



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Modifikuoto alginato taikymo naujų vandens teršalų sorbcijai tyrimas

Baigiamasis magistro projektas

Goda Gustaitė

Projekto autorė

v.m.d. dr. Edvinas Krugly

Vadovas

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Modifikuoto alginato taikymo naujų vandens teršalų sorbcijai tyrimas

Baigiamasis magistro projektas

Aplinkosaugos inžinerija (6211EX003)

Goda Gustaitė

Projekto autorė

v.m.d. dr. Edvinas Krugly

Vadovas

j.m.d. dr. Vytautas Abromaitis

Recenzentas

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Goda Gustaitė

Modifikuoto alginato taikymo naujų vandens teršalų sorbcijai tyrimas

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Godos Gustaitės, baigiamasis projektas tema „Modifikuoto alginato taikymo vandens teršalų sorbcijai tyrimas“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

Gustaitė, Goda. Modifikuoto alginato taikymo naujų vandens teršalų sorbcijai tyrimas. Magistro baigiamasis projektas / vadovas v.m.d. dr. Edvinas Krugly; Kauno technologijos universitetas, cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypties grupė): Aplinkos inžinerija (E03), Inžinerijos mokslai.

Reikšminiai žodžiai: nauji vandens teršalai, kalcio alginatas, granulės, adsorbcija.

Kaunas, 2020. 58 p.

Santrauka

Viena iš didžiausių susirūpinimą keliančių XXI amžiaus problemų yra vandens kokybė. Nauji teršalai, į aplinką patenkantys iš sutelktųjų ir pasklidusių šaltinių, kelia didelį iššūkį vandens kokybei visame pasaulyje. Dauguma šių teršalų yra vis dar neregamentuojami, tačiau patekę į aplinką gali sukelti rimtą pavojų žmonių sveikatai ir neigiamą poveikį ekosistemoms, todėl jų šalinimas reikalauja pažangių technologijų.

Pagrindinės ir dažniausiai naudojamos vandens teršalų šalinimo technologijos yra: biologinis šalinimas, membraninis filtravimas, pažangioji oksidacija, adsorbcija. Viena iš inovatyvių ir draugiškai aplinkai alternatyvų naujų vandens teršalų šalinimui yra natūralios kilmės biopolimeras alginatas. Alginato pagrindu ir įvairiais priedais modifikuotos granulės pasižymi puikiomis sorbcinėmis savybėmis ir laikomos kaip alternatyvus biosorbentas skirtas aplinkosauginiams tikslams.

Vandens teršalų sorbcijos tyrimą sudaro keturi pagrindiniai etapai: alginato granulių gamyba, granulių modifikavimas, sorbcijos tyrimas ir UV-VIS spektrofotometrinė analizė. Sorbcinių savybių tyrimui naudojamos modifikuotos keturių rūšių alginato granulės: 3% kalcio alginato granulės, 3% kalcio alginato granulės su 2g aktyviosios anglies priedu, 3% kalcio alginato granulės su 2g silikagelio priedu ir 3% kalcio alginato granulės su 1g aktyviosios anglies ir 1g silikagelio priedais. Tyrime palyginimui naudojami du vandens teršalai – metileno mėlyno dažas ir antibiotikas tetraciklinas, kurių koncentracijos vandenyje yra 10 mg/L; 7,5 mg/L; 5 mg/L; 2,5 mg/L. Sorbcija stebima 180 minučių, pagal gautus duomenis apskaičiuojama sorbcinė geba ir reakcijų greičiai.

Išanalizavus gautus rezultatus nustatyta, kad metileno mėlyno ir tetraciklino sorbcijai modifikuotomis alginato granulėmis aprašyti labiau tinkamas Freundlichio adsorbcijos pusiausvyros modelis. Geriausia sorbcinė geba su metileno mėlyno tirpalu nustatyta kalcio alginato granulių su aktyviosios anglies priedu – 29,10 mg/g, granulių be priedų sorbcinė geba buvo 10,5 karto mažesnė. Didžiausia sorbcinė geba su tetraciklinu buvo taip pat kalcio alginato granulių su aktyviosios anglies priedu – 28,13 mg/g, o be priedų 25 kartus mažesnė. Silikagelio priedas abiejų teršalų sorbciją pagerino tik apie 10 %. Reakcijų kinetikai aprašyti buvo taikomos pseudo II laipsnio kinetinės lygtis, pagal kurias nustatyta, kad adsorbcijos greitis buvo didžiausias prie aukščiausios (10mg/L) tirpalo koncentracijos. Maksimalus adsorbcijos greitis buvo pasiektas naudojant kalcio alginato granules su aktyvintąja anglimi, o lėčiausiai sorbcija vyko su kalcio alginato granulėmis be priedų.

Gustaitė, Goda. Investigation of modified Alginate for sorption of emerging water pollutants. Master's Final Degree Project / supervisor s.r. Dr., Edvinas Krugly; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Environmental Engineering (E03), Engineering Sciences

Keywords: emerging water pollutants, calcium alginate, beads, adsorption.

Kaunas, 2020. 58 p.

Summary

One of the biggest concerns of the 21st century is water quality. Emerging water pollutants occurring in water from point and diffuse sources are presently not monitored or regulated but may cause adverse human health effects and potential environmental damage therefore their removal requires new innovative technologies.

The most commonly used water treatment technologies are biological treatment, membrane filtration, advanced oxidation and adsorption. The innovative alternative for emerging water pollutants removal is a biopolymer alginate with natural origin. Alginate-based and modified beads have good sorption properties and are used as an alternative biosorbent for various environmental applications.

The research project of emerging water pollutants consists of four main stages: fabrication of alginate beads, modification of beads, sorption investigation and UV – Vis spectrophotometric analysis. Four types of alginate beads were used for sorption study: 3% calcium alginate beads, 3% calcium alginate beads with 2g of activated carbon, 3% calcium alginate beads with 2g of silica gel, 3% calcium alginate beads with 1g of activated carbon and 1g of silica gel. Methylene blue dye and antibiotic tetracycline at concentrations of 10 mg/L; 7,5 mg/L; 5 mg/L; 2,5 mg/L were used for sorption study. Sorption was monitored for 180 minutes. After the experiment adsorption capacity and adsorption kinetics equilibrium isotherms were investigated.

After analyzing the obtained results, determined that alginate beads fitted well to Freundlich isotherm. The maximum sorption capacity of designed system with methylene blue dyes was found to be 29,10 mg/g of calcium alginate beads encapsulated with active carbon, which is 10,5 times higher as compared to calcium alginate beads. In the study of tetracycline, the maximum sorption capacity was found to be 28,13 mg/g of calcium alginate beads modified with activated carbon and it was 25 times higher as compared to not modified beads. However, calcium alginate beads encapsulated with silica gel enhanced sorption capacity only 10 %. Adsorption kinetics were fitted to pseudo-second-order kinetic model. The highest adsorption reaction rate was found at the highest (10 mg/L) initial pollutant concentration with calcium alginate beads encapsulated with activated carbon. The lowest values of sorption rate were obtained for calcium alginate beads at lowest 2,5 mg/L initial solution concentration.

Turinys

| | |
|---|-----------|
| Lentelių sąrašas | 7 |
| Paveikslų sąrašas | 8 |
| Santrumpų sąrašas | 9 |
| Įvadas..... | 10 |
| 1. Literatūros apžvalga | 11 |
| 1.1. Pagrindinės vandens politikos direktyvos reglamentuojančios prioritетines medžiagas..... | 11 |
| 1.2. Naujų teršalų patekimas į aplinką..... | 12 |
| 1.2.1. Pagrindiniai teršalų šaltiniai | 12 |
| 1.2.2. Teršalų poveikis ekosistemoms | 14 |
| 1.3. Pagrindinės vandens teršalų valymo technologijos | 16 |
| 1.3.1. Biologinis skaidymas..... | 17 |
| 1.3.2. Membraninis filtravimas | 17 |
| 1.3.3. Pažangioji oksidacija | 19 |
| 1.3.4. Adsorbcija..... | 20 |
| 1.4. Natrio alginato taikymas vandens teršalų sorbcijai | 21 |
| 1.4.1. Natrio alginatas..... | 21 |
| 1.4.2. Modifikuoti alginato pagrindo kompozitai..... | 22 |
| 1.4.3. Modifikuotų alginato granulių taikymas vandens teršalų sorbcijai..... | 22 |
| 1.5. Literatūros apžvalga | 25 |
| 2. Tyrimų metodika | 26 |
| 2.1. Modifikuoto natrio alginato granulių sorbcinių savybių eksperimento planas | 26 |
| 2.2. Kalcio alginato granulių gamyba ir modifikavimas | 27 |
| 2.3. Modifikuotų kalcio alginato granulių sorbcinių savybių tyrimas..... | 29 |
| 2.3.1. Adsorbcijos ir reakcijų kinetikos modeliai..... | 29 |
| 3. Tyrimų rezultatai..... | 32 |
| 3.1. Alginato granulių morfologinė sandara..... | 32 |
| 3.2. Modifikuotų alginato granulių sorbcinių savybių su metileno mėlynu tyrimo rezultatai | 33 |
| 3.2.1. Sorbcinės gebos nustatymas | 38 |
| 3.2.2. Sorbcijos greičio nustatymas | 40 |
| 3.3. Modifikuotų alginato granulių sorbcinių savybių su tetraciklinu tyrimo rezultatai | 43 |
| 3.3.1. Sorbcinės gebos nustatymas | 47 |
| 3.3.2. Sorbcijos greičio nustatymas | 49 |
| Išvados | 53 |
| Literatūros sąrašas | 54 |

Lentelių sąrašas

| | |
|---|----|
| 1 lentelė. Medikamentų koncentracijos nuotekose ir gėlavandenėse upėse 2006–2010 metais [15] | 14 |
| 2 lentelė. Endokrininę sistemą ardančių medžiagų sukeltas toksinis ir ekologinis pavojus [19]. | 16 |
| 3 lentelė. Modifikuotų alginato granulių taikymas vandens teršalų sorbcijai [29] [31] [32] | 23 |
| 4 lentelė. Tyrimo planas ir eksperimente naudojami kintamieji | 27 |
| 5 lentelė. Matematiniai modeliai apibūdinantys Lengmiūro ir Freundlichio adsorbcijos izotermas [32][46][47] | 30 |
| 6 lentelė. Pseudo I ir II laipsnio kinetiniai adsorbcijos modeliai [32] [48] [49]..... | 30 |
| 7 lentelė. Metileno mėlyno tirpalo šviesos adsorbcijos priklausomybė nuo koncentracijos..... | 33 |
| 8 lentelė. 10 mg/L metileno mėlyno konc. priklausomybė nuo sorbcijos trukmės ir adsorbento | 34 |
| 9 lentelė. 7,5 mg/L metileno mėlyno konc. priklausomybė nuo sorbcijos trukmės ir adsorbento | 35 |
| 10 lentelė. 5 mg/L metileno mėlyno konc. priklausomybė nuo sorbcijos trukmės ir adsorbento | 36 |
| 11 lentelė. 2,5 mg/L metileno mėlyno konc. priklausomybė nuo sorbcijos trukmės ir adsorbento .. | 37 |
| 12 lentelė. Lengmiūro ir Freundlichio adsorbcijos pusiausvyrų koeficientai..... | 39 |
| 13 lentelė. Modifikuotų alginato granulių pseudo I ir II laipsnio kinetikos modelių koeficientai | 41 |
| 14 lentelė. Adsorbcijos reakcijų greičiai, priklausomai nuo sorbento ir teršalo koncentracijos | 42 |
| 15 lentelė. Tetraciklino tirpalo šviesos adsorbcijos priklausomybė nuo koncentracijos..... | 43 |
| 16 lentelė. 10 mg/L tetraciklino konc. priklausomybė nuo sorbcijos trukmės ir adsorbento..... | 44 |
| 17 lentelė. 7,5 mg/L tetraciklino konc. priklausomybė nuo sorbcijos trukmės ir adsorbento..... | 45 |
| 18 lentelė. 5 mg/L tetraciklino konc. priklausomybė nuo sorbcijos trukmės ir adsorbento..... | 45 |
| 19 lentelė. 2,5 mg/L tetraciklino konc. priklausomybė nuo sorbcijos trukmės ir adsorbento..... | 46 |
| 20 lentelė. Lengmiūro ir Freundlichio adsorbcijos pusiausvyrų koeficientai..... | 49 |
| 21 lentelė. Modifikuotų alginato granulių pseudo I ir II laipsnio kinetikos modelių koeficientai | 51 |
| 22 lentelė. Adsorbcijos reakcijų greičiai, priklausomai nuo sorbento ir teršalo koncentracijos | 51 |

Paveikslų sąrašas

| | |
|---|----|
| 1 pav. Pagrindiniai teršalų šaltiniai ir jų veikimas vandens aplinkoje [12]..... | 13 |
| 2 pav. Įvairialypio masto ekologinės ir žmogaus sveikatos rizikos, kurią sukelia nauji teršalai paviršiniuose vandenyse, vertinimo modelis [16] | 15 |
| 3 pav. Membraninio filtravimo principinė schema [22]..... | 18 |
| 4 pav. Pažangiosios oksidacijos proceso principinė schema [25] | 19 |
| 5 pav. Molekulinė natrio alginato struktūra [29]..... | 21 |
| 6 pav. Kalcio alginato granulės prieš (a) ir po (b) metileno mėlyno sorbcijos..... | 22 |
| 7 pav. Alginato granulės su geležies oksidu (Fe_3O_4) [29]..... | 24 |
| 8 pav. Principinis eksperimento planas | 26 |
| 9 pav. Modifikuotų alginato granulių gamybos ir sorbcijos eksperimento principinė schema | 28 |
| 10 pav. Aktyvintosios anglies (a) ir silikagelio (b) paviršiaus morfologijos nuotraukos..... | 32 |
| 11 pav. Modifikuotų alginato granulių paviršiaus nuotraukos | 33 |
| 12 pav. Metileno mėlyno tirpalo šviesos adsorbcijos priklausomybė nuo koncentracijos..... | 34 |
| 13 pav. 10 mg/L metileno mėlyno konc. priklausomybė nuo sorbcijos trukmės ir adsorbento | 35 |
| 14 pav. 7,5 mg/L metileno mėlyno konc. priklausomybė nuo sorbcijos trukmės ir adsorbento | 36 |
| 15 pav. 5 mg/L metileno mėlyno konc. priklausomybė nuo sorbcijos trukmės ir adsorbento | 37 |
| 16 pav. 2,5 mg/L metileno mėlyno konc. priklausomybė nuo sorbcijos trukmės ir adsorbento | 37 |
| 17 pav. Modifikuotų alginato granulių Lengmiūro adsorbcijos izotermos modeliai | 38 |
| 18 pav. Modifikuotų alginato granulių Freundlichio adsorbcijos izotermos modeliai..... | 39 |
| 19 pav. Kalcio alginato granulių pseudo I ir pseudo II laipsnio kinetinės kreivės..... | 40 |
| 20 pav. Kalcio alginato granulių su AA priedu pseudo I ir II laipsnio kinetinės kreivės..... | 40 |
| 21 pav. Kalcio alginato granulių su silikagelio priedu pseudo I ir II laipsnio kinetinės kreivės..... | 40 |
| 22 pav. Kalcio alginato granulių su AA ir SiO_2 priedu pseudo I ir II laipsnio kinetinės kreivės..... | 41 |
| 23 pav. Sorbcijos greičių priklausomybė nuo adsorbento ir metileno mėlyno koncentracijos | 42 |
| 24 pav. Tetraciklino tirpalo šviesos adsorbcijos priklausomybė nuo koncentracijos..... | 43 |
| 25 pav. 10 mg/L tetraciklino koncentracijos priklausomybė nuo sorbcijos trukmės ir adsorbento .. | 44 |
| 26 pav. 7,5 mg/L tetraciklino koncentracijos priklausomybė nuo sorbcijos trukmės ir adsorbento . | 45 |
| 27 pav. 5 mg/L tetraciklino koncentracijos priklausomybė nuo sorbcijos trukmės ir adsorbento | 46 |
| 28 pav. 2,5 mg/L tetraciklino koncentracijos priklausomybė nuo sorbcijos trukmės ir adsorbento . | 47 |
| 29 pav. Modifikuotų alginato granulių Lengmiūro adsorbcijos izotermos modeliai | 48 |
| 30 pav. Modifikuotų alginato granulių Freundlichio adsorbcijos izotermos modeliai..... | 48 |
| 31 pav. Kalcio alginato granulių pseudo I ir pseudo II laipsnio kinetinės kreivės..... | 49 |
| 32 pav. Kalcio alginato granulių su AA priedu pseudo I ir II laipsnio kinetinės kreivės..... | 50 |
| 33 pav. Kalcio alginato granulių su silikagelio priedu pseudo I ir II laipsnio kinetinės kreivės..... | 50 |
| 34 pav. Kalcio alginato granulių su AA ir SiO_2 priedu pseudo I ir II laipsnio kinetinės kreivės..... | 50 |
| 35 pav. Sorbcijos greičių priklausomybė nuo adsorbento ir tetraciklino koncentracijos | 52 |

Santrumpų sąrašas

AA – aktyvinta anglis;

AKS – aplinkos kokybes standartai;

BVPD – bendroji vandens politikos direktyva;

EE2 – 17-alfa-etinilestradiolis;

E2 – 17-beta-estradiolis;

LOEC – mažiausia stebimo poveikio koncentracija;

MF – mikrofiltravimas;

NF – nanofiltravimas;

PBT – patvari, bioakumuliacinė, toksiška;

POP – pažangiosios oksidacijos procesai;

PPNK – prognozuojama padarinių nesukelianti koncentracija;

PSO – pasaulio sveikatos organizacija;

UF – ultrafiltravimas;

RO – atvirkštinis osmosas;

SiO₂ – silikagelis;

UF – ultrafiltravimas;

UV – ultravioletiniai spinduliai.

Įvadas

Vienas iš didžiausių XXI-ojo amžiaus žmonijos iššūkių yra vandens kokybė ir vandens kokybės problemos. Kasdien įvairūs pramonės ir žemės ūkio sektoriai bei žmonės ne tik naudoja vandenį, tačiau kartu su juo į aplinką išleidžia daugybę skirtingų cheminių junginių. Sparčiai tobulėjant technologijoms ir mokslui sukuriama nauji cheminiai junginiai, sukeliantys didelį susirūpinimą dėl jų galimo neigiamo poveikio aplinkai ir gyviesiems organizmams. Didžioji dalis šių teršalų yra labai patvarūs, sunkiai skaidomi ir toksiški, todėl norint juos pašalinti iš aplinkos reikia naujų, patobulintų technologijų [1].

Nauji vandens teršalai – sintetinės arba natūralios kilmės medžiagos, kurios patekusios į aplinką gali sukelti neigiamą poveikį ekosistemoms ir žmonių sveikatai. Didžioji dalis šių teršalų yra labai patvarūs, sunkiai skaidomi ir toksiški. Jų buvimas yra nustatomas ne tik nuotekose, bet ir požeminiuose ir gruntiniuose vandenyse ar net geriamajame vandenyje. NORMAN tinklo duomenimis, Europos vandenyse užregistruota per 1000 naujų medžiagų, suskirstytų į 20 skirtingų klasių. Didelė dalis naujų teršalų yra nereglamentuojami ir nestebimi, todėl atsižvelgiant į jų keliamą potencialų pavojų, kontrolė bei prevenciniai veiksmai yra būtini.

Darbo tikslas – atlikti modifikuotų savybių kalcio alginato sorbento granulių taikymo naujų vandens teršalų sorbcijai tyrimą.

Darbo uždaviniai:

1. atlikti mokslinės literatūros analizę nagrinėjamos problematikos tema;
2. sukurti kalcio alginato granulių tyrimo metodiką;
3. sudaryti kalcio alginato granulių tyrimo planą;
4. modifikuoti kalcio alginato granules siekiant pagerinti sorbcines savybes;
5. ištirti kalcio alginato granulių sorbciją naudojant naujus vandens teršalus.

1. Literatūros apžvalga

Naujų teršalų sąrašas yra pateikiamas NORMAN tinkle, kurio tikslas skatinti informacijos keitimusi apie naujus teršalus visame pasaulyje bei patvirtinti ir suderinti bendrus matavimo, stebėsenos ir kontrolės metodus. Šiuo metu duomenų bazėje yra daugiau nei 1000 naujų teršalų, o sąrašas yra nuolat pildomas. Nauji vandens teršalai nėra reglamentuojami, tačiau yra pagrindinės vandens politikos direktyvos išskiriančios visus vandens teršalus.

Bendrojoje vandens politikos direktyvoje (BVPD) teršalai suskirstyti į prioritетines medžiagas, kenksmingas prioritетines medžiagas ir kitus teršalus [2].

Prioritетinės kenksmingos medžiagos „Europos Komisijos 8 pranešime“ apie vandenį apibrėžiamos kaip prioritетinės medžiagos, kurios yra toksiškos, patvarios ir linkusios biologiškai kauptis (PBT – patvari bioakumuliacinė, toksiška) ir kitos didelį susirūpinimą keliančios medžiagos.

Pastaruoju metu nauji teršalai kelia naujus iššūkius vandens kokybei visame pasaulyje bei rimtą pavojų žmonių sveikatai ir ekosistemoms. Geros kokybės vanduo yra būtinas norint išlaikyti žmonių gerovę ir sveiką aplinką tvariai plėtrai. Naujiems teršalams priskiriami: antibiotikai (ciprofloksacinas, tetraciklinas, paracetamolis, ibuprofenas, karbamezapinas ir kt.), pramonės produktai (bisfenolis A, ftalatai, dioksinai ir kt.), asmens sveikatos priežiūros produktai (parabenai, triklosanas ir kt.), paviršiaus aktyviosios medžiagos (alkilfenolio karboksilatai, alkilfenolio etoksilatai, 4-nonilfenolis ir kt.), antipirenai (polibrominti difenileteriai, tetrabromo bisfenolis A ir kt.), steroidai ir hormonai (estradiolis, estronas, estriolis, dietilstilbestrolis ir kt.). Daugelis šių teršalų yra endokrininius sutrikimus sukeliančios medžiagos, kurios gali sukelti hormoninius sutrikimus žmonėms ir gyvūnams [3] [4].

Dėl šių medžiagų didelio patvarumo, toksiškumo bei biologinio kaupimosi pavojaus itin svarbu užtikrinti jų kontrolę, stebėjimą, o jų pašalinimui iš aplinkos taikyti pačius naujausius metodus.

1.1. Pagrindinės vandens politikos direktyvos reglamentuojančios prioritетines medžiagas

Pirmasis prioritетinių medžiagų sąrašas buvo nustatytas pagal Europos Parlamento ir Tarybos Sprendimą Nr. 2455/2001/EB, pakeičiant direktyvoje dėl Aplinkos Kokybės Standartų (toliau – AKS) (2008/105/EB) II priede esantį prioritетinių medžiagų sąrašą vandens politikos srityje. Prioritетinių medžiagų sąrašas buvo pridėtas prie 2000 m. spalio 23 d. Europos Parlamento ir Tarybos Bendrosios vandens politikos direktyvos (2000/60/EB) kaip X priedas [2] [5] [6] [7].

BVPD (2008/105/EB) siekiama užtikrinti Europos paviršinių vandenų gerą kokybę ir apsaugos sistemą, o pagrindinis BVPD tikslas – „panaikinti prioritетines kenksmingąsias medžiagas ir padėti pasiekti, kad gamtoje pasitaikančių medžiagų koncentracijos jūros aplinkoje priartėtų prie foninių verčių“ [2].

Direktyvoje 2 straipsnio 29 dalyje pavojingos medžiagos apibrėžiamos kaip „medžiagos arba medžiagų grupės, kurios yra nuodingos, patvarios ir linkusios biologiškai kauptis; ir kitos panašaus pobūdžio medžiagos ar medžiagų grupės“, o to paties straipsnio 30 dalis sąvoką „prioritетinės medžiagos“ apibrėžia: „medžiagos, nustatytos pagal 16 straipsnio 2 dalį ir išvardytos X priede. Tarp šių medžiagų yra „prioritетinių pavojingų medžiagų“, t. y. medžiagų, nustatytų pagal 16 straipsnio 3 ir 6 dalis, kurios turi būti matuojamos pagal 16 straipsnio 1 ir 8 dalis“ [2].

Iš 33-jų prioritetinių medžiagų sąrašo, 13 medžiagų laikomos kaip PBT ir priskiriamos prie pavojingų medžiagų. Pagal 16 straipsnio 6 dalį: „Komisija pateikia pasiūlymus dėl kontrolės priemonių, skirtų: palaipsniui mažinti atitinkamų medžiagų išleidimą, išmetimą bei nuostolius, o svarbiausia sustabdyti ar laipsniškai panaikinti prioritetinių pavojingų medžiagų išleidimą, išmetimą, nuostolius ir tam atlikti skirtus atitinkamus terminus, kurie neturi viršyti 20 metų nuo to laiko, kai šiuos pasiūlymus pagal šio straipsnio nuostatas priima Europos Parlamentas ir Taryba“ [2].

2013 m. rugpjūčio 12 d. patvirtinta Europos Parlamento ir Tarybos Direktyva 2013/39/ES, kuria iš dalies keičiamos direktyvų 2000/60/EB ir 2008/105/EB nuostatos dėl prioritetinių medžiagų vandens politikos srityje [8].

2013/39/ES direktyva papildė 2000/60/EB esanti 33-ųjų prioritetinių medžiagų sąrašą dar 12 medžiagų ir laikantis AKS valstybės narės taiko: „I priedo A dalyje nurodytų naujų nustatytų medžiagų Nr. 34–45 atžvilgiu nuo 2018 m. gruodžio 22 d., kad ne vėliau kaip 2027 m. gruodžio 22 d. tų medžiagų atžvilgiu būtų pasiekta gera paviršinio vandens cheminė būklė ir būtų užkirstas kelias paviršinio vandens telkinių cheminės būklės blogėjimui tų medžiagų atžvilgiu“ [8].

Europos direktyvose pateiktos programos ir reikalavimai perkelti į Lietuvos teisės aktus. 2001 m. gruodžio 21 d. priimtas Lietuvos Respublikos Aplinkos Ministro įsakymas „Dėl prioritetinėmis medžiagomis mažinimo taisyklių patvirtinimo“, kurio paskirtis mažinti ir palaipsniui nutraukti medžiagų, įrašytų Taisyklių 1 priede, išleidimą ir nuotekas [9].

2004 m. vasario 13 d. priimtas Lietuvos Respublikos Aplinkos Ministro įsakymas Nr. D1-71 „Dėl Vandenių taršos pavojingomis medžiagomis mažinimo programos patvirtinimo“, programos tikslas - mažinti paviršinių vandens telkinių ir Lietuvos Respublikos jūros rajono teršimą „II sąrašo“ medžiagomis. Vėliausias programos pakeitimas Nr. D1-540 įsigaliojo 2018 m. liepos 1 d. ir galioja iki 2019 m. spalio 31 d. Dokumento priede pateikiamas vandens taršos pavojingomis medžiagomis mažinimo programos 2015–2021 m. įgyvendinimo priemonių planas, penki pagrindiniai uždaviniai, priemonės skirtos jų įgyvendinimui ir terminai [10].

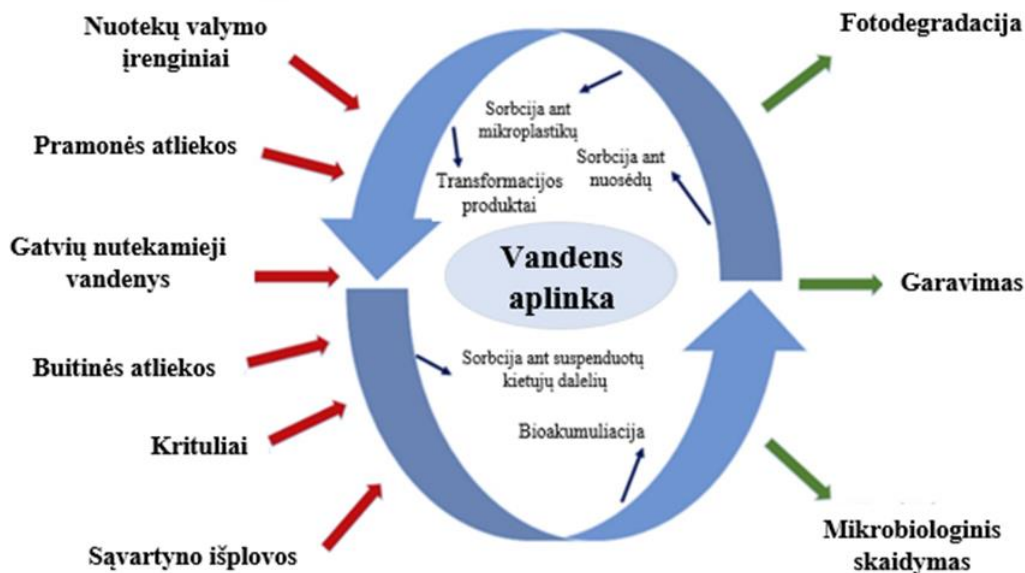
1.2. Naujų teršalų patekimas į aplinką

Įvairios kompleksinės sintetinės organinės ir neorganinės medžiagos, pesticidai, medikamentai, mikroteršalai, asmens sveikatos priežiūros priemonės yra naudojamos maisto pramonėje, žemės ūkyje, ligoninėse, pramoninės gamybos procesuose ar kasdieninėje asmens veikloje (asmens higiena). Šios medžiagos iš pagrindų pakeitė žmonių gyvenimus ir tapo neatsiejama pramonės ir žmonių gyvenimo dalis. Paskutiniaisiais keliais dešimtmečiais visuomenė ypač susidomėjo naujų teršalų ir medikamentų aplinkoje poveikiu ir potencialiu toksiškumu sausumos ir vandens ekosistemoms. Jų buvimas yra nustatomas ne tik nuotekose, tačiau ir krituliuose, požeminiuose ir gruntiniuose vandenyse ar net geriamajame vandenyje [11] [12].

1.2.1. Pagrindiniai teršalų šaltiniai

Daugiausia teršalų į aplinką patenka ir pasiskirsto įvairiose jos matricose iš antropogeninių taršos šaltinių. Kartu su nuotekų valyklų srautais į paviršinius ir gruntinius vandenis patenka įvairūs nauji teršalai, medikamentai, pesticidai, ar kitos organinės ir neorganinės medžiagos. Medikamentai į nuotekas dažniausiai patenka kaip organizmų metabolizmo produktai, t. y., tiesiogiai pasišalina iš

žmonių ar gyvūnų organizmų. Kiti teršalų šaltiniai yra pramoninių atliekų nuotekos, sąvartynų išplovos, ligoninių, gyvulininkystės veikla, žemės ūkis taip pat ir krituliai (žr. 1 pav.) [11] [12] [13].



1 pav. Pagrindiniai teršalų šaltiniai ir jų veikimas vandens aplinkoje [12]

Ne visi teršalai dėl jų patvarumo, toksiškumo bei bioakumuliacijos yra išvalomi nuotekų valymo įrenginiuose, todėl didžioji dalis kenksmingų medžiagų į vandens aplinką patenka būtent iš nuotekų. Teršalų likimas ir poveikis aplinkoje priklauso nuo jų fizikinių ir cheminių savybių, tokių kaip tirpumas vandenyje, K_{ow} , D_{ow} verčių ir kitų aplinkos charakteristikų. Pagrindiniai procesai kontroliuojantys teršalų migraciją aplinkoje yra: sorbcija ant organinių medžiagų ar molių mineralų, jonų mainai vykstantys dirvožemio ar vandeninguose sluoksniuose, mikrobiologinis skaidymas ir įvairios transformacijos [11].

Sorbpcija ant matricos paviršių (neprišotintos ir prisotintos vandeniu dirvožemio zonos) gruntinio vandens papildymo metu yra svarbus procesas galintis sumažinti teršalų poveikį vandeningame sluoksnyje ir pagrindinis veiksnys, lemiantis kenksmingų medžiagų akumuliaciją, biologinį prieinamumą ir skaidymą [11].

Mikroorganizmai, tokie kaip bakterijos, grybai, mikrodumbliai ar pirmuonys biologiškai skaido teršalus iki nepavojingų arba mažiau pavojingų aplinkai junginių. Biologinio skaidymo efektyvumas priklauso nuo temperatūros, maistinių medžiagų prieinamumo, pH ir druskingumo. Fermentai atlieka svarbų vaidmenį ir prisideda prie organinių teršalų skaidymo. Fermentų, prisidedančių prie biologinio teršalų skaidymo veikimo seka: 1) teršalų transportavimas mikroorganizmams biologiškai prieinamu būdu (kadangi kai kurie hidrofobiniai teršalai yra neprieinami mikroorganizmams), 2) teršalų įsisavinimas ir difuzija per ląstelių sienelės, 3) prisijungimas prie fermentinės reakcijos vietos ir teršalo-fermento komplekso sudarymas, 4) vyksta reakcija tarp teršalo ir fermento, kurią skatina kofaktoriai ir kofermentai, 5) pašalinamas transformuotas produktas [12] [14].

Organinių teršalų fotocheminis transformavimas vandens aplinkoje gali įvykti dėl tiesioginės saulės šviesos spinduliuotės absorbcijos arba dėl netiesioginės reakcijos su fotosensibilizatoriais. Tiesioginių ir netiesioginių mechanizmų metu saulės spindulių energija sukelia organinių teršalų transformaciją į kitas molekules, kurios yra lengviau biologiškai skaidomos ir hidrolizuojamos. Veiksniai, darantys įtaką fotocheminiam transformavimui, vykstančiam vandens aplinkoje, yra junginių cheminės savybės, temperatūra, pH, vandens gylys, paros laikas, aukštis virš jūros lygio ir debesuotumas [12].

Su nuotekomis į vandens aplinką patekę teršalai, nors ir nustatomi mažomis koncentracijomis (ng/L ar µg/L), tačiau gali sukelti įvairių sutrikimų vandens organizmams, o patekę į geriamuosius vandenius paveikti ir žmonių sveikatą. Taip pat lakieji teršalai gali garuoti vandenyje ir tokiu būdu patekti į atmosferą ir prisijungti prie oro pernešamų medžiagų [12].

1.2.2. Teršalų poveikis ekosistemoms

Nauji teršalai, tokie kaip medikamentai, pesticidai ar endokrininę sistemą sutrikdančios medžiagos aplinkoje dažniausiai randamos ypač mažose koncentracijos (ng/L ar µg/L), tačiau kelia didžiulį susirūpinimą, nes net ir minimalus šių medžiagų kiekis gali sukelti negrįžtamus pakitimus vandens gyvūnams ir žmonėms bei sutrikdyti sveikatą.

1 lentelėje apibendrintos vaistų koncentracijos, nustatytos nuotekose (iš nuotekų valymo įrenginių) ir gėlavandenėse upėse. Stebėjimai atlikti Šiaurės Amerikos, Europos, Azijos ir Afrikos žemynuose 2006–2010 metais. Nuotekų koncentracijos skirtumai regionuose priklauso nuo medikamentų suvartojimo kiekio bei nuotekų valymo įrenginių efektyvumo. Nustatyta, jog pasaulyje metinis vidutinis medikamentų suvartojimas vienam žmogui yra 15 g, o išsivysčiusiose šalyse nuo trijų iki dešimties kartų didesnis (50–150 g) [15].

1 lentelė. Medikamentų koncentracijos nuotekose ir gėlavandenėse upėse 2006–2010 metais [15]

| Junginys | Koncentracijos intervalas (ng/L) | | | | | | Prognozuojama padarinių nesukelianti koncentracija PPNK (ng/L) |
|------------------|----------------------------------|---------|------------|-----------|---------------------|-----------|--|
| | Šiaurės Amerika | | Europa | | Azija ir Australija | | |
| | Nuotekos | Upės | Nuotekos | Upės | Nuotekos | Upės | |
| Trimetoprimas | <0,5 – 7900 | 2 – 212 | 99 – 1264 | 0 – 78,2 | 58 – 321 | 4 – 150 | 1000 |
| Tetraciklinas | 48 – 15000 | 3 – 340 | 150 – 5879 | 0,5 – 49 | 65 – 400 | 3 – 630 | 5400 |
| Ciprofloksacinas | 110 – 1100 | – | 40 – 3353 | – | 42 – 720 | 23 – 1300 | 20 |
| Ibuprofenas | 220 – 3600 | 0 – 34 | 134 – 7100 | 14 – 44 | 65 – 1758 | 28 – 360 | 5000 |
| Diklofenakas | 0,5 – 177,1 | 11 – 82 | 460 – 3300 | 21 – 40 | 8,8 – 127 | 1,1 – 6,8 | 10000 |
| 17β-estradiolis | 1 – 22 | 0 – 4,5 | 6,2 – 42,6 | 0,1 – 3,6 | <1 | – | 1 |
| Estronas | 1 – 54 | 0 – 38 | 12 – 196,7 | <0,4 – 33 | 14 | 3,6 – 34 | 18 |

– nėra duomenų

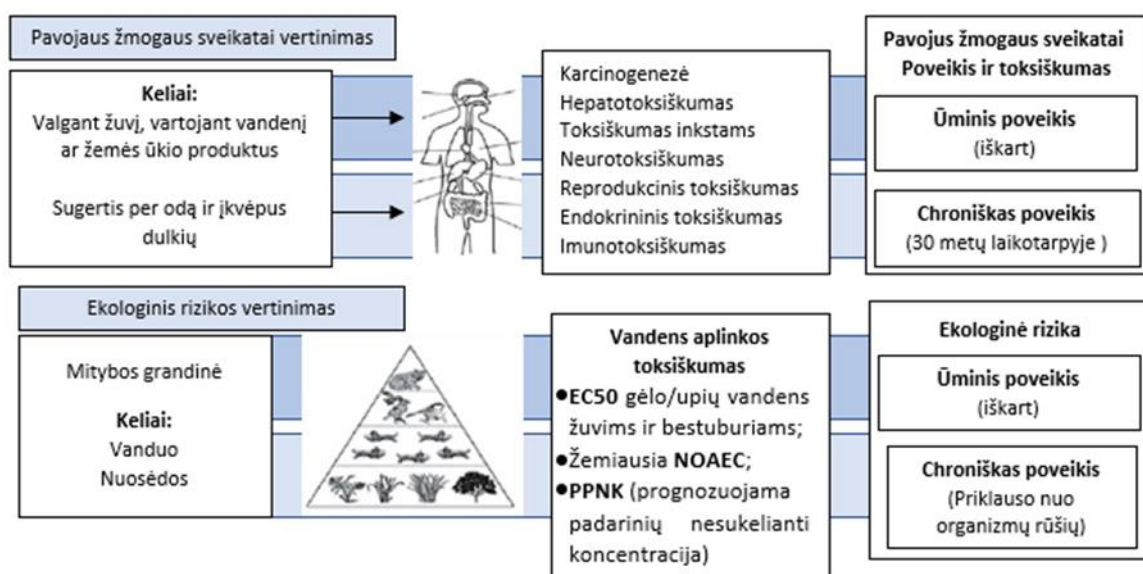
Šiaurės Amerikoje ir Europoje antibiotikų (trimetoprino, ciprofloksacino ir tetraciklino) koncentracijos nuotekose viršija prognozuojamas padarinių nesukeliantis koncentracijas, todėl

nuotekų valymo įrenginiai turi būti gerinami. Dideli antibiotikų kiekiai nuotekose gali būti siejami dėl aukšto išsiskyrimo laipsnio iš žmogaus organizmo (>70 %) [15].

Analgetiko ibuprofeno koncentracija nuotekose Europoje viršija leistinas PPKN ribas, tuo metu Šiaurės Amerikoje, Azijoje ir Australijoje koncentracijos neviršija leistinų ribų. Hormonų (17β-estradiolio, estrono) koncentracijos ir nuotekose, ir gėlavandenėse upėse visuose regionuose viršija prognozuojamas padarinių nesukeliantis koncentracijas [15].

Upėse natūraliai vyksta teršalų skaidymas ir transformavimas dėl biodegradacijos, sorbcijos, garavimo ar fotortransformacijos procesų, todėl nustatyta medikamentų koncentracija daug mažesnė. Tačiau atlikti tyrimai įrodo, kad net ir ng/L, μg/L lygmens koncentracijos gali sukelti sutrikimus ekosistemoms ir žmonėms [15] [16].

Pagrindinis teršalų rizikos vertinimo tikslas yra bendra vandens aplinkos ekosistemos ir žmogaus, tiesiogiai ar netiesiogiai kontaktuojančio su užterštu vandeniu (per geriamąjį vandenį, su maistu) sveikatos apsauga. Atliekant rizikos vertinimą yra svarbus ne tik atskirų teršalų poveikis, tačiau ir kaip veikia jų mišinys. Prioritetų nustatymo metodai yra būtini norint nustatyti metabolitų ir transformacijos produktų poveikį lyginant su pirminiais junginiais. Taip pat jie yra būtini norint kiekybiškai įvertinti cheminių mišinių poveikį žmogaus sveikatai ir aplinkai. Įvairialypis poveikio vertinimo metodas pavaizduotas 2 paveiksle [16].



2 pav. Įvairialypio masto ekologinės ir žmogaus sveikatos rizikos, kurią sukelia nauji teršalai paviršiniuose vandenyse, vertinimo modelis [16]

Itin didelį susirūpinimą kelianti junginių grupė yra endokrininę sistema ardančios medžiagos (EDs). Pasaulinė sveikatos organizacija (PSO) jas apibrėžia kaip egzogenines medžiagas ar mišinius, kurios pakeičia endokrininės sistemos funkcijas ir tokiu būdu sukelia neigiamą poveikį organizmams, jų palikuoniams ar subpopuliacijoms. Šiai medžiagų grupei priklauso natūralūs arba sintetinės kilmės cheminiai junginiai (dietilstilbesterolis, bisfenolis A), asmens higienos priežiūros produktai, valymo priemonės, hormonai, pesticidai, ftalatai ir kai kurie vaistai [17] [18].

Daugelio farmacinių vaistų sukeliama ūminio arba lėtinio poveikio organizmams mažiausia stebima poveikio koncentracija (LOEC) yra didesnė nei aplinkoje randamos medikamentų koncentracijos,

tačiau yra tyrimų, kurių metu nuotekose nustatyta medikamentų koncentracija didesnė už leistiną LOEC ribą. Nustatyta, jog lėtinio toksiškumo poveikį sukelia salicilo rūgštis, diklofenakas, propranonolis, klofibrinė rūgštis, karbamazepinas ir fluoksetinas. Tyrimų metu nustatytas bisfenolio A estrogeninis poveikis žiurkėms ir hormoninis poveikis, didinantis krūties vėžio riziką žmonėms. Didelės ftalatų koncentracijos sukelia persileidimus ir nėštumo komplikacijas. Polichlorinti bifenilai, patekę į organizmus gali imituoti moterišką hormoną estradiolį ir sukelti vėžinius susirgimus [18] [19].

2 lentelėje pateikiama tyrimų metu nustatytos endokrininę sistemą ardančios medžiagos ir jų koncentracijų intervalai, kuriuose nustatyta tam tikra rizikos rūšis vandens organizmams. Lentelėje pateikiamos koncentracijos atitinka koncentracijas, kurios nustatomos ir aplinkoje (nuotekose ar paviršiniuose vandenyse) [15].

2 lentelė. Endokrininę sistemą ardančių medžiagų sukiamas toksinis ir ekologinis pavojus [19]

| Teršalai | Konc. intervalas, kuriame buvo pastebėta rizika | Rizikos rūšis |
|---|---|--|
| Diklofenakas | 0,5 – 50 µg/L | Sukelia pakitimus gėlavandenių žuvų žiaunų ir inkstų audiniuose bei pavojų žuvų populiacijai |
| Ibuprofenas, estradiolis (E2), 17α-etinilestradiolis (EE2) | ~0,001 µg/L | Lėtinis toksinis poveikis (slopina vandens organizmų regeneraciją ir reprodukciją) |
| Diltiazemas, acetaminofenas, sulfametoksazolas | 8,2 – 271,3 µg/L | Pavojaus koeficientas >1. Diltiazemas (mirtina konc. <i>Daphnia magna</i> rūšiai 8,2 mg/L) |
| Etinilestradiolis, 17β-trenbolonas, melengestrolio acetatas | <1 – 68 ng/L | Gėlavandenių žuvų kepenų genų pakitimai |
| Chloramfenikolis, florfenikolis ir tiamfenikolis | 1,3 – 158 ng/L | Gėlavandenių žuvų ir mikroorganizmų augimo slopinimas |

Atlikti tyrimai parodė, jog nuotekos iš nuotekų valymo įrenginių (kartu su įvairiais teršalais) sukelia reprodukinius, lėtinius ir kitus toksinius sutrikimus vandens organizmams. Taip pat nustatyta, jog dėl medikamentų ir EDs poveikio reprodukinei ir imuninei funkcijoms sumažėjo Baltijos ruonių populiacija [19].

Nors tiesioginis naujų teršalų poveikis žmonių sveikatai dėl itin mažų koncentracijų nėra iki galo iširtas, tačiau remiantis tyrimais atliktais su gyvūnais galima teigti, jog net ir minimalios koncentracijos gali sukelti įvairių trumpalaikių ir ilgalaikių neigiamų pasekmių. Norint pašalinti teršalus iš vandens yra naudojamos įvairios technologijos, tačiau itin mažoms jų koncentracijoms bei sunkiai skaidomiems junginiams reikalingos naujos, modifikuotos technologijos.

1.3. Pagrindinės vandens teršalų valymo technologijos

Visame pasaulyje taikomi vandens ir nuotekų valymo įrenginiai buvo sukurti norint pasiekti geriausią ir efektyviausią teršalų (ypač tų, kurie reglamentuojami įvairiuose teisės aktuose) apdorojimą bei šalinimą. Tačiau nauji teršalai, kurių dauguma yra itin patvarūs, pasižymintys bioakumuliacinėmis bei toksinėmis savybėmis ir yra vis dar nereglamentuojami, reikalauja pažangesnių valymo technologijų. Tokiems teršalams dažniausiai naudojamos technologijos yra [19]:

1. biologinis skaidymas;

2. membraninis filtravimas;
3. pažangioji oksidacija;
4. adsorbicija.

Kiekviena technologija turi ir privalumų, ir trūkumų, todėl dažniausiai parenkama pagal teršalo chemines ir fizikines savybes, išvalymo efektyvumą ir kainą.

1.3.1. Biologinis skaidymas

Biologinis skaidymas – tai procesas, kurio metu mikroorganizmai, tokie kaip bakterijos, dumbliai ir grybai didelės molekulinės masės junginius suskaido iki mažamolekulinių junginių arba iki vandens ir anglies dioksido. Paprastai biologinio skaidymo metu mikroorganizmai organinius teršalus naudoja kaip maistines medžiagas reikalingas jų ląstelių augimui bei dauginimuisi ir skatina fermentinę asimiliaciją.

Biologiniai skaidymo procesai, skirti naujų teršalų šalinimui yra skirstomi į aerobinius ir anaerobinius procesus. Aerobiniai procesai apima dumblą, membraninį bioreaktorių ir sekos (periodinio veikimo) biologinius reaktorius. Anaerobiniai procesai yra: anaerobiniai aktyviojo dumblo reaktoriai ir anaerobiniai bioplėveliniai reaktoriai. Atliekant biologinio valymo procesus itin svarbios nuotekų savybės, nes valymo efektyvumas priklauso nuo teršalų cheminių bei fizikinių savybių. Kai kurie nauji vandens teršalai yra atsparūs ir toksiški mikroorganizmams ir slopina jų augimą bei kometabolizmą [20].

Technologijos privalumai:

- technologija gali būti pritaikoma įvairiems teršalams;
- pašalinami likutiniai oksidacijos proceso produktai;
- teršalai dažniausiai suskaidomi iki aplinkai nepavojingų medžiagų: vandens ir anglies dioksido;
- aukštas išvalymo efektyvumas (apie 95 %);
- mažesnės kapitalo ir eksploatacinės išlaidos lyginant su pažangiosios oksidacijos metodais [20].

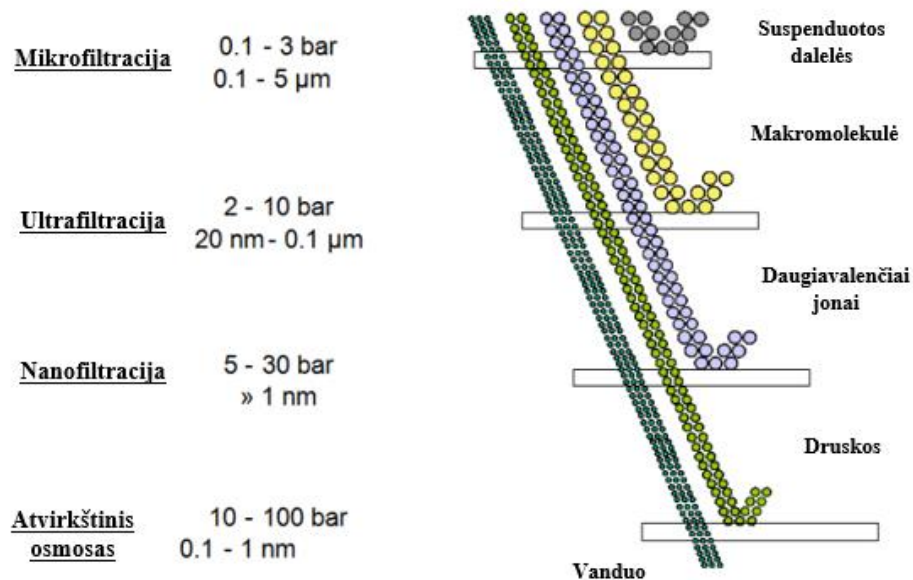
Technologijos trūkumai:

- kai kurie teršalai (medikamentai, endokrininę sistemą ardančios medžiagos) yra netinkami biologiniam skaidymui ir jų išvalymo efektyvumas yra labai mažas;
- mikroorganizmai yra jautrūs aplinkos poveikiui, todėl bioreaktoriuose turi būti palaikomos optimalios sąlygos;
- problemos susijusios su dumblo regeneravimu ir šalinimu;
- išvalymo efektyvumas priklauso nuo sezoniškumo [20].

1.3.2. Membraninis filtravimas

Membraniniai procesai yra plačiai naudojami geriamo vandens ir nuotekų valymui. Membraninio filtravimo veikimas yra pagrįstas hidrostatiiniu slėgiu, dėl kurio didelės molekulinės masės stambios dalelės yra sulaikomos ant membranos, o vanduo ir mažamolekuliniai smulkūs junginiai praleidžiami pro membraną. Membranos yra gaminamos iš skirtingų medžiagų, kurios filtravimo procesui suteikia specifines savybes (porų dydis, paviršiaus įkrova, hidrofobiškumas) [21].

Membraninis filtravimas yra skirstomas į tris pagrindinius procesus: mikrofiltracija (MF), nanofiltracija (NF), ultrafiltracija (UF) ir atvirkštinis osmosas (RO) [21].



3 pav. Membraninio filtravimo principinė schema [22]

Mikrofiltracija yra plačiai naudojamas procesas, kadangi gali būti vykdomas atmosferiniame slėgyje. Tačiau pagrindinis metodo trūkumas yra tas, kad teršalai, kurių dydis $< 1 \mu\text{m}$ negali būti sulaikomi tokio tipo membranų. Taip pat mikrofiltracija nėra efektyvi naujai atsirandančių teršalų šalinimui iš vandens dėl jų mažų koncentracijų [21] [23].

Ultrafiltracija dėl mažesnio porų dydžio (0,001-0,1 mm) lyginant mikrofiltracijos atveju gali būti naudojama mažesnės molekulinės masės naujų teršalų šalinimui iš vandens. Šalinimo efektyvumas priklauso nuo membranos ir teršalų tipo ir gali būti pasiektas iki 99% [21] [23].

Nanofiltracija pasižymi dar mažesniu porų dydžiu negu ultrafiltracija, todėl gali būti taikoma medikamentų ir kitų mažamolekulinių medžiagų šalinimui iš vandens. Taip pat atlikti tyrimai įrodo, jog kai kurių teršalų šalinimui nanofiltracija yra efektyvesnė negu ultrafiltracija. Pavyzdžiui, kofeino pašalinimo efektyvumas naudojant UF yra nuo 2% iki 21%, o taikant NF efektyvumas išaugo iki 46-84 % [21] [23].

Atvirkštinis osmosas. Tiesioginio ir atvirkštinio osmoso metu naudojama pusiau pralaidi membrana skirta atskirti vandenį ir jame ištirpusius teršalus. Atskyrimo procesas yra pagrįstas osmosinio slėgio gradientu. Atvirkštinis osmosas pasižymi didesniu teršalų išvalymo efektyvumu negu tiesioginis osmosas ir gali pašalinti 1 nm daleles [21] [23].

Technologijos privalumai:

- gali efektyviai pašalinti mažos molekulinės masės medikamentus ir kitus naujus teršalus;
- gali būti naudojama sunkiųjų metalų pašalinimui iš vandens;
- aukštas teršalų išvalymo efektyvumas (apie 98 %) pasiekiamas nenaudojant papildomų cheminių priedų [20].

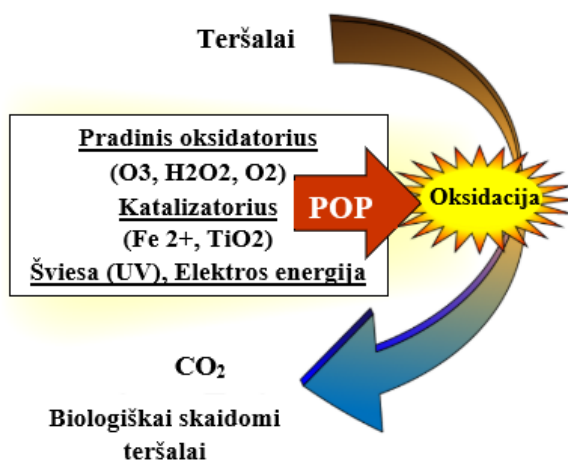
Technologijos trūkumai:

- membranos reikalauja itin didelės priežiūros, kadangi gali užsikimšti;
- išvalymo efektyvumas priklauso nuo membranos tipo bei teršalų dydžio;
- didelės eksploataavimo išlaidos;

- procesas reikalauja nemažai energijos sąnaudų [20].

1.3.3. Pažangioji oksidacija

Pažangiosios oksidacijos procesai (POP) apima reaktyvaus oksidatoriaus (dažniausiai hidroksilo radikalų), galinčio sukelti organinių teršalų oksidaciją iki mažiau pavojingų ir lengviau skaidomų junginių, susidarymą (žr. 4 pav.). Stiprus oksidatorius yra gaunamas iš pirminių oksidantų (O_3 , H_2O_2) naudojant energijos šaltinį (UV šviesą) ir (arba) katalizatorius (TiO_2 , Fe^{2+}). Aktyvios deguonies ar laisvųjų radikalų grupės yra stiprūs oksidatoriai, galintys inicijuoti pažangiosios oksidacijos procesą ir suskaidyti teršalus į paprastas ir nekenksmingas molekules. Laisvaisiais elektronais gali būti atomai arba molekulės, turinčios bent vieną nesuporuotą elektroną, tokį kaip: hidroksilo radikalą ($HO\cdot$), peroksido anijono radikalą ($O_2\cdot^-$), hidroperoksilo radikalą ($HO_2\cdot$) ar alkoksilo radikalą ($RO\cdot$). Pagrindiniai pažangiosios oksidacijos procesai yra fotolizė, ozonavimas, sonolizė (veikimas garso bangomis) ir kombinuoti procesai [21] [25].



4 pav. Pažangiosios oksidacijos proceso principinė schema [25]

Fotolizė – procesas, kurio metu teršalų molekulės skyla dėl šviesos absorbcijos arba radiacijos. Fotolizės proceso metu gali būti naudojami įvairūs šviesos šaltiniai, tačiau dažniausiai naudojama UV šviesa. Fotolizė gali būti tiesioginė, kai teršalai suskaidomi dėl tiesioginės fotonų absorbcijos ir netiesioginė fotolizė, kuri vyksta esant fotodirgintojams, pavyzdžiui, naudojant vandenilio peroksidą ar kitus foto jutiklius. UV fotolizės efektyvumas didėjimo tvarka: beta blokeriai < kiti farmacijos produktai < analgetikai < antibiotikai < pesticidai < endokrininę sistemą trikdančios medžiagos [26].

Ozonavimas apima tiesioginę teršalų reakciją su ozono molekulėmis, veikiant hidroksilo radikalams, kurie susidaro vandeniniame ozono tirpale ir padidina oksidacijos pajėgumą. Ozonas yra labai stiprus oksidatorius, kuris atrankiai reaguoja su dvigubomis jungtimis ir aromatiniais žiedais, kurių elektronų tankis yra labai didelis. Ozonavimas taikomas kaip pagrindinis valymo metodas, siekiant pagerinti biologinį teršalų skaidymą ir vėlesnio apdorojimo efektyvumą, tačiau ozono gamyba yra daug energijos (40% daugiau negu įprastai) reikalaujantis procesas, todėl jis yra ganėtinai brangus. Pesticidų, beta blokerių, medikamentų ir naujų teršalų skaidymo efektyvumas siekia apie 90–100% [27].

Sonolizė arba ultragarsinis švitinimas yra pažangiosios oksidacijos metodas, pagrįstas $HO\cdot$ radikalų susidarymų vandens pirolizės metu. Sonolizės efektyvumas priklauso nuo ultragarso galios ir dažnio. Nors sonolizės proceso metu nereikalingos papildomos cheminės medžiagos, tačiau procesas

reikalauja daug energijos sąnaudų, todėl dažniausiai naudojamas tik laboratorijose. Norint pasiekti didesnį metodo efektyvumą ir sumažinti išlaidas, procesą galima kombinuoti su kitais pažangiosios oksidacijos metodais [28].

Technologijos privalumai:

- teršalai suskaidomi iki aplinkai nepavojingų medžiagų;
- teršalai nėra transformuojami iš vienos fazės į kitą;
- nesusidaro šalutinių produktų, tokių kaip aktyvusis dumblas;
- trumpas skaidymo greitis;
- aukštas teršalų išvalymo efektyvumas (85–100 %) [20].

Technologijos trūkumai:

- didelės energijos sąnaudos;
- gali susidaryti šalutiniai oksidacijos produktai;
- sunku apdoroti didelį nuotekų kiekį;
- didelės išlaikymo ir eksploatacinės išlaidos [20].

1.3.4. Adsorbicija

Adsorbicija visame pasaulyje yra pažangi ir perspektyvi technologija skirta vandens teršalų pašalinimui. Procesas yra nebrangus, pasižymintis aukštu efektyvumu ir paprasto veikimo dizainu. Tyrimai parodė, jog efektyviam teršalų sorbavimui yra naudojami įvairūs adsorbentai: aktyvinta anglis (AA), modifikuota medžio anglis, nano sorbentai (anglies nano dalelės, grafenas) bei įvairūs kombinuoti adsorbentai [24].

Adsorbicija aktyvinta anglimi. Atlikti tyrimai įrodė, jog adsorbicija aktyvinta anglimi, dėl jos didelio poringumo ir paviršiaus ploto yra veiksmingas būdas pašalinti įvairios kilmės teršalus esančius vandenyje. Dėl hidrofobinių savybių AA gali pašalinti daugelį organinių, nepolinių junginių. Aktyvintos anglies efektyvumas priklauso nuo medžiagos, iš kurios gauta AA. Pavyzdžiui, tyrimų metu nustatyta, jog acetaminofeno pašalinimas iš vandens naudojant aktyvintą anglį, pagamintą iš medžio buvo: >90 % ir 60–87% naudojant aktyvintą anglį pagamintą iš kitų medžiagų [21] [24].

Adsorbicija modifikuota medžio anglimi. Medžio anglis yra stabilus anglies šaltinis, gaunamas pirolizės metu, aukštoje temperatūroje be deguoninėje aplinkoje. Medžio anglis yra modifikuojama, siekiant padidinti porėtumą, paviršiaus plotą bei funkcionalumą. Modifikuota medžio anglis arba aktyvuota anglis pagaminta iš biomasės gali būti naudojama kaip alternatyvus adsorbentas lyginant su grafenu ir anglies nano dalelėmis. Atlikti tyrimai įrodė, jog medžio anglis modifikuota kalio šarmu, sieros rūgštimi ir metanoliu padidino antibiotiko tetraciklino adsorbiciją 45,6 %. Taip pat medžio anglies pajėgumui ir teršalų šalinimo efektyvumui įtaką daro pirolizės sąlygos. Nepaisant to, jog medžio anglis pasižymi skirtingu selektyvumu negu AA, ši technologija gali būti puiki alternatyva ir netgi pasiekti didesnį išvalymo efektyvumą [21] [24].

Adsorbicija anglies nano vamzdeliais. Anglies nano vamzdeliai dėl itin didelio paviršiaus ploto, mažo dydžio bei didelio porėtumo yra perspektyvus adsorbentas daugeliui naujų teršalų. Anglies nano vamzdeliai yra plačiai naudojami organinių teršalų šalinimui iš vandens. Adsorbicinė geba ir valymo efektyvumas priklauso nuo nano vamzdelių diametro, geometrinių, cheminių ir fizikinių savybių. Pagrindiniai šios technologijos trūkumai yra tai, jog anglies nano vamzdelius yra sunku atskirti nuo

vandens fazės dėl jų itin mažo dydžio, taip pat sumažėja dalelių dispergavimas. Siekiant sumažinti šiuos trūkumus mokslininkai ieško būdų kaip efektyviai modifikuoti anglies nano daleles [21] [24].

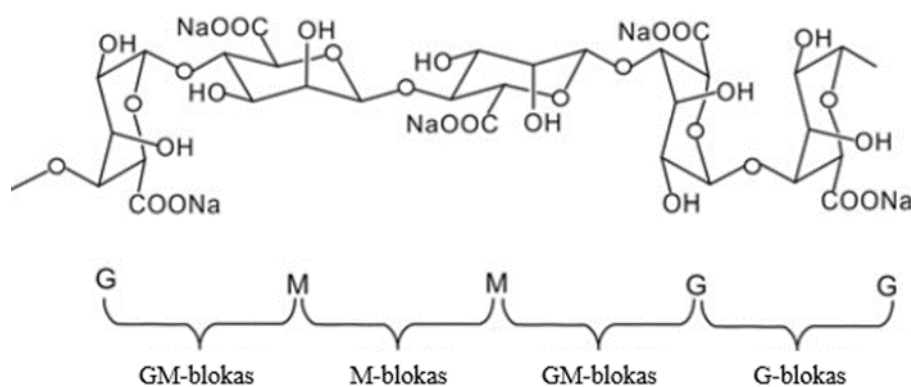
Adsorbicija naudojant grafeną. Grafenas yra anglies alotropinė atmaina turintis įvairių savybių, kurios gali būti pritaikomos aplinkosaugoje. Anglies nano medžiaga – grafenas yra gaunamas chemiškai oksiduojant grafitą. Grafeno panaudojimo reikšmingumas susijęs su jo itin geromis cheminėmis, terminėmis, elektrinėmis ir mechaninėmis savybėmis, išskirtine morfologija ir dideliu specifiniu paviršiaus plotu. Dėl šių savybių grafenas yra naudojamas kaip greitas ir efektyvus adsorbentas teršalų šalinimui. Grafeno oksido adsorbicijos procesui įtaką daro aktyviųjų funkcinių grupių atsiradimas ant paviršiaus [24].

1.4. Natrio alginato taikymas vandens teršalų sorbcijai

Pastaruju metu naudojamos įvairios biomedžiagos skirtos sorbcinei gebai gerinti, tuo pačiu didinant aplinkos suderinamumą ir veikimo efektyvumą, lyginant su įprasta aktyvinta anglimi. Viena iš tokių medžiagų yra alginatas. Alginato pagrindu pagaminti kompozitai pasižymi žema kaina, dideliu adsorbicijos efektyvumu ir yra plačiai naudojami sunkiųjų metalų, pramoninių dažiklių, pesticidų, antibiotikų ir kitų teršalų šalinimui iš vandens ir nuotekų [29].

1.4.1. Natrio alginatas

Alginatas yra anijoninis polisacharidas randamas išorinėje rudojo dumblio ląstelės sienelėje. Pagrindinis alginato komponentas yra alginato rūgštis, o natrio alginatas yra alginato rūgšties natrio druska. Natrio alginatas yra polimeras turintis daug laisvų hidroksilo ir karboksilo, išsidėsčiusių išilgai polimero grandinėje (žr. 5 pav.) [29].



5 pav. Molekulinė natrio alginato struktūra [29]

Linijinis, anijoninis polisacharidas yra sudarytas iš dviejų tipų heksurono rūgšties liekanų tarpusavyje sujungtais 1,4-ryšiais. Pirmoji liekana yra β-d-manuronopiranozilas (M), o antroji α-l-guluronopiranozilas (G). Abi liekanos yra išsidėstę blokuose, kuriuose kartojasi M liekana (MM-blokas), G liekana (GG-blokas) ir mišrūs GM blokai, kuriuose išsidėstę G ir M liekanos [29].

Natrio alginatas yra netoksiškas, stabilus aplinkoje, pasižymintis gelio, plėvelės formavimo savybėmis ir kompleksinėmis galimybėmis. Natrio alginato gelis yra minkštas ir tirpus šarminiame tirpale. Vykstant negrįžtamam cheminiam procesui kartu su daugiavalenčiais katijonais (išskyrus magnį) susiformuoja skersiniai ryšiai ir termiškai negrįžtamas gelis. Pavyzdžiui, kai Ca^{2+} yra

pridedamas į natrio alginato tirpalą, Ca^{2+} jonai pakeičia dalį H^+ ir Na^+ jonų ir susiformuoja kalcio alginato gelis [29] [30].

Dėl savo netoksiškumo, biologinio suderinamumo, galimybės su katijonais suformuoti skersinius ryšius, alginatas yra naudojamas cheminių ir biologinių junginių kapsuliavimui ir plačiai taikomas žemės ūkyje, maisto technologijose, farmacijoje, chemijos inžinerijoje, popieriaus ir tekstilės pramonėje aplinkos inžinerijoje ir daugelyje kitų sričių [31].

Alginato taikymas aplinkos inžinerijoje yra susijęs su tuo, jog alginato išorėje yra daug funkcinių grupių (karboksilo ir hidroksilo), kurios vykstant jonų mainų reakcijai prisijungia įvairius teršalus, tokius kaip sunkieji metalai, dažai, medikamentai ir kiti didelį susirūpinimą keliantys junginiai [31].

Tačiau alginato gelis pasižymi ir keliais trūkumais, pavyzdžiui, didelis gelio standumas, prastos tampumo, lankstumo, elastiškumo ir mechaninės savybės. Siekiant pagerinti šias savybes alginatas yra modifikuojamas naudojant organines ir neorganines medžiagas bei kompozitus [30] [31].

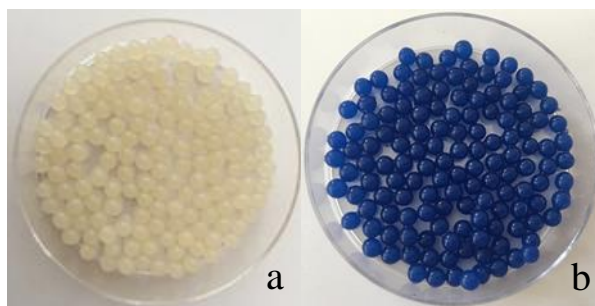
1.4.2. Modifikuoti alginato pagrindo kompozitai

Alginato pagrindo kompozitų savybės ir pritaikymas priklauso nuo jų sintezės, t.y. fizikinių ir cheminių skersinių ryšių suformavimo metodų. Yra išskiriami keturi pagrindiniai skersinių ryšių suformavimo būdai: jonų mainų reakcijos, elektrostatiniai kompleksų sudarymai, savaiminė agregacija ir emulsifikacija [29] [30].

Siekiant pagerinti alginato mechanines savybes ir taikymo galimybes aplinkosaugoje į alginato hidrogelį yra pridedamos įvairios medžiagos. Tokių kompozitų gamyba vyksta į natrio alginato tirpalą įmaišant papildomų medžiagų ir skersinių ryšių suformavimui gautas tirpalas yra lašinamas į CaCl_2 tirpalą. Remiantis literatūros apžvalga alginato savybėms ir pritaikomumui pagerinti naudojami priedai yra: aktyvuota anglis (AA), medžio anglis, anglies nano vamzdeliai, grafeno oksidas (GO), magnetinės medžiagos ir mikroorganizmai [30] [31] [32].

1.4.3. Modifikuotų alginato granulių taikymas vandens teršalų sorbcijai

Modifikuotos alginato granulės yra naudojamos kaip neorganinių ir organinių teršalų absorbentai. Dažniausiai adsorbcijos mechanizmas yra pagrįstas jonų mainų reakcijomis ir elektrostatine sąveika. Modifikuotos natrio alginato granulės dažniausiai naudojamos sorbuoti įvairius vandens teršalus: katijoninius ir anijoninius dažus (žr. 6 pav.), antibiotikus, medikamentus, sunkiuosius metalus bei kitus organinius ir neorganinius teršalus [29] [32].



6 pav. Kalcio alginato granulės prieš (a) ir po (b) metileno mėlyno sorbcijos

Atsižvelgiant į teršalų fizikines ir chemines savybes, poreikius ir pritaikomumą, alginato granulės gali būti modifikuojamos įvairiais priedais. 3 lentelėje pateikiamos alginato granulių sorbcinės gebos tam tikrų klasių teršalams ir eksperimento sąlygos.

3 lentelė. Modifikuotų alginato granulių taikymas ir sąlygos vandens teršalų sorbcijai [29] [31] [32]

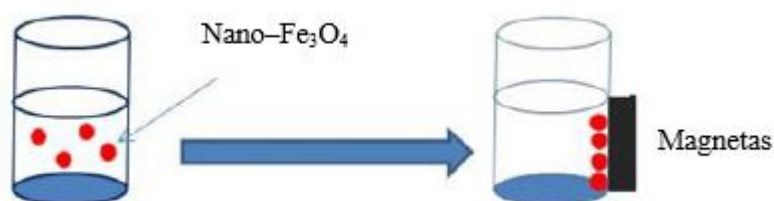
| Adsorbentas | Adsorbentas | Sorbcinė geba (mg/g) | pH | Temperatūra (°C) |
|------------------------------------|------------------|----------------------|-----|------------------|
| Kalcio alginatas | Metileno mėlynas | 57,7 | 4 | 30 |
| Kalcio alginatas + AA | Metileno mėlynas | 892 | – | 20 |
| Kalcio alginatas + GO | Metileno mėlynas | 181,81 | – | 30 |
| Kalcio alginatas + bentonitas + AA | Metileno mėlynas | 756,97 | – | 30 |
| Kalcio alginatas | Cu (II) | 167,1 | 4,5 | 20 |
| Kalcio alginatas + GO | Cu (II) | 60,2 | – | – |
| Kalcio alginatas + magnetitas | Pb(II) | 100 | 4,7 | 23 |
| Kalcio alginatas + getitas | Cr(VI) | 23,38 | 3 | 20 |
| Kalcio alginatas + GO | Tetraciklinas | 131,6 | 5,9 | 23 |
| Kalcio alginatas + GO | Ciprofloksacinas | 39,6 | 6 | 25 |
| Kalcio alginatas + AA | Tetraciklinas | 86,15 | – | 20 |
| Kalcio alginatas | Tetraciklinas | 7,47 | – | 23 |

Alginato granulės su aktyvinta anglimi. Naujausių tyrimų metu nustatyta, jog kalcio alginato granulės su aktyvintosios anglies priedu iš nuotekų pašalina nemažą kiekį dažų, sunkiųjų metalų, antibiotikų ir kitų medikamentų. Dažų pašalinimas iš nuotekų grindžiamas adsorbcijos procesu, kai ištirpę dažai adsorbuojami naudojant įvairius sorbentus. Tyrimų su metileno mėlynu dažu metu nustatyta, jog alginato granulių su aktyvintosios anglies priedu maksimali sorbcinė geba prie 30 °C temperatūros yra 756,97 mg/g. Sorbcija buvo stebima atliekant šešis regeneracijos ciklus. Alginato granulės su aktyvintosios anglies priedu efektyviai pašalina ne tik organinius dažus, bet ir antibiotikus bei sunkiuosius metalus. Atlikti tyrimai su arsenu (V) parodė, kad granulių maksimali sorbcinė geba prie 30 °C buvo 66,7 mg/g. Norint pasiekti dar didesnę sorbcijos efektyvumą buvo atlikti tyrimai su anglies nano vamzdeliais. Nustatyta, kad modifikavus kalcio alginato granules anglies nano vamzdeliais sorbcijos geba sorbuojant metileno mėlyno dažus iš vandens padidėjo 4 kartus lyginant su aktyvintosios anglies priedu. Tačiau dėl itin sunkaus ir brangaus teršalų atskyrimo proceso ir regeneravimo, anglies nano vamzdeliai kaip alginato granulių priedas norint pagerinti sorbcijos efektyvumą yra naudojami retai [29] [33] [34] [35].

Alginato granulės su grafeno oksido priedu. Pastarąjį dešimtmetį sunkiųjų metalų, sintetinių dažų, antibiotikų ir kitų organinių teršalų šalinimui iš vandens buvo tiriamas grafeno oksidas. Tačiau grafeno oksido regeneracija ir atskyrimas iš vandens yra sudėtingas ir brangus procesas, kadangi grafenas pasiskirsto ir susimaišo su vandens terpe. Šiai problemai išspręsti buvo bandyta sujungti grafeno oksidą į kompozitus. Viena iš alternatyvų yra kalcio alginato granulės su grafeno oksido priedu. Atlikus tyrimus įrodyta, jog grafeno oksido priedas pagerina antibiotikų ciprofloksacino ir tetraciklino adsorbcijos gebą ant sorbento pluoštų. Į alginato granules įkapsulius grafeno oksido granulių paviršius tapo porėtas, padidėjo granulių paviršiaus plotas, taip pat atsirado π - π elektronų donoro – akceptoriaus sąveika tarp grafeno oksido ir ciprofloksacino ir įvestos C=O jungtys. Maksimali alginato granulių su grafeno oksido priedu, atliekant tyrimus su antibiotiku tetraciklinu, sorbcinė geba pasiekta naudojant Lengmiūro adsorbcijos modelį 131,6 mg/g. Adsorbcijos

mechanizmas pagrįstas vandenilniais ryšiais ir π - π sąveika tarp grafeno oksido ir tetraciklino. Maksimali sorbcinė geba gauta iš Freundlichio izotermos lygties atliktame metileno mėlyno sorbcijos tyrime buvo 181,81 mg/g. Adsorbcijos reakcija buvo egzoterminė ir vyko homogeniniame kalcio alginato ir grafeno oksido granulių monosluoksniu paviršiuje [29] [36] [37] [38].

Magnetinės alginato granulės. Magnetinės medžiagos, kaip ir grafeno oksidas taip pat plačiai naudojamos organinių ir neorganinių vandens teršalų šalinimui. Tačiau kaip ir grafeno oksidų atveju, atskirti ir regeneruoti vandens srautą yra sudėtinga ir brangu. Kaip viena iš alternatyvų pagerinti teršalų sorbciją yra geležies oksido (Fe_3O_4) imobilizavimas į alginato granules (žr. 7 pav.). Taip pagerinama alginato granulių sorbcinė geba, o granulės lengviau regeneruojamos ir atskiriamos nuo vandens srauto. Nustatyta, jog magnetinės alginato granulės, kai kuriuos teršalus (dažus, tetracikliną, trichloroetileną) gali pašalinti iš vandens srauto net iki 99,8 %. Adsorbcijos mechanizmas pagrįstas vandenilinių ryšių susidarymu tarp antibiotikų ir modifikuotų granulių. Taip pat granulės pasižymi gera sorbcine geba sunkiųjų metalų šalinimui iš vandens: Co (II), Pb (II), Ni (II), Cu (II), Cr (VI). Rezultatai su metalų jonais parodė, jog sorbcinė geba didėja didėjant tirpalo pH. Į magnetines granules papildomai pridėjus aktyvintosios anglies priedą galima selektyviai pašalinti skirtingų krūvių dažus: teigiamai įkrautą metileno mėlyno dažą ir neigiamai įkrautą metilo oranžinį dažą. Alginato granulės su geležies oksido priedu gali būti naudojamos kaip nesudėtingas, ekonomiškai ir efektyvus antibiotikų, dažų ir kitų teršalų atskyrimo metodas. Tokio tipo granulės pasižymi dideliu mechaniniu stabilumu, šiluminėmis savybėmis, yra lengvai pagaminamos ir atskiriamos iš srauto naudojant išorinį magnetinį lauką [39] [40] [41].



7 pav. Alginato granulės su geležies oksidu (Fe_3O_4) [29]

Mikroorganizmai, imobilizuoti kalcio alginato granulėse. Natūralūs polimerai, tokie kaip celiuliozė, chitozanas, chitinas ir alginatas yra naudojami kaip mikroorganizmų imobilizavimo matrica. Alginatas gali būti naudojamas kaip imobilizuojantis nešiklis, galintis palaikyti mikroorganizmų ir fermentų aktyvumą, o granulės su įvairiais mikroorganizmais gali būti naudojamos mažų koncentracijų teršalų šalinimui iš vandens. Mikroorganizmų pavyzdžiai, naudojami mažų koncentracijų dažams, sunkiesiems metalams ar antibiotikams šalinti iš vandens yra: *Spirulina platensis*, *Funalia trogii*, *Phanerochaete chryosporium*, *F. Trogii*, *Lentinus sajorcaju*, *Phanerochaete chryosporium* bei kiti grybai ir dumbliai [42] [43] [44] [45].

Priedų pasirinkimas priklauso nuo medžiagos funkcionalumo, fizikinių ir cheminių savybių bei pačių teršalų ir jų koncentracijos vandenyje. Norint pasiekti maksimalią sorbcinę gebą, pašalinti skirtingus teršalus bei užtikrinti nesudėtingą granulių atskyrimą ir regeneravimą iš srauto, granulės dažniausiai modifikuojamos keliais, kompleksiniais priedais.

Technologijos privalumai:

- alginatas yra pigus, biologiškai skaidus ir aplinkai nepavojingas biopolimeras;

- selektyvi organinių molekulių adsorbcija, priklausanti nuo jų elektros krūvio ir sąveikos su neigiamai įkrautomis karboksilo grupėmis;
- kalcio alginato granulių, lyginant su aktyvintos anglies granulių gamyba yra paprastesnis, pigesnis ir mažiau energijos sąnaudų reikalaujantis procesas;
- kalcio alginato granules yra lengviau atskirti nuo vandens tirpalo, negu aktyvintos anglies ar grafeno dalelės;
- kalcio alginato granulės gali būti regeneruojamos ir atliekami keli iš eilės adsorbcijos-desorbcijos ciklai. Šalinimo efektyvumas po 10 ciklų išlieka apie 90 %;
- alginato granulės gali būti lengviau ir pigiau regeneruojamos, negu aktyvintos anglies dalelės;
- modifikuoto natrio alginato granulės pasižymi efektyvesne ir greitesne sorbcija, sorbcijos efektyvumas iki 99 % [29] [31] [32].

Technologijos trūkumai:

- prastos tamprumo, lankstumo ir mechaninės savybės;
- po adsorbcijos granulės turi būti utilizuojamos;
- alginato pritaikomumas ir savybės priklauso nuo naudojamų priedų ir skersinių ryšių suformavimo metodų [29] [31] [32].

1.5. Literatūros apžvalga

Kasdien įvairūs pramonės ir žemės ūkio sektoriai bei žmonės ne tik naudoja vandenį, tačiau kartu su juo į aplinką išleidžia daugybę skirtingų cheminių junginių. Nauji teršalai – sintetinės arba natūralios kilmės medžiagos, kurios patekusios į aplinką gali sukelti neigiamą poveikį ekosistemoms ir žmonių sveikatai. Jų buvimas yra nustatomas ne tik nuotekose, bet ir požeminiuose ir gruntiniuose vandenyse ar net geriamajame vandenyje.

Nauji teršalai, kurių dauguma yra itin patvarūs, pasižymintys bioakumuliacinėmis bei toksinėmis savybėmis ir yra vis dar nereglamentuojami, reikalauja pažangesnių valymo technologijų. Tokiems teršalams dažniausiai naudojamos technologijos yra biologinis skaidymas, membraninis filtravimas, pažangioji oksidacija ir adsorbcija. Daugelis šių technologijų pasižymi gana aukštu išvalymo efektyvumu, tačiau nėra itin draugiškos aplinkai, kadangi reikalauja papildomų cheminių medžiagų priedų, jų veikimui reikalingas didelis energijos kiekis, o valymo procesų metu išsiskiria šalutiniai cheminiai produktai. Viena iš inovatyvių ir draugiškų aplinkai alternatyvų naujų vandens teršalų šalinimui yra natūralios kilmės biopolimeras alginatas.

Biopolimero alginato pagrindu ir įvairiais priedais (aktyvinta anglimi, grafeno oksidu, anglies nano vamzdeliais, magnetinėmis medžiagomis ir t.t) modifikuotos granulės pasižymi puikiomis sorbcinėmis savybėmis ir laikomos kaip alternatyvus biosorbentas skirtas aplinkosauginiams tikslams. Modifikuotos granulės turi didelį potencialą ir pritaikomumą realiuose valymo procesuose šalinant dažus, antibiotikus, sunkiuosius metalus ir kitus teršalus iš nuotekų srauto. Modifikuotos granulės su papildomomis medžiagomis suteikia geresnes mechanines, fizikines savybės, o taip pat ir naujų darinių sinergetines funkcijas ir padidina sorbcinę gebą. Lyginant su kitais pramonėje naudojamais adsorbentais, alginato pagrindu pagaminti biosorbentai pasižymi lengvu atskyrimu ir regeneravimu iš nuotekų srauto, sumažina granulėse esančių medžiagų (pvz. nano medžiagų) poveikį aplinkai bei suteikia mikroorganizmų imobilizavimo galimybes. Tačiau norint alginato granules pritaikyti realiuose, didelės apimties procesuose, reikėtų atlikti daugiau tyrimų skirtų mechaninėms, fizikinėms ir cheminėms savybėms bei jų veikimui kompleksinėse sistemose nustatyti.

2. Tyrimų metodika

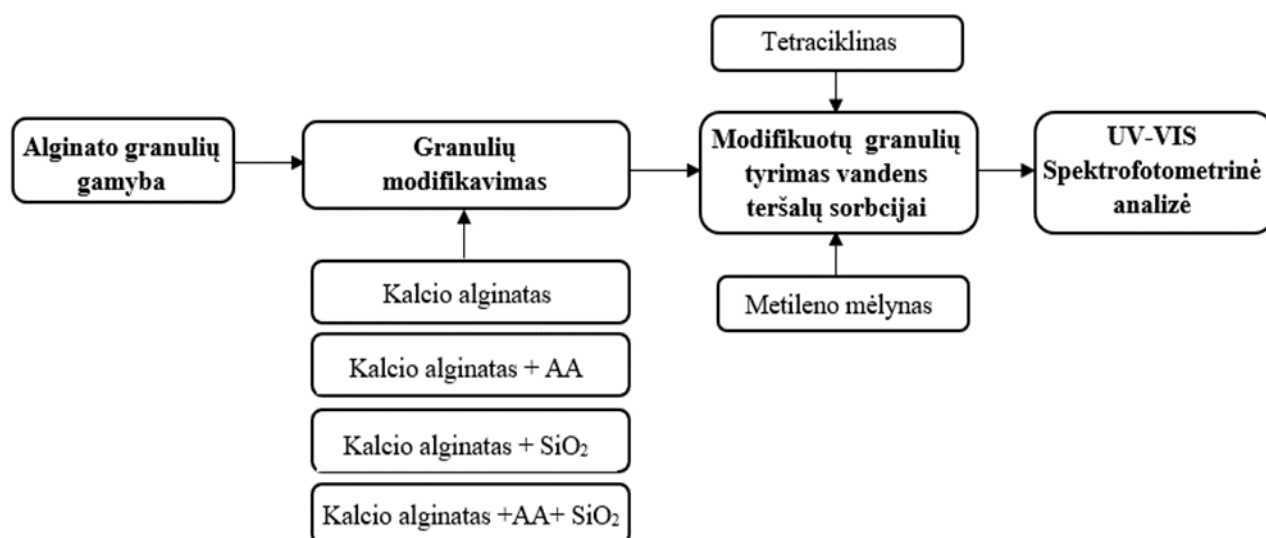
Metodinėje darbo dalyje aprašomas tyrimo planas, pateikiama principinė eksperimento schema, naudojamos medžiagos modifikuotų alginato granulių gamybai ir nustatomi pagrindiniai eksperimento kintamieji, reikalingi sorbcinių savybių tyrimui.

Tyrimų metodika suskirstyta į šias dalis:

1. eksperimento planas;
2. eksperimento kintamųjų apibrėžimas;
3. modifikuotų natrio alginato granulių gamyba;
4. vykdomo eksperimento principinė schema;
5. modifikuotų natrio alginato granulių sorbcinių savybių tyrimas.

2.1. Modifikuoto natrio alginato granulių sorbcinių savybių eksperimento planas

Modifikuoto natrio alginato taikymo vandens teršalų sorbcijai tyrimui iš anksto sudarytas ir paruoštas planas, kurį sudaro keturi pagrindiniai etapai: alginato granulių gamyba, granulių modifikavimas, sorbcijos tyrimas ir UV-VIS spektrofotometrinė analizė. Principinė plano schema pateikiama 8 paveiksle.



8 pav. Principinis eksperimento planas

Pirmajame etape, atlikus literatūros ir naujausių tyrimų analizę, iš tam tikro kiekio alginato rūgšties natrio druskos miltelių paruošiamas tirpalas skirtas granulių gamybai. Naudojant atitinkamus priedus (aktyvuotą anglį ir silikagelį) granulės modifikuojamos. Trečiajame etape vykdomas jau modifikuotų granulių tyrimas vandens teršalų (metileno mėlynas, tetraciklinas) sorbcijai. Eksperimento mėginiams analizuoti ir duomenims gauti naudojamas UV-VIS spektrofotometrinės analizės metodas.

Eksperimente naudojami kintamieji yra priedai, naudojami modifikuoti natrio alginato granulės, teršalai, skirti sorbcinių savybių tyrimui ir jų koncentracija tirpale. Taip pat tyrimo metu yra stebimas kitimas laike. 4 lentelėje pateikiamas eksperimento planas ir kintamieji.

4 lentelė. Tyrimo planas ir eksperimente naudojami kintamieji

| | | | Naudojamas sorbentas | | | |
|---------------------|------------------------|-----|----------------------|-------------------------|---------------------------------------|--|
| | | | Kalcio alginatas | Kalcio alginatas +AA | Kalcio alginatas+ SiO ₂ | Kalcio alginatas +AA+SiO ₂ |
| Naudojamas tirpalas | Metileno mėlynas, mg/L | 10 | M1 | M5 | M9 | M13 |
| | | 7,5 | M2 | M6 | M10 | M14 |
| | | 5 | M3 | M7 | M11 | M15 |
| | | 2,5 | M4 | M8 | M12 | M16 |
| | Tetraciklinas, mg/L | 10 | T1 | T5 | T9 | T13 |
| | | 7,5 | T2 | T6 | T10 | T14 |
| | | 5 | T3 | T7 | T11 | T15 |
| | | 2,5 | T4 | T8 | T12 | T16 |

Natrio alginato granulės modifikuojamos į paruoštus 3% 300 ml tirpalus pridėdant papildomai aktyvintosios anglies ir silikagelio (MN Kieselgel 60). Šie priedai parinkti remiantis moksline literatūra siekiant pagerinti granulės sorbcines savybes. Gautos keturių rūšių granulės, kurios toliau naudojamos sorbcijos eksperimente:

- kalcio alginato granulės;
- kalcio alginato granulės su aktyvintąja anglimi;
- kalcio alginato granulės su silikageliu;
- kalcio alginato granulės su aktyvintąja anglimi ir silikageliu.

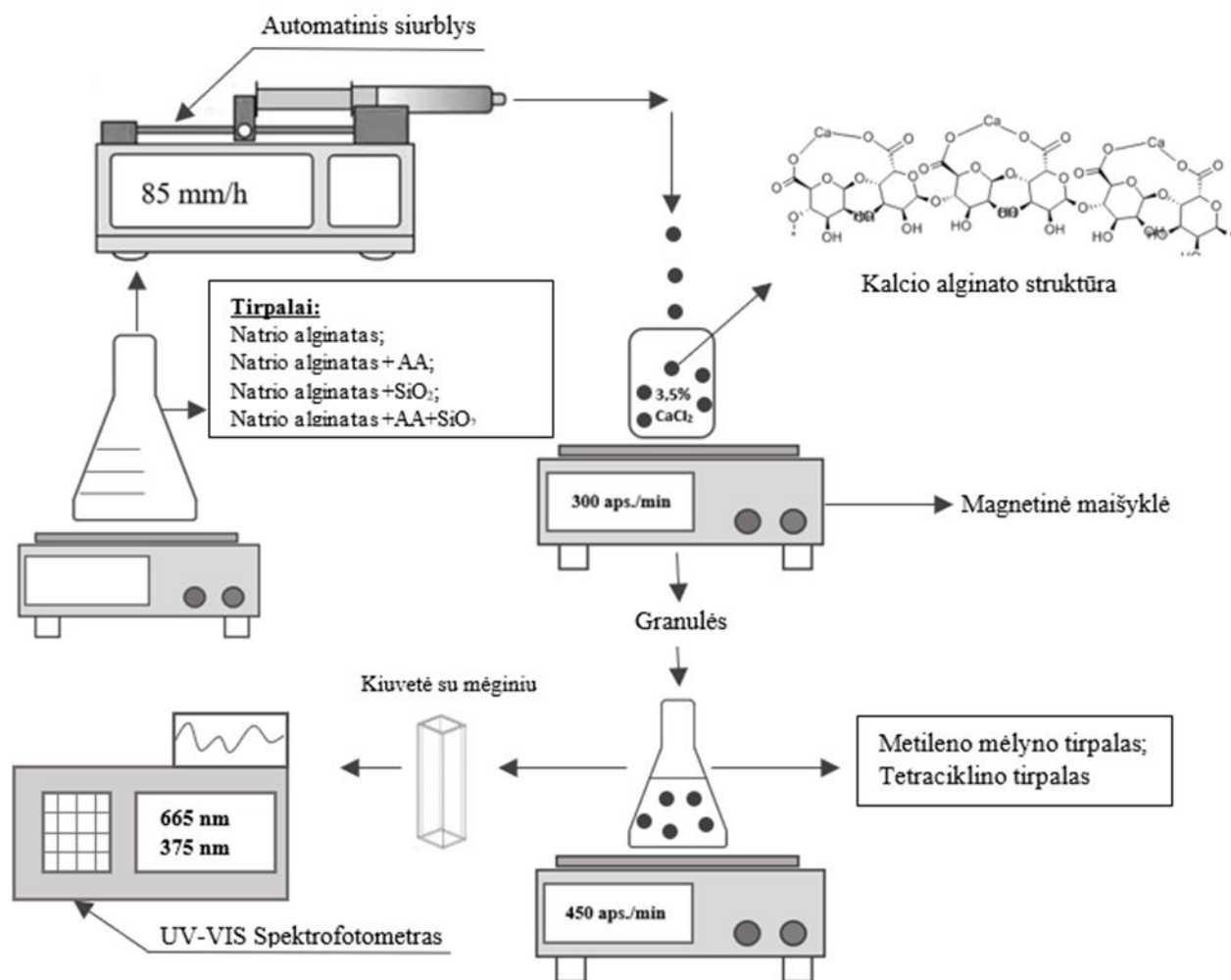
Paruoštų granulės sorbcinių savybių tyrimui naudojami du tirpalai: metileno mėlyno (C₁₆H₁₈ClN₃S·3H₂O) dažas ir antibiotikas tetraciklinas (C₂₂H₂₄N₂O₈). Šie junginiai buvo parinkti atsižvelgiant į jų aktualumą, vartojimo dažnumą ir chemines bei fizikines savybes. Eksperimentas vykdomas keičiant metileno mėlyno ir tetraciklino tirpalų koncentracijas: 2,5 mg/L; 5 mg/L; 7,5 mg/L ir 10 mg/L. Mėginiai imami atitinkamai nuo 5 iki 40 minučių intervalais.

2.2. Kalcio alginato granulės gamyba ir modifikavimas

Modifikuotų natrio alginato granulės gamybai naudojami alginato rūgšties natrio druskos milteliai. Paruoštas 3% 300 ml natrio alginato vandeninis tirpalas maišomas erlenmejerio kolboje ant magnetinės maišyklės 24 h esant 23 °C temperatūrai. Į tris 300 ml natrio alginato tirpalus dedami papildomi priedai: 2 g aktyvuotos anglies (dalelių dydis iki 0,1 mm); 2 g silikagelio (dalelių dydis iki 0,2 mm); 1 g aktyvuotos anglies + 1 g silikagelio. Tirpalai su priedais toliau paliekami maišytis ant magnetinės maišyklės 24 h apie 23 °C temperatūroje.

Gauti keturi skirtingi tirpalai: natrio alginato tirpalas, natrio alginato tirpalas su aktyvuotąja anglimi, natrio alginato tirpalas su silikageliu bei natrio alginato tirpalas su aktyvuotąja anglimi ir silikageliu.

Alginato tirpalai surenkami 10 ml švirkštu ir įstatomi į automatinį siurblių. Granulės gautos švirkšto turinį dozuojant 85 mm/h greičiu į 3,5 % kalcio chlorido tirpalą, kuris maišomas ant magnetinės maišyklės 300 aps./min greičiu. Baigus lašinti CaCl_2 tirpalas su granulėmis paliekamas šaldytuve 5°C temperatūroje 12 h tinklinėms struktūroms sutvirtėti. Modifikuoto natrio alginato granuliu gamyba ir eksperimento principinė schema pateikiama 9 paveiksle.



9 pav. Modifikuotų alginato granuliu gamybos ir sorbcijos eksperimento principinė technologinė schema

Po 12 valandų granulės sieteliu išgriebiamos iš CaCl_2 tirpalo ir kruopščiai praplaunamos distiliuotu vandeniu 10 kartų. Dalis granuliu atidedama džiovimui, kita dalis paliekama distiliuotame vandenyje ir laikoma šaldytuve 5°C temperatūroje iki sorbcinių savybių eksperimento. Granuliu dydis išmatuojamas elektroniniu slankmačiu.

Morfologinės sandaros charakteristikoms nustatyti tam tikras kiekis granuliu išdžiovinamas naudojant liofilizatorių „SPI Industries Sentry 2.0“. Džiovinimas vykdomas -80°C temperatūroje esant 5 Pa slėgio vakuume. Granulės liofilizuojamos apie 24 valandas.

Po džiovinimo granulės analizuojamos Lietuvos energetikos institute. Granuliu paviršiaus atvaizdavimui naudojamas skenuojantis elektroninis mikroskopas „S-3400N“.

Sausai granuliu masei ir drėgmės kiekiui nustatyti pasveriamas tam tikras kiekis granuliu. Granulės džiovinamos 65 °C temperatūroje džiovinimo spintoje 24 valandas. Po džiovinimo granulės vėl pasveriamos ir drėgmės kiekis procentais apskaičiuojamas pagal formulę:

$$\text{Drėgmė, \%} = \frac{\text{Pradinė masė,g} - \text{Galutinė masė,g}}{\text{Pradinė masė,g}} \cdot 100 \% \quad (1)$$

Sorbciniu savybiu tyrimui granulės išimamos iš šaldytuvo ir laukiama kol tirpalas su granulėmis pasieks kambario temperatūrą.

2.3. Modifikuotu kalcio alginato granuliu sorbciniu savybiu tyrimas

Sorbciniu savybiu tyrimui paruošiami metileno mėlyno ir tetraciklino tirpalai, kuriu pradine koncentracija yra 2,5 mg/L, 5 mg/l; 7,5 mg/l; 10 mg/L. Pradiniams metileno mėlyno tirpalams paruošti atsveriamas atitinkamas kiekis (2,5; 5; 7,5; 10 mg) metileno mėlyno milteliu, kurie supilami į 1 L matavimo kolba, praskiedžiami iki žymės distiliuotu vandeniu ir gerai išmaišomi. Analogiškai paruošiami tetraciklino pradiniai tirpalai. Naudojant žinomos koncentracijos metileno mėlyno ir tetraciklino tirpalu koncentracijas sudaromas kalibracinis grafikas, skirtas apskaičiuoti tirpalo koncentracija pagal šviesos sugerti.

Kambario temperatūros modifikuotos natrio alginato granulės šaukšteliu išgriebiamos iš distiliuoto vandens ant popierinio rankšluosčio, kuriuo atsargiai nusausinamas perteklinis vandens kiekis. Spektrofotometrinės analizės tyrimui pasveriamas po 10 g kiekvienos rūšies granuliu.

Spektrofotometrinė analizė, skirta mėginiu koncentracijai nustatyti atliekama naudojant „Spectronic Genesys 8“ UV-VIS spektrofotometrą. Analizės metu mėginys apšviečiamas tam tikro bangos ilgio šviesa ir registruojamas šilumos intensyvumas. Spektrofotometro tikslumas <1nm. Metileno mėlyno tirpalo šviesos absorbcija matuojama prie 665 nm bangos ilgio, o tetraciklino tirpalo prie 375 nm bangos ilgio. Bangos ilgiai nustatyti remiantis moksline literatūra.

Į 300 ml erlenmejerio kolba įpilama 250 ml paruošto 10 mg/L koncentracijos metileno mėlyno tirpalo. Kolba su tirpalu pastatoma ant magnetinės maišyklės ir nustatomas 450 aps./min maišymo greitis. Į tirpalą suberiama pasvertu 10 g granuliu. Mėginiai imami kas 5, 10, 20, 30 ir 40 minučių, adsorbcija vykdoma 180 minučių. Mėginiu paėmimui naudojama vienkartinė pipetė ir 1 cm skersmens vienkartinė, plastikinė kiuvetė. Išmatuojamos šviesos sugertys. Eksperimentas atliekamas keičiant metileno mėlyno tirpalo koncentracija ir granuliu rūši. Analogiškai tyrimas pakartojamas su tetraciklino tirpalu. Gauti duomenys analizuojami taikant adsorbcijos ir reakciju kinetikos modelius.

2.3.1. Adsorbcijos ir reakciju kinetikos modeliai

Sorbicinei labai nustatyti naudojamos Lengmiūro ir Freundlichio adsorbcijos pusiausvyrų modeliai, kurie pateikiami 5 lentelėje. Lengmiūro adsorbcijos izoterma kiekybiškai apibūdina adsorbato monosluoksniu susidarymą ant išorinio adsorbento paviršiaus. Lengmiūro izoterma vyksta monosluoksnyje ant paviršių, kuriuose yra baigtinis skaičius aktyviu centrų. Kai aktyvus centras adsorbuoja molekulę, jis tampa neaktyvus ir adsorbcija toliau nebevyksta. Freundlichio izoterma naudojama apibūdinant adsorbcijos charakteristikas heterogeniniams paviršiams.

5 lentelė. Matematiniai modeliai apibūdinantys Lengmiūro ir Freundlichio adsorbcijos izotermas [32][46][47]

| Izoterma | Lygtis | Linijinė lygties forma | Grafikas | S | L |
|--------------|---|---|------------------------|-----------------|---------------------------|
| Lengmiūro | $q_e = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot Q_m}$ | $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot Q_m} + \frac{C_e}{Q_m}$ | $\frac{C_e}{q_e}; C_e$ | $\frac{1}{Q_m}$ | $\frac{1}{K_L \cdot Q_m}$ |
| Freundlichio | $q_e = K_F \cdot C_n^1$ | $\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$ | $\log q_e; \log C_e$ | $\frac{1}{n}$ | $\log K_F$ |

S – pasvirimo kampas; L – ordinačių kirtimo taškas

Čia:

K_F ir n – Freundlichio konstantos (mg/g);

K_L – Lengmiūro konstanta (L/mg);

Q_m – maksimali monosluoksniu talpa (mg/g);

C_e – adsorbato koncentracija pasiekus pusiausvyrą (mg/L);

q_e – gramo adsorbento adsorbuotas medžiagos kiekis pasiekus pusiausvyrą (mg/g).

Sorbcinė geba apskaičiuojama pagal formulę:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (2)$$

Čia:

C_0 – pradinė tirpalo koncentracija (mg/L);

C_e – tirpalo koncentracija pasiekus pusiausvyrą (mg/L);

V – tirpalo tūris (L);

m – sauso adsorbento masė (g).

Adsorbcijos kinetika yra apibūdinama kaip adsorbcijos dydžio kitimas laike, o šios funkcijos išvestinė yra adsorbcijos greitis. Adsorbcijos kinetika dažniausiai apibūdinama pseudo pirmo ir antro laipsnio kinetiniais modeliais. 6 lentelėje pateikiamos kinetinių modelių lygtys.

6 lentelė. Pseudo I ir II laipsnio kinetiniai adsorbcijos modeliai [32] [48] [49]

| Modelis | Lygtis | Linijinė lygties forma | Grafikas | Konstantos |
|-------------|---|---|-----------------------|---|
| I laipsnio | $q_t = q_e (1 - \exp^{-k_1 \cdot t})$ | $\log (q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1 \cdot t}{2.303}$ | $\log (q_e - q_t); t$ | $k_1 = 2,303 \cdot S$ |
| II laipsnio | $q_t = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_e \cdot t}$ | $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t$ | $\frac{t}{q_t}; t$ | $q_e = \frac{1}{S};$ $k_2 = \frac{S^2}{L}$ |

Čia:

q_e – gramo adsorbento adsorbuotas medžiagos kiekis pasiekus pusiausvyrą (mg/g);

q_t – gramo adsorbento adsorbuotas medžiagos kiekis (mg/g) tam tikru laiko momentu t (min);
 k_1 – pseudo I laipsnio greičio konstanta (1/min);
 k_2 – pseudo II laipsnio greičio konstanta (1/min).

Pseudo I laipsnio adsorbcijos greitis (mg/g · min) apskaičiuojamas pagal lygtį:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (3)$$

Pseudo II laipsnio adsorbcijos greitis h (mg/g · min) apskaičiuojamas pagal lygtį:

$$h = k_2 \cdot q_e^2 \quad (4)$$

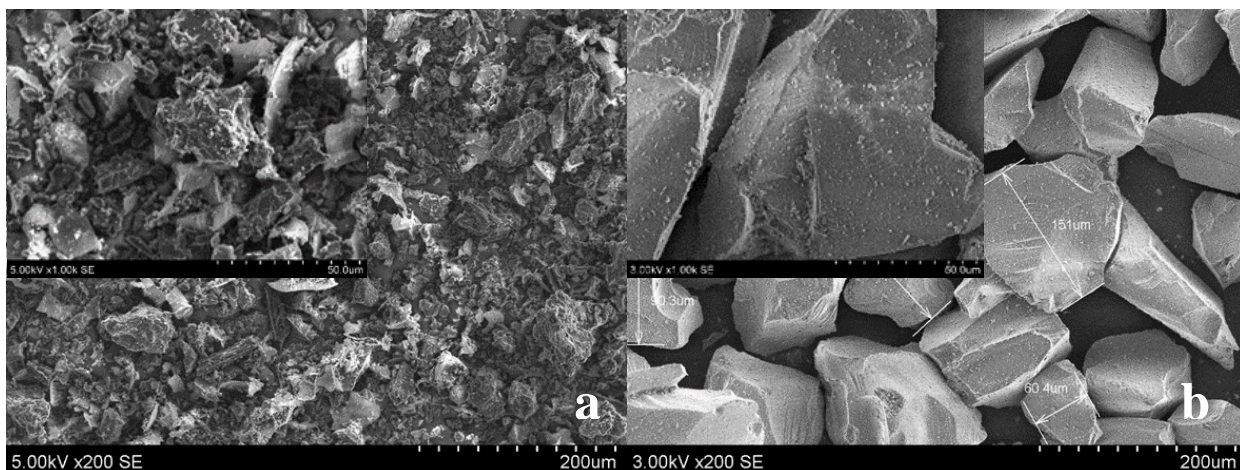
3. Tyrimų rezultatai

Šiame skyriuje aprašoma pagamintų ir modifikuotų alginato granulių sandara, paviršiaus morfologija bei granulių dydis. Taip pat pateikiami metileno mėlyno ir tetraciklino sorbcijos rezultatai, nustatytos priklausomybės nuo naudojamo adsorbento ir teršalo koncentracijos. Naudojant Lengmiūro ir Freundlich'o izotermos modelius apskaičiuota modifikuotų alginato granulių sorbcinė geba metileno mėlyno dažui ir tetraciklinui, o pagal adsorbcijos kinetikos modelius nustatyti adsorbcijos reakcijų greičiai.

3.1. Alginato granulių morfologinė sandara

Pagaminta ir toliau tyrimuose naudota keturių rūšių granulės: kalcio alginato granulės, kalcio alginato granulės su aktyvintosios anglies priedu, kalcio alginato granulės su silikagelio priedu ir kompleksinės kalcio alginato granulės su aktyvintosios anglies ir silikagelio priedu. Dalis granulių buvo naudojamos morfologinėms savybėms nustatyti. Drėgnų granulių skersmuo buvo nustatomas naudojant elektroninį slankmatį. Išmatuota 50 granulių, kurių dydis buvo $3,4 \pm 0,09$ mm.

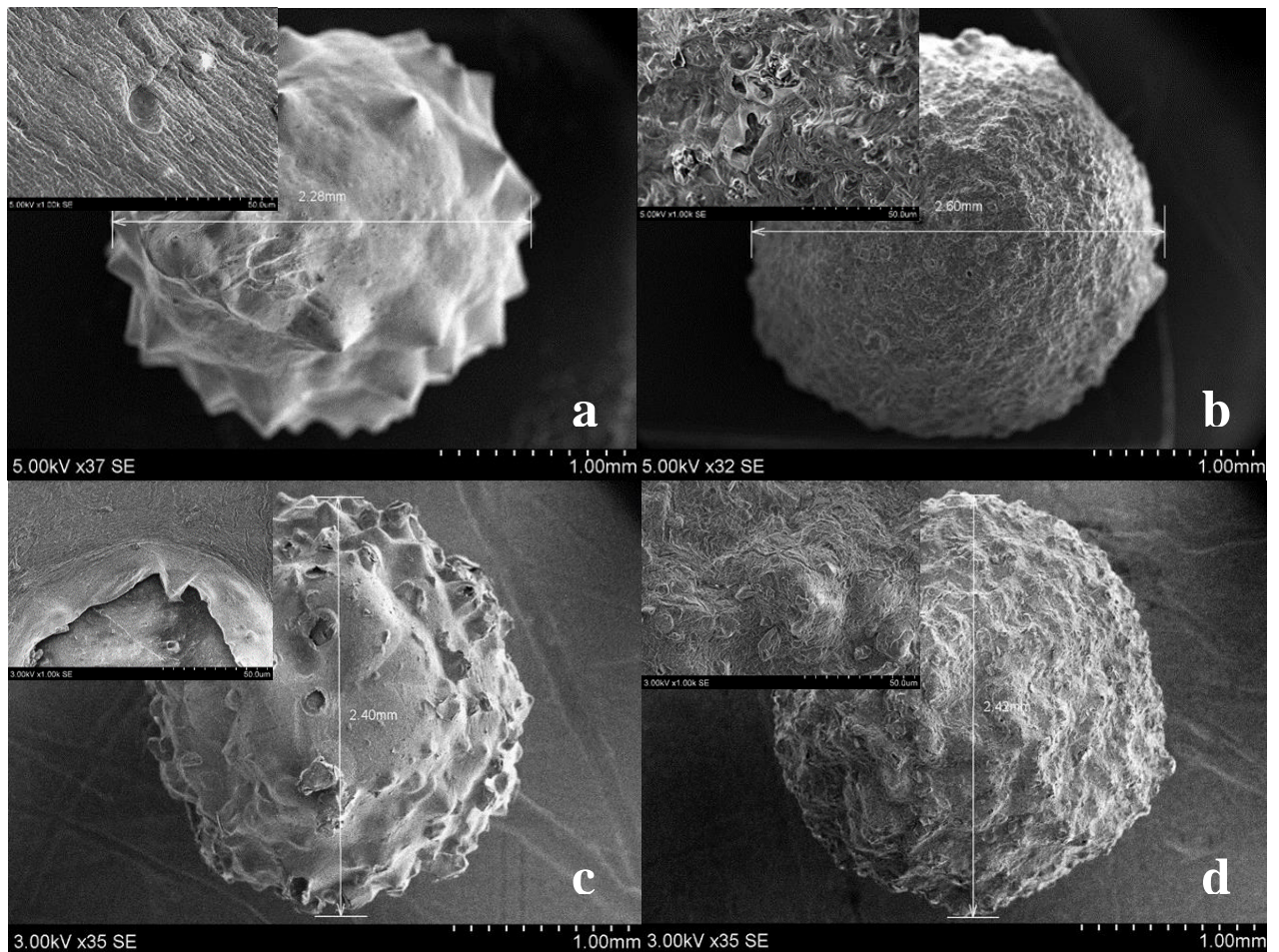
Liofilizuotų granulių bei aktyvintosios anglies ir silikagelio (MN Kieselgel 60) miltelių paviršiaus struktūros nuotraukos buvo atliktos Lietuvos energetikos institute skenuojančiu elektroniniu mikroskopu „S-3400N“. Nuotraukos atliktos naudojant skirtingus didinimus. 10 pav. pateikiamos aktyvintosios anglies (a) ir silikagelio (b) miltelių paviršiaus struktūros nuotraukos.



10 pav. Aktyvintosios anglies (a) ir silikagelio (b) paviršiaus morfologijos nuotraukos

Nuotraukos atliktos vaizdą padidinus 200 kartų, o viršutiniame kairiame kampe vaizdas padidintas 1000 kartų. Aktyvintosios anglies miltelių (10 pav. a) dydis užfiksuotas mikrometrų matavimo ribose. Dalelių dydis yra nevienodas ir svyruoja iki nuo mažiau negu 1 µm iki 50 µm. Aktyvintosios anglies dalelės turi nelygų, kampuotą paviršių ir yra netaisyklingos formos. Silikagelio miltelių dalelės, lyginant su aktyvintosios anglies, turi lygesnį ir taisyklingesnį paviršių, išsidėstę tolygiai. Dalelių dydis didesnis ir svyruoja nuo 63 µm iki 200 µm.

11 paveiksle pateikiamos liofilizuotų granulių paviršiaus struktūros nuotraukos. Nuotraukos didintos 32–37 kartus, o viršutiniuose kampuose esančiose nuotraukose vaizdas padidintas 1000 kartų. Granulės užfiksuotas milimetrų matavimo ribose. Naudojant „Image J“ programą apskaičiuotas tirtų granulių skersmuo.



11 pav. Modifikuotų alginato granulių paviršiaus nuotraukos: a–kalcio alginatas; b–kalcio alginatas + AA; c–kalcio alginatas + SiO₂; d–kalcio alginatas + AA + SiO₂

Liofilizuotos kalcio alginato granulės (11 pav. a) paviršius lygus ir vientisas, viso paviršiaus plote išsidėstę lygūs smailėjantys kauburėliai. Granulės skersmuo 2,28 mm. Granulės paviršius su aktyvintosios anglies priedu (11 pav. b), lyginant su kalcio alginato granule be priedų, yra porėtesnis, paviršius nelygus, visame jo plote matosi aktyvintosios anglies miltelių dalelės. Išmatuotas granulės dydis 2,6 mm. Granulės, modifikuotos silikageliu (11 pav. c), paviršius lygesnis negu su aktyvintosios anglies priedu, banguotas, matomos didesnės poros. Granulės skersmuo yra 2,4 mm. Kalcio alginato granulės su aktyvintosios anglies ir silikagelio priedu (11 pav. d) paviršiaus sandara panaši į b nuotraukos granulės sandarą, paviršius nelygus, matomos poros, tačiau lyginant su a nuotrauka poros stambesnės ir iškilnesnės.

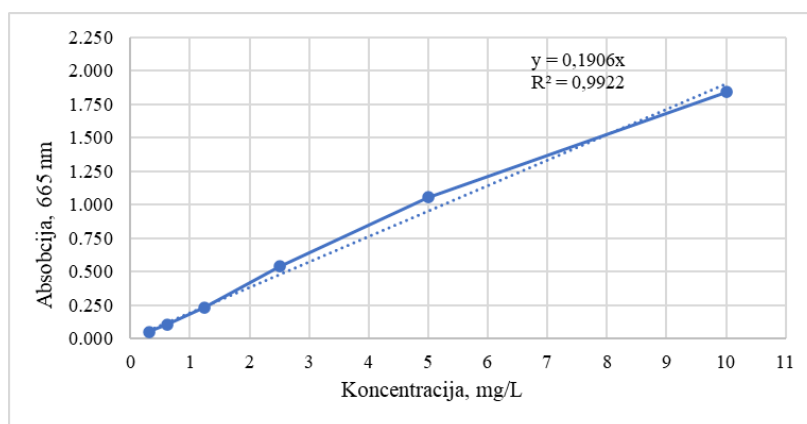
3.2. Modifikuotų alginato granulių sorbcinių savybių su metileno mėlynu tyrimo rezultatai

Kalibracinei kreivei sudaryti skiedimo metodu paruošiami skirtingų koncentracijų metileno mėlyno tirpalai ir išmatuojama šviesos adsorbcija prie 665 nm bangos ilgio (žr. 7 lentelę).

7 lentelė. Metileno mėlyno tirpalo šviesos adsorbcijos priklausomybė nuo koncentracijos

| Metileno mėlyno tirpalo koncentracija, mg/L | Absorbcija, 665 nm |
|---|--------------------|
| 10 | 1,841 |
| 5 | 1,055 |
| 2,5 | 0,539 |
| 1,25 | 0,236 |
| 0,625 | 0,1055 |

Iš žinomų tirpalo koncentracijų sudaromas kalibracinis grafikas (žr. 12 pav.), pagal kurį vėliau bus nustatomos nežinomos koncentracijos.



12 pav. Metileno mėlyno tirpalo šviesos adsorbcijos priklausomybė nuo koncentracijos

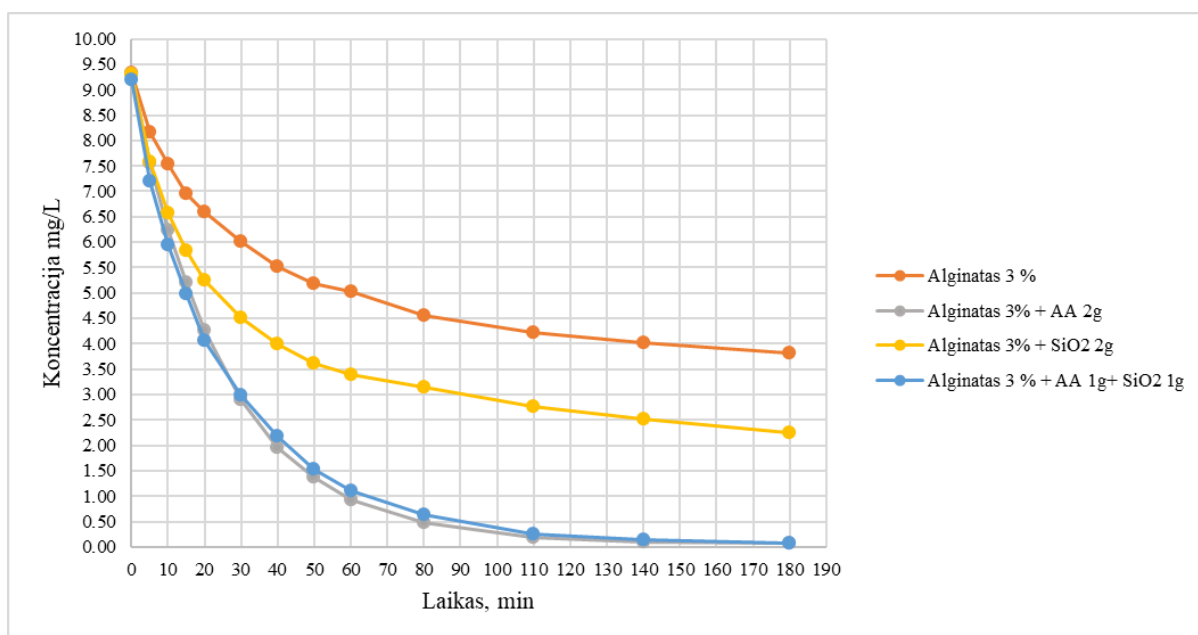
Sorbinių savybių tyrimui buvo naudojami pradiniai metileno mėlyno tirpalai: 10 mg/L; 7,5 mg/L; 5 mg/L; 2,5 mg/L. Kaip adsorbentas tyrime naudojamos modifikuotos alginato granulės: kalcio alginato; kalcio alginato + AA; kalcio alginato + SiO₂; kalcio alginato + AA + SiO₂.

Matuojama modifikuotų alginato granuliu metileno mėlyno tirpalo šviesos adsorbcija prie 665 nm bangos ilgio. Pradinė metileno mėlyno koncentracija 10 mg/L. Sorbcija vykdoma 180 min., mėginiai matuojami 5; 10; 20; 30; 40 min. intervalu. Eksperimentui naudojama po 250 ml kiekvienos koncentracijos tirpalo ir po 10 g nusaustintų kiekvienos rūšies granuliu. Metileno mėlyno koncentracijos kitimas priklausomai nuo laiko ir naudojamo adsorbento pateikiamas 8 lentelėje. Koncentracija apskaičiuota remiantis kalibracine kreive (žr. 12 pav.).

8 lentelė. 10 mg/L metileno mėlyno koncentracijos priklausomybė nuo sorbcijos trukmės ir adsorbento

| Laikas, min | Metileno mėlyno tirpalo koncentracija, mg/L | | | |
|-------------|---|-------------------------------|---|--|
| | Kalcio alginato granulės | Kalcio alginato granulės + AA | Kalcio alginato granulės + SiO ₂ | Kalcio alginato granulės + AA + SiO ₂ |
| 0 | 9,33 | 9,31 | 9,30 | 9,20 |
| 5 | 8,16 | 7,57 | 7,58 | 7,20 |
| 10 | 7,54 | 6,23 | 6,58 | 5,94 |
| 15 | 6,95 | 5,20 | 5,84 | 4,99 |
| 20 | 6,61 | 4,27 | 5,25 | 4,07 |
| 30 | 6,02 | 2,89 | 4,51 | 2,98 |
| 40 | 5,52 | 1,96 | 4,01 | 2,18 |
| 50 | 5,19 | 1,37 | 3,63 | 1,54 |
| 60 | 5,03 | 0,92 | 3,38 | 1,10 |
| 80 | 4,55 | 0,48 | 3,15 | 0,65 |
| 110 | 4,22 | 0,19 | 2,75 | 0,27 |
| 140 | 4,02 | 0,11 | 2,52 | 0,15 |
| 180 | 3,81 | 0,08 | 2,26 | 0,08 |

Pagal gautus duomenis brėžiama koncentracijos priklausomybė nuo sorbcijos trukmės ir naudojamo adsorbento rūšies (žr. 13 pav.)



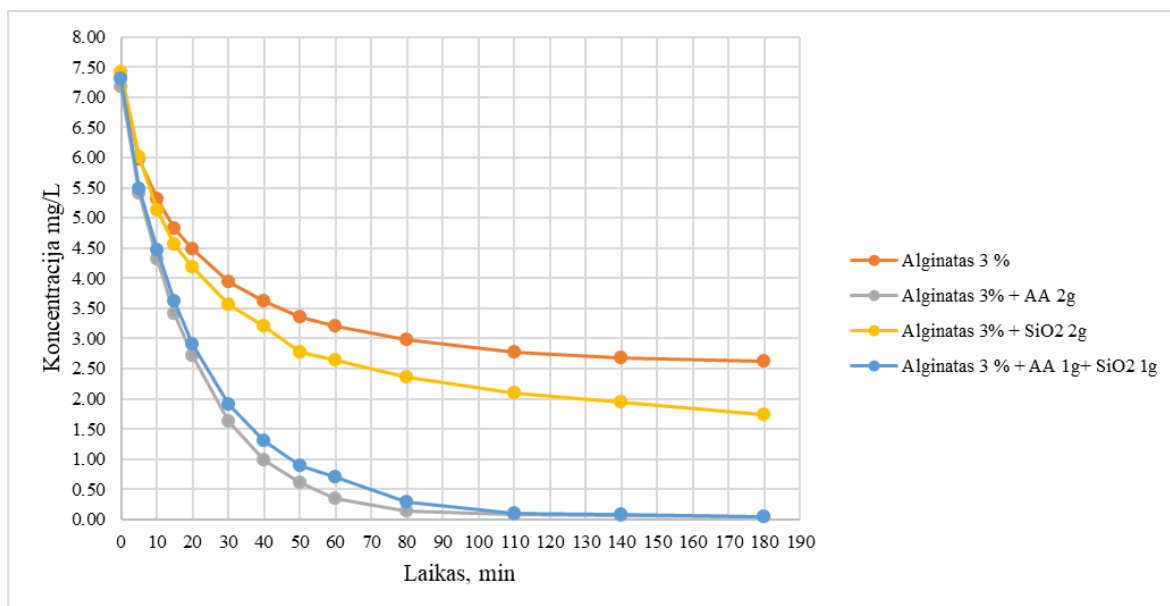
13 pav. 10 mg/L metileno mėlyno koncentracijos priklausomybė nuo sorbcijos trukmės ir adsorbento

Analogiškai sorbcijos eksperimentas vykdomas naudojant 7,5 mg/L pradinę metileno mėlyno koncentraciją ir modifikuotas alginato granules. Šviesos adsorbcija matuojama tais pačiais laiko intervalais kaip ir pirmuoju atveju. Koncentracijos kitimo laike rezultatai priklausomai nuo sorbavimo trukmės ir adsorbento rūšies pateikiami 9 lentelėje.

9 lentelė. 7,5 mg/L metileno mėlyno koncentracijos priklausomybė nuo sorbcijos trukmės ir adsorbento

| Laikas, min | Metileno mėlyno tirpalo koncentracija, mg/L | | | |
|-------------|---|-------------------------------|---|--|
| | Kalcio alginato granulės | Kalcio alginato granulės + AA | Kalcio alginato granulės + SiO ₂ | Kalcio alginato granulės + AA + SiO ₂ |
| 0 | 7,33 | 7,17 | 7,41 | 7,30 |
| 5 | 5,97 | 5,41 | 6,00 | 5,48 |
| 10 | 5,32 | 4,31 | 5,13 | 4,47 |
| 15 | 4,83 | 3,41 | 4,55 | 3,61 |
| 20 | 4,48 | 2,72 | 4,18 | 2,91 |
| 30 | 3,95 | 1,63 | 3,56 | 1,91 |
| 40 | 3,62 | 0,99 | 3,21 | 1,30 |
| 50 | 3,36 | 0,61 | 2,78 | 0,89 |
| 60 | 3,21 | 0,35 | 2,64 | 0,70 |
| 80 | 2,97 | 0,15 | 2,35 | 0,28 |
| 110 | 2,78 | 0,08 | 2,10 | 0,10 |
| 140 | 2,69 | 0,06 | 1,94 | 0,08 |
| 180 | 2,62 | 0,04 | 1,73 | 0,04 |

Pagal apskaičiuotas koncentracijas brėžiama tirpalo koncentracijos kitimo priklausomybė nuo sorbcijos trukmės ir naudojamo adsorbento rūšies (žr. 14 pav.)



14 pav. 7,5 mg/L metileno mėlyno koncentracijos priklausomybė nuo sorbcijos trukmės ir adsorbento

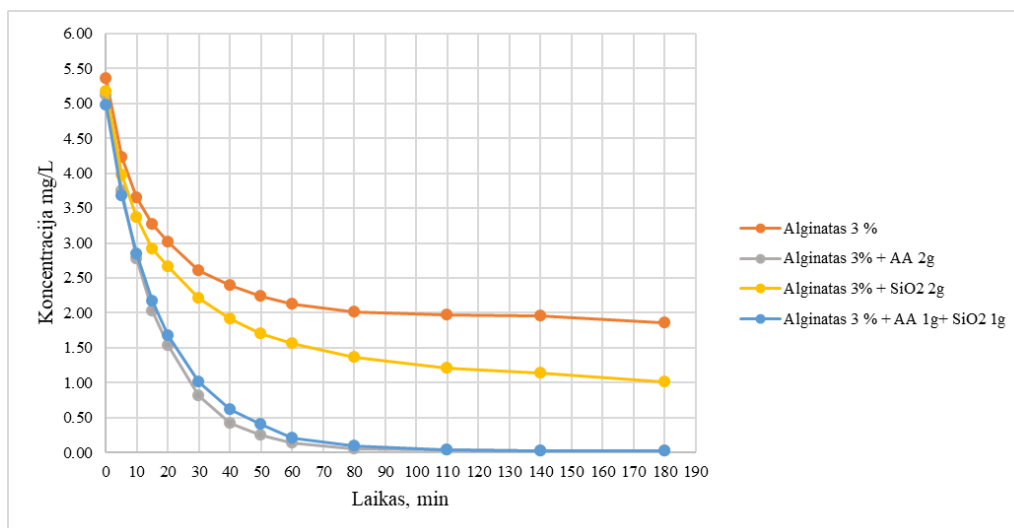
Trečiuoju atveju pradinė metileno mėlyno koncentracija 5 mg/L. Sorbcija vykdoma analogiškomis sąlygomis. Sorbcijos rezultatai pateikiami 10 lentelėje.

10 lentelė. 5 mg/L metileno mėlyno koncentracijos priklausomybė nuo sorbcijos trukmės ir adsorbento

| Laikas, min | Metileno mėlyno tirpalo koncentracija, mg/L | | | |
|-------------|---|-------------------------------|---|--|
| | Kalcio alginato granulės | Kalcio alginato granulės + AA | Kalcio alginato granulės + SiO ₂ | Kalcio alginato granulės + AA + SiO ₂ |
| 0 | 5,36 | 5,12 | 5,17 | 4,97 |
| 5 | 4,22 | 3,75 | 3,98 | 3,67 |
| 10 | 3,65 | 2,78 | 3,37 | 2,84 |
| 15 | 3,26 | 2,03 | 2,91 | 2,17 |
| 20 | 3,01 | 1,54 | 2,66 | 1,68 |
| 30 | 2,61 | 0,82 | 2,21 | 1,01 |
| 40 | 2,39 | 0,42 | 1,91 | 0,61 |
| 50 | 2,25 | 0,25 | 1,70 | 0,40 |
| 60 | 2,12 | 0,14 | 1,57 | 0,21 |
| 80 | 2,01 | 0,05 | 1,36 | 0,09 |
| 110 | 1,97 | 0,03 | 1,21 | 0,03 |
| 140 | 1,96 | 0,03 | 1,13 | 0,03 |
| 180 | 1,86 | 0,02 | 1,02 | 0,02 |

Grafinė priklausomybė remiantis lentelėje apskaičiuotais duomenimis pateikiama 15 paveiksle.

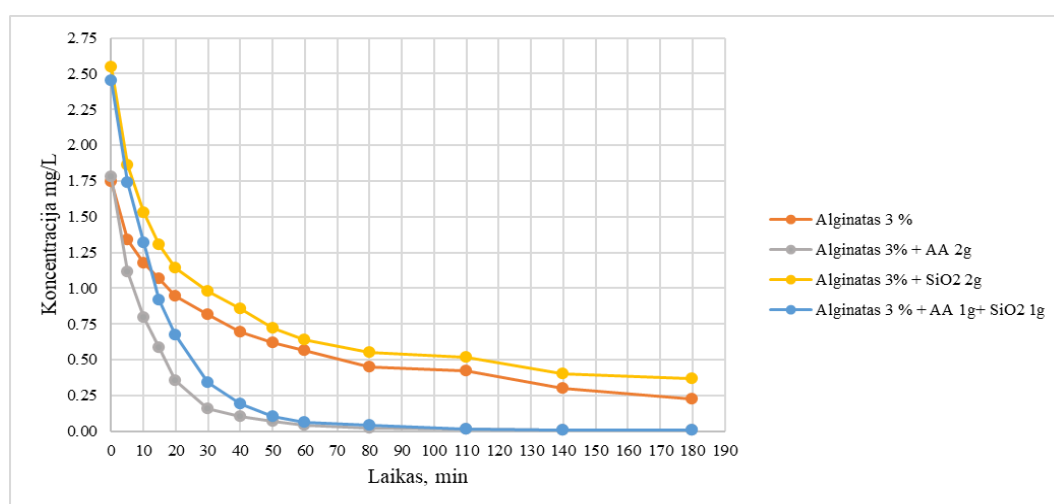
Analogiškomis sąlygomis atliekamas sorbcijos eksperimentas su mažiausios 2,5 mg/L pradinės koncentracijos metileno mėlyno dažo tirpalu. Koncentracijos kitimo rezultatai priklausomai nuo sorbavimo trukmės ir naudojamo adsorbento apibendrinti 11 lentelėje, o grafinė priklausomybė pavaizduota 16 paveiksle.



15 pav. 5 mg/L metileno mėlyno koncentracijos priklausomybė nuo sorbcijos trukmės ir adsorbento

11 lentelė. 2,5 mg/L metileno mėlyno koncentracijos priklausomybė nuo sorbcijos trukmės ir adsorbento

| Laikas, min | Metileno mėlyno tirpalo koncentracija, mg/L | | | |
|-------------|---|-------------------------------|---|--|
| | Kalcio alginato granulės | Kalcio alginato granulės + AA | Kalcio alginato granulės + SiO ₂ | Kalcio alginato granulės + AA + SiO ₂ |
| 0 | 1,75 | 1,78 | 2,54 | 2,45 |
| 5 | 1,34 | 1,11 | 1,86 | 1,74 |
| 10 | 1,18 | 0,80 | 1,53 | 1,32 |
| 15 | 1,07 | 0,59 | 1,31 | 0,92 |
| 20 | 0,94 | 0,36 | 1,14 | 0,67 |
| 30 | 0,82 | 0,16 | 0,98 | 0,34 |
| 40 | 0,69 | 0,10 | 0,86 | 0,19 |
| 50 | 0,62 | 0,07 | 0,72 | 0,10 |
| 60 | 0,57 | 0,04 | 0,64 | 0,06 |
| 80 | 0,45 | 0,02 | 0,55 | 0,04 |
| 110 | 0,42 | 0,02 | 0,52 | 0,02 |
| 140 | 0,30 | 0,01 | 0,40 | 0,01 |
| 180 | 0,23 | 0,01 | 0,37 | 0,01 |



16 pav. 2,5 mg/L metileno mėlyno koncentracijos priklausomybė nuo sorbcijos trukmės ir adsorbento

Išanalizavus gautus rezultatus, galima daryti išvadą, jog granulių modifikavimui naudojami priedai turėjo didelę įtaką metileno mėlyno sorbavimo efektyvumui iš vandens. Efektyviausia visų pradinių koncentracijų metileno mėlyno sorbcija buvo pasiekta naudojant alginato granules, modifikuotas aktyvintosios anglies priedu (2 g). Mažiausia užfiksuota metileno mėlyno koncentracija po sorbcijos buvo 0,01 mg/L. Tokią pačią koncentraciją galinę vertę pasiekė ir tirpalas su alginato granulėmis, modifikuotomis dvigubai mažesniu anglies kiekiu (1 g) ir silikagelio priedu (1 g), bet mažiausia koncentracijos vertė pasiekta vėliau lyginant su dvigubai didesniu anglies kiekiu. Po sorbcijos eksperimento su kalcio alginato granulėmis be priedų metileno mėlyno koncentracija sumažėjo apie 70 %. Panašūs rezultatai pasiekti ir su silikagelio (2 g) priedu. Lyginant su kalcio alginato granulėmis, adsorbentas su silikagelio priedu sorbcija padidino tik apie 10%.

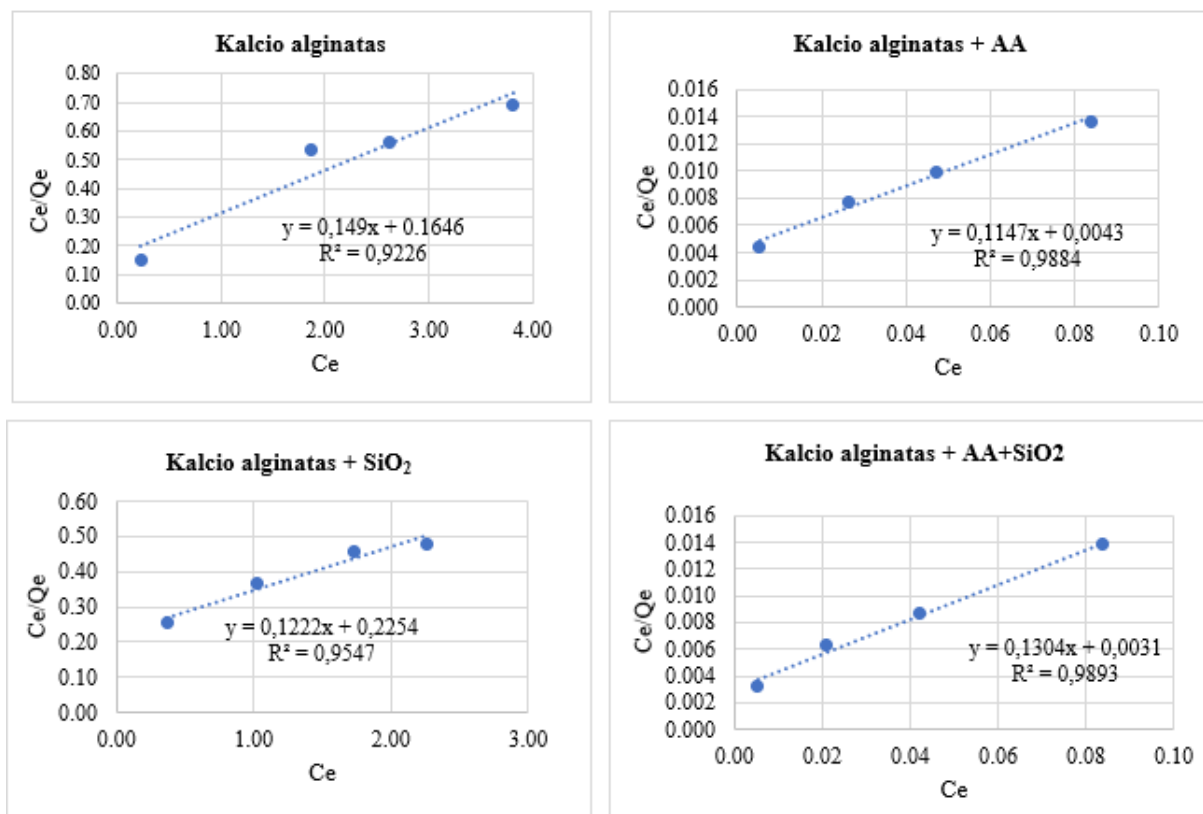
Remiantis šioje dalyje gautais rezultatais, toliau skaičiuojama adsorbentų sorbcinė geba.

3.2.1. Sorbcinės gebos nustatymas

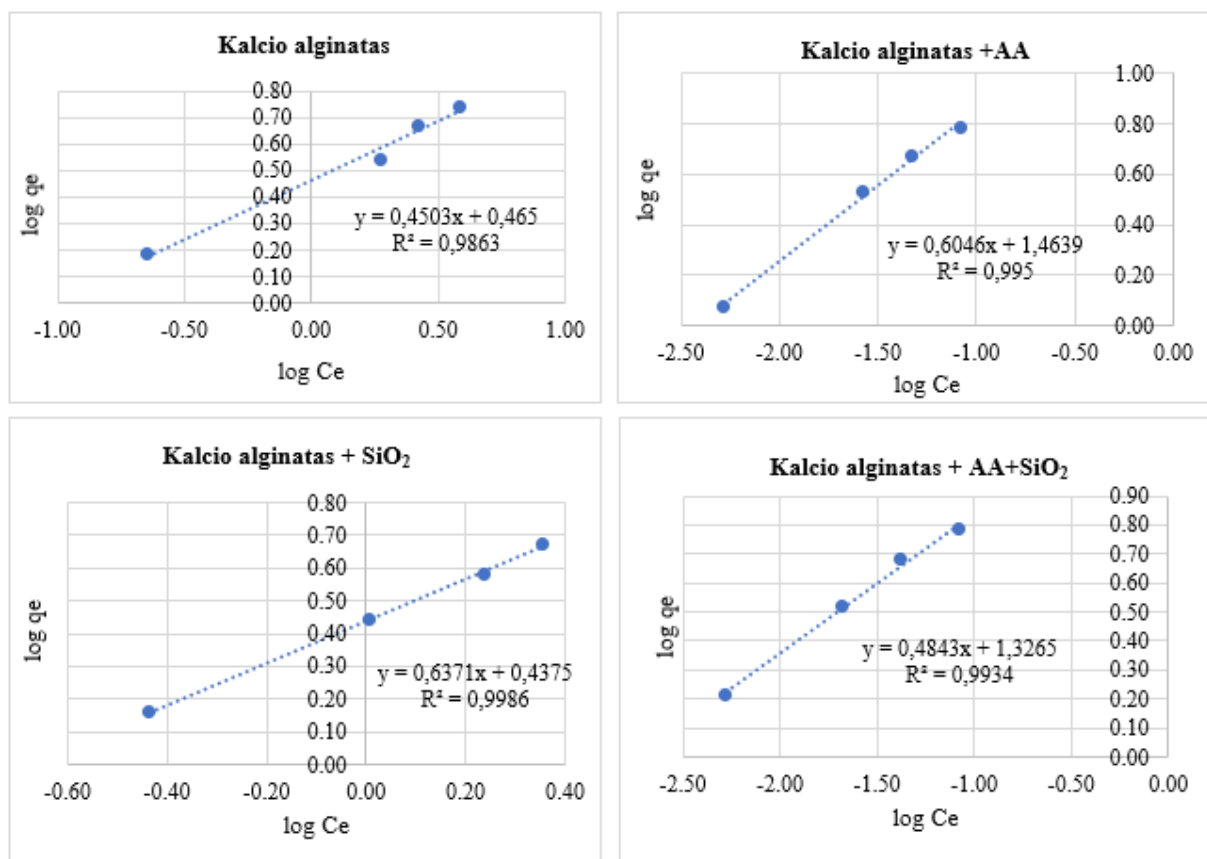
Sorbicinei gebai nustatyti naudojamos Lengmiūro ir Freundlichio adsorbcijos pusiausvyrų modeliai, kurie pateikiami 2.3.1 skyrelyje.

Adsorbcijų izotermų modeliams sudaryti nustatoma granulių sausa masė (žr. 2.2 poskyrį 1 lygtis). Apskaičiuota kalcio alginato granulių sausa masė yra 0,210 g; kalcio alginato granulių su aktyvintąja anglimi 0,298 g; kalcio alginato granulių su silikagelio priedu 0,299 g; kalcio alginato granulių su aktyvintąja anglimi ir silikageliu 0,300 g.

17 ir 18 paveiksluose pateikiami Lengmiūro ir Freundlichio adsorbcijos pusiausvyrų modeliai, sudaryti remiantis 3.2 skyriuje gautais rezultatais.



17 pav. Modifikuotų alginato granulių Lengmiūro adsorbcijos izotermos modeliai



18 pav. Modifikuotų alginato granulių Freundlichio adsorbcijos izotermos modeliai

Remiantis Lengmiūro ir Freundlichio adsorbcijų pusiausvyros modeliais ir 2.3.1 skyrelyje pateiktomis lygtimis apskaičiuojamos S, L, R² koeficientai, reikalingi sorbcinei gebai nustatyti. Sorbcinė geba išreiškiama kaip adsorbcijos koeficientas K. Gauti rezultatai pateikti 12 lentelėje.

12 lentelė. Lengmiūro ir Freundlichio adsorbcijos pusiausvyrų koeficientai

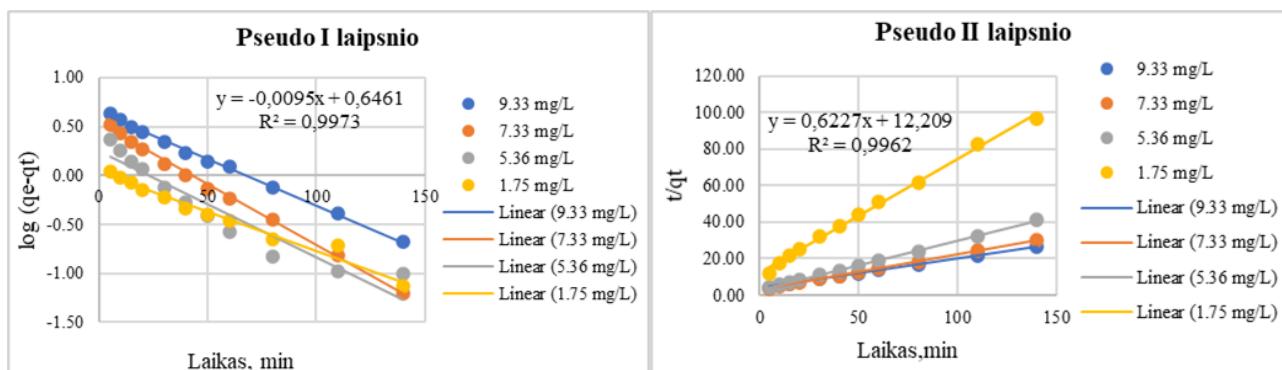
| Granulių rūšis | Lengmiūro modelis | | | | Freundlichio modelis | | | |
|--|-------------------|--------|--------|-------|----------------------|--------|--------|-------|
| | R ² | S | L | K | R ² | S | L | K |
| Kalcio alginatas | 0,9226 | 0,149 | 0,1646 | 1,10 | 0,9863 | 0,149 | 0,465 | 2,74 |
| Kalcio alginatas + AA | 0,9884 | 0,1147 | 0,0043 | 0,04 | 0,995 | 0,6046 | 1,4639 | 29,10 |
| Kalcio alginatas + SiO ₂ | 0,9547 | 0,1222 | 0,2254 | 1,84 | 0,9986 | 0,6371 | 0,4375 | 2,92 |
| Kalcio alginatas + AA + SiO ₂ | 0,9893 | 0,1304 | 0,0031 | 42,06 | 0,9934 | 0,4843 | 1,3265 | 21,21 |

Determinacijos koeficientas (R²) yra didesnis taikant Freundlichio modelį, todėl pasirenkamas šis modelis. Lengmiūro izotermos atveju determinacijos koeficientas mažesnis ir šis modelis labiau tinkamas cheminei adsorbcijai aprašyti, o Freundlichio izoterma naudojama apibūdinant adsorbcijos charakteristikas heterogeniniams kietiems paviršiams. Pagal Freundlichio adsorbcijos modelį apskaičiuota didžiausia sorbcinė geba yra kalcio alginato granulių su aktyvintosios anglies priedu – 29,10 mg/g. Mažiausia sorbcinė geba pasižymi kalcio alginato granulės be priedų – 2,74 mg/g. Kalcio alginato sorbcinė su silikagelio priedu yra nežymiai didesnė už granulių be priedo – 2,92 mg/g. Su perpus mažesniais aktyvintosios anglies ir silikagelio priedais alginato granulių sorbcinė geba 21,21 mg/g.

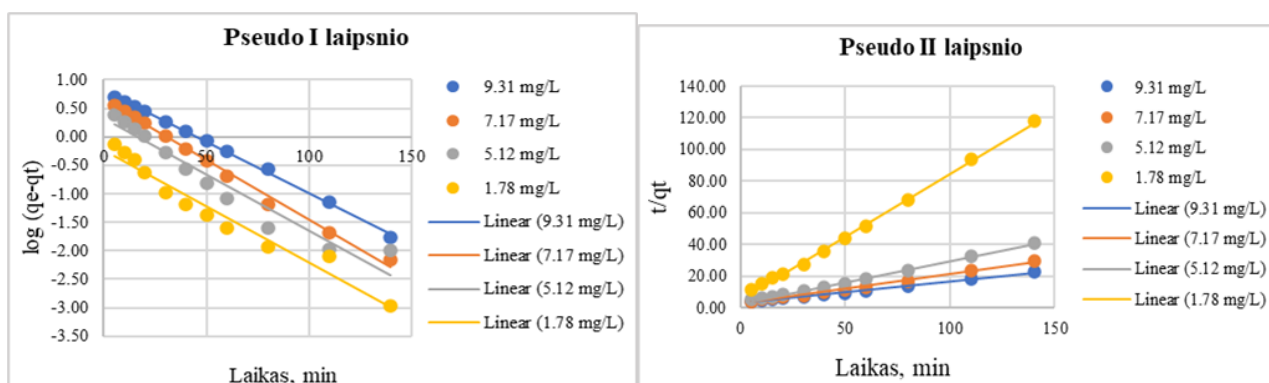
3.2.2. Sorbcijos greičio nustatymas

Adsorbcijos kinetika aprašoma pseudo pirmo ir antro laipsnio kinetiniais modeliais. Pseudo I ir pseudo II laipsnio kinetiniai modeliai ir sorbcijos greitis apskaičiuojami remiantis 2.3.1 skyrelio 6 lentelėje esančiomis lygtimis.

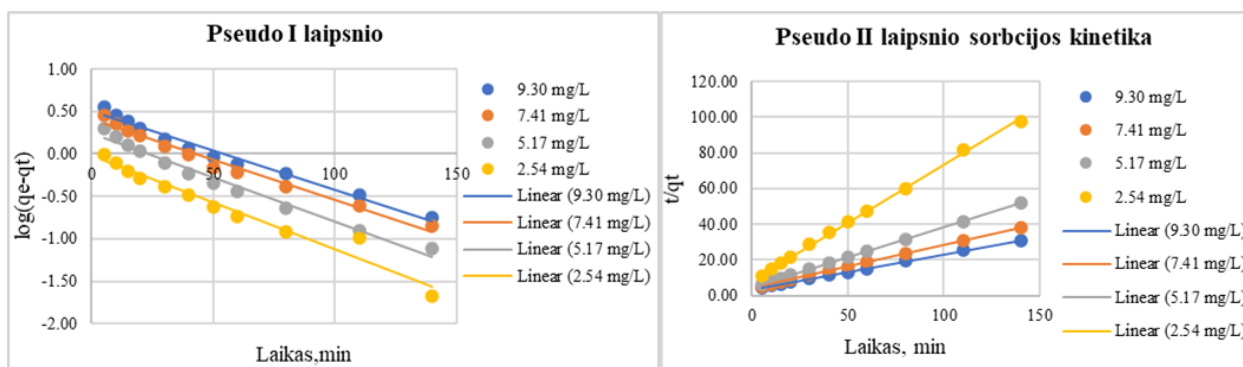
Žemiau pateikiamos modifikuotų alginato granulių pseudo pirmo ir pseudo antro laipsnio sorbcinės kinetinės kreivės.



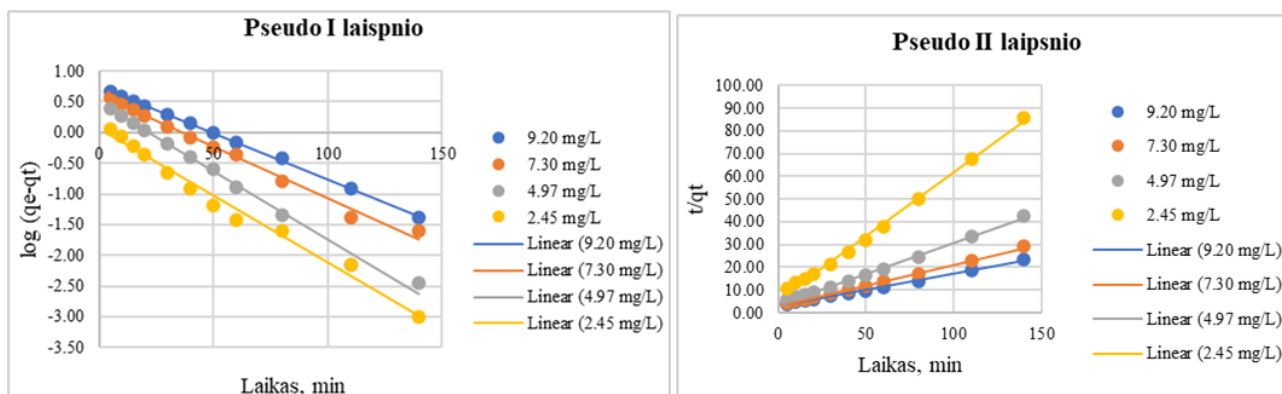
19 pav. Kalcio alginato granulių pseudo I ir pseudo II laipsnio kinetinės kreivės



20 pav. Kalcio alginato granulių su aktyvintosios anglies priedu pseudo I ir pseudo II laipsnio kinetinės kreivės



21 pav. Kalcio alginato granulių su silikagelio priedu pseudo I ir pseudo II laipsnio kinetinės kreivės



22 pav. Kalcio alginato granulių su aktyvintosios anglies ir silikagelio priedu pseudo I ir pseudo II laipsnio kinetinės kreivės

13 lentelė. Modifikuotų alginato granulių pseudo I ir pseudo II laipsnio kinetikos modelių koeficientai

| Parametrai | Pradinė metileno mėlyno koncentracija 10 mg/L | | | | | | | |
|----------------|--|----------------------|------------------------------------|---------------------------------------|--------------------|----------------------|------------------------------------|---------------------------------------|
| | Pseudo I laipsnio | | | | Pseudo II laipsnio | | | |
| | Kalcio alginatas | Kalcio alginatas +AA | Kalcio alginatas +SiO ₂ | Kalcio alginatas +AA+SiO ₂ | Kalcio alginatas | Kalcio alginatas +AA | Kalcio alginatas +SiO ₂ | Kalcio alginatas +AA+SiO ₂ |
| R ² | 0,9973 | 0,9989 | 0,9798 | 0,9996 | 0,9989 | 0,9947 | 0,9998 | 0,9985 |
| S | -0,0095 | -0,018 | -0,0092 | -0,015 | 0,1805 | 0,1459 | 0,1972 | 0,1415 |
| L | 0,6461 | 0,8106 | 0,4965 | 0,7423 | 3,9800 | 2,8256 | 3,471 | 2,6736 |
| k1/k2 | -0,0219 | -0,0415 | -0,0212 | -0,0345 | 0,0082 | 0,0075 | 0,0112 | 0,0075 |
| Parametrai | Pradinė metileno mėlyno koncentracija 7,5 mg/L | | | | | | | |
| | Pseudo I laipsnio | | | | Pseudo II laipsnio | | | |
| | Kalcio alginatas | Kalcio alginatas +AA | Kalcio alginatas +SiO ₂ | Kalcio alginatas +AA+SiO ₂ | Kalcio alginatas | Kalcio alginatas +AA | Kalcio alginatas +SiO ₂ | Kalcio alginatas +AA+SiO ₂ |
| R ² | 0,9969 | 0,9942 | 0,982 | 0,9918 | 0,9998 | 0,9954 | 0,9998 | 0,9978 |
| S | -0,0124 | -0,0208 | -0,0094 | -0,0169 | 0,1933 | 0,1850 | 0,2439 | 0,1814 |
| L | 0,5278 | 0,6314 | 0,403 | 0,6143 | 3,9030 | 3,1276 | 4,2293 | 3,0461 |
| k1/k2 | -0,0286 | -0,0479 | -0,0216 | -0,0389 | 0,0096 | 0,0109 | 0,0141 | 0,0108 |
| Parametrai | Pradinė metileno mėlyno koncentracija 5 mg/L | | | | | | | |
| | Pseudo I laipsnio | | | | Pseudo II laipsnio | | | |
| | Kalcio alginatas | Kalcio alginatas +AA | Kalcio alginatas +SiO ₂ | Kalcio alginatas +AA+SiO ₂ | Kalcio alginatas | Kalcio alginatas +AA | Kalcio alginatas +SiO ₂ | Kalcio alginatas +AA+SiO ₂ |
| R ² | 0,9079 | 0,9378 | 0,982 | 0,9923 | 0,9991 | 0,9955 | 0,9998 | 0,9966 |
| S | -0,0108 | -0,0196 | -0,0104 | -0,0222 | 0,2594 | 0,2553 | 0,3347 | 0,2701 |
| L | 0,244 | 0,3166 | 0,2442 | 0,4778 | 4,0100 | 3,2234 | 4,9328 | 3,586 |
| k1/k2 | -0,0249 | -0,0451 | -0,0240 | -0,0511 | 0,0168 | 0,0202 | 0,02271 | 0,0203 |
| Parametrai | Pradinė metileno mėlyno koncentracija 2,5 mg/L | | | | | | | |
| | Pseudo I laipsnio | | | | Pseudo II laipsnio | | | |
| | Kalcio alginatas | Kalcio alginatas +AA | Kalcio alginatas +SiO ₂ | Kalcio alginatas +AA+SiO ₂ | Kalcio alginatas | Kalcio alginatas +AA | Kalcio alginatas +SiO ₂ | Kalcio alginatas +AA+SiO ₂ |
| R ² | 0,9752 | 0,9605 | 0,9631 | 0,986 | 0,9962 | 0,9982 | 0,9991 | 0,9964 |
| S | -0,008 | -0,0196 | -0,0109 | -0,0217 | 0,6227 | 0,7949 | 0,6475 | 0,5605 |
| L | 0,0326 | 0,2351 | 0,0286 | 0,0622 | 12,2090 | 5,5342 | 8,6346 | 5,6825 |
| k1/k2 | -0,0184 | -0,0451 | -0,0251 | -0,0500 | 0,0318 | 0,1142 | 0,048555 | 0,0553 |

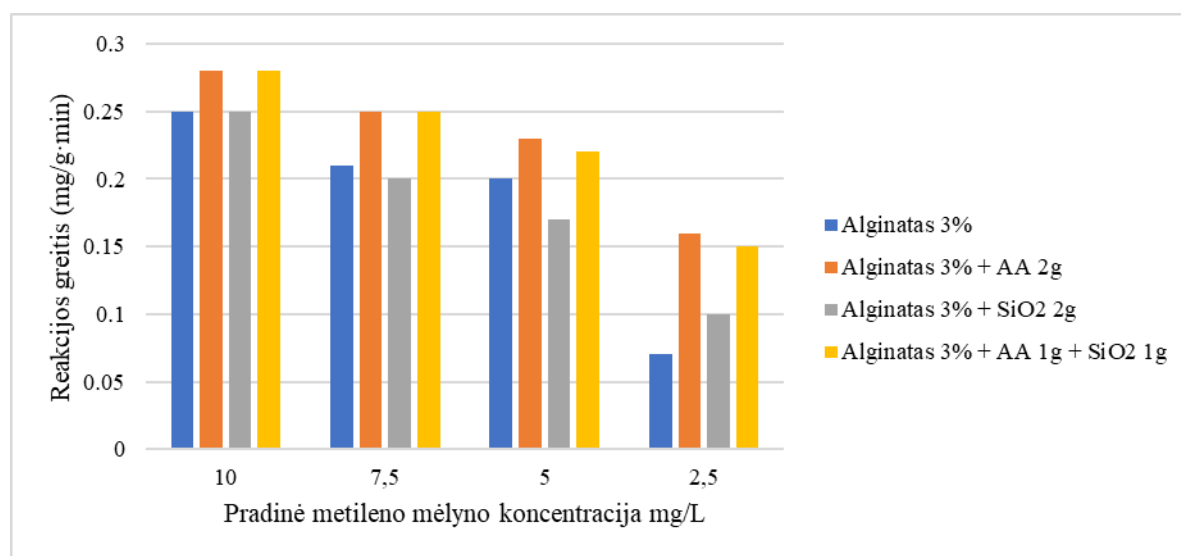
Norint nustatyti pseudo pirmo ar pseudo antro laipsnio kinetinis modelis aprašo tirtą sorbcijos mechanizmą ir apskaičiuoti sorbcijos greitį, pagal tyrimų metodikoje aprašytas lygtis (žr. 2.3.1 skyrelį, 6 lentelę) apskaičiuojamos koeficientų R^2 , S, L k1 ir k2 reikšmės. Rezultatai pateikiami 13 lentelėje.

Visų adsorbentų atvejais determinacijos koeficiento (R^2) reikšmė didesnė taikant pseudo II laipsnio kinetikos modelį, todėl reakcijų greičiams nustatyti taikomas šis modelis. Pagal adsorbcijos kinetikos koeficientus k1 ir k2 apskaičiuojami adsorbcijos greičiai h priklausomai nuo teršalo koncentracijos ir naudojamo adsorbento rūšies. Rezultatai pateikiami 14 lentelėje.

14 lentelė. Adsorbcijos reakcijų greičiai, priklausomai nuo naudojamo sorbento ir teršalo koncentracijos

| Granulių rūšis | Reakcijos greitis h (mg/g·min) | | | |
|--|--|------|------|------|
| | Pradinė metileno mėlyno koncentracija mg/L | | | |
| | 10 | 7,5 | 5 | 2 |
| Kalcio alginatas | 0,25 | 0,21 | 0,20 | 0,07 |
| Kalcio alginatas + AA | 0,28 | 0,25 | 0,23 | 0,16 |
| Kalcio alginatas + SiO ₂ | 0,25 | 0,20 | 0,17 | 0,10 |
| Kalcio alginatas + AA + SiO ₂ | 0,28 | 0,25 | 0,22 | 0,15 |

Reakcijų greičių palyginimui brėžiama grafinė priklausomybė nuo naudojamų adsorbentų rūšies ir metileno mėlyno tirpalo pradinės koncentracijas (žr. 23 pav.)



23 pav. Sorbcijos greičių priklausomybė nuo adsorbento ir metileno mėlyno koncentracijos

Remiantis gautais duomenis galima daryti išvadą, kad greičiausiai sorbcijos reakcija įvyko esant pradinei metileno mėlyno koncentracijai 10 mg/L, o lėčiausiai, kai pradinė teršalo koncentracija buvo 2,5 mg/L. Greičiausiai sorbcijos įvyko naudojant kalcio alginato granules su aktyvintosios anglies priedu ir kalcio alginato granules su perpus mažesniais aktyvintosios anglies ir silikagelio priedais. Lėčiausiai adsorbcija įvyko su kalcio alginato ir kalcio alginato su silikageliu adsorbentais. Didžiausias sorbcijos greitis buvo pasiektas naudojant kalcio alginato granules su aktyvintosios anglies priedu ir esant didžiausiai pradinei metileno mėlyno koncentracijai – 0,28 (mg/g·min), lėčiausiai reakcija vyko esant mažiausiai metileno mėlyno koncentracijai ir naudojant kalcio alginato granules be priedų – 0,07 (mg/g·min).

3.3. Modifikuotų alginato granulių sorbcinių savybių su tetraciklinu tyrimo rezultatai

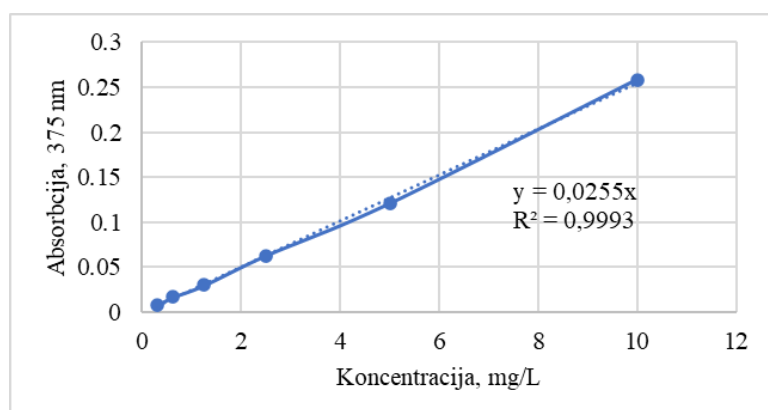
Sorbcijos tyrimas su antibiotiko tetraciklino tirpalu buvo atliktas analogiškomis sąlygomis kaip ir su metileno mėlyno tirpalu.

Kalibracinei kreivei sudaryti paruošti skirtingų koncentracijų tetraciklino tirpalai. Spektrofotometru išmatuojama šviesos adsorbcija prie 375 nm bangos ilgio. Bangos ilgis nustatytas remiantis moksline literatūra. Pagal gautus matavimų rezultatus, brėžiama kalibracinė kreivė, kuri bus naudojama nežinomų tetraciklino koncentracijų nustatymui. Gauti rezultatai pateikiami 15 lentelėje.

15 lentelė. Tetraciklino tirpalo šviesos adsorbcijos priklausomybė nuo koncentracijos

| Tetraciklino tirpalo koncentracija, mg/L | Absorbcija, 375 nm |
|--|--------------------|
| 10 | 0,258 |
| 5 | 0,121 |
| 2,5 | 0,063 |
| 1,25 | 0,03 |
| 0,625 | 0,017 |
| 0,3125 | 0,008 |

Pagal gautus matavimų rezultatus, brėžiama kalibracinė kreivė, kuri bus naudojama nežinomų tetraciklino koncentracijų nustatymui.



24 pav. Tetraciklino tirpalo šviesos adsorbcijos priklausomybė nuo koncentracijos

Sorbcinių savybių tyrimui buvo naudojami pradiniai antibiotiko tetraciklino tirpalai: 10 mg/L; 7,5 mg/L; 5 mg/L; 2,5 mg/L. Kaip adsorbentas tyrime naudojamos tos pačios kaip ir eksperimente su metileno mėlynu modifikuotos alginato granulės: kalcio alginato; kalcio alginato + AA; kalcio alginato + SiO₂; kalcio alginato + AA + SiO₂.

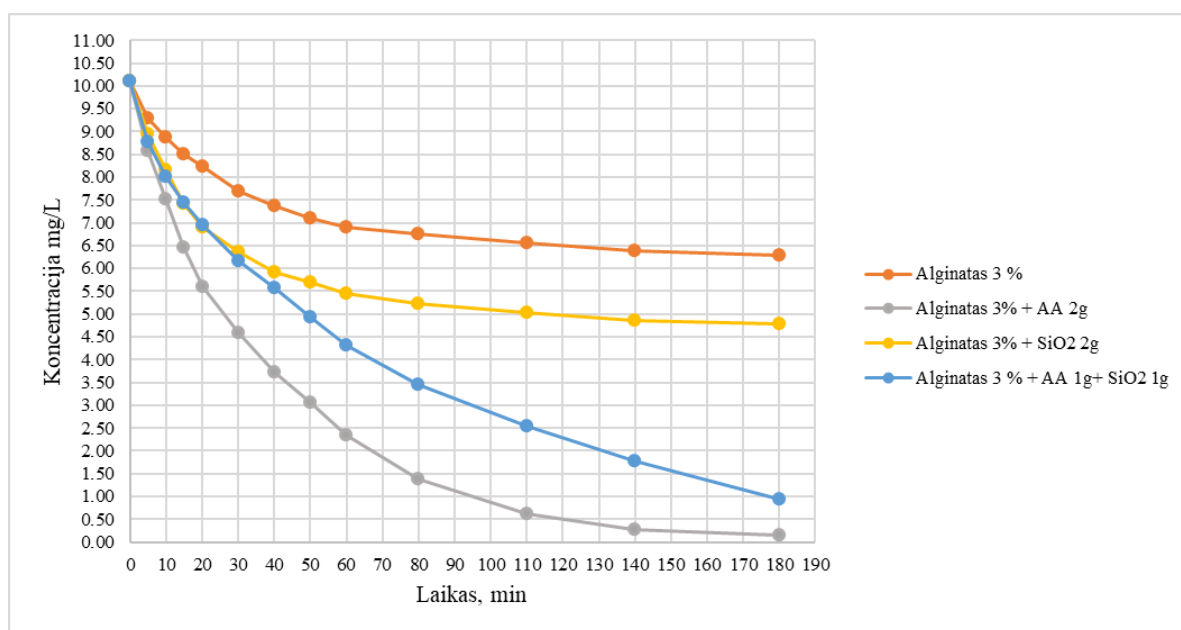
Tyrimo eiga analogiška kaip ir eksperimento su metileno mėlyno tirpalu. Į 250 ml tetraciklino tirpalą buvo berama po 10 g nusausintų alginato granulių. Sorbcijos buvo vykdomos 180 minučių. Mėginių šviesos sugertis spektrofotometru matuojami 5, 10, 20, 30, 40 minučių intervalu.

Žemiau pateikiami koncentracijos matavimų duomenys esant pradinei 10 mg/L tetraciklino koncentracijai (žr. 16 lentelę). Koncentracijos apskaičiuotos remiantis sudaryta kalibracine kreive.

16 lentelė. 10 mg/L tetraciklino koncentracijos priklausomybė nuo sorbcijos trukmės ir adsorbento

| Laikas, min | Tetraciklino tirpalo koncentracija, mg/L | | | |
|-------------|--|-------------------------------|---|--|
| | Kalcio alginato granulės | Kalcio alginato granulės + AA | Kalcio alginato granulės + SiO ₂ | Kalcio alginato granulės + AA + SiO ₂ |
| 0 | 10,12 | 10,12 | 10,12 | 10,12 |
| 5 | 9,29 | 8,59 | 8,94 | 8,78 |
| 10 | 8,86 | 7,53 | 8,16 | 8,00 |
| 15 | 8,51 | 6,47 | 7,41 | 7,45 |
| 20 | 8,24 | 5,61 | 6,90 | 6,94 |
| 30 | 7,69 | 4,59 | 6,35 | 6,16 |
| 40 | 7,37 | 3,73 | 5,92 | 5,57 |
| 50 | 7,10 | 3,06 | 5,69 | 4,94 |
| 60 | 6,90 | 2,35 | 5,45 | 4,31 |
| 80 | 6,75 | 1,37 | 5,22 | 3,45 |
| 110 | 6,55 | 0,63 | 5,02 | 2,55 |
| 140 | 6,39 | 0,27 | 4,86 | 1,76 |
| 180 | 6,27 | 0,16 | 4,78 | 0,94 |

Remiantis 16 lentelėje apskaičiuotais duomenimis brėžiama koncentracijos priklausomybė nuo sorbcijos trukmės ir adsorbento (žr. 25 pav.)



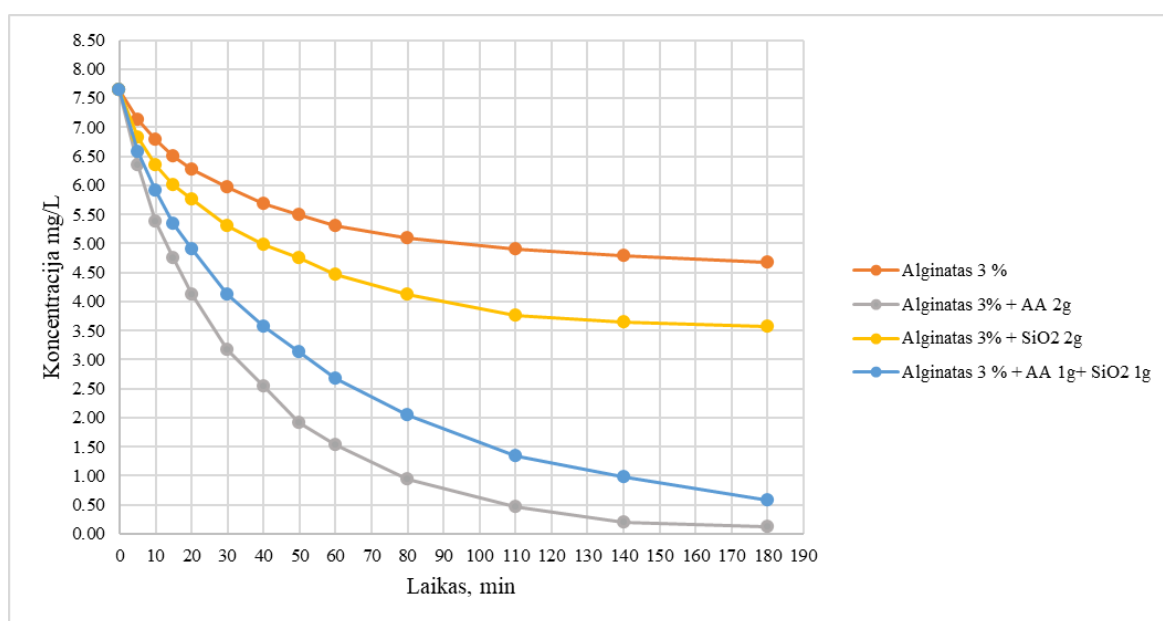
25 pav. 10 mg/L tetraciklino koncentracijos priklausomybė nuo sorbcijos trukmės ir adsorbento

Analogiškai matavimai atliekami su 7,5 mg/L pradine tetraciklino koncentracija, gauti duomenys pateikiami 17 lentelėje.

Pagal apskaičiuotas koncentracijas brėžiamas koncentracijos priklausomybė nuo sorbavimo trukmės ir naudojamų granuliu rūšies (žr. 26 pav.)

17 lentelė. 7,5 mg/L tetraciklino koncentracijos priklausomybė nuo sorbcijos trukmės ir adsorbento

| Laikas, min | Tetraciklino tirpalo koncentracija, mg/L | | | |
|-------------|--|-------------------------------|---|--|
| | Kalcio alginato granulės | Kalcio alginato granulės + AA | Kalcio alginato granulės + SiO ₂ | Kalcio alginato granulės + AA + SiO ₂ |
| 0 | 7,65 | 7,65 | 7,65 | 7,65 |
| 5 | 7,14 | 6,35 | 6,82 | 6,59 |
| 10 | 6,78 | 5,37 | 6,35 | 5,92 |
| 15 | 6,51 | 4,75 | 6,00 | 5,33 |
| 20 | 6,27 | 4,12 | 5,76 | 4,90 |
| 30 | 5,96 | 3,18 | 5,29 | 4,12 |
| 40 | 5,69 | 2,55 | 4,98 | 3,57 |
| 50 | 5,49 | 1,92 | 4,75 | 3,14 |
| 60 | 5,29 | 1,53 | 4,47 | 2,67 |
| 80 | 5,10 | 0,94 | 4,12 | 2,04 |
| 110 | 4,90 | 0,47 | 3,76 | 1,33 |
| 140 | 4,78 | 0,20 | 3,65 | 0,98 |
| 180 | 4,67 | 0,12 | 3,57 | 0,59 |



26 pav. 7,5 mg/L tetraciklino koncentracijos priklausomybė nuo sorbcijos trukmės ir adsorbento

18 lentelėje pateikiami apibendrinti rezultatai stebint 5 mg/L pradinės koncentracijos tetraciklino sorbciją.

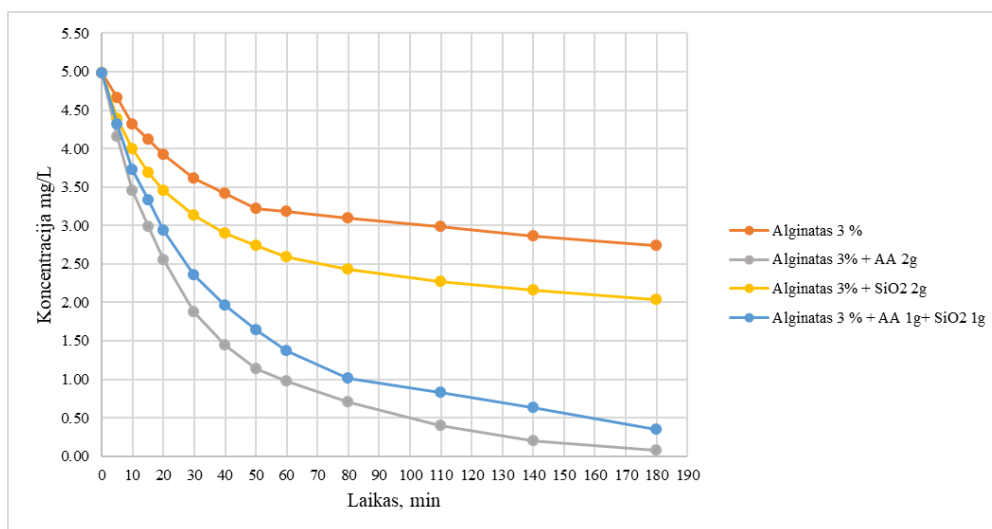
18 lentelė. 5 mg/L tetraciklino koncentracijos priklausomybė nuo sorbcijos trukmės ir adsorbento

| Laikas, min | Tetraciklino tirpalo koncentracija, mg/L | | | |
|-------------|--|-------------------------------|---|--|
| | Kalcio alginato granulės | Kalcio alginato granulės + AA | Kalcio alginato granulės + SiO ₂ | Kalcio alginato granulės + AA + SiO ₂ |
| 0 | 4,98 | 4,98 | 4,98 | 4,98 |
| 5 | 4,67 | 4,16 | 4,39 | 4,31 |
| 10 | 4,31 | 3,45 | 4,00 | 3,73 |
| 15 | 4,12 | 2,98 | 3,69 | 3,33 |

18 lentelės tęsinys

| | | | | |
|-----|------|------|------|------|
| 20 | 3,92 | 2,55 | 3,45 | 2,94 |
| 30 | 3,61 | 1,88 | 3,14 | 2,35 |
| 40 | 3,41 | 1,45 | 2,90 | 1,96 |
| 50 | 3,22 | 1,14 | 2,75 | 1,65 |
| 60 | 3,18 | 0,98 | 2,59 | 1,37 |
| 80 | 3,10 | 0,71 | 2,43 | 1,02 |
| 110 | 2,98 | 0,39 | 2,27 | 0,82 |
| 140 | 2,86 | 0,20 | 2,16 | 0,63 |
| 180 | 2,75 | 0,08 | 2,04 | 0,35 |

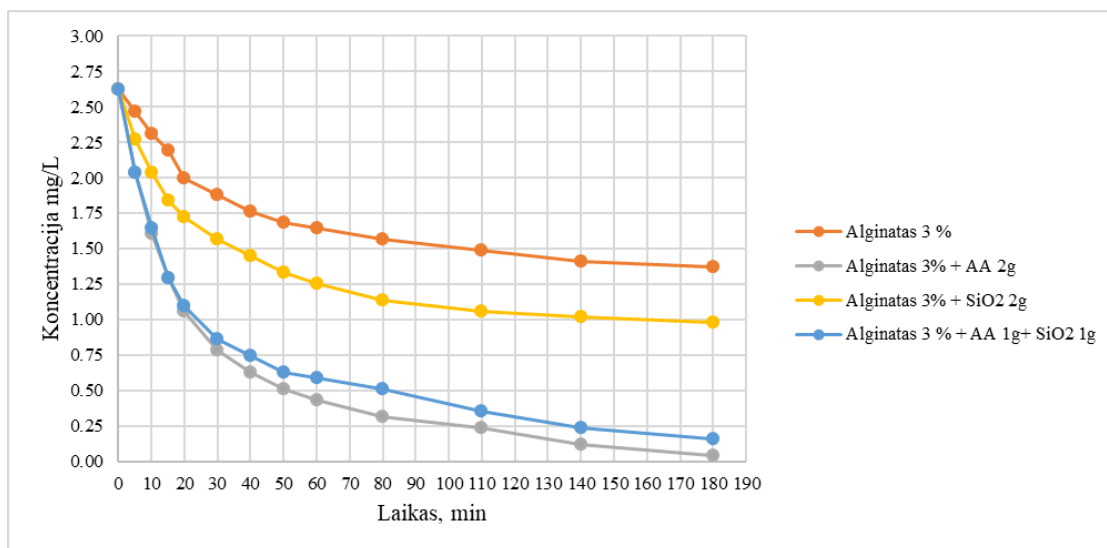
Pagal gautus duomenis brėžiama grafinė priklausomybė (žr. 27 pav.)



27 pav. 5 mg/L tetraciklino koncentracijos priklausomybė nuo sorbcijos trukmės ir adsorbento

19 lentelė. 2,5 mg/L tetraciklino koncentracijos priklausomybė nuo sorbcijos trukmės ir adsorbento

| Laikas, min | Tetraciklino tirpalo koncentracija, mg/L | | | |
|-------------|--|-------------------------------|---|--|
| | Kalcio alginato granulės | Kalcio alginato granulės + AA | Kalcio alginato granulės + SiO ₂ | Kalcio alginato granulės + AA + SiO ₂ |
| 0 | 2,63 | 2,63 | 2,63 | 2,63 |
| 5 | 2,47 | 2,04 | 2,27 | 2,04 |
| 10 | 2,31 | 1,61 | 2,04 | 1,65 |
| 15 | 2,20 | 1,29 | 1,84 | 1,29 |
| 20 | 2,00 | 1,06 | 1,73 | 1,10 |
| 30 | 1,88 | 0,78 | 1,57 | 0,86 |
| 40 | 1,76 | 0,63 | 1,45 | 0,75 |
| 50 | 1,69 | 0,51 | 1,33 | 0,63 |
| 60 | 1,65 | 0,43 | 1,25 | 0,59 |
| 80 | 1,57 | 0,31 | 1,14 | 0,51 |
| 110 | 1,49 | 0,24 | 1,06 | 0,35 |
| 140 | 1,41 | 0,12 | 1,02 | 0,24 |
| 180 | 1,37 | 0,04 | 0,98 | 0,16 |



28 pav. 2,5 mg/L tetraciklino koncentracijos priklausomybė nuo sorbcijos trukmės ir adsorbento

19 lentelėje pateikiami mažiausios 2,5 mg/L tetraciklino koncentracijos sorbcijos eksperimento rezultatai. Koncentracijų kitimas priklausomai nuo sorbcijos trukmės ir granulių rūšies pavaizduotas 28 paveiksle.

Apibendrinus gautus rezultatus, galima daryti išvadą, kad kaip ir eksperimente su metileno mėlyno tirpalu, sorbcijos efektyvumui didelę įtaką turėjo granulių efektyvumas. Kaip ir pirmuoju atveju efektyviausia ir greičiausia sorbcija įvyko su kalcio alginato granulėmis modifikuotomis aktyvintosios anglies priedu. Tetraciklino šalinimo efektyvumas naudojant kalcio alginato granules siekia 98 %. Panašus efektyvumas nustatytas adsorbicijai naudojant kalcio alginato granules su perpus mažesniais anglies ir silikagelio priedais ir siekė apie 92%. Lyginant su dvigubai didesniu anglies priedu sorbcija šiuo atveju sorbcija įvyko lėčiau. Mažiausias efektyvumas nustatytas su kalcio alginato granulėmis be priedų. Po sorbcijos eksperimento su granulėmis be priedų tetraciklino koncentracija tirpale sumažėjo vidutiniškai tik 43%. Su silikagelio priedu adsorbentu tetraciklino koncentracija tirpale po sorbcijos sumažėjo vidutiniškai 57%.

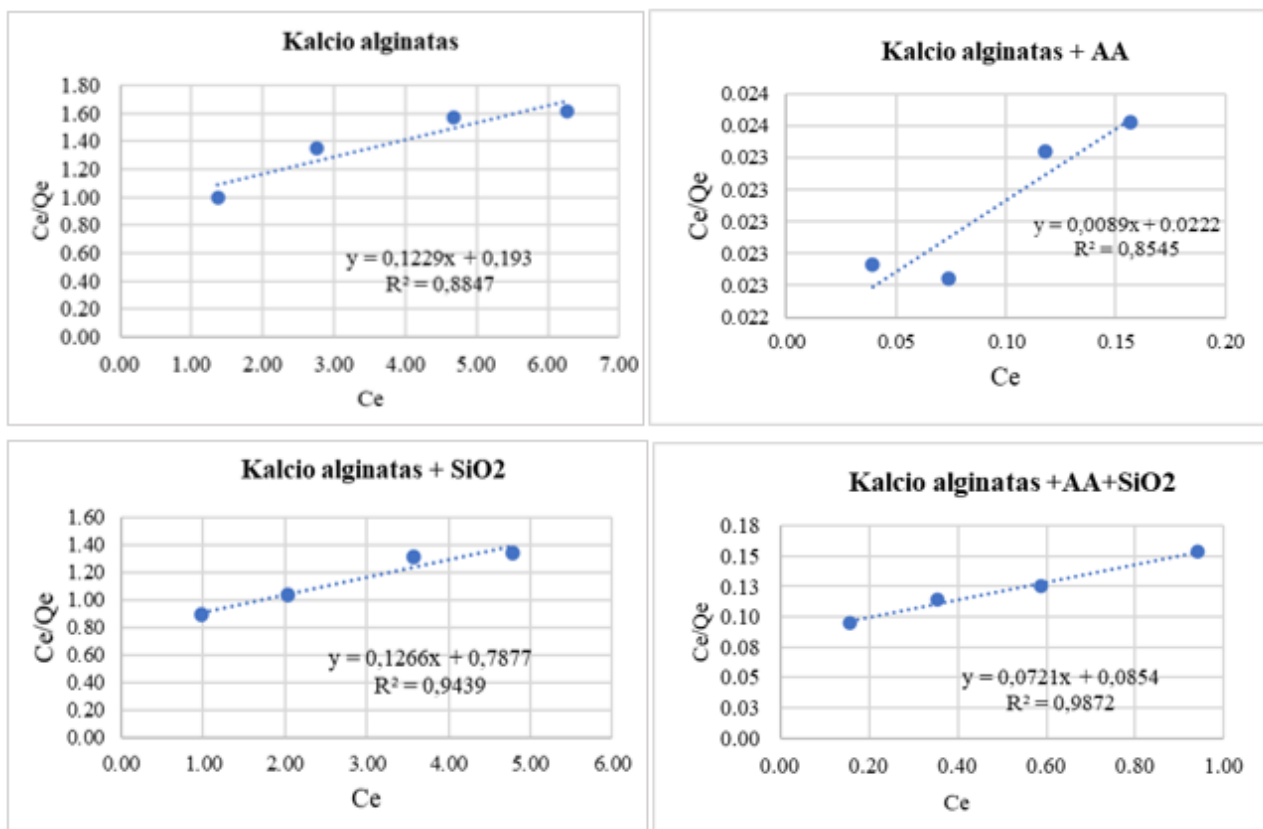
Lyginant tetraciklino ir metileno mėlyno sorbcijų rezultatus, efektyviau iš tirpalo buvo pašalintas metileno mėlynas. Abiejų teršalų atveju kalcio alginato granulės su aktyvintosios anglies granulėmis šalinimo efektyvumas siekia 98–99%. Kalcio alginato granulių be priedų šalinimo efektyvumas su metileno mėlynu siekė apie 70%, o tetraciklino sorbcijos atveju tik 43%.

Remiantis šioje dalyje gautais rezultatais, toliau apskaičiuojama adsorbentų sorbcinė geba.

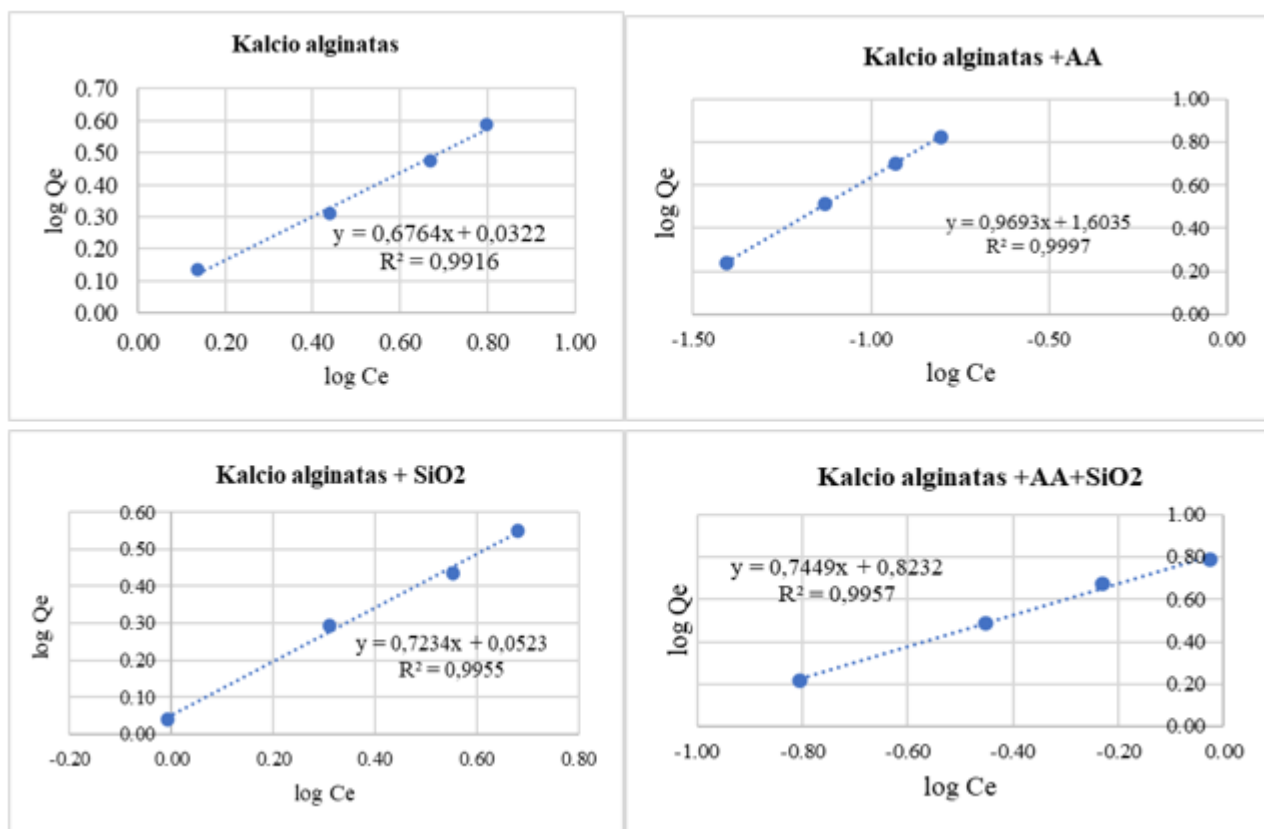
3.3.1. Sorbcinės gebos nustatymas

Adsorbentų sorbcinei gebai su tetraciklinu apskaičiuoti naudojami Lengmiūro ir Freundlichio adsorbicijos izotermų modeliai, aprašomi 2.3.1 skyrelyje.

29 ir 30 paveiksluose pateikiami Lengmiūro ir Freundlichio adsorbicijos pusiausvyrų modeliai, sudaryti remiantis 3.3 skyriuje gautais rezultatais.



29 pav. Modifikuotų alginato granulių Lengmiūro adsorbcijos izotermos modeliai



30 pav. Modifikuotų alginato granulių Freundlichio adsorbcijos izotermos modeliai

Remiantis sudarytais adsorbicijų pusiausvyros modeliais ir 2.3.1 skyrelyje pateiktomis lygtimis apskaičiuojamos S, L, R₂ koeficientai, reikalingi sorbcinei gebai nustatyti, kuri išreikšta adsorbicijos koeficientu K. Gauti rezultatai pateikiami 20 lentelėje.

20 lentelė. Lengmiūro ir Freundlichio adsorbicijos pusiausvyrų koeficientai

| Granulių rūšis | Lengmiūro modelis | | | | Freundlichio modelis | | | |
|--|-------------------|--------|--------|------|----------------------|--------|--------|-------|
| | R ² | S | L | K | R ² | S | L | K |
| Kalcio alginatas | 0,8847 | 0,123 | 0,9193 | 7,48 | 0,9916 | 0,6764 | 0,0322 | 1,08 |
| Kalcio alginatas + AA | 0,8545 | 0,0089 | 0,0222 | 2,49 | 0,9997 | 0,9693 | 1,6035 | 28,13 |
| Kalcio alginatas + SiO ₂ | 0,9439 | 0,1266 | 0,7877 | 6,22 | 0,9955 | 0,7234 | 0,0523 | 1,93 |
| Kalcio alginatas + AA + SiO ₂ | 0,9872 | 0,0721 | 0,0854 | 1,18 | 0,9957 | 0,7449 | 0,8232 | 19,66 |

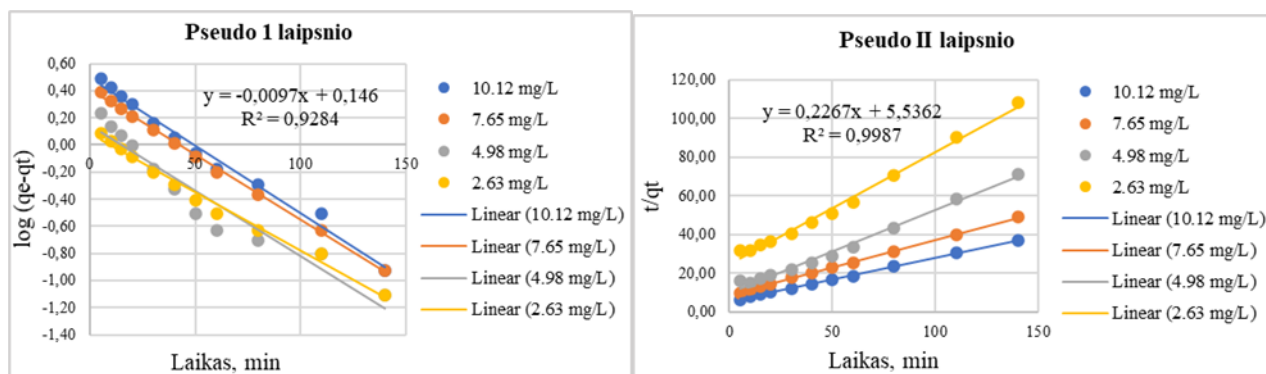
Sorbcinė geba toliau skaičiuojama pagal Freundlichio adsorbicijos modelį, kadangi determinacijos (R²) reikšmės arčiau vieneto, negu Lengmiūro izotermos atveju. Apskaičiuota didžiausia sorbcinė geba yra kalcio alginato granulių su aktyvintosios anglies priedu – 28,13 mg/g. Mažiausia sorbcinė geba kalcio alginato granulių be priedų – 1,08 mg/g. Panaši sorbcinė geba apskaičiuota adsorbentui su silikagelio priedu – 1,93 mg/g. Su perpus mažesniais aktyvintosios anglies ir silikagelio priedais alginato granulių sorbcinė geba 19,66 mg/g.

Lyginant rezultatus su metileno mėlyno tirpalu, tetraciklino sorbcijos eksperimento metu nustatytos adsorbentų sorbcinės gebos yra mažesnės. Nustatyta, kad kalcio alginato adsorbentas savo sorbcinėmis savybėmis „giminingesnis“ metileno mėlyno teršalui negu tetraciklinui. Kalcio alginato granulių be priedų sorbcinė geba lyginant su metileno mėlyno sorbcijos atveju yra 2,5 kartus mažesnė. Lyginant kalcio alginato granules su aktyvintosios anglies priedu sorbcinės gebos skiriasi nežymiai. Granulių su silikagelio priedu sorbcinė geba adsorbuojant tetracikliną 1,5 karto mažesnė negu su metileno mėlynu.

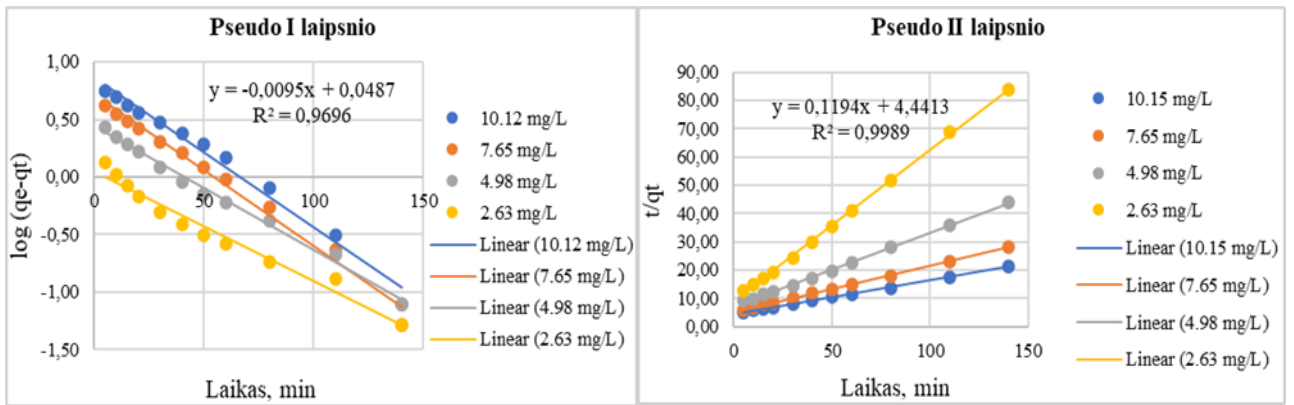
3.3.2. Sorbcijos greičio nustatymas

Adsorbicijos kinetika aprašoma analogiškai kaip ir 3.2.2 skyrelyje pagal pseudo pirmo ir antro laipsnio kinetinius modelius. Nustačius, kuris kinetikos modelis atitinka tiriamą sorbciją, apskaičiuojami sorbcijų greičiai.

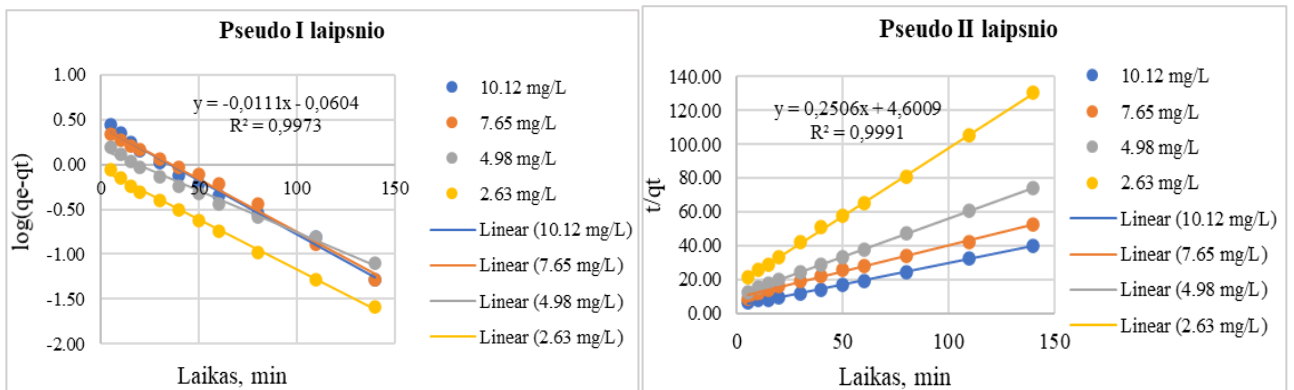
Žemiau pateikiamos modifikuotų alginato granulių pseudo pirmo ir pseudo antro laipsnio sorbcinės kinetinės kreivės.



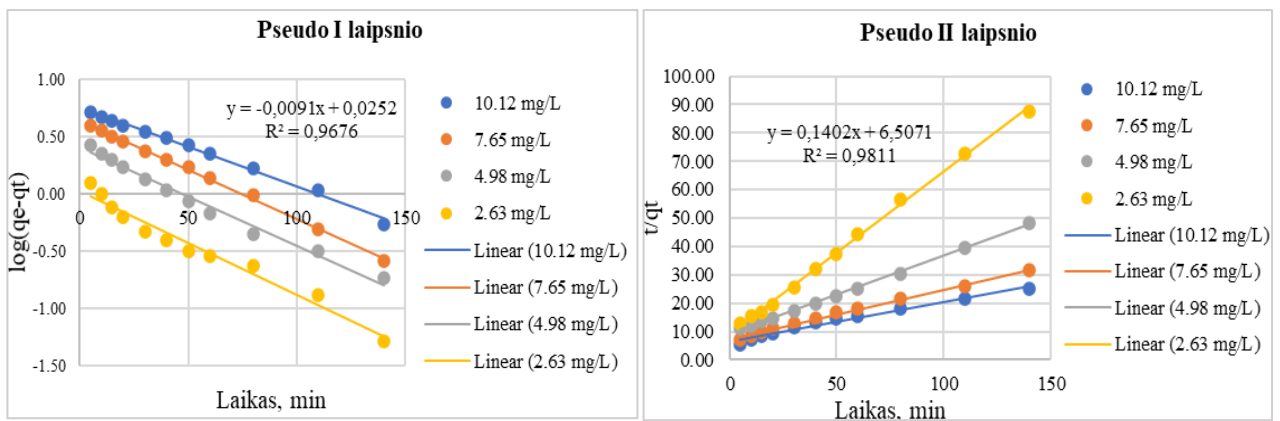
31 pav. Kalcio alginato granulių pseudo I ir pseudo II laipsnio kinetinės kreivės



32 pav. Kalcio alginato granulių su aktyvintosios anglies priedu pseudo I ir pseudo II laipsnio kinetinės kreivės



33 pav. Kalcio alginato granulių su silikagelio priedu pseudo I ir pseudo II laipsnio kinetinės kreivės



34 pav. Kalcio alginato granulių su aktyvintosios anglies ir silikagelio priedu pseudo I ir pseudo II laipsnio kinetinės kreivės

Kinetiniam modeliui nustatyti ir sorbcijos greičiui apskaičiuoti pagal kinetinėse kreivėse gautus rezultatus apskaičiuojami R^2 , S, L, k1 ir k2 koeficientai. Skaičiavimai atlikti remiantis tyrimu metodikoje pateiktomis lygtimis (žr. 2.3.1 skyrelį, 6 lentelę).

Gauti rezultatai apibendrinti ir pateikti 21 lentelėje.

21 lentelė. Modifikuotų alginato granulių pseudo I ir pseudo II laipsnio kinetikos modelių koeficientai

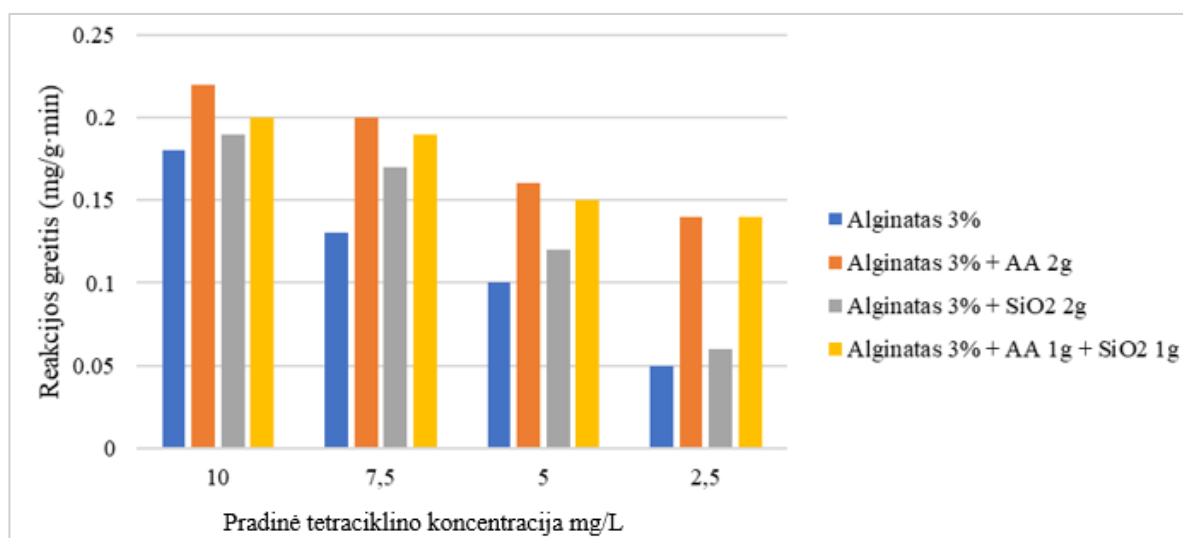
| Parametrai | Pradinė tetraciklino koncentracija 10 mg/L | | | | | | | |
|----------------|---|----------------------|------------------------------------|---------------------------------------|--------------------|----------------------|------------------------------------|---------------------------------------|
| | Pseudo I laipsnio | | | | Pseudo II laipsnio | | | |
| | Kalcio alginatas | Kalcio alginatas +AA | Kalcio alginatas +SiO ₂ | Kalcio alginatas +AA+SiO ₂ | Kalcio alginatas | Kalcio alginatas +AA | Kalcio alginatas +SiO ₂ | Kalcio alginatas +AA+SiO ₂ |
| R ² | 0,9871 | 0,9832 | 0,9893 | 0,9943 | 0,9987 | 0,9989 | 0,9991 | 0,9811 |
| S | -0,0099 | -0,013 | -0,012 | -0,0069 | 0,2267 | 0,1194 | 0,2506 | 0,1402 |
| L | 0,4889 | 0,8636 | 0,4197 | 0,7544 | 5,5362 | 4,4413 | 4,6009 | 6,5071 |
| k1/k2 | -0,0228 | -0,0299 | -0,02764 | -0,01589 | 0,0093 | 0,003209 | 0,014 | 0,00302 |
| Parametrai | Pradinė tetraciklino koncentracija 7,5 mg/L | | | | | | | |
| | Pseudo I laipsnio | | | | Pseudo II laipsnio | | | |
| | Kalcio alginatas | Kalcio alginatas +AA | Kalcio alginatas +SiO ₂ | Kalcio alginatas +AA+SiO ₂ | Kalcio alginatas | Kalcio alginatas +AA | Kalcio alginatas +SiO ₂ | Kalcio alginatas +AA+SiO ₂ |
| R ² | 0,998 | 0,9856 | 0,9916 | 0,9982 | 0,9995 | 0,9994 | 0,9962 | 0,9962 |
| S | -0,0096 | -0,0132 | -0,0117 | -0,0086 | 0,2854 | 0,1635 | 0,311 | 0,1757 |
| L | 0,4075 | 0,714 | 0,4203 | 0,6417 | 8,7795 | 5,0747 | 9,1752 | 7,2044 |
| k1/k2 | -0,0221 | -0,0304 | -0,02695 | -0,01981 | 0,0093 | 0,00527 | 0,011 | 0,00428 |
| Parametrai | Pradinė tetraciklino koncentracija 5 mg/L | | | | | | | |
| | Pseudo I laipsnio | | | | Pseudo II laipsnio | | | |
| | Kalcio alginatas | Kalcio alginatas +AA | Kalcio alginatas +SiO ₂ | Kalcio alginatas +AA+SiO ₂ | Kalcio alginatas | Kalcio alginatas +AA | Kalcio alginatas +SiO ₂ | Kalcio alginatas +AA+SiO ₂ |
| R ² | 0,9876 | 0,9923 | 0,9906 | 0,9849 | 0,9896 | 0,9988 | 0,9999 | 0,9982 |
| S | -0,0086 | -0,0108 | -0,0093 | -0,0085 | 0,4258 | 0,2611 | 0,4563 | 0,2748 |
| L | 0,078 | 0,4391 | 0,1714 | 0,4023 | 10,148 | 7,0697 | 10,582 | 9,1221 |
| k1/k2 | -0,0198 | -0,0248 | -0,02142 | -0,01958 | 0,0179 | 0,009643 | 0,020 | 0,00828 |
| Parametrai | Pradinė tetraciklino koncentracija 2,5 mg/L | | | | | | | |
| | Pseudo I laipsnio | | | | Pseudo II laipsnio | | | |
| | Kalcio alginatas | Kalcio alginatas +AA | Kalcio alginatas +SiO ₂ | Kalcio alginatas +AA+SiO ₂ | Kalcio alginatas | Kalcio alginatas +AA | Kalcio alginatas +SiO ₂ | Kalcio alginatas +AA+SiO ₂ |
| R ² | 0,9284 | 0,9696 | 0,9973 | 0,9676 | 0,9919 | 0,99930 | 0,9995 | 0,9986 |
| S | -0,0097 | -0,0095 | -0,0111 | -0,0091 | 0,5813 | 0,53630 | 0,8033 | 0,5712 |
| L | 0,146 | 0,0487 | 0,0604 | 0,0252 | 24,793 | 8,95260 | 17,471 | 9,1528 |
| k1/k2 | -0,0223 | -0,0218 | -0,02556 | -0,02096 | 0,0136 | 0,03213 | 0,037 | 0,03565 |

Determinacijos koeficiento (R²) reikšmė didesnė taikant pseudo II laipsnio kinetikos modelį, todėl reakcijų greičiams nustatyti taikomas šis modelis. Pagal adsorbcijos kinetikos koeficientus k1 ir k2 apskaičiuojami adsorbcijos greičiai h (mg/g·min) priklausomai nuo teršalo koncentracijos ir naudojamo adsorbento rūšies (žr. 22 lentelę).

22 lentelė. Adsorbcijos reakcijų greičiai, priklausomai nuo naudojamo sorbento ir teršalo koncentracijos

| Granulių rūšis | Reakcijos greitis h (mg/g·min) | | | |
|--|---|------|------|------|
| | Pradinė tetraciklino koncentracija mg/L | | | |
| | 10 | 7,5 | 5 | 2 |
| Kalcio alginatas | 0,18 | 0,13 | 0,10 | 0,05 |
| Kalcio alginatas + AA | 0,22 | 0,20 | 0,16 | 0,14 |
| Kalcio alginatas + SiO ₂ | 0,19 | 0,17 | 0,12 | 0,06 |
| Kalcio alginatas + AA + SiO ₂ | 0,20 | 0,19 | 0,15 | 0,14 |

Pagal 22 lentelės duomenis brėžiama sorbcijos greičių grafinė priklausomybė nuo adsorbento rūšies ir tetraciklino pradinės koncentracijos tirpale (žr. 35 pav.)



35 pav. Sorbcijos greičių priklausomybė nuo adsorbento ir tetraciklino koncentracijos

Iš gautų duomenų galima daryti išvadą, jog kaip ir sorbcijos su metileno mėlynu taip ir tetraciklino sorbcijos reakcija greičiausiai vyko esant didžiausiai pradinei tetraciklino koncentracijai, o lėčiausiai, esant 2,5 mg/L pradinei tetraciklino koncentracijai. Greičiausia sorbcija įvyko naudojant kalcio alginato granules su 2 g aktyvintosios anglies priedu ir su perpus mažesniais aktyvintosios anglies ir silikagelio priedais. Lėčiausiai adsorbcija įvyko su kalcio alginato ir kalcio alginato su silikageliu adsorbentais. Didžiausias sorbcijos greitis granulių su aktyvintosios anglies priedu ir esant didžiausiai pradinei tetraciklino koncentracijai – 0,22 (mg/g·min), lėčiausiai reakcija vyko esant mažiausiai tetraciklino koncentracijai ir naudojant kalcio alginato granules be priedų – 0,05 (mg/g·min). Tarpusavyje lyginant metileno mėlyno ir tetraciklino sorbcijų reakcijų greičius, metileno mėlyno adsorbcija vyko greičiau.

Išvados

1. Atlikus literatūros analizę nustatyta, kad vieni iš didžiausių susirūpinimą dėl vandens kokybės keliančių teršalų yra nauji vandens teršalai. Didžioji dalis šių teršalų yra labai patvarūs, sunkiai skaidomi ir toksiški, todėl norint juos pašalinti iš aplinkos, reikia naujų ir patobulintų technologijų. Viena iš inovatyvių, draugiškų aplinkai technologijų yra teršalų adsorbcija modifikuotomis granulėmis, pagamintomis iš natūralaus biopolimero natrio alginato.
2. Kalcio alginato tyrimų metodiką sudaro keturi pagrindiniai etapai: kalcio alginato granulių gamyba iš natrio alginato tirpalo, tinklinių ryšių sudarymui naudojant 35 % CaCl_2 tirpalą; granulių modifikavimas silikagelio ir aktyvintosios anglies priedais, siekiant pagerinti sorbcines savybes; sorbcijos tyrimas, atliekamas su metileno mėlynu ir tetraciklino tirpalais; ir UV–VIS spektrofotometrinė analizė.
3. Kalcio alginato granulių sorbcinių savybių tyrimui naudojamas metileno mėlyno dažo tirpalas ir naujas vandens teršalas antibiotikas tetraciklinas. Abiejų teršalų pradinės koncentracijos yra 10 mg/L, 7,5 mg/L, 5 mg/L, 2,5 mg/L. Sorbcijos eksperimentas stebimas 180 minučių.
4. Siekiant pagerinti sorbcines savybes, pagamintos ir modifikuotos keturių rūšių granulės iš natrio alginato tirpalo: 3 % kalcio alginato granulės, 3 % kalcio alginato granulės su 2 g aktyvintosios anglies priedu, 3 % kalcio alginato granulės su 2 g silikagelio priedu ir 3 % kalcio alginato granulės su 1 g aktyvintosios anglies ir 1 g silikagelio priedu.
5. Atlikus sorbcijos tyrimus, nustatyta, kad didžiausią įtaką sorbcijos efektyvumui turėjo granulių modifikavimui naudojami priedai. Geriausia sorbcinė geba su metileno mėlyno tirpalu nustatyta kalcio alginato granulių su aktyvintosios anglies priedu – 29,10 mg/g, kuri yra 10,5 kartų didesnė nei paprastų kalcio alginato granulių be priedų. Didžiausia sorbcinė geba su tetraciklinu buvo taip pat kalcio alginato granulių su aktyvintosios anglies priedu – 28,13 mg/g, o be priedų 25 kartus mažesnė. Silikagelio priedas abiejų teršalų sorbciją pagerino tik apie 10 %. Lyginant skirtingų koncentracijų metileno mėlyno ir tetraciklino tirpalus nustatyta, jog granulių adsorbcijos greitis buvo didžiausias prie aukščiausios (10 mg/L) tirpalo koncentracijos. Maksimalus adsorbcijos greitis buvo pasiektas naudojant kalcio alginato granules su aktyvintąja anglimi. Lėčiausiai sorbcija vyko su kalcio alginato granulėmis be priedų.

Literatūros sąrašas

1. DEBLONDE, T., C. COSSU-LEGUILLE, P. HARTEMANN. Emerging pollutants in wastewater: a review of the literature. *International journal of hygiene and environmental health* [interaktyvus]. Elsevier, 2011, vol. **214**(6), 442–448 [žiūrėta 2019–10–28]. doi:10.1016/j.ijheh.2011.08.002
2. 2000 m. spalio 23 d. Europos Parlamento ir Tarybos direktyva 2000/60/EB, nustatanti Bendrijos veiksmų vandens politikos srityje pagrindus [interaktyvus]. Oficialus leidinys L 327/1 [žiūrėta 2019–11–28]. Prieiga per: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/lt/TXT/?uri=CELEX:32000L0060>
3. EUROPEAN COMMISSION. Pollution: Reducing dangerous chemicals in Europe's waters [interaktyvus]. Water Note 8: December 2008 [žiūrėta 2019–11–29]. Prieiga per: http://ec.europa.eu/environment/water/participation/pdf/waternotes/water_note8_chemical_pollution.pdf
4. *EUGRIS: portal for soil and water management in Europe. Emerging Pollutants* [interaktyvus]. 2015 [žiūrėta 2020–02–15]. Prieiga per: <http://www.eugris.info/FurtherDescription.asp?Ca=2&Cy=0&T=Emerging%20Pollutants&e=95>
5. EUROPEAN COMMISSION. Priority substances under the Water Framework Directive [interaktyvus]. August 2016 [žiūrėta 2019–02–10]. Prieiga per: http://ec.europa.eu/environment/water/water-dangersub/pri_substances.htm#dir_prior
6. EUROPOS PARLAMENTAS IR EUROPOS SAJUNGOS TARYBA. Europos Parlamento ir Tarybos sprendimas, nustatantis prioritetinių medžiagų vandens politikos srityje sąrašą ir papildantis Direktyvą 2000/60: 2001 m. lapkričio 20 d., Nr. 2455/2001/EB [interaktyvus]. [žiūrėta 2020–02–10]. Prieiga per: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/LT/TXT/?uri=celex%3A32001D2455>
7. EUROPOS PARLAMENTAS IR EUROPOS SAJUNGOS TARYBA. Europos Parlamento ir Tarybos direktyva dėl aplinkos kokybės standartų vandens politikos srityje, iš dalies keičianti ir panaikinanti Tarybos direktyvas 82/176/EEB, 83/513/EEB, 84/156/EEB, 84/491/EEB, 86/280/EEB ir iš dalies keičianti Europos Parlamento ir Tarybos direktyvą 2000/60: 2008 m. gruodžio 16 d., Nr. 2008/105/EB [interaktyvus]. [žiūrėta 2020–02–11]. Prieiga per: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/LT/TXT/?uri=CELEX:32008L0105>
8. EUROPOS PARLAMENTAS IR EUROPOS SAJUNGOS TARYBA. Europos Parlamento ir Tarybos direktyva, kuria iš dalies keičiamos direktyvų 2000/60/EB ir 2008/105/EB nuostatos dėl prioritetinių medžiagų vandens politikos srityje: 2013 m. rugpjūčio 12 d., Nr. 2013/39/ES [interaktyvus]. [žiūrėta 2020–02–12]. Prieiga per: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/lt/TXT/?uri=CELEX:32013L0039>
9. LIETUVOS RESPUBLIKOS SEIMAS. Lietuvos Respublikos aplinkos ministro 2001 m. gruodžio 21 d. įsakymas Nr. 623 „Dėl vandens taršos prioritetinėmis pavojingomis medžiagomis mažinimo taisyklių patvirtinimo“. TAR: 2002 m. gruodžio 21 d., Nr. 101301MISAK00000623 [interaktyvus]. [žiūrėta 2020–02–17]. Prieiga per: <https://eseimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.159906?jfwid=8qkvvlhm5>
10. LIETUVOS RESPUBLIKOS SEIMAS. Lietuvos Respublikos aplinkos ministro 2018 m. birželio 19 d. įsakymas Nr. D1-540 „Dėl Lietuvos Respublikos aplinkos ministro 2004 m. vasario 13 d. įsakymo Nr. D1–71 pakeitimo“. TAR: 2018 m. birželio 19 d., Nr. 2018–10553 [interaktyvus].

- [žiūrėta 2020-02-15]. Prieiga per: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/5404c940784011e89188e16a6495e98c>
11. LAPWORTH, D. J., et al. Emerging organic contaminants in groundwater: a review of sources, fate and occurrence. *Environmental pollution* [interaktyvus]. Elsevier, February 2012, vol. **163**, 287–303 [žiūrėta 2012-12-02]. doi:10.1016/j.envpol.2011.12.034
 12. WILKINSON, John, et al. Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field. *Environmental Pollution* [interaktyvus]. Elsevier, December 2017, vol. **231**, 954–970 [žiūrėta 2019-12-02]. doi:10.1016/j.envpol.2017.08.032
 13. GAVRILESCU, Maria, et al. Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *New biotechnology* [interaktyvus]. Elsevier, January 2015, vol. **32**(1), 147–156 [žiūrėta 2019-12-03]. doi:10.1016/j.nbt.2014.01.001
 14. CHRISTENSEN, Erik R.; LI, An. *Physical and chemical processes in the aquatic environment*. John Wiley & Sons, 2014. ISBN: 978-1-118-11176-5
 15. PAL, Amrita, et al. Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Science of the total environment* [interaktyvus]. Elsevier, November 2010, vol. **408**(24), 6062–6069 [žiūrėta 2019-12-05]. doi:10.1016/j.scitotenv.2010.09.026
 16. GEISSEN, Violette, et al. Emerging pollutants in the environment: a challenge for water resource management. *International Soil and Water Conservation Research* [interaktyvus]. Elsevier, March 2015, vol. **3**(1), 57–65 [žiūrėta 2020-01-05]. doi:10.1016/j.iswcr.2015.03.002
 17. EBELE, A. J., M. A. ABDALLAH, S. EHARRAD. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerging Contaminants* [interaktyvus]. Elsevier, March 2017, vol. **3**(1), 1–16 [žiūrėta 2020-01-06]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2016.12.004>
 18. RICHARDSON, S. D., T.A. TERNES. Water analysis: emerging contaminants and current issues. *Analytical chemistry* [interaktyvus]. 2011, vol. **83**(12): 4614–4648 [žiūrėta 2020-01-07]. doi:10.1021/ac200915r
 19. BOLONG, Nurmin, et al. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination* [interaktyvus]. Elsevier, April 2009, vol. **239**(1–3), 229–246 [žiūrėta 2020-01-10]. doi:10.1016/j.desal.2008.03.020
 20. AHMED, Mohammad Boshir, et al. Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: a critical review. *Journal of hazardous materials* [interaktyvus]. Elsevier, February 2017, vol. **323**, 274–298 [žiūrėta 2020-01-10]. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.04.045
 21. RODRIGUEZ-NARVAEZ, Oscar M., et al. Treatment technologies for emerging contaminants in water: a review. *Chemical Engineering Journal* [interaktyvus]. Elsevier, September 2017, vol. **323**, 361–380 [žiūrėta 2020-01-12]. doi:10.1016/j.cej.2017.04.106
 22. *EMIS: Energie-en milieu-informatiesysteem voor het Vlaamse Gewest. Microfiltration* [interaktyvus]. February 2010 [žiūrėta 2020-01-29]. Prieiga per: <https://emis.vito.be/en/bat/tools-overview/sheets/microfiltration>
 23. DHARUPANEEDI, Suhas P., et al. Membrane-based separation of potential emerging pollutants. *Separation and Purification Technology* [interaktyvus]. Elsevier, February 2019, vol. **210**, 850–866 [žiūrėta 2020-01-15]. doi:10.1016/j.seppur.2018.09.003

24. GRASSI, Mariangela, et al. Removal of emerging contaminants from water and wastewater by adsorption process. *In: Emerging compounds removal from wastewater* [interaktyvus]. Springer, Dordrecht, 2012. p. 15–37 [žiūrėta 2020–01–17]. doi:10.1007/978-94-007-3916-1_2
25. UNSW Centre for Transformational Environmental Technologies: Electrochemical and Advanced Oxidation Processes [interaktyvus]. 2017 [žiūrėta 2020–01–25]. Prieiga per: <http://www.ctet.unsw.edu.au/advanced-oxidation-processes>
26. YAN, Caixia, et al. Effect of colloids on the occurrence, distribution and photolysis of emerging organic contaminants in wastewaters. *Journal of hazardous materials* [interaktyvus]. Elsevier, December 2015, vol. **299**, 241–248 [žiūrėta 2020–01–17]. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.06.022
27. RIVERA-UTRILLA, José, et al. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere* [interaktyvus]. Elsevier, October 2013, vol. **93**(7), 1268–1287 [žiūrėta 2020–01–20]. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.07.059
28. KANAKARAJU, D., B. D. GLASS, M. OELGEMÖLLER. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. *Journal of environmental management* [interaktyvus]. Elsevier, August 2018, vol. **219**, 189–207 [žiūrėta 2020–01–25]. doi:10.1016/j.jenvman.2018.04.103
29. WANG, Bing, et al. Alginate-based composites for environmental applications: a critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* [interaktyvus]. Elsevier, December 2018, vol. **49** (4), 318–356 [žiūrėta 2020–01–29]. doi:10.1080/10643389.2018.1547621
30. WANG, Bing, et al. Novel biochar-impregnated calcium alginate beads with improved water holding and nutrient retention properties. *Journal of environmental management* [interaktyvus]. Elsevier, March 2018, vol. **209**, 105–111 [žiūrėta 2020–01–29]. doi:10.1016/j.jenvman.2017.12.041
31. KARTHIGA DEVI, G., P. SENTHIL, K. SATHISH. Green synthesis of novel silver nanocomposite hydrogel based on sodium alginate as an efficient biosorbent for the dye wastewater treatment: prediction of isotherm and kinetic parameters. *Desalination and Water Treatment* [interaktyvus]. 2016, vol. **57**(57), 27686–27699 [žiūrėta 2020–02–02]. doi:10.1080/19443994.2016.1178178
32. ZHUANG, Yuan, et al. Alginate/graphene double-network nanocomposite hydrogel beads with low-swelling, enhanced mechanical properties, and enhanced adsorption capacity. *Journal of Materials Chemistry A* [interaktyvus]. June 2016, vol. **4**(28), 10885–10892 [žiūrėta 2020–02–07]. doi:10.1039/C6TA02738E
33. HASSAN, A. F., A. M. ABDEL-MOHSEN, M. FOUDA. Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption. *Carbohydrate polymers* [interaktyvus]. Elsevier, February 2014, vol. **102**, 192–198 [žiūrėta 2020–02–29]. doi:10.1016/j.carbpol.2013.10.104
34. BENHOURIA, Assia, et al. Calcium alginate–bentonite–activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue. *Chemical engineering journal* [interaktyvus]. Elsevier, June 2015, vol. **270**, 621–630 [žiūrėta 2020–03–01]. doi:10.1016/j.cej.2015.02.030
35. NASRULLAH, Asma, et al. High surface area mesoporous activated carbon-alginate beads for efficient removal of methylene blue. *International journal of biological macromolecules* [interaktyvus]. Elsevier, February 2018, vol. **107**, 1792–1799 [žiūrėta 2020–03–01]. doi:10.1016/j.ijbiomac.2017.10.045

36. LI, Yanhui, et al. Methylene blue adsorption on graphene oxide/calcium alginate composites. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. Elsevier, June 2013, vol. **95**(1), 501–507 [žiūrėta 2020-03-03]. doi:10.1016/j.carbpol.2013.01.094
37. ALGOTHMI, Wafa M., et al. Alginate–graphene oxide hybrid gel beads: an efficient copper adsorbent material. *Journal of colloid and interface science* [interaktyvus]. Elsevier, May 2013, vol. **397**, 32–38 [žiūrėta 2020–03–03]. doi:10.1016/j.jcis.2013.01.051
38. SUN, Ling; B. FUGETSU. Graphene oxide captured for green use: Influence on the structures of calcium alginate and macroporous alginic beads and their application to aqueous removal of acridine orange. *Chemical Engineering Journal* [interaktyvus]. Elsevier, March 2014, vol **240**, 565–573 [žiūrėta 2020–03–03]. doi:10.1016/j.cej.2013.10.083
39. BÉE, Agnès, et al. Magnetic alginate beads for Pb (II) ions removal from wastewater. *Journal of colloid and interface science* [interaktyvus]. Elsevier, October 2011, vol. **362**(2), 486–492 [žiūrėta 2020–03–05]. doi:10.1016/j.jcis.2011.06.036
40. ROCHER, Vincent, et al. Dye removal from aqueous solution by magnetic alginate beads crosslinked with epichlorohydrin. *Journal of Hazardous Materials* [interaktyvus]. Elsevier, June 2010, vol. **178**(1–3), 434–439 [žiūrėta 2020–03–05]. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.01.100
41. GOPALAKANNAN, Venkatrajan, N. VISWANATHAN. Synthesis of magnetic alginate hybrid beads for efficient chromium (VI) removal. *International journal of biological macromolecules* [interaktyvus]. Elsevier, January 2015, vol. **72**, 862–867 [žiūrėta 2020–03–07]. doi:10.1016/j.ijbiomac.2014.09.024
42. HA, Jiyeon, C. R. ENGLER, J. R. WILD. Biodegradation of coumaphos, chlorferon, and diethylthiophosphate using bacteria immobilized in Ca-alginate gel beads. *Bioresource technology* [interaktyvus]. Elsevier, February 2009, vol. **100**(3), 1138–1142 [žiūrėta 2020–03–08]. doi:10.1016/j.biortech.2008.08.022
43. DE-BASHAN, Luz E., et al. Removal of ammonium and phosphorus ions from synthetic wastewater by the microalgae *Chlorella vulgaris* coimmobilized in alginate beads with the microalgae growth-promoting bacterium *Azospirillum brasilense*. *Water research* [interaktyvus]. Elsevier, July 2002, vol. **36**(12), 2941–2948 [žiūrėta 2020–03–09]. doi:10.1016/S0043-1354(01)00522-X
44. DAÂSSI, Dalel, et al. Biodegradation of textile dyes by immobilized laccase from *Coriopsis gallica* into Ca-alginate beads. *International Biodeterioration & Biodegradation* [interaktyvus]. Elsevier, May 2014, vol. **90**, 71–78 [žiūrėta 2020–03–09]. doi:10.1016/j.ibiod.2014.02.006
45. SOLÉ, Alba, V. MATAMOROS. Removal of endocrine disrupting compounds from wastewater by microalgae co-immobilized in alginate beads. *Chemosphere* [interaktyvus]. Elsevier, December 2016, vol. **164**, 516–523 [žiūrėta 2020–03–09]. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.08.047
46. HAGHDOOST, Gh; AGHAIE, H.; MONAJJEMI, M. Investigation of Langmuir and Freundlich adsorption isotherm of Co²⁺ ion by micro powder of cedar leaf. *Oriental Journal of Chemistry* [interaktyvus]. Iran, February 2017, vol. **33**(3), 1569–1574 [žiūrėta 2020–03–20]. doi:10.13005/ojc/330363
47. MORENO-VILLOSLADA, Ignacio; RIVAS, Bernabé L. Retention of metal ions in ultrafiltration of mixtures of divalent metal ions and water-soluble polymers at constant ionic strength based on Freundlich and Langmuir isotherms. *Journal of membrane science* [interaktyvus]. Elsevier, April 2003, vol. **215**(1–2), 195–202 [žiūrėta 2020–03–20]. doi:10.1016/S0376-7388(02)00613-0

48. CHOWDHURY, Shamik, P. SAHA. Adsorption kinetic modeling of safranin onto rice husk biomatrix using pseudo-first-and pseudo-second-order kinetic models: Comparison of linear and non-linear methods. *CLEAN–Soil, Air, Water* [interaktyvus]. Willey, February 2011, vol. **39**(3) 274–282 [žiūrėta 2020–03–20]. doi:10.1002/clen.201000170
49. AZIZIAN, Saeid. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of colloid and Interface Science* [interaktyvus]. Elsevier, August 2004, vol. **276**(1), 47–52 [žiūrėta 2020–03–21]. doi:10.1016/j.jcis.2004.03.048