

Sorbția pe bile de alginat a unor derivați nitrofenolici din soluții apoase

SANDU PERETZ^{1*}, OTILIA CİNTEZĂ², ANGELA PERETZ³

¹ Institutul de Chimie Fizică "I. Murgulescu", Laboratorul chimia coloizilor, Spl. Independenței, Nr. 202, 060021, București, România

² Universitatea din București, Catedra de Chimie Fizică, B-dul Regina Elisabeta, Nr. 4 -12, 030018, București, România

³ Agenția Națională pentru Substanțe și Preparate Chimice Periculoase, Str. Mendeleev, Nr. 36-38, București, România

The sorption of some pollutants from aqueous solutions can performing efficiently using biopolymers such as alginates. Alginate is a natural linear polysaccharide extracted from marine brown algae, a copolymer of β -D-mannuronic and α -L-guluronic acid residues. The aim of this study was to examine the sorption capacity of alginate beads to remove 2-nitrophenol and 2-nitrophenol potassium salt from water solutions. The sorption and kinetic experiments of nitrophenols uptake by alginate beads were carried out under different values of pH, initial concentration of pollutants and the number of alginate gel beads. The removal efficiency of nitrophenols derivatives increases with the pH values and the quantity of alginate beads and decreases with the increasing of initial pollutant concentration. The sorption of pollutants occurs rapidly in the first 12 h, followed by a slow process that takes about 72 h.

Keywords: sorption, nitrophenol, alginate, bead

Aplicarea tehnologiilor de epurare a apelor reziduale prin adsorbția poluanților depinde în mare măsură de utilizarea cercetărilor științifice privind starea moleculară a substanțelor adsorbante, de natura ionilor poluanți prezenți în ape, precum și de compoziția chimică a substanțelor adsorbite. În ultimii ani, biopolimerii sunt din ce în ce mai utilizați pentru protecția mediului și în special pentru purificarea apelor poluate. Polimerii naturali prezintă o selectivitate deosebită pentru multe metale, au un preț de cost scăzut, și sunt o alternativă viabilă la metodele convenționale de recuperare a metalelor cum ar fi precipitarea sau schimbul ionic [1, 2]. Factorii care influențează capacitatea și selectivitatea unui biopolimer pentru a reține un poluant purtător de sarcină din mediu apos, sunt: i) natura chimică a poluantului (mărime, valență, forme stabile în natură); ii) proprietățile specifice ale biopolimerului (densitatea de sarcini, structura lanțului polimeric, grupele funcționale, starea suprafeței, mărimea porilor); iii) condițiile de sorbie (pH-ul, temperatura, existența unor ioni metalici chelatori și a altor poluanți).

Alginatul este unul dintre cei mai utilizați biopolimeri pentru îndepărtarea poluanților anionici și cationici din soluții apoase diluate [3, 4]. Alginatul de sodiu este o sare solubilă a acidului alginic, un polizaharid natural, linear, obținut din algele marine brune, compus din reziduri ale acizilor β -D-mannuronic și α -L-guluronic aranjați în mod neregulat de-a lungul lanțului hidrocarbonat [5-8]. În timpul procesului de gelifiere al alginatului, blocurile guluronate sunt responsabile pentru formarea împreună cu ionii de calciu, sau ionii metalelor grele, a așă-numitelor "cutii de ouă" [9, 10]. Sărurile de alginat sunt diferite de celelalte polizaharide prezentând o tranziție sol-gel când se produce o modificare a vecinătății înconjurătoare, de exemplu prin înlocuirea sodiului cu cationii bivalenți, cum ar fi calciu [11, 12].

Poluanții organici de tipul 2-nitrofenolului sau a sării de potasiu a 2-nitrofenolului, pot fi deversați în mediu odată cu apele uzate din procese tehnologice. Astfel, 2-

nitrofenolul constituie unul din principalii poluanți organici persistenți, acesta fiind utilizat drept intermediar pentru insecticide de tip metilparation, pentru coloranți azoici, sau în industria cauciucului. Peste anumite concentrații limită, acești derivați nitrofenolici pot irita pielea, căile respiratorii, gâtul sau ochii. Dacă nitrofenolul este deversat în apă, el poate fi descompus printr-un proces complex de volatilizare-fotoliză având un timp de înjumătățire de aproximativ 8-12 zile. În sistemele marine nitrofenolul prezintă un timp de înjumătățire de unu până la trei ani, ceea ce impune ca apele utilizate în procesele tehnologice să fie epurate. În ultimii ani au fost dezvoltate procedee de epurare avansată care se bazează pe ozonizare catalitică cuplată cu adsorbția pe cărbune activ [13-15].

S-au obținut geluri din alginat prin picurarea de alginat de sodiu într-o soluție de clorură de calciu, când în sistem sunt prezente soluții clare omogene, precipitate sau bile, funcție de concentrația reactanților. Bilele de alginat de calciu proaspăt preparate, au fost resuspendate într-o soluție de clorură de fier, ceea ce a condus la înlocuirea parțială a calciului cu fierul, obținându-se astfel bile de alginat de calciu dopate cu fier trivalent.

În lucrarea de față am studiat procesul de sorbie pe bile de alginat de calciu și alginat de calciu dopate cu ioni de fier trivalent, a unor derivați nitrofenolici cât și cinetica acestui proces. Experimentele au fost făcute pentru cantități diferite de alginat (respectiv număr de bile), prin varierea concentrației inițiale a compușilor nitrofenolici și prin modificarea condițiilor de lucru.

Partea experimentală

Materiale și metode

Alginatul de sodiu din alge brune, cu viscozitate scăzută $\eta_r = 250$ cps la 25°C (soluție 2%) a fost furnizat de firma Fluka și utilizat fără purificări ulterioare. Clorura de calciu anhidră (CaCl_2) 99,9 %, clorura de fier hexahidratată ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 99%, 2-nitrofenolul (2-NF) 99 % au fost procurate de la firma Merck, iar sarea de potasiu a 2-nitro-

* email: peretz@icf.ro; Tel.: (+40) 0723353431

fenolului (2-NFK) a fost sintetizată de un colectiv al Universității Politehnica din București. Pentru toate experimentele s-a utilizat apă bidistilată. Soluțiile poluanților 2-NF și 2-NFK au avut concentrații de $2 \cdot 10^{-5} \text{M}$, $4 \cdot 10^{-5} \text{M}$ și $6 \cdot 10^{-5} \text{M}$, iar soluțiile apoase de CaCl_2 au avut concentrații cuprinse între 0,01% și 5,0%. Mediul de reacție a avut un pH cuprins între 1,5 și 7,0.

Soluțiile de alginat de sodiu au fost încălzite la 40°C și agitate pe un agitator magnetic la 400 rpm, apoi au fost picurate în soluția de sare (CaCl_2) cu ajutorul unei microseringi cu un ac de diametru 0,3 mm. Picurarea soluției de alginat s-a făcut de la aproximativ 4 cm distanță de suprafața soluției de sare. Bilele preparate au fost ținute imersate în soluția de CaCl_2 timp de 3 zile. Pentru doparea cu ioni de fier trivalent, bilele au fost spălate de 3-4 ori cu apă bidistilată și ținute într-o soluție de clorură de fier hexahidratată timp de 3 zile, pentru a se produce substituția ionilor de calciu cu cei de fier. Bilele astfel obținute, au fost spălate înainte de utilizare cu o soluție $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ HCl.

Bilele de alginat s-au format în două etape, iar evoluția măririi și a formei bilelor a fost urmărită cu ajutorul microscopiei cu captură de imagine, utilizând o cameră video - JVC, atașată la un microscop Hund-600 (Wetzlar), iar structura fină a porilor particulelor cu un microscop electronic cu baleaj (SEM-“Quanta 200- FEI”). Concentrațiile 2-NF și 2-NFK în soluțiile inițiale și finale au fost determinate spectrofotometric utilizând un spectrofotometru VARIAN Cary 100 Bio. Diametrul mediu al bilelor și grosimea peretelui capsulelor au fost determinate cu ajutorul microscopiei electronice cu baleaj SEM și a microscopiei optice în lumină directă cu ajutorul unui microscop Zeiss dotat cu un dispozitiv micrometric. pH-ul sistemului a fost măsurat cu un pH-metru Orion 720A și a fost modificat după caz, cu o soluție de HCl 0,1N sau cu o soluție de NaOH 0,1N. Toate măsurătorile experimentale au fost făcute la 25°C .

Rezultate și discuții

Pentru testările privind sorbția unor derivați nitrofenolici din soluții apoase s-au utilizat două tipuri de bile: alginat de calciu (Ca-Alg) și alginat de calciu dopat cu ioni de fier trivalent (Ca-Fe-Alg). Spre deosebire de chitosan, o chitină deacetilată care formează membrane-gel sub forma unor capsule stabile prin reacția cu surfactanți de sarcină opusă, alginatul de sodiu are nevoie de ioni metalici pentru a forma structuri stabile [16]. Ionii de calciu prezenți acționează în gelul primar conferind stabilitate rețelei polimerului [17]. În cazul bilelor de Ca-Fe-Alg, ionii de fier trivalent înlocuiesc parțial pe cei de calciu în cadrul gelului, formând matrici care prezintă centrii activi de captură pentru anumiți poluanți [18].

Bilele de alginat se formează în două etape:

- nucleația-reacția chimică - prima etapă când are loc formarea structurii inițiale a gelului, care are loc instantaneu, când picăturile de alginat ating suprafața soluției de sare;

- maturarea - etapă care implică îngroșarea în timp a membranei-gel, cu formarea finală a structurii bilei. Particulele cu formă și mărime ideală au fost obținute la un timp de reacție de aproximativ 15 min. Cantitatea de ioni de calciu este considerată un parametru foarte important în formarea bilelor [19]. Unii autori arată că în anumite cazuri la obținerea particulelor, etapa de maturare este un proces lent, cu un echilibru care se atinge după circa 15 h, în funcție de concentrația cationilor, de tăria ionică și de pH [20].

În scopul de a delimita aria optimă de formare a structurilor-gel stabile s-au determinat izotermele de legare ale alginatului de calciu. Acestea cuprind câteva domenii specifice ce descriu comportarea sistemului [21]. Formarea unor membrane gel, capabile să separe două soluții apoase (cea a polimerului, de cea a sării) în prezența sau absența surfactanților, este semnalată în interiorul domeniului bilelor sferice (B).

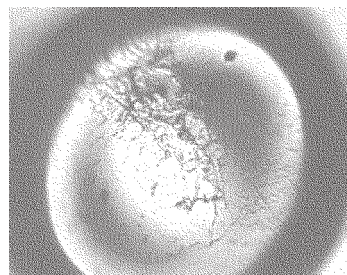


Fig. 1. Bile sferice de alginat de calciu (B)

Domeniul B al izotermelor de legare, reprezintă aria unde bilele sferice se formează și prezintă o stabilitate maximă. Bilele de alginat obținute au un diametru mediu cuprins între 1,0-1,5 mm, fapt confirmat prin microscopie optică și microscopie cu captură de imagine (fig.1).

Morfologia particulelor a fost studiată prin intermediul microscopiei electronice cu baleaj (SEM) când s-a observat că bilele prezintă o structură internă relativ densă și omogenă, iar suprafața este rugoasă cu micropori de tip crevasă, după cum se poate vedea în microfotografia din figura 2.

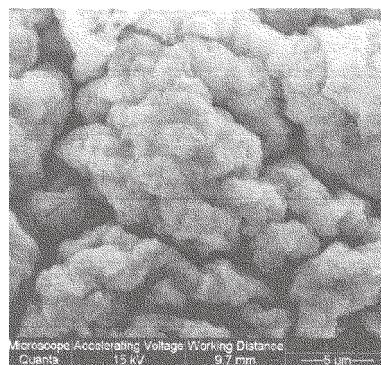


Fig. 2. Microfotografia suprafeței bilelor de alginat de calciu

Pentru a atinge capacitatea maximă de sorbție, substratul ionic trebuie să penetreze prin întregul volum al bilelor, care au un diametru de aproximativ 1 mm. Studii de sorbție ale cuprului pe bile de alginat de calciu făcute de unii autori, au sugerat faptul că, cinetica procesului de sorbție este limitată de difuzie în interiorul matricei-gel [22, 23]. De altfel, limitarea difuziei este susținută de faptul că concentrația substanței sorbite scade continuu în timp, până la atingerea echilibrului [17]. Pe de altă parte, difuzia unor substraturi cu greutate moleculară mică, cum ar fi clorura de potasiu sau ureea, este afectată de mărirea porilor, iar rata de difuzie a acestora este scăzută [24].

Ionii de calciu sunt localizați în cavitățile electronegative, asemănător unor ouă într-o cutie de ouă, de unde a apărut și termenul: “egg box model-modelul cutiei de ouă” [10]. În concordanță cu acest model presupunem că fiecare pereche de grupări carboxil ale reziduurilor uronate formează în matricea-gel o “cavitate” care este utilizată pentru a captura un poluant organic (2-NF sau 2-NFK). Grupările hidroxil exterioare cavităților, servesc la stabilizarea complexului poluant-alginat care se formează.

Având în vedere scopul principal al cercetărilor de purificare a apelor poluate, cele mai adecvate forme ale matricei-gel sub care se prezintă alginatul de calciu sunt bilele sferice. Investigațiile au fost direcționate atât spre stabilirea cineticii procesului de sorbție a 2-NF și a 2-NFK de către bilele de Ca-Alg și Ca-Fe-Alg, cât și pentru stabilirea afinității acestora pentru substraturile ionizate. Schimbul ionic se produce între blocurile guluronate purtătoare de sarcini și contraionii substraturii în microcanalele bilelor de alginat. Deoarece poluanții nitrofenolici prezintă sarcină, se presupune că procesul de sorbție este asemănător cu cel al retenției ionilor metalici din soluții apoase [23].

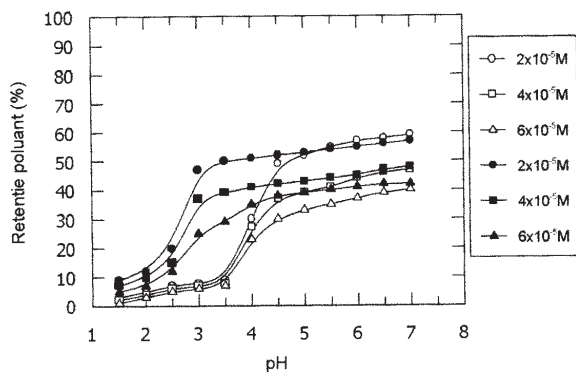


Fig. 3. Influența pH-ului și a concentrației inițiale a 2-NF (●) și 2-NFK (○) asupra retenției poluantului la 72 h de la începerea reacției; s-au utilizat 0,22 g de Ca-Alg (respectiv 44 bile), volumul probei 5 mL

Influența pH-ului asupra eficienței retenției în procesul de sorbție a fost studiată în domeniul de valori cuprins între 1,5 și 7. Datele experimentale obținute la 72 h de la începerea procesului de sorbție sunt prezentate în figura 3. Se observă faptul că procesul de sorbție al poluanților ionici este dependent de valorile pH-ului. Pentru început sorbția 2-NF este foarte scăzută când pH-ul ia valori de la 1,5 la 3,5. Astfel o creștere semnificativă a sorbției poluantului cu 30 până la 40 procente, apare în apropiere de $pH=4,5$. Pentru valori mai mari ale pH-ului, grupările carboxil ale Ca-Alg sunt deprotonate fapt care favorizează sorbția 2-NF ionizat. Deci, la îndepărtarea substanțelor ionice de tipul 2-NF prin complexarea suprafeței, schimbul ionic joacă un rol important în procesul de retenție [14].

În cazul sorbției 2-NFK creșterea retenției poluantului are un salt la valori ale pH-ului mai scăzute, în jur de $pH=3$, prezentând o valoare optimă a retenției la $pH=4$, după care aceasta rămâne relativ constantă.

Rezultatele obținute confirmă datele de literatură conform cărora, odată cu creșterea pH-ului centrele active purtătoare de sarcină de pe suprafața alginatului de calciu devin mai negative, iar sorbția contaminanților crește odată cu creșterea pH-ului [23].

Pentru o cantitate relativ mare de alginat de calciu - 0,22 g (respectiv 44 bile), eficiența maximă în retenția poluantului atinge valoarea de 59% pentru 2-NF și de 57% pentru 2-NFK, la 72 h de la începerea procesului de sorbție.

Pentru studiul eficienței îndepărtării poluantului, funcție de natura sorbentului, la diferite valori de pH, s-au utilizat același număr de bile, dar de alt tip: alginat de calciu dopat cu fier. Sorbția 2-NF pe acest tip de bile este mai puțin eficientă decât în cazul utilizării bilelor de alginat de calciu, maximele retenției nedepășind 40%, chiar în mediu bazic și la concentrații inițiale mici ale contaminantului (nu se prezintă date experimentale). Se constată că adsorbția sării de potasiu a 2-nitrofenolului pe bile de alginat de calciu dopate cu fier este mai mare decât la cele de alginat nedopate pentru toate concentrațiile inițiale de contaminant utilizat, după cum se observă din figura 4.

Procesul de sorbție a 2-NFK începe la valori mai scăzute de pH decât în cazul sorbției 2-NF, apoi are loc o creștere semnificativă a retenției poluantului la valoarea $pH=3$, atât pentru adsorbantii modificați cât și pentru cei nemodificați. Eficiența maximă a îndepărtării 2-NFK, atinge valoarea de 72% pe bilele alginat de calciu dopat cu fier la un pH apropiat de valoarea 7.

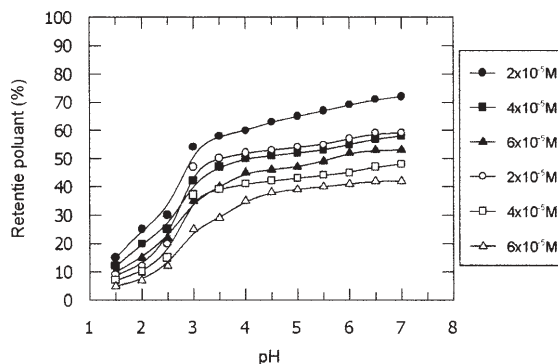


Fig. 4. Influența pH-ului și a naturii adsorbantului asupra retenției 2-NFK, la diferite concentrații inițiale; 72 h de la începerea reacției; s-au utilizat 0,22 g de Ca-Alg (○) sau Ca-Fe-Alg (●), volumul probei 5 mL

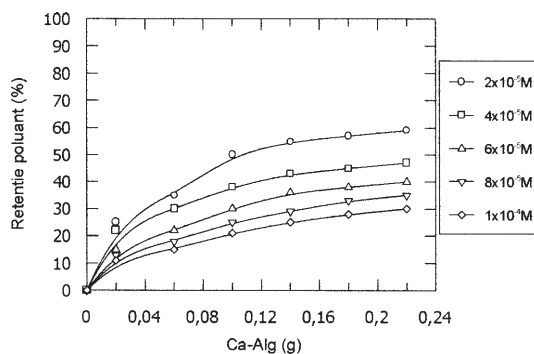


Fig. 5. Eficiența retenției 2-NF funcție de cantitatea de Ca-Alg, la diferite concentrații inițiale ale contaminantului, la 72 h de la începerea reacției și $pH=7$

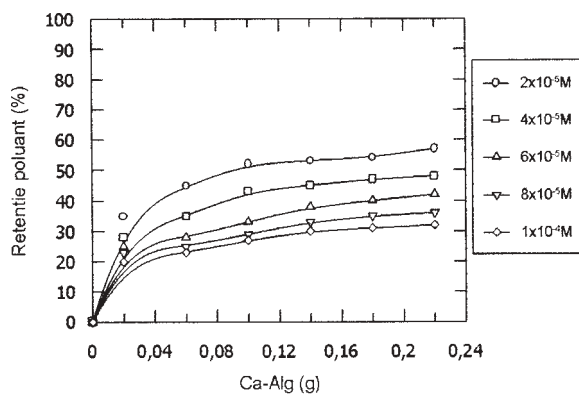
O retenție nesemnificativă există la valori scăzute ale pH-ului deoarece în soluții acide (pH-ul cuprins între valorile 1 și 3) când se presupune că toate reziduurile uronate ale alginatului sunt protonate, nu există grupări carboxil ionizate capabile să formeze legături ionice [25].

Pentru a putea aprecia corect procesul de retenție al poluanților prezenți în soluțiile apoase, s-a trecut la experimente sistematice, utilizând o cantitate diferită de bile de alginat. După cum se observă din figura 5, independent de concentrația inițială a poluantului, retenția crește odată cu creșterea cantității de alginat de calciu. Dacă utilizăm o cantitate de 0,22g alginat de calciu (respectiv 44 bile, fiecare bilă având aproximativ 0,005g) îndepărtarea poluantului este semnificativă, atingând 59% din cantitatea inițială de 2-nitrofenol.

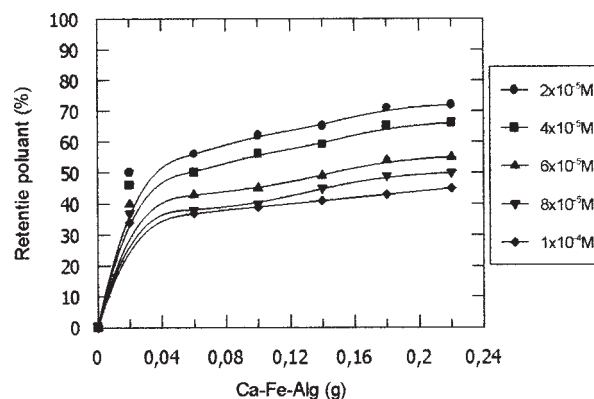
Odată cu creșterea cantității de Ca-Alg crește și numărul de grupări funcționale carboxil [23].

Cele mai bune rezultate ale sorbției 2-NF pe bile de alginat de calciu au fost obținute la concentrații inițiale mici, adică la $2 \cdot 10^{-5} M$. Dacă concentrația inițială a poluantului se dublează, se observă o reducere a retenției cu aproximativ 10 procente, iar cele mai slabe rezultate ale procesului de sorbție (în jur de 30%) se constată la concentrații relativ mari ale poluantului de $1 \cdot 10^{-4} M$.

Rezultatele obținute pentru retenția sării de potasiu a 2-nitrofenolului pe bile de alginat de calciu, prezentate în figura 6 a, sunt asemănătoare cu cele pentru retenția 2-nitrofenolului.

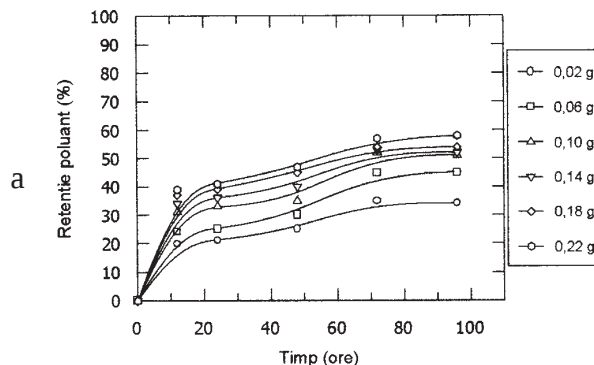
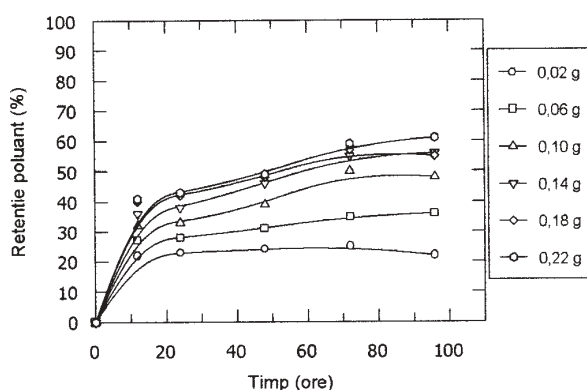


a



b

Fig. 6. Eficiența retenției 2-NFK cu diferite concentrații inițiale, funcție de cantitatea de Ca-Alg (a) și Ca-Fe-Alg (b) la 72 h de la începerea reacției și pH=7



a

b

Fig. 7. Cinetica sorbției 2-NF pentru o cantitate diferită de bile Ca-Alg; concentrația inițială a contaminantului a fost de $2 \cdot 10^{-5}M$ și pH=7

Dacă utilizăm bile de alginat de calciu dopate cu fier, se constată că eficiența îndepărtării 2-NFK este superioară sorbentului nedopat, pentru toate concentrațiile inițiale ale poluantului (fig. 6.b). Astfel pentru o soluție a sării de potasiu a 2-nitrofenolului cu concentrația $2 \cdot 10^{-5}M$, retenția poluantului pe 0,22 g bile de Ca-Fe-Alg atinge valoarea de 72%, față de numai 55% în cazul utilizării aceleiași cantități de bile de alginat de calciu.

Cinetica procesului de sorbție constituie un criteriu important în aprecierea eficienței retenției poluanților și a capacității diferiților adsorbânți. Îndepărtarea poluanților organici a fost studiată la timpi diferiți, pe un număr variabil de bile de alginat, o temperatură de $25^\circ C$ și pH=7. În cazul derivaților nitrofenolici studiați (2-NF, 2-NFK), cea mai mare parte a poluantului este reținută de către bilele de alginat în primele ore ale procesului de sorbție. După cum se observă din figura 7, adsorbția nitrofenolilor prezintă 3 faze importante:

1) prima fază are loc în primele 12 h, când se produce o creștere puternică a adsorbției, indicând faptul că adsorbția se petrece în exteriorul bilelor polimerice pe suprafața particulelor;

2) în a doua fază are loc o creștere gradată a procesului de adsorbție, probabil datorită difuziei contaminantului din soluția apoasă în porii adsorbantului;

3) în ultima fază, la aproximativ 72 h ale procesului, retenția nitrofenolului este încetinită, după care rămâne practic constantă, drept rezultat al saturării adsorbantului solid de către solut.

În figurile 8a și 8b sunt prezentate datele cinetice privind procesul de retenție a sării de potasiu a 2-nitrofenolului pe alginat de calciu și alginat de calciu dopat cu fier. Forma curbelor este similară cu cea pentru procesul de retenție

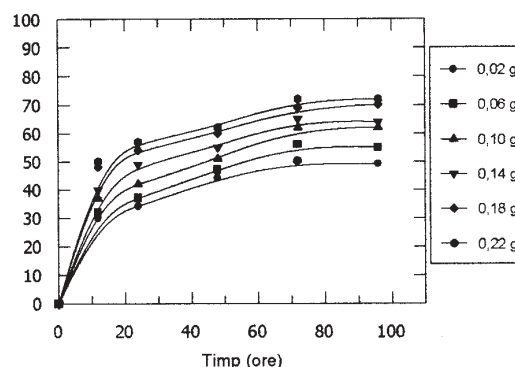


Fig. 8. Cinetica sorbției 2-NFK pe bile de Ca-Alg (a) și Ca-Fe-Alg (b) la pH=7, temperatura $25^\circ C$ și o concentrație inițială a contaminantului de $2 \cdot 10^{-5}M$

a 2-nitrofenolului pe bile de alginat de calciu. Din datele obținute, se constată că, la 72 h de la începerea procesului de sorbție pe bilele de alginat de calciu dopate cu ioni de fier trivalent, valorile retenției poluantului se situează într-un interval de 45% - 70%, iar pe bilele de alginat de calciu nedopat retenția nu depășește valoarea de 58%.

La 96 h de la începerea procesului de sorbție a derivaților nitrofenolici, retenția poluantului pe bile de alginat rămâne practic constantă, sau are o tendință de scădere nesemnificativă, ceea ce arată că procesul nu mai este eficient și economic.

Concluzii

S-a dovedit experimental posibilitatea retenției unor derivați nitrofenolici din ape poluate prin utilizarea unor biopolimeri. Astfel, îndepărtarea poluanților ionici din soluții apoase poate fi făcută prin sorbția pe bile de alginat de calciu sau de alginat de calciu dopat cu ioni de fier trivalent.

Adsorbția pe bile de alginat se poate aplica ca un proces de epurare avansată a apelor poluate, datorită

limitărilor procesului și a concentrațiilor relativ mari ale poluanților prezenți în mediu.

Procesul de sorbție pe bile de alginat are loc în două faze: I) faza rapidă-care durează de la câteva minute până la 12 h, urmată de II) faza lentă-care continuă de la 12 până la 72 h.

Eficiența retenției poluantului crește o dată cu creșterea pH-ului sistemului, pe domeniul 1,5 - 4,5, cu creșterea cantității de bile de alginat utilizată și scade odată cu creșterea concentrației inițiale a poluantului.

Alginatul de calciu dopat cu ioni de fier s-a dovedit mai eficient în retenției sării de potasiu a 2-nitrofenolului, decât alginatul de calciu nedopat.

Bibliografie

- 1.MIMURA, H., OHTA, H., AKIBA, K., ONODERA, Y., P., Nuclear Sci. & Technol., **39**, 2002, p.655
- 2.MIN, J.H., HERING, J.G., Water Research, **32**, 1998, p.1544
- 3.MIN, J.H., HERING, J.G., Water Environ. Research, **71**, 1999, p.169
- 4.GUPTA, R., AHUJA, P., KHAN, S., SAXENA, R.K., MOHAPATRA, H., Current Sci., **78**, 2000, p.967
- 5.APEL, M.L., TORMA, A.E., Can. J. Chem. Eng., **71**, 1993, p.652
- 6.JANG, L.K., NGUYEN, D., GEESEY, G.G., Water Res., **29**, 1995, p.307
- 7.CHEN, D., LEWANDOWSKY, Z., ROE, F., SURAPANENI, P., Biotechnol. Bioenerg., **41**, 1993, p.755
- 8.KLÖCK, G., PFEFFERMANN, A., RYSER, C., GRÖHN, P., KUTTLER, B., HAHN H., ZIMMERMANN, U., Biomaterials, **18**, 1997, p.707
- 9.MARTINSEN, A., SKJAK-BRAK, G., SMIDSRØD, O., Biotechnol. Bioenerg., **33**, 1989, p.79
- 10.GRANT, G.T., MORRIS, E.R., REES, D.A., SMITH P.J.C., THOM, D., FEBS Lett., **32**, 1973, p.195
- 11.PAGE, A., HUBERT, P., CHOPLIN, L., HOUZELLE, M.C., SINQUIN, A., MARCHAL P., DELLACHERIE, E., Oil & Gas Sci. Technol., **52**, 1997, p.272
- 12.CHAN L.W., HENG, P.W.S., Int. J. Pharm., **242**, 2002, p.255
- 13.ALIF, A., PILICHOWSKI, J.F., BOULE, P., J. Photoch. Photobio. A, **59**, 1991, p.209
- 14.KANG, H.A., JEON, G.J., LEE M.Y., YANG, J.W., J. Chem. Technol. Biotechnol., **77**, 2002, p.205
- 15.UDREA, I., BRADU, C., AVRAMESCU, S.M., Rev. Chim. (București), **55**, nr.11, 2004, p.877
- 16.OLTEANU, M., MÂNDRU, I., DUDĂU, M., PERETZ S., CİNTEZĂ, O., Progr. Colloid Polym. Sci., **122**, 2003, p. 87
- 17.KUO, C.A., MA, P.X., Biomaterials, **22**, 2001, p.511
- 18.MIN, J.H., HERING, J.G., Advances Environ. Research, **2**, 1998, p.207
- 19.FUNDUEANU, GH., NASTRUZZI, C., CARPOV, A., DESBRIERES, J., RINAUDO M., Biomaterials, **20**, 1999, p.1427
- 20.VELINGS, N.M., MESTDAGH, M.M., Polim. Gels Networks, **3**, 1995, p.311
- 21.PERETZ, S., Rev. Roum. Chim., **50**, 2005, p.79
- 22.JANG, L.K., Biotechnol. Bioenerg., **43**, 1994, p.183
- 23.CHEN, J., TENDEYONG F., YIACOUMI, S., Environ. Sci. Technol., **32**, 1997, p.1433
- 24.TANAKA, H., MATSUMURA, M., VELIKY, I. A., Biotechnol. Bioenerg, **26**, 1984, p.53
- 25.JANG, L.K., LOPEZ, S.L., EASTAMAN, S.L., PRYFOLGE, P., Biotechnol. Bioenerg., **37**, 1991, p.266

Intrat în redacție: 20.11.2006

