjį elektronų ir optinį mikroskopus. Palyginti nedideli bioplėvelės dariniai buvo pastebėti ant sferos pavidalo *Mast* AA granulių, kurių paviršiaus šiurkštumas  $R_a = 1,6 \mu\text{m}$ . Storiausia bioplėvelė (50–400  $\mu\text{m}$ ) susiformavo ant *Norit* AA granulių paviršiaus (paviršiaus šiurkštumas  $R_a = 13 \mu\text{m}$ ) R3 BAA reaktoriuje, kuriame anglių ir biomasės suspensija tyrimų metu buvo maišoma intensyviausiai ( $G = 25 \text{ s}^{-1}$ ).

Norint nustatyti prie AA granulių prikibusios bioplėvelės kiekį, iš kiekvieno BAA reaktoriaus tyrimams buvo paimta 300 mg BAA. Prie AA granulių prikibusios biomasės koncentraciją pavyko pamatuoti tik ant iš R3 BAA reaktoriaus paimtų granulių – nustatyta biomasės koncentracija buvo lygi 2,6 mg proteinų vienam gramui aktyvintųjų anglių. Galima teigti, kad intensyvus suspensijos maišymas teigiamai veikė bioplėvelės formavimąsi ant AA granulių. Nemažai pakibusios biomasės suspensijoje prikibo prie AA dalelių paviršiaus ir nebuvo išplautos iš reaktoriaus (Rochech *et al.*, 2008).



**12 pav.** BAA dalelių, paimtų iš R1 BAA (kairėje), R2 BAA (viduryje) ir R3 BAA reaktorių (dešinėje), nuotraukos, darytos skenuojamuoju elektroniniu mikroskopu

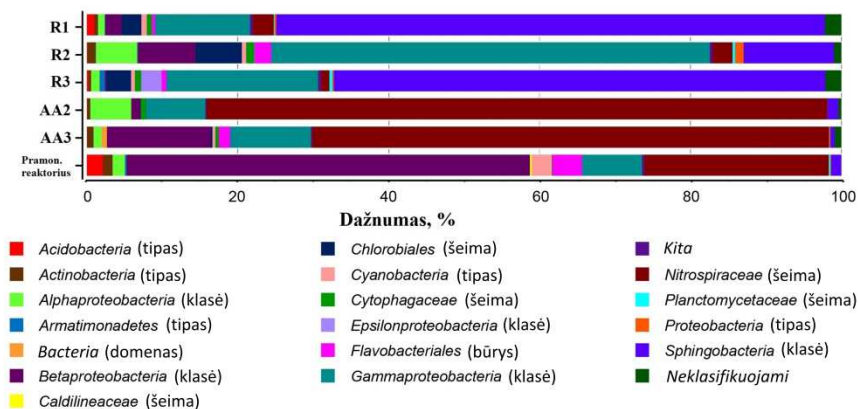
Efektyvus bioplėvelės formavimasis dažnai teigiamai veikia BAA reaktoriaus darbą, nes ant AA granulių paviršiaus sukongcentruota biomasė efektyviau šalina valomame vandenyje esančius organinius teršalus. Tačiau tam tikrais atvejais stora bioplėvelė gali būti žalinga, ypač tada, kai yra blokuojamos AA granulių paviršiuje esančios poros ir dėl to suprastėja teršalų difuzija į granulių vidų. Toks reiškinys pastebėtas ir atliekant šiuos tyrimus – išmatavus reaktoriuose esančių anglių granulių sorbcinę gebą ir porėtumą buvo nustatyta, kad efektyvus bioplėvelės formavimasis darė neigiamą poveikį BAA reaktoriaus veikimo efektyvumui ir AA bioregeneracijai.



**13 pav.** BAA dalelių, paimtų iš R1 BAA (kairėje), R2 BAA (viduryje) ir R3 BAA reaktorių (dešinėje), nuotraukos, darytos optiniu mikroskopu

### 2.3.6. BAA reaktoriuose esančios biomasės suspensijos ir ant AA granulių susiformavusios bioplėvelės mikrobiologiniai tyrimai

Biomasės suspensijos ir bioplėvelės tyrimai atlikti taikant antrosios kartos sekoskaitą (angl. *next generation sequencing*), kuriuo yra analizuojami 16S rRNR genai. Tyrimams naudoti biomasės suspensijos bandiniai iš R1, R2 ir R3 BAA reaktorių. Bioplėvelės bandiniai buvo imami nuo AA granulių paviršiaus iš R2 ir R3 BAA reaktorių. Gauti rezultatai pateikiami 14 pav.



**14 pav.** Iš R1, R2 ir R3 BAA reaktorių paimtos biomasės suspensijos ir nuo AA paviršiaus nuagrandytos bioplėvelės antrosios kartos sekoskaitos tyrimo rezultatai

Iš pateiktų rezultatų matyti, kad gerokai pasikeitė eksperimentiniams reaktoriams užpildyti panaudotos biomasės mikrobiologinė sudėtis. *Betaproteobacteria* ir *Nitrospira* šeimos, kurios atsakingos dėl nuotekų valyklose vykstančio nitrifikacijos proceso, dominavo iš pramoninio BAA reaktoriaus paimtoje biomasės suspensijoje. Eksperimento pabaigoje tirtoje biomasės suspensijoje gerokai sumažėjo *Betaproteobacteria* šeimos bakterijų, o *Nitrospira* bakterijų buvo rasta tik ant AA granulių paviršiaus susiformavusioje bioplėvelėje. BAA reaktoriuose esančioje biomasės suspensijoje dominavo

*Gammaproteobacteria* ir *Sphingobacteria* šeimų atstovai, kurie dažnai yra siejami su mikroteršalų ir ksenobiotikų skaidymu (Bertrand *et al.*, 2015; Grenni *et al.*, 2013). Todėl galima teigti, kad metoprololio biodegradacija efektyviausiai vyko BAA reaktoriuje esančioje biomasės suspensijoje, o ne ant AA granulių paviršiaus susiformavusioje bioplėvelėje.

### **2.3.7. BAA reaktoriuje esančios suspensijos maišymo intensyvumo ir aktyvintųjų anglių paviršiaus šiurkštumo įtaka metoprololio šalinimo efektyvumui**

Atlikus tyrimus su laboratoriniais BAA reaktoriais buvo pastebėta, kad ant R3 BAA reaktoriuje esančių AA granulių susiformavo storiausia bioplėvelė. Deja, palyginti su kitais dviem BAA reaktoriais, daugiausia metoprololio buvo randama būtent iš R3 BAA reaktoriaus ištekančiame valomame vandenyje. Beje, atliekant sorbcinės gebos ir porėtumo tyrimus buvo nustatyta, kad R3 BAA reaktoriuje esančios anglių granulės pasižymi mažiausiomis sorbcinės gebos ir porėtumo vertėmis. Tai prieštarauja hipotezei, kad bioplėvelė yra būtina efektyviam BAA sistemos darbui ir AA bioregeneracijai (Aktaš, Çeçen, 2007). Tai leido patvirtinti eksperimentai, parodę, kad R1 ir R2 BAA reaktoriuose metoprololio šalinimo efektyvumas buvo kelis kartus geresnis nei R3 BAA reaktoriuje, nors jame ant AA granulių paviršiaus buvo nustatyta daugiausia bioplėvelės.

Pradėjus BAA reaktorių eksperimentus per pirmąsias 3 savaites R3 reaktoriuje buvo fiksuojami didžiausi biomasės suspensijos nuostoliai. Dėl palyginti intensyvaus suspensijos maišymo reaktoriuje ir prastos flokuliacijos apie 40 % biomasės iš reaktoriaus buvo išplaunama kartu su valomu vandeniu. Tai turėjo didelį poveikį metoprololio degradacijai. Ji R3 BAA reaktoriuje buvo prasčiausia, palyginti su R1 ir R2 reaktoriais.

Aktyvintųjų anglių paviršiaus šiurkštumas neturėjo didelės įtakos bioplėvelės formavimuisi, tiesa, mažiau bioplėvelės buvo randama būtent ant glotnesnių sferos pavidalo *Mast* AA granulių. Tačiau geriausiai metoprololis buvo šalinamas iš užteršto vandens R2 BAA reaktoriuje, kuriame buvo naudojamos „šiurkštesnės“ *Norit GAC 830 Plus* aktyvintųjų anglių granulės. Tai galima paaiškinti ir tuo, kad *Mast* AA granulės pasižymi didesniu porėtumu ir geresne sorbcine geba, todėl dėl geresnės adsorbcijos R1 BAA reaktoriuje biomasės aklimatizacija užtruko šiek tiek ilgiau nei R2 BAA reaktoriuje.

## IŠVADOS

Šioje disertacijoje aprašomi fundamentaliųjų BAA sistemos tyrimų, atliktų valant sunkiai biologiškai skylančia farmacine medžiaga metoprololiu užterštą vandenį, rezultatai. Atliekant metoprololio adsorbcijos, desorbcijos, biodegradacijos eksperimentus bei specialius tyrimus tam sukonstruotuose BAA reaktoriuose, buvo nustatyta, kad:

1. Sunkiai biologiškai skylančios farmacinės medžiagos metoprololio (0–256 mg/L) biodegradacija pagreitėjo į kultivavimo buteliukus pridėjus lengvai skaidomo organinio junginio acetato (0–1000 mg/L). Vykstant acetato biodegradacijai kultivavimo buteliukuose kartu su metoprololiu nebuvo pastebėtas metoprololio neigiamas poveikis. Visų eksperimentų metu metoprololio biodegradacija vyko esant  $<0,08 \mu\text{g/L}$  koncentracijai. Atliekant metoprololio ir acetato adsorbcijos eksperimentus nustatyta, kad acetatas nedarė jokios įtakos metoprololio adsorbcijai. Acetatas beveik nesisorbavo ant *Norit GAC 830 Plus* aktyvintųjų anglių (0–1 mgACET/gAA), o metoprololio adsorbcija buvo apytiksliai 125 kartus geresnė (56–61 mgMET/gAA). Taip pat buvo nustatyta, kad *Norit AA* granules įmanoma bioregeneruoti BAA reaktoriuje dėl vyraujančios adsorbcijos ir desorbcijos histerezės.

2. Metoprololio adsorbcijos ir desorbcijos pusiausvirųjų ir kinetinių tyrimų rezultatams stiprią įtaką turėjo naudotų adsorbentų granulimetrinė sudėtis (0,25–1,4 mm) ir porų tūris (0,41–1,48 cm<sup>3</sup>/g). Dideliu porų tūriu pasižymintys anglys geriausiai adsorbavo metoprololį iš užteršto vandens. Panaši tendencija pastebėta ir adsorbcijos kinetinių tyrimų metu – didžiausią savitąjį paviršiaus plotą ir daugiausia mikroporų turinčios anglys metoprololį sorbavo greičiausiai (22–34 mg/g·h). O desorbcijos kinetinių tyrimų metu metoprololį greičiau desorbavo daug mezoporų turintys adsorbentai. Tiriant adsorbentų bioregeneracines galimybes buvo skaičiuojami histerezės indeksai (HI). Apskaičiuotos HI vertės svyravo nuo 0,05 iki 0,32. Didžiausiomis HI vertėmis pasižymėjo mezoporinės anglys (0,1–0,33). HI vertės mažėjo didėjant aktyvintųjų anglių savitajam paviršiaus plotui (pvz., S0.25+++ , S0.5+++). Karbonizuotos *Mast* anglių granulės 0.25C pasižymėjo didžiausiu desorbcijos greičiu ir didžiausia HI verte iš visų tirtų anglių. Deja, šio tipo anglių granulės dėl prastų mechaninių savybių negali būti naudojamos BAA reaktoriuose, todėl reaktoriui užpildyti buvo pasirinktos N3 tipo AA, kurios savo savybėmis panašios į 0.25C granules. N3 AA pasižymėjo gera metoprololio sorbcine geba ( $Q_m = 192 \text{ mg/g}$ ), vidutiniu adsorbcijos greičiu ( $k_{AD} = 8 \text{ mg/g·h}$ ) ir gana dideliu desorbcijos greičiu ( $k_{DES} = 1,1 \text{ mg/g·h}$ ).

3. Atliekant eksperimentus su BAA reaktoriais buvo nustatyta, jog reaktoriuje esančios suspensijos maišymo intensyvumas ir anglių granulių paviršiaus šiurkštumas turėjo didelę įtaką bioplėvelės formavimosi efektyvumui. Prasčiausiai bioplėvelė formavosi R1 BAA reaktoriuje ant glotnių sferos

pavidalo AA granuliu ( $R_a = 1,6 \mu\text{m}$ ), kai suspensija buvo maišoma  $G = 8,8 \text{ s}^{-1}$ . O geriausiai bioplėvelė formavosi R3 BAA reaktoriuje ant šiurkščių ( $R_a = 13 \mu\text{m}$ ) *Norit* AA granuliu, suspensiją maišant  $G = 25 \text{ s}^{-1}$ . Ant R3 BAA reaktoriuje esančių granuliu susiformavusios bioplėvelės storis svyravo nuo 50 iki 400  $\mu\text{m}$ , o biomasės, susidariusios ant granuliu paviršiaus, kiekis buvo 2,6 mg proteinu vienam gramui angliu. Tačiau atlikus porėtumo ir sorbcinės gebos matavimus nustatyta, kad geresnis bioplėvelės formavimasis neturėjo teigiamos įtakos BAA reaktoriaus veikimo efektyvumui ir angliu bioregeneracijai. Nustatyta, kad R2 BAA reaktoriuje efektyvi angliu bioregeneracija ir metoprololio degradacija vyko dėl išaugusios biomasės koncentracijos suspensijoje (79 mgN/L).

4. Atliekant antrosios kartos sekoskaitos (angl. *next generation sequencing*) tyrimus nustatyti akivaizdūs iš pramoninio BAA filtro paimtos biomasės pakitimai. Šioje biomasėje dominavo *Betaproteobacteria* ir *Nitrospira* klasės, tačiau eksperimento pabaigoje *Nitrospira* vyravo tik ant AA granuliu susiformavusioje bioplėvelėje. O potencialių metoprololio skaidytoju *Gammaproteobacteria* ir *Sphingobacteria* buvo randama visų trijų BAA reaktoriu biomasės suspensijoje ir patvirtinta hipotezė, jog efektyviausia metoprololio biodegradacija vyko R2 reaktoriuje esančioje suspensijoje. Palyginti su kitais dviem bioreaktoriais, didesnis *Gammaproteobacteria* aptikimo dažnumas R2 BAA reaktoriaus suspensijoje buvo susijęs su geresniu metoprololio šalinimo efektyvumu, todėl *Gammaproteobacteria* šeimos bakterijas galima įvardyti kaip potencialius metoprololio skaidytojus.

## LITERATŪRA

1. Aktaş, Özgür, and Ferhan Çeçen. 2007. Bioregeneration of Activated Carbon: A Review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 59 (4), 257–72.
2. Berhane, Tedros M., Jonathan Levy, Mark P. S. Krekeler, and Neil D. Danielson. 2016. Adsorption of Bisphenol A and Ciprofloxacin by Palygorskite-Montmorillonite: Effect of Granule Size, Solution Chemistry and Temperature. *Applied Clay Science*, 132, 518–27.
3. Bertrand, Jean-Claude, Pierre Caumette, Philippe Lebaron, and Robert Matheron. 2015. *Environmental Microbiology: Fundamentals and Applications*. Springer.
4. Grenni, Paola et al. 2013. Degradation of Gemfibrozil and Naproxen in a River Water Ecosystem. *Microchemical Journal*, 107, 158–64.
5. Hess, Thomas F., JoAnn Silverstein, and Steven K. Schmidt. 1993. Effect of Glucose on 2,4-Dinitrophenol Degradation Kinetics in Sequencing Batch Reactors. *Water Environment Research*, 65 (1), 73–81.
6. Yonge, David R., Thomas M. Keinath, Kazimera Poznanska, and Zhan Peng Jiang. 1985. Single-Solute Irreversible Adsorption on Granular Activated Carbon. *Environmental Science & Technology*, 19 (8), 690–94.
7. Jensen, Berit P., Caroline F. Sharp, Sharon J. Gardiner, and Evan J. Begg. 2008. Development and Validation of a Stereoselective Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry Assay for Quantification of S- and R-Metoprolol in Human Plasma. *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 865 (1–2), 48–54.
8. Khiewwijit, Rungnapha, Karel J. Keesman, Huub Rijnaarts, and Hardy Temmink. 2015. Volatile Fatty Acids Production from Sewage Organic Matter by Combined Bioflocculation and Anaerobic Fermentation. *Bioresource Technology*, 193, 150–55.
9. Klimenko, Nataliya et al. 2003. Bioregeneration of Activated Carbons by Bacterial Degraders after Adsorption of Surfactants from Aqueous Solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 230 (1–3), 141–58.
10. Van der Maas, Peter, Elbert Majoor, and Jan C. Schippers. 2009. Biofouling Control by Biological Activated Carbon Filtration: A Promising Method for WWTP Effluent Reuse. In *IWA Membrane Technology Conference*, 1–8.
11. Matovic, Miodrag Darko. 2013. *Biomass Now – Cultivation and Utilization*. Ed. Miodrag Darko Matovic. InTech.
12. Mechat, Fedia, et al. 2015. Effect of Hard and Soft Structure of Different Biomasses on the Porosity Development of Activated Carbon Prepared under N<sub>2</sub>/microwave Radiations. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3 (3): 1928–38.
13. Mrafkova, Lisa, Daniele Goi, Vittorino Gallo, and Iginio Colussi. 2003. Preliminary Evaluation of Inhibitory Effects of Some Substances on Aerobic and Anaerobic Treatment Plant Biomasses. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 17 (3), 243–47.
14. Ni, Gaofeng et al. 2016. Electricity Generation from an Inorganic Sulfur Compound Containing Mining Wastewater by Acidophilic Microorganisms. *Research in Microbiology*, 167 (7), 568–75.
15. Racyte, Justina et al. 2014. Alternating Electric Field Fluidized Bed Disinfection Performance with Different Types of Granular Activated Carbon. *Separation and Purification Technology*, 132, 70–76.

16. Rochex, Alice, Jean-Jacques Godon, Nicolas Bernet, and Renaud Escudié. 2008. Role of Shear Stress on Composition, Diversity and Dynamics of Biofilm Bacterial Communities. *Water Research*, 42 (20), 4915–22.
17. Xiaojian, Zhang, Wang Zhansheng, and Gu Xiasheng. 1991. Simple Combination of Biodegradation and Carbon Adsorption – the Mechanism of the Biological Activated Carbon Process. *Water Research*, 25 (2), 165–72.



## MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

### Straipsniai „Web of Science“ duomenų bazės sąrašuose

1. Abromaitis, Vytautas; Račys, Viktoras; van der Marel, Perry; Ni, Gaofeng; Dopson, Mark; Wolthuizen, Andries; Meulepas, Roel. *Effect of shear stress and carbon surface roughness on bioregeneration and performance of suspended versus attached biomass in metoprolol-loaded biological activated carbon systems* // Chemical engineering journal. Lausanne: Elsevier. ISSN 1385-8947. 2017, vol. 317, p. 503–511.
2. Abromaitis, Vytautas; Račys, Viktoras; van der Marel, Perry; Meulepas, Roel. *Biodegradation of persistent organics can overcome adsorption-desorption hysteresis in biological activated carbon systems* // Chemosphere. Oxford: Pergamon-Elsevier Science. ISSN 0045-6535. 2016, vol. 149, p. 183–189.

### Stendiniai pranešimai

1. Rumskaitė, Inga; Abromaitis, Vytautas. *Adsorption of target organic compounds on activated carbon* // Laisvieji skaitymai 2014 = Open Readings 2014: 57th scientific conference for students of physics and natural sciences, March 19–21, 2014, Vilnius, Lithuania: program and abstracts / Faculty of Physics, Vilnius University. Vilnius: Vilnius University. ISSN 2029-4425. 2014, p. 191.
2. Abromaitis, Vytautas. *Modification of experimental set-up designed for the treatment of BTEX polluted wastewater with biologically activated carbon (BAC) system* // 3rd IWA BeNeLux Young Water Professional Regional Conference, October 2–4, 2013, Belval, Luxemburg. [S. l.: s. n., 2013]. p. [1–2].

### Žodiniai pranešimai

1. Abromaitis, Vytautas; Račys, Viktoras; Meulepas, Roel. *Biological activated carbon: effective technology to remove resistant to biodegradation micropollutants from wastewater* // Water, waste and energy management: 3rd international congress: [extended abstracts]. Badajoz: ScienceKNOW Conferences, ISBN 9788494431159. p. 1–4.
2. Abromaitis, Vytautas; Meulepas, Roel; Račys, Viktoras. *The effect of easy biodegradable organic carbon for metoprolol biodegradation* // Chemistry and chemical technology: proceedings of the international conference, 25 April, 2014 / Kaunas University of Technology. Kaunas: Technologija, 2014. ISSN 2351-5643. 2014, p. 10–13.

3. Račys, Viktoras; Abromaitis, Vytautas; Meulepas, Roel. *Set-up for process development of biologically activated carbon* / V. Račys, V. Abromaitis, R. Meulepas // Konferencija „Chemija ir cheminė technologija“, 2013 m. balandžio 25 d., Kaunas, Lietuva. Sekcijos „Aplinkos chemija ir technologija“ pranešimų medžiaga. [Kaunas: KTU, 2013]. p. 6–10.

### **Publikacijos, nesusijusios su disertacijos tema**

1. Stasiulaitienė, Inga; Martuzevičius, Dainius; Abromaitis, Vytautas; Tichonovas, Martynas; Baltrušaitis, Jonas; Brandenburg, Ronny; Pawelec, Andrzej; Schwock, Alexander. *Comparative life cycle assessment of plasma-based and traditional exhaust gas treatment technologies* // Journal of cleaner production. Oxford: Elsevier. ISSN 0959-6526. 2016, vol. 112, p. 1804–1812.

### **Išklausyti kursai**

1. *Advanced course on environmental biotechnology*, 2014, liepos 1–11, Delfto technologijos universitetas, Nyderlandai (3 ECTS).
2. *Techniques for writing and presenting a scientific paper*, 2011, vasario 11–14, Vageningeno universitetas, Nyderlandai (1.2 ECTS).
3. *Training presentation skills*, 2013, lapkričio 15, Wetsus – European centre of excellence for sustainable water technology, Nyderlandai.

### **INFORMACIJA APIE AUTORIŲ**

Vytautas Abromaitis gimė 1986 m. spalio 6 d. Kaune.

### **Išsilavinimas**

1993–2005 m. Kauno „Vermės“ vidurinė mokykla, vidurinis išsilavinimas  
2005–2009 m. Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultetas, aplinkos inžinerijos bakalauro kvalifikacinis laipsnis  
2009–2011 m. Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultetas, aplinkos inžinerijos magistro kvalifikacinis laipsnis  
2011–2017 m. Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultetas, chemijos inžinerijos krypties doktorantūros studijos

### **Mokslinės stažuoės**

2011–2016 m. stažuoė *Wetsus – European centre of excellence for sustainable water technology*, Leuwardenas, Nyderlandai.

Kontaktinė informacija: tel. + 370 601 164 21; el. paštas: vytautas.abromaitis@ktu.edu, vytautas.abromaitis@gmail.com

## SUMMARY

BAC technology has been used for drinking water production and wastewater treatment for over 40 years (Matovic 2013). However, the present guidelines and manuals on the operation of AC systems hardly ever consider, or, actually, do not consider at all, the active biomass in such systems, most likely because the net effect of the physicochemical adsorption and the biological degradation is difficult to predict (Ö. Aktaş and Çeçen 2007b). Therefore, the biodegradation and adsorption-desorption processes have to be evaluated properly, especially for BAC systems used to remove slowly biodegradable organics, e.g. pharmaceuticals and pesticides (Rattier et al. 2012).

A crucial step in the engineering of BAC systems is the selection of the adsorbent. Physical characteristics of the adsorbent, will not only affect the adsorption of pollutants itself, but may indirectly also affect the bioregeneration of AC. The evaluation of adsorption-desorption hysteresis for different ACs can provide additional information about the bioregeneration possibilities; ACs showing a high level of adsorption-desorption hysteresis are more favourable for bioregeneration. Unfortunately, few BAC studies considering both the adsorption and desorption isotherms (Berhane et al. 2016).

Next to the adsorption and desorption processes, the biodegradation provides information about the ability of microbial biomass to regenerate AC. Another consideration is that, i.e. though co-metabolism, easy biodegradable compounds present in a system might be able to enhance the biodegradation process (Hess, Silverstein, and Schmidt 1993). In order to accurately quantify the different processes, experiments need to be done in a well-defined matrix with a limited amount of components, model compounds can be chosen to represent different types of constituents in real water treated in BAC systems.

The advantage of biofilm on the AC surface for BAC performance is often overestimated (Ö. Aktaş and Çeçen 2007b). The importance of suspended biomass in the liquid is not properly addressed since it plays a significant role in the biodegradation process of slowly biodegradable organics (Xiaojian, Zhansheng, and Xiasheng 1991). Moreover, the effect of carbon surface roughness and shear stress for biofilm formation and BAC reactor performance and AC bioregeneration have not been investigated in previous studies.

In this doctoral thesis the statements listed above were investigated and discussed. The pharmaceutical metoprolol was selected as the representative of slowly biodegradable organic compounds, whereas acetate was used as model compound for easy biodegradable organics. First, adsorption-desorption and biodegradation experiments were performed; the results were used to design and run lab-scale BAC reactors, where shear stress and carbon surface roughness was varied. In addition to this, the phylogenetic composition of microbial biomass on the surface of AC and in suspension was assessed, and used to evaluate the adaptation of the biomass towards the conditions being applied.

## **Aim of the doctoral thesis**

To investigate adsorption, desorption and biodegradation of slowly biodegradable organics in biological activated carbon systems, including how these processes are affected by each other, the presence of easily-degradable organics, the physical characteristics of the activated carbon, and the design and operation of the biological activated carbon system.

## **Objectives**

1. To investigate if it is possible for microbial biomass to overcome the adsorption–desorption hysteresis in biological activated carbon systems and bioregenerate activated carbon, loaded with a slowly biodegradable organic, and if this is promoted by easy biodegradable organics.
2. To investigate how the design and operation of biological activated carbon systems affect biofilm formation and activated carbon bioregeneration, when biological activated carbon is loaded with acetate and metoprolol.
3. To investigate how the physical characteristics of different types of activated carbons affect adsorption–desorption hysteresis and the performance of biological activated carbon systems.

## **Scientific novelty**

1. The effect of acetate (0–1000 mg/L) on adsorption and biodegradation of metoprolol (0–256 mg/L), and vice versa, was investigated, and the ability of microbial biomass to overcome the adsorption-desorption hysteresis was explained and proven.
2. The effect of activated carbon surface roughness ( $R_a=1.6$  and  $R_a=13 \mu\text{m}$ ) and different shear stress ( $G=8.8 \text{ s}^{-1}$  and  $G=25 \text{ s}^{-1}$ ) on biofilm formation, metoprolol removal, and carbon bioregeneration was determined for biological activated carbon reactors loaded with metoprolol (10 mg/L) and acetate (100 mg/L) synthetic water mixture.
3. The relationships between activated carbon characteristics (granular size, porosity), metoprolol adsorption-desorption capacities, kinetics and adsorption-desorption hysteresis indexes were investigated, and explanations were given how these characteristics affect the bioregeneration of metoprolol loaded adsorbents and the selection of activated carbon for the biological activated carbon reactor.

## **Structure**

This doctoral thesis consists of the following chapters: acknowledgements, an introduction, literature review, materials and methods, results and discussion, conclusions, general discussion and recommendations, acknowledgements, a reference list, a publication list and appendices. The thesis comprises 114 pages, 41 figures, 13 tables and 18 appendices.

## **Publications**

Two articles, based on the doctoral research presented in this thesis, have been published in international journals registered in the Web of Science database. In addition, experimental results were presented at 6 conferences.

## **Practical significance**

This work was performed in cooperation with Wetsus, European Centre of Excellence for Sustainable Water Technology and partners from the company Puurwaterfabriek (Nieuw-Amsterdam, The Netherlands) which uses BAC filters to produce ultrapure water from WWTP effluent. This doctoral research covers the investigation and explanation of adsorption, desorption and biodegradation processes in a BAC system and how these processes affect each other. In addition, the research investigates how the presence of easily biodegradable organic matter, typically present in the influent, affects the removal of a more slowly degradable micro-pollutant. Moreover, the effect of AC characteristics on adsorption–desorption hysteresis and overall AC bioregeneration was investigated. Furthermore, lab–scale BAC reactor experiments were performed to investigate the effect of specific technological factors such as AC surface roughness and shear stress on biofilm formation, bioregeneration and overall BAC performance. The obtained results and observations will help to better understand the underlying processes in full-scale BAC systems and to predict and control full-scale BAC systems more effectively.

## **Author's contribution**

The results presented and discussed in this doctoral thesis are originally collected and analysed by the author. The published articles were prepared by the author under professional guidance of supervisors from Wetsus and Kaunas University of Technology. The author accepts full responsibility for the reliability of the experimental data.

## Conclusions

The following conclusion can draw from this investigation of adsorption, desorption and biodegradation of the slowly biodegradable pharmaceutical metoprolol in BAC systems:

1. The biodegradation of slowly biodegradable pharmaceutical metoprolol is enhanced by the presence of the easy biodegradable organic compound acetate. Acetate biodegradation is not hampered by metoprolol and vice versa. Metoprolol can be biodegraded to a concentration below 0.08  $\mu\text{g/L}$ . Metoprolol adsorption was not hampered by the presence of acetate. Acetate adsorption onto Norit GAC 830 Plus AC is very poor (1 mg/gAC), while compared to metoprolol adsorption (56 to 61 mg/gAC). Microbial biomass can overcome the adsorption–desorption hysteresis, by reducing the concentration in the bulk liquid below desorption equilibrium concentration. Therefore, bioregeneration of metoprolol-loaded AC is possible.

2. In BAC reactors, AC granules with a rough surface ( $R_a=13\ \mu\text{m}$ ) give rise to good biofilm formation on the AC, while there is no or very limited biofilm formation on smooth AC granules ( $R_a=1.6\ \mu\text{m}$ ). High shear stress in the reactor ( $G=25\ \text{s}^{-1}$ ) results in a thicker biofilm (50–400  $\mu\text{m}$ ) than mediocre shear stress ( $G=8.8\ \text{s}^{-1}$ ). However, the development of biofilms on AC granules does not result in better BAC performance or more efficient bioregeneration. A BAC reactor operated under low shear outperformed a BAC reactor operated under high shear, despite the better biofilm formation for the latter. Furthermore, bioregeneration is obtained in the BAC reactor containing smooth AC granules without biofilm. At low shear stress and with smooth AC granules there is growth of suspended biomass. AC granules can thus be regenerated by the suspended biomass; a biofilm is not needed to drive the diffusion of the pollutants out of the AC granules. Phylogenetic groups that are linked to the degradation of the pollutants as metoprolol (Gammaproteobacteria, Sphingobacteria) were found to grow in the suspension rather than in the biofilm

3. The effect of activated carbon porosity (0.41–1.48  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) and granular size (0.25–1.4 mm) for metoprolol adsorption and desorption differed with each carbon type. The carbons produced from hard materials featured a high amount of micropores (0.41–0.50  $\text{cm}^3/\text{g}$ ), differently from the mesoporosity of the carbon developed from soft precursors. Microporous AC showed the best metoprolol adsorption capacities (243–310 mg/g) and adsorption kinetics (22–34 mg/g·h). Moreover, the adsorption rate was also related with the higher amount of mesopores. There was no clear relation between the hysteresis index (HI) values and carbon characteristics; however, tolerable correlation was observed between HI and mesopores (Spearman correlation coefficient  $R_s=0.62$ ,  $p<0.05$ ). Lower HI values ( $HI<0.09$ ) were related with the increased carbon surface area (BET 1300–1832  $\text{m}^2/\text{g}$ ) thus indicating that chemisorption caused adsorption

irreversibility, whereas carbonised granules (no activation was applied, BET <math>650 \text{ m}^2/\text{g}</math>) showed the highest HI values (0.22–0.32).

4. Norit N3 AC granules (BET  $1124 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $V_{\text{Micropores}}=0.41 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $V_{\text{mesopores}}=0.27 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) were selected as the most suitable adsorbent for BAC since the experimental results showed that N3 carbon was characterised by good adsorption capacity ( $Q_e=192 \text{ mg/g}$ ), moderate adsorption rate ( $8.0 \text{ mg/g}\cdot\text{h}$ ), fast desorption rate ( $1.1 \text{ mg/g}\cdot\text{h}$ ) and significantly high hysteresis index values (0.18).

UKD: 628.35 (043.3)

SL344. 2017–12–12, 2.5 leidyb. apsk. 1. Tiražas 50.

Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas  
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas