

Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

**Living and non-living biomass as biosorbents for
heavy metal removal from wastewaters**

**Élő és élettelen biomassza alkalmazása
bioszorbensként a nehézfémek szennyvízből való
eltávolítására**

Tonk Szende-Ágnes

Témavezető

Dr. Tóthmérész Béla

egyetemi tanár



DEBRECENI EGYETEM
Juhász-Nagy Pál Doktori Iskola
Debrecen, 2012

Bevezetés

Az elmúlt évszázadban környezetünk szennyeződése óriási mértékben megnövekedett. Az ipari fejlődés, az emberi populáció rohamos növekedése, valamint a környezetünkbe kibocsájtott toxikus vegyületek hatásai mind hozzájárultak környezetünk szennyeztségéhez. Különösen aggasztó méreteket ölt világszerte a kémiai környezetszennyezés, amely egy globális probléma forrása és a földi élet alapjait veszélyezteti.

A kémiai környezetszennyezés kérdéskörében egyre nagyobb figyelem fordul a nehézfémekkel összefüggő veszélyek felé, hiszen a mikroelemek és a toxikus nehézfémek felhalmozódása meghatározó humán-egészségügyi, ökológiai, biológiai jelentőséggel bír. A mikroelemek és a nehézfémek kibocsájtása az ipari korszak fejlődésével többszörösére emelkedett, amelyben a közlekedés és az ipari tevékenység mellett a mezőgazdasági modernizáció szintén potenciális nehézfém-szennyező forrássá vált.

Az utóbbi évtizedek kutatási eredményei, valamint a környezet állapotára vonatkozó felmérések igazolták, hogy az ipari körzetekben, városokban, közlekedési főútvonalak mentén, és sok esetben a szennyvizek, szennyvíziszapok mezőgazdasági területeken történő elhelyezésével kritikus mértékben megemelkedett a talaj nehézfém-tartalma. Ezek a nehézfémmel szennyezett területek alapvető környezeti- és humán-egészségügyi problémát jelentenek. A talajok hosszú évekig képesek a nehézfémeket toxikus mennyiségben akkumulálni anélkül, hogy azok akut mérgező hatása megnyilvánulna, amelyek ha közvetve vagy közvetlenül bekerülnek a táplálékláncba -így az emberi szervezetbe is (pl. a nehézfémmel szennyezett területeken természetes növények elfogyasztásával) ott felhalmozódhatnak és az élő szervezetek heveny vagy idült károsodását, végső esetben pusztulását idézhetik elő.

Örömmel mondhatjuk, hogy az elmúlt két évtizedben a szennyezett természeti elemek (pl. földtani közeg, felszín alatti vizek) állapotának felmérésére, megismerésére és megtisztítására irányuló tevékenység lavinaszerűen megindult. Így a környezetvédelem keretein belül a kármentesítés fokozatosan sajátos iparággá fejlődött ki, amely iránt egyre

inkább fokozódó társadalmi és gazdasági igény jelentkezik. A kármentesítési technológia a szennyezett területen a helyi adottságok alapján történik, így egyre elterjedtebbek az olyan módszerek, amelyeknél az élő rendszerek bonyolult folyamatait használják fel a végső cél eléréséhez.

A környezeti rehabilitáció (kármentesítés) egyik alternatív új lehetősége a bioremediáció, mely olyan technológiákat foglal magába, melyekben mikroorganizmusokat használnak a szennyezett közeg (talaj, talajvíz, felszíni víz vagy felszíni vízi üledék) környezeti kockázatának csökkentésére, megtisztítására. A bioremediációs technológiák lehetővé teszik, hogy bizonyos szennyezett területet olcsón, mégis hatékonyan tisztítsanak meg. Napjainkban a bioremediációs technológiák számos kutatás témáját képezik, s fontos területét jelentik a biotechnológiai eljárásoknak.

A bioremediáció egyik területe a bioszorpció. Ez egy olyan módszer, melynek során mikroorganizmusok alkalmazhatók adszorpciós folyamatokban. A leggyakrabban alkalmazható mikroorganizmusok a baktériumok, gombák és az algák. Az eljárás különböző típusú szennyeződések megkötésére, eltávolítására alkalmas, leggyakrabban a nehézfémek adszorpciós tulajdonságait vizsgálták. Az előnyös gazdasági, ökológiai és technológiai szempontok felvetik a módszer ipari alkalmazását.

Jelen dolgozat a bioszorpciós folyamaton alapuló víztisztítási módszerekkel foglalkozik. A bioszorpciós folyamatot különböző új típusú adszorbensekkel, Cd^{2+} , Zn^{2+} és Cu^{2+} ionokkal szennyezett vizes oldatokban vizsgáljuk. Bioszorbensként élesztősejteket és zöld algát használunk szuszpenzió, illetve immobilizált formában. Az immobilizáció Na-algináttal történik. Az adszorpciós kapacitás növelése érdekében az immobilizáció során bentonitot is használtunk különböző tömegarányú keverékek formájában. Az adszorpciós folyamatot minden esetben az idő függvényében vizsgáltuk az adszorpciós egyensúly eléréséig, a folyamatot adszorpciós izotermákkal jellemeztük, egyes esetekben kinetikai vizsgálatokat is végeztünk.

A bioszorpciós mechanizmus tanulmányozása érdekében a biomasszán különböző kémiai kezeléseket végeztünk. A kémiai kezeléseket

igazolták a sejtfal funkciós csoportjainak (-COOH, -HO, -NH₂, -SH) fontos szerepét az adszorpciós folyamatban.

Külön eredményként értékeljük a sörgyári fermentációs folyamatokból visszamaradt élesztősejtek alkalmazásának tanulmányozását. Eredményeink igazolták, hogy a „fáradt” élesztősejtek sikeresen alkalmazhatóak a szennyvíztisztításban, szuszpenzióban illetve immobilizált formában egyaránt.

Számos európai fórum és nemzetközi projektek sora bizonyítja, hogy nagy jövője van a környezeti, gazdasági és társadalmi szempontból előnyös biotechnológiáknak.

Meggyőződésem, hogy a környezetszennyezés csökkentése hosszútávon a felnövekvő generációk, környezeti károk előidézésének elkerülésére irányuló, tudatos neveléssel érhető el, míg a meglévő problémákat csakis a környezetvédelem és a környezetvédelmi biotechnológia rohamléptékű fejlődése oldhatja meg. Hiszek abban, hogy kutatómunkám sorozata valamilyen szinten hozzájárul a bioremediációs módszerek fejlődéséhez.

Célkitűzések

A PhD dolgozat a környezetszennyezés általános témakörével foglalkozik, ezen belül a nehézfémek (Cd²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺) megkötési lehetőségeit vizsgálja, különböző bioszorbensek alkalmazásával. A dolgozat új típusú bioszorbensek adszorpciós képességét tanulmányozza az alkalmazási lehetőségek figyelembevételével. *Scenedesmus opoliensis* zöld algát és *Saccharomyces cerevisiae* tenyésztett, kereskedelmi, valamint sörgyári-hulladék élesztősejteket tanulmányoztuk élő, élettelen és immobilizált formában. A dolgozat röviden ismerteti a témához kapcsolódó szakirodalmat, hangsúlyozva az önálló kutatás irányait.

A disszertáció célkitűzései a következők:

- A *Scenedesmus opoliensis* zöld algák bioszorbenskénti alkalmazása nehézfémek eltávolítására, a bioszorpciós kapacitás meghatározása és értékelése.
- Az immobilizált *Saccharomyces cerevisiae* élesztősejtek nehézfémekkel szembeni adszorpciós képességének vizsgálata.

- Immobilizált bentonit és élesztőkeverékek alkalmazása nehézfém eltávolítására adszorpciós oszlopban ipari szennyvizekből (adszorpciós kapacitás, áttörési görbék, deszorpciós folyamatok tanulmányozása).

- Az immobilizált sörgyári élesztősejtek adszorpciós kapacitásának, eltávolítási hatékonyságának vizsgálata, valamint a bioszorpciós folyamat leírása az adszorpciós egyensúlyi és kinetikai modellek segítségével.

- Az immobilizált sörgyári élesztő és az immobilizált kereskedelembe kapható friss élesztő bioszorpciós kapacitásának összehasonlítása és vizsgálata, valamint a bioszorpciós folyamat bemutatása az adszorpciós idő és a termodinamikai vizsgálatok alapján.

- Az immobilizált *Saccharomyces cerevisiae* (DSM 1333) tenyésztett élesztő bioszorpciós kapacitásának vizsgálata, valamint a bioszorpciós folyamat leírása az adszorpciós egyensúlyi és kinetikai modellek segítségével.

- Az élesztősejtek kémiai kezelésének és hatásának vizsgálata a bioszorpciós kapacitásra, valamint a bioszorpciós folyamat hatékonyságának meghatározása.

- A sejtfal felszínén levő funkciócsoportok szerepének meghatározása a bioszorpciós folyamatban Fourier Transzformációs Infravörös Spektroszkópia (FTIR) segítségével.

Kísérleti módszerek

A dolgozat bioszorpción alapuló szennyvíztisztítási módszerekkel foglalkozik. A kísérleteinkben Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} ionok adszorpciós tulajdonságait vizsgáljuk. Bioszorbensként élő, élettelen *Saccharomyces cerevisiae*, valamint *Scenedesmus opoliensis* zöld algát használtunk. A bioszorbenseket vizes szuszpenziós formában, illetve immobilizált formában alkalmaztuk. Minden esetben tanulmányoztuk az adszorpciós egyensúlyt, az adszorpciós kapacitást meghatározó paramétereket, illetve kinetikai vizsgálatokat is végeztünk. A bioszorpciós mechanizmus meghatározásának érdekében vizsgáltuk a különböző típusú kémiai kezelések hatását.

A kísérleti módszereket, valamint a kapott eredményeket az alábbi fejezetek foglalják össze.

A Cd²⁺ ionok eltávolítása mesterséges szennyvizekből *Scenedesmus opoliensis* zöld algák segítségével

A fémion alapú oldatot analitikai tisztaságú Cd(NO₃)₂·4H₂O sóból állítottuk elő a szükséges mennyiségű desztillált vízzel. A kadmium oldat különböző koncentrációit a törzsoldat hígításából nyertük. Az oldatban levő nehézfém ionok koncentrációját az atomabszorpciós spektrofotométerrel (SensAA Dual GBS Scientific Equipment, Australia) határoztuk meg.

A *Scenedesmus opoliensis* algákat a kolozsvári (P. Richter) Biológiai Kutató Intézet gyűjtéséből származtak, melyet Kuhl-Lorenzen (KL) táptalajon szaporítottak. A bioszorpciós folyamatot szakaszos körülmények között szobahőmérsékleten vizsgáltuk (15 ml tömény alga, 150 ml különböző koncentrációjú 4.35, 12.7, 20.49 mg Cd²⁺ /L kadmium oldat). A Cd²⁺ ionok koncentrációját az idő függvényében követtük, a mintákat 45 µm M.E. Cellulose filter segítségével átszűrtünk, majd atomabszorpciós spektrofotometriával (λ=228.8 nm, 0–2.5 mg/L koncentráció tartományban, standard kadmium oldattal végzett kalibrációval) határoztuk meg. A biomassa szárazanyag tömege 0.66 g volt.

A Zn²⁺ ionok eltávolítása mesterséges szennyvizekből immobilizált *Saccharomyces cerevisiae* sejtek segítségével

Vizsgálatainkhoz a kereskedelemben kapható *Saccharomyces cerevisiae* (Pakmaya) élesztőt alkalmaztuk.

Immobilizálás módszere

Az élesztőt sűrű szuszpenzió formájában nátrium-algináttal elegyítettük, majd az oldatot kalcium ionokat tartalmazó pufferbe csepegtettük. Az így létrejött, élesztő tartalmú Ca-alginát golyócskákat használtuk fel a további vizsgálataink során.

Az adszorpciós kapacitás jellemzésére a maximálisan adszorbeált Cd^{2+} mennyiségét mg-ban, 1 g bioszorbensre vonatkoztatva a következő képlet alapján határoztuk meg:

$$q_e = [(C_0 - C_e)/m] \cdot V$$

ahol, q_e - adszorbeált Cd mennyisége mg-ban, 1 g biomasszára vonatkoztatva, C_0 - kiindulási Cd koncentráció, (mg/L), C_e - egyensúlyi Cd koncentráció, (mg/L), m - bemért biomassza mennyisége, (g), V - Cd oldat térfogata, (L).

A fémion alapú oldatot analitikai tisztaságú $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sóból állítottuk elő desztillált vízzel. A cink oldat különböző koncentrációit a törzsoldat hígításából nyertük (129.60 mg Zn^{2+} /L, 213.41 mg Zn^{2+} /L és 304.88 mg Zn^{2+} /L). A kísérletet szakaszos körülmények között folyamatos mágneses keveréssel végeztük, állandó kinetikai paraméterek mellett. Az oldatban levő cink ionok koncentrációját spektrofotometriás módszerrel (kálium-ferrocianáttal, $\lambda = 420$ nm-en, STAS 6327-81 szerint) mértük.

Immobilizált bentonit és élesztő keverékek alkalmazása Cd^{2+} eltávolítására adszorpciós oszlopban ipari szennyvizekből

Vizsgálataink során a kereskedelmi forgalomban levő Fort Benton (B) nevű bentonit mintát alkalmaztuk por alakjában ($d < 0.2$ mm), valamint a szintén kereskedelmi forgalomban levő Pakmaya (D) sütőélesztőt. Felhasznált vegyszerek ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, nátrium-alginát és CaCl_2).

Az adszorbens immobilizációhoz különböző mennyiségű bentonitot (2, 4, 6, 8 g) és élesztőt (2, 4, 6, 8 g) különböző kombinációkban (8g B, 6g B + 2g D, 4g B + 4g D, 2g B + 6g D, 8g D) alkalmaztuk, melyet 50 ml desztillált vízben szuszpendáltunk. Ezt a szuszpenziót elegyítettük 1 g Na-algináttal és 2 ml etanollal. Ezt a keveréket egy perisztaltikus pumpával 0.2 M CaCl_2 oldatba csepegtettük. Így jöttek létre a kalcium-alginát (4.0 ± 0.2 mm átmérőjű) gélbezárt gyöngyök, melyet további 0.2 M CaCl_2 oldatban tartottunk 4°C-on 1 órán keresztül, a keresztkötések kialakulása végett. Használat előtt a gyöngyöket desztillált vízzel lemostuk. A nehézfémionok koncentrációját atomabszorpciós spektrofotométerrel (SensAA Dual GBS Scientific Equipment, Australia) mértük.

A nehézfémionok bioszorpciós vizsgálata szakaszos körülmények között (825 rpm, 100 ml kadmium oldat, mely tartalmazta a Ca-alginát bentonit gyöngyöket), illetve adszorpciós oszlopban (32 mm) történt. Az adszorpciós oszlopon a kadmium oldat átfolyási ideje 4 ml/perc volt.

A bioszorpciós folyamatot a kadmium koncentráció meghatározásaival követtük, a mintákat 5 illetve 15 percenként mértük. Vizsgáltuk a bentonit és élesztő arányának hatását, valamint az adszorpciós folyamatot (20°C, pH = 5.4).

Immobilizált hulladék sörgyári élesztősejtek alkalmazása Cd²⁺ ionok eltávolítására. Egyensúly és kinetika

A bioszorbenst, mint hulladék biomasszát a Csíki sörfőzdéből (Csíkszereda, Románia) kaptuk, mely a különböző fermentációs folyamatokból visszamaradt melléktermék. A bioszorbens előkészítése a kifáradt élesztő mosásával, majd szárításával történt. Az immobilizálási folyamat, valamint a nehézfém koncentráció meghatározása a már ismert módszerekkel történt.

Szuszpendált és immobilizált hulladék sörgyári élesztősejtek és kereskedelmi élesztő bioszorbenskénti alkalmazása Cd²⁺ eltávolításra. Termodinamikai tanulmány

A bioszorpció vizsgálatára négyféle bioszorbenst használtunk:

1. Szuszpendált sörgyári hulladék biomassza
2. Immobilizált sörgyári hulladék biomassza
3. Szuszpendált kereskedelmi (Pakmaya) friss élesztő biomassza
4. Immobilizált kereskedelmi (Pakmaya) friss élesztő biomassza

A bioszorpció tanulmányozására mesterséges kadmium ionok vizes oldatát használtuk ($C=5.75 \text{ mg Cd}^{2+} \text{ l}^{-1}$), analitikai tisztaságú Cd(NO₃)₂·4H₂O sóból.

Tanulmányoztuk az érintkezési idő befolyását, jellemeztük egyensúly szempontjából a bioszorpciós folyamatot, valamint termodinamikai vizsgálatokat végeztük (295, 308 és 323 K, és állandó pH értéken, pH = 5.5). A kadmium ionok mennyiségét az oldatban pHoenix Electrode Co. ion-szelektív elektróddal a pH-t pedig Jenway 3330 pH méterrel mértük.

Meghatároztuk a termodinamikai paramétereket (Gibbs-féle szabadenergiát (ΔG°), az entalpiát (ΔH°) és az entrópiát (ΔS°).

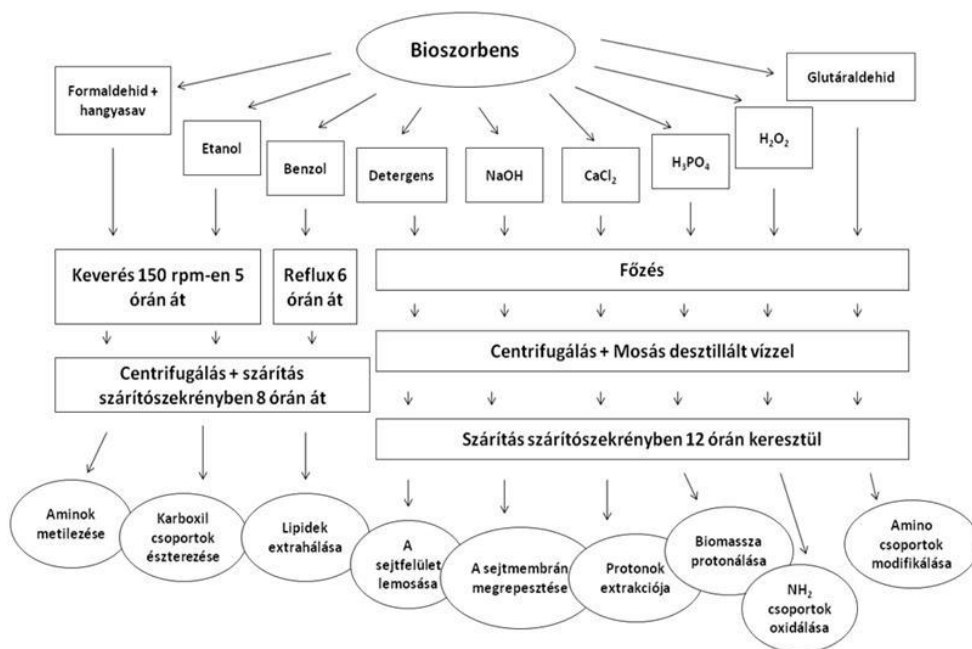
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d$$

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

ahol: R az univerzális gázállandó, T hőmérséklet (K), és K_d terjedési együttható ($l\ g^{-1}$).

A Cd ionok bioszorpciója immobilizált *Saccharomyces cerevisiae* sejtekkel. Adszorpció egyensúly és kinetikai tanulmány.

A bioszorpció vizsgálatainkhoz tenyésztett *Saccharomyces cerevisiae* (DSM 1333) élesztőtörzset használtunk, melyet a Pécsi Orvostudományi Egyetem, Orvosi Mikrobiológiai és és Immunitástani Intézetben tenyésztettünk, majd liofilizált formában használtuk. A tenyésztés körülményei: Müller-Hinton táptalaj (3 % glükóz, pepton, yeast-extra, NaCl, pH=7). Az immobilizálás, valamint a bioszorpció folyamat tanulmányozása az általunk kidolgozott módszer alapján történt.



1. ábra. A felületkezelés módszereinek grafikus összefoglalása.

A felületkezelés hatása a hulladék sőrésztő Cd²⁺, Zn²⁺, és a Cu²⁺ adszorpciójára.

A felületkezelés módszerét az 1. ábra foglalja össze. Az infravörös spektroszkópia (FTIR) vizsgálatokat Jasco 615 típusú spektrofotométerrel végeztük, (hullámhossz tartomány 400-4000 cm⁻¹, felbontás 2 cm⁻¹).

Eredmények

A Cd²⁺ ionok eltávolítása mesterséges szennyvizekből *Scenedesmus opoliensis* zöld algák segítségével

Kísérleteink igazolják, hogy a *Scenedesmus opoliensis* zöld alga alkalmazható bioszorbensként Cd²⁺ ionok eltávolítására a szennyvizekből. Kísérleteinkben a következő paramétereket vizsgáltunk:

1. A nehézfémionok koncentrációjának változását az idő függvényében
2. A bioszorpció folyamat hozamát
3. Az alga nehézfémegkötő képességét

A kadmium ionok koncentrációjának változását követve megállapítható, hogy két óra expozíciós idő után a nehézfém koncentráció jelentősen csökken, gyorsabban az első 10 perc alatt, majd 60 perc múlva eléri az egyensúlyi koncentrációt.

Következésképpen, mindhárom kadmium koncentráció esetében (C₁=4.36 mg Cd²⁺/L, C₂=12.7 mg Cd²⁺/L, C₃=20.48 mg Cd²⁺/L) az adszorpció hozama 50-52%-os volt, a bioszorpció kapacitás értéke 0.67 és 3.28 mg Cd²⁺/g között változott. Az eredmények igazolják, hogy lehetséges a Cd²⁺ ionok eltávolítása szennyvizekből *Scenedesmus opoliensis* zöld algák segítségével.

A Zn²⁺ ionok eltávolítása mesterséges szennyvizekből immobilizált *Saccharomyces cerevisiae* sejtek segítségével

Vizsgálataink során sikeresen alkalmaztuk az immobilizált *Saccharomyces cerevisiae* sejteket Zn²⁺ ionok eltávolítására mesterséges szennyvizekből. A bioszorpció kísérleteinkhez immobilizált biomasszát

használtunk. A kezdeti koncentráció $C_1 = 129.60 \text{ mg Zn}^{2+}/\text{L}$, körülbelül 55 – 60 perc eltelte után a vizsgált nehézfémion tartalom a 0-hoz közelít.

Meghatároztuk a maximálisan adszorbeált mennyiségeket három fémion koncentrációra nézve ($C_1 = 129.60 \text{ mg Zn}^{2+}/\text{L}$, $C_2 = 213.41 \text{ mg Zn}^{2+}/\text{L}$, $C_3 = 304.88 \text{ mg Zn}^{2+}/\text{L}$). Általános következtetésként elmondható, hogy az általunk használt élesztő, valamint a kidolgozott módszer alkalmas a nehézfémionok eltávolítására a szennyvizekből.

A Cd^{2+} eltávolítása adszorpciós oszlopban ipari szennyvizekből immobilizált bentonit és élesztő keverékek alkalmazásával

A bentonitminta, élesztő biomassza és ezek keveréke hatékonynak bizonyult a mintaoldatokban található kadmium eltávolításánál.

A legnagyobb adszorpciós kapacitást akkor értük el, amikor a Ca-alginát gyöngyök csak bentonitot tartalmaztak. A bentonit koncentráció csökkenésével, az adszorpciós kapacitás is csökkent, az élesztőmennyiség növelése ellenére is, kivéve a tiszta élesztőminta esetét, mely köztes értéket eredményezett.

A kísérleteket a szakaszos körülmények között, illetve adszorpciós oszlopokkal végeztük.

Immobilizált hulladék sörgyári élesztősejtek alkalmazása Cd^{2+} ionok eltávolítására. Egyensúly és kinetika

Ebben a tanulmányban a (Ca-alginát gyöngyökkel) immobilizált, csíkszeredai sörgyártásból származó hulladék biomasszát (élesztősejteket), sikeresen használtuk bioszorbensként a Cd^{2+} ionok vizes oldatból való eltávolítása céljából. A kalcium-alginát megfelelő mátrixnak bizonyult sörélesztő sejtek immobilizációjára.

A maximális bioszorpciós kapacitás számításaink szerint $5,96 \text{ mg Cd}^{2+} / \text{g}^{-1}$ volt $169 \text{ mg Cd}^{2+} / \text{L}^{-1}$ kezdeti koncentráció esetén.

Az egyensúlyi adszorpció jellemzésére a Langmuir és a Freundlich adszorpciós izotermákat használtuk. A korrelációs együtthatók alapján, arra a következtetésre jutottunk, hogy a Langmuir izoterma alkalmasabb a kadmium bioszorpciós egyensúlyi folyamatok leírására.

A bioszorpciós folyamat leírására az első és pseudo-másodrendű kinetika szerinti modelleket használtuk. Az elvégzett matematikai

számítások alapján úgy találtuk, hogy az adszorpciós folyamat pszeudo-másodrendű kinetikai modell szerint történik, és az ehhez a kinetikához kapcsolódó paraméterek is meghatározásra kerültek.

A tanulmányban bemutatott eredmények bebizonyították, hogy a fermentációs iparból származó bioszorbens, a sörgyártás során visszamaradt hulladék biomassza, mely egy ipari folyamat melléktermékeként olcsón és nagy mennyiségben hozzáférhető, sikeresen használható a kadmium ionok eltávolítására vizes oldatból.

Szuszpendált és immobilizált sörgyári biomassza és kereskedelmi élesztő bioszorbenskénti alkalmazása Cd²⁺ ionok eltávolítására. Termodinamikai tanulmány.

A két különböző forrásból származó élesztőt (kereskedelmi élesztő és sörgyártásból származó élesztőhulladék biomassza) két formában, (szuszpendált és immobilizált) vizsgáltuk meg a kadmium ionok bioszorpciós folyamata során. Kiszámítottuk az adszorpció termodinamikai paramétereit, beleértve a Gibbs-féle szabadenergiát (ΔG°), az entalpiát (ΔH°) és az entrópiát (ΔS°). A kapott eredmények azt mutatták, hogy a Cd²⁺ bioszorpciója a *Saccharomyces cerevisiae* által megvalósítható, spontán és endoterm folyamat. A négy tesztelt bioszorbens közül a legnagyobb hatékonyságot és adszorpciós kapacitást a sörgyártásból származó élesztőhulladék biomassza esetében kaptuk, mely bizonyítja, hogy alkalmazható, olcsó, alternatív bioszorbens lehet különböző szennyeződések eltávolítására.

A Cd²⁺ ionok bioszorpciója immobilizált *Saccharomyces cerevisiae* sejtekkel. Adszorpciós egyensúly és kinetikai tanulmány.

A kutatás az immobilizált tenyésztett *Saccharomyces cerevisiae* sejtek (DSM 1333) vizes oldatból történő adszorpciós képességét vizsgálta a Cd²⁺ ionokra nézve. Az eredmények azt mutatták, hogy a kezdeti Cd²⁺ koncentráció nagymértékben befolyásolta a kadmium bioszorpciót. A bioszorpciós kapacitás növekedett a kezdeti kadmium koncentráció növelésével. A tanulmányozott fémionok bioszorpciója gyors folyamat, mely gyakran három órán belül eléri az egyensúlyi

állapotot; a maximális bioszorpciós kapacitás $3.7825 \text{ mg Cd}^{2+}/\text{g}$ volt $99.75 \text{ mg Cd}^{2+} / \text{L}^{-1}$ kezdeti koncentráció esetén.

Az egyensúlyi adszorpciós folyamatok leírására a Langmuir és Freundlich adszorpciós izotermákat alkalmaztuk.

Azt tapasztaltuk, hogy a kadmium bioszorpciója a szorbensen főként a fizikai és az ioncsere kölcsönhatásokon alapszik, és ezt az adszorpciós izotermák eredményei is igazolták.

A nehézfémionok bioszorpciója immobilizált *Saccharomyces cerevisiae* sejteken a Langmuir izoterma modell szerint következik be.

Az elvégzett matematikai számítások alapján úgy találtuk, hogy az adszorpciós folyamat leírása során a kinetikai adatok jól igazodtak a pszeudo-másodrendű kinetikai modellhez. Az ehhez a kinetikához kapcsolódó paraméterek is meghatározásra kerültek. Kísérleteinkben összehasonlítottuk a tenyésztett *Saccharomyces cerevisiae* sejtek, illetve a kereskedelmi, valamint a sörgyári élesztősejtek adszorpciós kapacitását, valamint tanulmányoztuk az adszorpciós egyensúly termodinamikáját és kinetikáját.

A felületkezelés hatása a hulladék sörélesztő Cd^{2+} , Zn^{2+} , és a Cu^{2+} adszorpciójára. Infravörös spektroszkópiás vizsgálatok eredményei

Az adszorpciós kapacitás növelése, valamint az adszorpciós mechanizmus felderítésének érdekében különböző típusú kezeléseket alkalmaztunk az élesztősejtek esetében.

Kísérleteink igazolják, hogy a sejtfa felületén levő karboxil csoportoknak alapvető szerepük van a bioszorpciós folyamatban, mikor ezeket a csoportokat megváltoztattuk (észterezési reakció) az adszorpciós kapacitás nagymértékben lecsökkent.

A sörélesztő felületén levő funkciós csoportokat az IR spektroszkópiával jellemeztük. A vizsgált spektrumok alátámasztják a vizsgálataink egyik alapelvét, mely szerint a NaOH-al való kezelés nem módosítja a sejtfa felületi funkciós csoportokat, de igenis annál inkább megkönnyíti a fémionok adszorpcióját a sejt felületen, ezáltal elősegítve a megfelelő aktív kötőhelyek kialakulását. Feltételezzük továbbá, hogy hidrolízises reakció megy végbe, mely karboxil ($-\text{COOH}$), karboxilát ($-$

COO) és alkohol (-OH) csoportok kialakulásához vezet, mely növeli a kationok bioszorpcióját.

A benzollal való kémiai kezelés során a sejtfallban levő lipidek nagyrésze szétroncsolódik, ezáltal számos kötőhely szűnik meg, ami az adszorpciós kapacitás csökkenését eredményezte.

A foszforsavval történt kezelés szintén az adszorpciós kapacitás csökkenését eredményezte, aminek feltehetően az az oka, hogy H^+ ionok kötődnek a sejtfelszín aktív kötőhelyeihez, ezáltal megakadályozzák a nehézfém ionok adszorpcióját. A sejtfall felületének polimér struktúrája negatív töltést mutat a szerves és szervetlen csoportok ionizációja miatt, ami arra utal, hogy minél nagyobb a biomassa elektronegativitása, annál nagyobb a vonzereje, így a nehézfém kationok adszorpciója is könnyebben kellene végbemenjen. Ennek ellenére a H^+ ionok a savas előkezelés hatására megváltoztatják a sejtfall elektronegativitását, ennek következtében csökken az adszorpciós kapacitás.

A metilezés adszorpciós kapacitáscsökkentő hatása azzal magyarázható, hogy a sejtfelszínen található aminosavak amino-csoportjai metileződnek, mely egy fontos adszorpciós kötőhely megszűnését eredményezi.

A FTIR vizsgálatok alapján bebizonyosodott, hogy a biomassa sejtfelületén levő funkciós csoportok fontos szerepet játszanak a bioszorpciós mechanizmusban. Igazoltuk annak létezését és módját, amelyben a kationok hozzákapcsolódnak a funkciós csoportokhoz a sejtfelületen, ezt a tényt igazolja a funkciós csoportokhoz kapcsolt csúcsok elmozdulása az IR spektrumon.

Ezen felül az IR vizsgálatok megmagyarázzák a NaOH-os kezelés hatását. Igazolják továbbá, az észterezett sörélesztő alacsonyabb adszorpciós kapacitását, ezáltal kiemelve az adszorpcióért felelős funkcionális csoportok jelentőségét.

A kísérleteink igazolják tehát, hogy a biomassa sejtfallainak kémiai szerkezete és funkciós csoportjai nagymértékben meghatározzák a bioszorpció hatékonyságát. A NaOH-al való kezelés mindhárom kation esetben növelte az élesztősejtek adszorpciós kapacitását, ami azt jelzi, hogy az alkáli vegyületek alkalmasak lehetnek a különböző víztisztítási technológiák hatékonyságának növelésében.

Új tudományos eredmények

1. A kutatási eredmények lehetővé tették új bioszorpciós módszerek kidolgozását. Kétféle mikroorganizmust vizsgáltunk, *Saccharomyces cerevisiae* gombát, valamint *Scenedesmus opoliensis* zöld algát, ezeket alkalmaztunk bioszorbensként a nehézfémek (Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}) szennyvízből való eltávolítására bioszorpció útján. Az adszorpciós folyamat tanulmányozása kétféleképpen történt: (1) szakaszos körülmények között (szuszpenziós, illetve Na-algináttal immobilizált élesztősejtekkel), valamint zöld algákkal (szuszpenzió formában), és (2) adszorpciós oszlopban végzett vizsgálatokkal.

2. Kifejlesztettünk egy módszert a nehézfémek szennyvízből való eltávolítására, melynek során bioszorbensként *Scenedesmus opoliensis* zöld algát alkalmaztunk vizes szuszpenzióban. Három minőségi paraméter vizsgálatára került sor: (1) a nehézfémionok koncentrációjának meghatározására az oldatban az algával való érintkezés után; (2) a bioszorpciós folyamat hozamának kiszámítására; (3) az algák nehézfém megkötő képességének tanulmányozására az adszorpciós folyamatban, valamint vizsgáltuk a különböző paraméterek hatását bioszorpciós folyamatra nézve.

3. Kidolgoztuk az élesztősejtek immobilizálásának módszerét Na-algináttal, ez a mátrix alkalmas a *Saccharomyces cerevisiae* sejtek immobilizálására. Abban az esetben, amikor immobilizált *Saccharomyces cerevisiae* sejteket alkalmazunk Zn^{2+} ionok eltávolítására mesterséges szennyvizekből, az oldatban levő nehézfém teljes mértékben megkötődött a biomasszában. Eredményeink összhangban vannak a szakirodalomban található adatokkal, melyek szerint a fémmegkötés a bioszorpciós folyamatokban két lépésben megy végbe. Az első lépés a sejtfelület irányába való diffúzió, itt megy végbe a tulajdonképpeni adszorpció, a sejtfelületet felépítő funkcionális csoportokhoz való kötődés. A második lépés a sejt belsejébe való szállítás (transzportálás), ez a fémion koncentráció lassú csökkenését jelenti. Ez a csökkenés azzal magyarázható, hogy a fém áthalad a sejtfalon és megtörténik a sejtben belüli (intracelluláris) akkumuláció. Ez a folyamat addig tart, amíg be

nem áll az adszorpciós egyensúly a biotömegtartalom és a szennyező (nehézfém) mennyiség között.

4. Az immobilizálási módszert kiterjesztettük a bentonit és élesztőkeverékek Na-algináttal való immobilizálására. A bentonitminta, az élesztő biotömegtartalom és ezek keveréke hatékonynak bizonyult a mintaoldatokban található kadmium eltávolításánál. A legnagyobb adszorpciós kapacitást akkor érték el, amikor a Ca-alginát gyöngyök csak bentonitot tartalmaztak. A bentonit koncentráció csökkenésével az adszorpciós kapacitás is csökkent, az élesztőtömegtartalom növelése ellenére is, kivéve a tiszta élesztőminta esetét, mely köztes értéket eredményezett. A kísérleteket szakaszos körülmények között, illetve adszorpciós oszlopokkal végeztük.

5. Az adszorpciós vizsgálataink során, a fémmegkötésre vonatkozóan kiemelkedő eredmények születtek a csíkszeredai sörgyártásból származó hulladék élesztősejtek esetén. Kísérleteinkben az élesztősejteket sikeresen alkalmaztuk bioszorbensként úgy szuszpenzió, mint immobilizált formában, a Cd^{2+} ionok vizes oldatából való eltávolítására.

6. Az egyensúlyi adszorpció jellemzésére a Langmuir és a Freundlich adszorpciós izotermákat használtuk. A korrelációs együtthatók alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy a Langmuir izoterma alkalmasabb a kadmium bioszorpciós egyensúlyi folyamatok leírására. A bioszorpciós folyamat leírására az első és pszeudo-másodrendű kinetika szerinti modelleket használtuk. Az elvégzett matematikai számítások alapján úgy találtuk, hogy az adszorpciós folyamat pszeudo-másodrendű kinetikai modell szerint történik, és az ehhez a kinetikához kapcsolódó paraméterek is meghatározásra kerültek.

7. A sörgyártásból származó biotömegtartalom esetén a kapott eredmények azt mutatják, hogy a Cd^{2+} bioszorpciója *Saccharomyces cerevisiae* sejtek által megvalósítható, spontán és endoterm folyamat. Kiszámítottuk az adszorpció termodinamikai paramétereit, beleértve a Gibbs-féle szabadenergiát (ΔG°), az entalpiát (ΔH°) és az entrópiát (ΔS°).

8. A csíkszeredai sörgyártásból származó bioszorbens esetén tanulmányoztuk a biotömegtartalom sejtfelületét alkotó funkcionális csoportok szerepét az adszorpciós folyamatban, és megállapítottuk, hogy a

fermentációból visszamaradt élesztősejtek nagyobb adszorpciós kapacitással rendelkeznek.

9. Az adszorpciós kapacitás, valamint az adszorpciós mechanizmus felderítése érdekében a biomassán különböző kémiai kezeléseket végeztünk – pl. metilezés, észterezés, extrahálás, protonálás, stb., – tanulmányozva ezáltal a sejtfal funkciós csoportjainak szerepét az adszorpciós folyamatban. Megállapítható, hogy az a szennyező mennyiség, melyet egy bioszorbens képes eltávolítani csak a kinetikai egyensúlytól, valamint a biomassza felületi összetevőjétől, funkciós csoportjaitól függ. A szorpció végbemenetele a szorbens magas affinitásától is függ, valamint a szennyező és a biomassza specifikus funkciós csoportjai között levő interakció mechanizmusától. Vizsgálataink alátámasztják, hogy a biomassza kémiai természete nagymértékben meghatározza a bioszorpció hatékonyságát. Bebizonyítottuk továbbá, hogy a sejtfal szerkezetéből mely csoportok befolyásolják döntően az adszorpciós kapacitást.

10. Kísérleteink igazolják, hogy a sejtfal felületén levő karboxil csoportoknak alapvető szerepük van a bioszorpciós folyamatban, ugyanis mikor ezeket a csoportokat megváltoztattuk (észtereztük), az adszorpciós kapacitás nagymértékben lecsökkent.

11. Javasolható a víztisztítási folyamatban a NaOH-al kezelt biomassza alkalmazása, mivel mindhárom kation esetében növekedett az élesztősejtek adszorpciós kapacitása, ami azt jelzi, hogy az alkáli vegyületek alkalmasak lehetnek a különböző víztisztítási technológiák hatékonyságának növelésében.

12. A FTIR vizsgálatok alapján bebizonyosodott, hogy a sejtfelületen levő funkciós csoportok alapvető szerepet játszanak a nehézfém megkötésben. Igazoltuk annak létezését és módját, amelyben a kationok hozzákapcsolódnak a funkciós csoportokhoz a sejtfelületen, ezt a tényt igazolja a funkciós csoportokhoz kapcsolt csúcsok elmozdulása az IR spektrumon.

13. Az általunk használt módszer ipari alkalmazása szempontjából igen lényeges kiemelni, hogy egy költséghatékony lehetőséggel állunk szemben, ugyanis a sörgyártásból származó hulladék biomassza ingyen vagy igen alacsony áron szerezhető be az egyes ipari létesítményekből.

Ugyanakkor, tekintettel a sörgyártási folyamatok széleskörű elterjedtségére, a hulladék biomassza nagy mennyiségben állhat rendelkezésre, ami – a jelentős gazdasági előnyök mellett – eredményesen járulhat hozzá a szennyvíztisztítási folyamatokhoz, s ezáltal a veszélyes hulladékok mennyiségének csökkentéséhez.

Introduction

The pollution of environment increased considerably in the past century. Industrial expansion, the rapid growth of human population, as well as the effects of released toxic compounds all had their impact on the pollution of the environment. The worldwide proportion of chemical pollution become alarming.

Dangers related to heavy metals, as the accumulation of micro-elements and toxic heavy metals can have decisive human health related, ecological and biological consequences. The emission of micro-elements and heavy metals considerably increased with industrial evolution, where beside traffic and industrial activities, the modernization of agriculture has also become a potential source of heavy metal pollution.

In the recent decades the levels of heavy metals in the soil have become critically higher as a result of the placement of sewage water and sewage sludge on agricultural fields, around industrial districts, in cities, and along main traffic roads. These contaminated areas represent basic environmental and health-related problems. Soils are able to accumulate heavy metals for long periods of time without any sign of toxic effects, yet in case these metals reach the nutrition chain (for instance by the consumption of plants grown on contaminated fields, and thus they enter the human body) they can accumulate there and cause acute or chronic damage, ultimately bringing about the destruction of living organisms.

Over the past two decades the activities to assess and recognise the status of contaminated natural elements (such as geological media, waters under surface), and to clean them from pollutants have multiplied exponentially. As a result, environmental protection has become a specific industry, for which a cumulative social and economic demand emerges. Remediation technologies depend on the local characteristics of contaminated fields; therefore, methods that rely on the highly sophisticated processes of living organisms are used more often to achieve the best results.

Aim of the research

It examines the opportunities of heavy metal (Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}) binding by using various biosorbents. The adsorption capacity of new types of biosorbents was studied to explore the possibilities of industrial applications. We have studied *Scenedesmus opoliensis* green algae and cultivated commercial and brewery waste *Saccharomyces cerevisiae* yeast cells in living, non-living and immobilised form.

The dissertation has got the following objectives:

- To evaluate the biosorption capacity of the *Scenedesmus opoliensis* green algae for heavy metal removal.
- To compare the biosorption capacity of immobilized *Saccharomyces cerevisiae* cells to adsorb heavy metals.
- To compare the combined adsorptive properties of *Saccharomyces cerevisiae* cells and bentonite in immobilized form and to establish adsorption capacities towards cadmium from aqueous solution.
- To investigate the biosorption of cadmium ion by Romanian immobilized brewery waste biomass, to determine the removal efficiency and adsorption capacity and to describe the biosorption process with the adsorption equilibrium and kinetic models.
- To investigate the biosorption capacities of suspended and immobilized brewery waste biomass for cadmium removal, to compare with suspended and immobilized commercial fresh yeast and to describe the biosorption process (effect of contact time and thermodynamics).
- To determine the potential of *Saccharomyces cerevisiae* immobilized living cells (DSM 1333) to adsorb cadmium ions and to describe the adsorption isotherm and kinetic studies.
- To study the influence of the chemical treatment and to determine the efficiencies of the biosorption process.
- To use Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analyses to determine functional groups and their functionality on the cell wall surface.

Materials and methods

We are studying the wastewater treatment methods based on biosorption process. In the experiments, the adsorption properties of Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} ions were examined. As biosorbents living and non-living *Saccharomyces cerevisiae* cells, and *Scenedesmus opoliensis* green algae were used. The biosorbents were used in aqueous suspension form, respectively in immobilized form.

In all cases the adsorption equilibrium was studied, and adsorption capacity and kinetic studies were also performed. In order to determine the biosorption mechanism, different types of chemical treatments have been used.

The experimental methods and the results are summarized in the following chapters.

Cd^{2+} removal from synthetic wastewaters using *Scenedesmus opoliensis* green algae

The metal ion solution was prepared by dissolving $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (analytically reagent) in deionized water. Different concentrations of the cadmium solution was obtained by the dilution of the stock solution. The analytical method employed in the Cd^{2+} concentration measurements was atomic absorption carried out with a Senso AA Spectrometer.

Axenic monoalgal cultures of *Scenedesmus opoliensis* P. Richter, obtained from the culture collection of Cluj Biological Research Institute, were grown in Kuhl-Lorenzen (KL) nutrient media supplemented. The biosorption process was conducted in batch conditions in a Berzelius flask (beaker) where 15 ml of concentrated algae solution was poured over 150 ml solution of Cd^{2+} of different concentrations (4.35, 12.7 or 20.49 mg Cd^{2+} /L). The cadmium ion concentration was monitored in time, the samples were filtered using 45 μm ME cellulose filters. The samples were analyzed with atomic absorption spectrophotometry ($\lambda = 228.8 \text{ nm}$, 0-2.5 mg/L concentration range, standard cadmium solution). The biomass dry weight was 0.66 g.

Removal of Zn²⁺ from some synthetic wastewaters by immobilized *Saccharomyces cerevisiae* cells

The microorganisms were obtained from commercial type *Saccharomyces cerevisiae* cells (Pakmaya).

Immobilization method

For the calcium alginate immobilization of yeast, 2.5 g biosorbent (baker yeast's) was suspended in 30 ml alginate solution (3g Na-alginate mixed with 1 ml ethanol was added to 100 ml distilled water and incubate for 30 minutes). A 100 ml aliquot of alginate - biosorbent suspension containing 2% Na-alginate was added drop by drop to 1000 ml of 2% CaCl₂ solution with a peristaltic pump. Alginate drops solidified upon contact with CaCl₂, forming beads and thus entrapping biosorbent particles. The beads were allowed to harden for 30 min and then were washed with distilled water in order to remove the excess of calcium ions. These beads were used in the course of further investigation. The amount of adsorbed cadmium in equilibrium (adsorption capacity q_e , mg/g) was calculated using the following formula:

$$q_e = [(C_0 - C_e)/m] \cdot V,$$

where, q_e – is the adsorption capacity (mg/g), C_0 – initial cadmium concentration (mg/L), C_e – cadmium concentration in equilibrium (mg/L), m – the quantity of the adsorbent (g), V – volume of cadmium solution (L).

The stock solution of Zn²⁺ was prepared by dissolving a weighed quantity of ZnSO₄·7H₂O in deionized water. The immobilized biosorbent, 2.75 g, was added in a flask over 150 ml Zn²⁺ solution (129.60 mg Zn²⁺/L, 213.41 mg Zn²⁺/L and 304.88 mg Zn²⁺/L) under continuous magnetic stirring at 200 rot/min for 2 h. The experiment was continued until a constant Zn²⁺ ion concentration was obtained. 1 ml samples were taken at different intervals of time and analyzed in order to determine Zn²⁺ concentration.

Zn²⁺ ions concentration was determined in the supernatant according to STAS 6327-81 using the spectrophotometric method

(potassium ferricyanide, $\lambda = 420$ nm, UV/VIS JENWAY 6305 spectrophotometer).

Fixed Bed Studies for Cd²⁺ Removal from Model Solutions Using Immobilized Bentonite/Yeast Mixtures

In this study a commercial bentonite (B) sample from Fort Benton was used distributed by Interker-Wein Kft., Hungary. The bentonite sample was used as powder, ($d < 0.2$ mm), without any chemical treatment. We used also commercial baker's yeast (D) produced by Pakmaya (wet). All chemicals used in this study were analytical reagent grade ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$, alginic acid sodium salt and CaCl_2).

For adsorbent immobilization, various quantities of bentonite (2, 4, 6, 8 g) and baker's yeast (2, 4, 6, 8 g) in different combinations (8g B, 6g B + 2g D, 4g B + 4g D, 2g B + 6g D, 8g D), were suspended in 50 ml of distilled water. This suspension was blended with a mixture formed from 1 g Na-alginate and 2 ml ethanol. The mixture was then dropped with a peristaltic pump into a 0.2 M CaCl_2 solution. During this process, alginate-bentonite-yeast mixture drops were gelled into beads of a 4.0 ± 0.2 mm diameter. The Ca-alginate immobilized adsorbent beads were stored in 0.2 M CaCl_2 solution at 4°C for 1 hour to cure. The beads were rinsed with distilled water in order to remove the excess of calcium ions and stored at 4°C prior to use.

For the heavy metal ion removal study we used model monocomponent solutions containing cadmium ions of 40 and 120 mg Cd^{2+}/L . The concentration of cadmium ions in solution was determined using a flame atomic absorption spectrophotometer (SensAA Dual GBS Scientific Equipment, Australia).

The heavy metal ions removal process was realized in a batch reactor under magnetic stirring (825 rpm), using 100 ml of cadmium solution in which Ca-alginate bentonite beads obtained from the desired quantity of adsorbent were suspended. For the fixed bed column experiments we used a 32 mm diameter column, in which Ca-alginate beads obtained from the desired quantity of adsorbent were placed. Cadmium solution passed the fixed bed with a flow rate of 4 ml/min.

In order to determine the exact concentration of cadmium ions and establish the evolution of the removal process, in batch conditions, samples of 1 mL (dilution in each case was 25) from the supernatant were collected at different time intervals, every 5 minutes for the first 30 minutes and next every 15 minutes until equilibrium was reached. In case of the fixed bed experiments, 50 ml solution is collected at the outflow of the column every 12.5 minutes until the adsorbent is exhausted (exhaustion point).

We studied the influence of the bentonite and baker's yeast quantity, cadmium concentration in solution over the process efficiency in batch and fixed bed conditions. The experiments were carried out at room temperature (20°C) and without any modification of the pH value (pH 5.4 of the initial cadmium solution).

The amount of adsorbed cadmium (adsorption capacity q_e , mg/g) was calculated. We also calculated the removal efficiencies (E , %), in order to establish the effectiveness of the considered adsorbent in the heavy metal ion removal process, in batch conditions.

Application of immobilized waste brewery yeast cells for Cd²⁺ removal. Equilibrium and kinetics

The biosorbent, brewery waste biomass, *Saccharomyces cerevisiae*, was collected from CIUC brewery (Miercurea-Ciuc, Romania) after being used in fermentation processes and transported to the laboratory in plastic containers. The yeast was then washed with bi-distilled water, separated by vacuum filtration, and dried in a hot air oven at 80°C for 24 hours. The immobilization process and the determination of adsorption capacity was carried out with well-known methods.

Suspended and immobilized brewery waste biomass and commercial yeast as biosorbents for Cd²⁺ removal. A thermodynamic study

In the experiments we used four types of biosorbents:

1. suspended brewery yeast waste biomass (SBW)
2. Immobilized brewery yeast waste biomass (IBW)
3. Suspended fresh yeast (SFY)

4. Immobilized fresh yeast (IFY)

For the cadmium ions biosorption study we used synthetic monocomponent solutions containing Cd^{2+} ions ($5.75 \text{ mg Cd}^{2+} \text{ l}^{-1}$), prepared from $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ salt, analytically pure reagent. Effect of contact time and thermodynamic study of cadmium biosorption were conducted at 295, 308 and 323 K, and at a constant pH for the synthetic solutions (pH = 5.5).

The thermodynamic parameters were determined using the equilibrium constant, K_d (q_e/C_e), which depends on temperature. The modification in free energy (ΔG°), entropy (ΔS°) and enthalpy (ΔH°) associated with the adsorption process were calculated using the following equations:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d$$
$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

where, R is the universal gas constant, T is temperature (K), and K_d is the distribution coefficient (l g^{-1}).

According to the equation of van't Hoff (2), enthalpy (ΔH°) and entropy (ΔS°) parameters were calculated from the slope and intercept of the plot $\ln K_d$ versus $1/T$.

Biosorption of Cd^{2+} Ions By Immobilized Cells of *Saccharomyces cerevisiae*. Adsorption Equilibrium and Kinetic Studies

Saccharomyces cerevisiae (DSM 1333) yeast was used in this study. The yeast was provided from the University of Pécs Medical School, the Department of Medical Microbiology and Immunology (Hungary), in the lyophilized form. The composition of growth medium was Müller-Hinton substrate (3 % glucose, pepton, yeast-extra, NaCl, pH=7). The immobilization process and the determination of adsorption capacity was carried out with well-known methods.

Effect of surface modification of waste yeast from brewery onto Cd^{2+} , Zn^{2+} , and Cu^{2+} adsorption

The chemical treatment methods are summarized on figure 1.

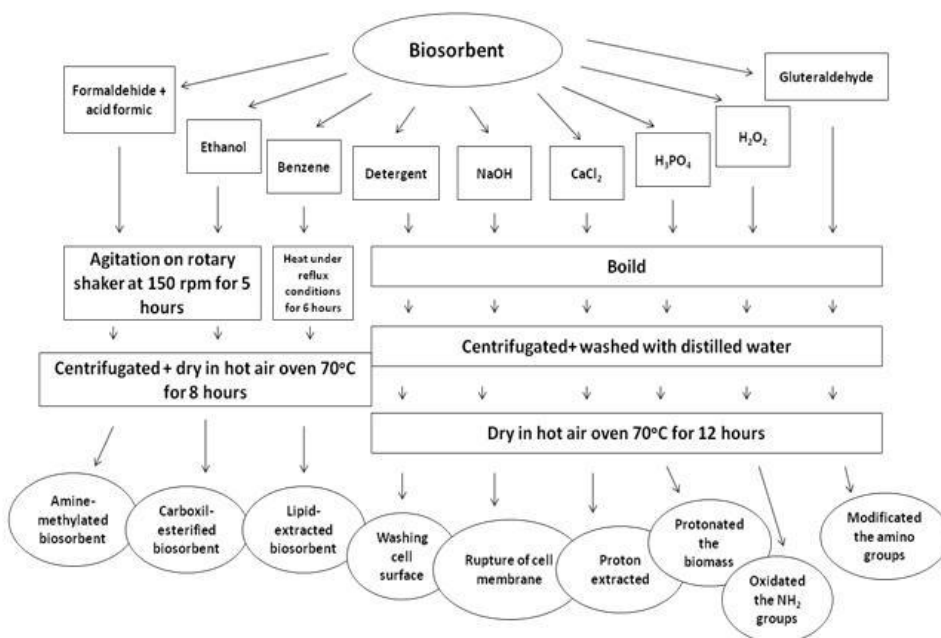


Figure 1. Schematic of the chemical treatments performed on brewery yeast.

The infrared spectroscopy (FTIR) analysis was performed with a Jasco 615-type spectrophotometer (wavelength range of $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, resolution 2 cm^{-1}).

Results

Cd^{2+} removal from synthetic wastewaters using *Scenedesmus opoliensis* green algae

The present study proved that *Scenedesmus opoliensis* is an effective biosorbent for the removal Cd^{2+} from wastewaters. In this respect, three quality parameters were investigated: (1) heavy metal ions concentration in solution after contact with algae, (2) the yield calculated for the biosorption process, and (3) heavy metal ions retention capacity of

algae. Residual cadmium in the aqueous solutions, measured after 2 hours exposure periods, showed that the concentrations of Cd^{2+} significantly decrease, faster in initial 10 minutes, achieving the equilibrium after 60 minutes for solution with initial concentration $C_1=4.36 \text{ mg Cd}^{2+}/\text{L}$, 70-80 minutes for $C_2=12.7 \text{ mg Cd}^{2+}/\text{L}$ and approximately 120 minutes for the most concentrated initial solution, $C_3=20.48 \text{ mg Cd}^{2+}/\text{L}$.

In conclusion, for the three initial concentrations used in our experiment, cadmium was adsorbed up to yields of 50-52%, with retention capacity values comprised between 0.67 and 3.28 $\text{mg Cd}^{2+}/\text{g}$ biosorbent. Hence, it is possible to remove cadmium in a simple treatment using *Scenedesmus opoliensis* green algae.

Removal of Zn^{2+} from some synthetic wastewaters by immobilized *Saccharomyces cerevisiae* cells

In this study, immobilized *S. cerevisiae* cells have been successfully used as a biosorbent for the removal of Zn^{2+} ions from synthetic wastewaters. For the successful application of biosorption, biomass needs to be immobilized to increase its mechanical strength, density, reusability and resistance to mechanical environments. In this study, Calcium alginate gel was chosen for the immobilization experiments as it is cheaply and abundantly available, nontoxic and highly selective for certain ion species. Calcium alginate proved to be a suitable material for immobilization of *Saccharomyces cerevisiae* cells. The initial Zn^{2+} concentration decreases in every biosorption experiment. For the initial concentration $C_1 = 129.60 \text{ mg Zn}^{2+}/\text{L}$, after approximately 55-60 minutes the heavy metal ion content from analyzed samples goes to zero, which means that Zn^{2+} ions are totally removed from the water sample. The maximum retention capacity, q_e , was calculated to be 7.1 $\text{mg Zn}^{2+}/\text{g}$ adsorbent for the biggest initial concentration ($C_3=304.88 \text{ mg Zn}^{2+}/\text{L}$). As a general conclusion we can say that using yeast as a biological filter it's a good method in reducing the concentration of heavy metals ions from wastewaters.

Fixed Bed Studies for Cd²⁺ Removal from Model Solutions Using Immobilized Bentonite/Yeast Mixtures

The bentonite sample, yeast biomass and their mixtures, proved to be efficient for the removal of cadmium from model solutions. The highest adsorption capacity was obtained when only bentonite was included in the Ca-alginate beads in batch conditions. As the bentonite concentration decreases, the adsorption capacity decreases as well, even if the amount of yeast increases in batch conditions, excepting the case of the pure yeast sample, which has an intermediate value.

When the removal process was realized in fixed bed conditions, also the most efficient sample was the immobilized bentonite. The mixture containing the same quantity of bentonite and yeast (4 g) has intermediate values for both cadmium initial concentrations. The breakthrough point for fixed bed experiments was observed at 75 minutes in all cases.

Application of immobilized waste brewery yeast cells for Cd²⁺ removal. Equilibrium and kinetics

In this study, immobilized (Ca-alginate beads) a waste brewery biomass (yeast cells) from Miercurea-Ciuc, Romania, was successfully used as biosorbent for removal of Cd²⁺ ions from aqueous solutions. Calcium alginate proved to be a suitable matrix for immobilization of bakers' yeast cells. The maximum biosorption capacity was calculated to be 5.9600 mg Cd²⁺ g⁻¹ yeast for 169 mg Cd²⁺ L⁻¹ initial concentration. Langmuir and Freundlich adsorption isotherms were used to correlate the equilibrium adsorption data. Based on correlation coefficients, we concluded that Langmuir isotherm is more suitable to describe the cadmium biosorption equilibrium data. Also first and pseudo second order kinetic models were applied to describe cadmium biosorption process. Based on mathematical calculations carried out we concluded that this process has a kinetic of pseudo second order and the parameters for this kinetic were determined.

The results presented in this paper proved that a biosorbent from fermentation industry, brewery waste biomass, which is as a by-product (inexpensive and available in high quantities) of an industrial process can

be successfully used to remove cadmium ions from aqueous solutions. Further investigations will be conducted in order to explain the adsorption mechanism and to establish the optimum parameters for the biosorption process.

Suspended and immobilized brewery waste biomass and commercial yeast as biosorbents for Cd²⁺ removal. A thermodynamic study

Bioremediation of heavy metals pollution remains a major challenge in environmental biotechnology. Biosorption of heavy metals is one of the most promising technologies involved in the removal of heavy metals from wastewaters. *Saccharomyces cerevisiae* was selected for studying biosorption in order to assess the possibility of utilizing a brewery yeast waste biomass (CIUC brewery) for Cd²⁺ removal from monocomponent synthetic solution.

Yeast collected from two sources, used in two forms (commercial yeast and brewery waste biomass, in suspended and immobilized forms) was investigated in cadmium ions biosorption process. Thermodynamic parameters, including Gibbs free energy (ΔG°), enthalpy (ΔH°) and entropy (ΔS°) of adsorption were calculated. The obtained results showed that the biosorption of Cd²⁺ onto *Saccharomyces cerevisiae* strain was a feasible, spontaneous and endothermic process in nature. Between the four tested biosorbents, the best efficiency and adsorption capacity was determined for the brewery waste biomass, which could be successfully used as an alternative low-cost biosorbent.

Biosorption of Cd²⁺ Ions By Immobilized Cells of *Saccharomyces cerevisiae*. Adsorption Equilibrium and Kinetic Studies

The ability of immobilized cells (DSM 1333) to adsorb cadmium ions from aqueous solution was investigated. Results showed that the initial cadmium concentration highly affected the cadmium biosorption. The biosorption capacity increased with the initial cadmium ion concentration. The biosorption of metal ions studied is a rapid process and often reaches equilibrium within three hours; the maximum biosorption capacity was 3.7825 mg Cd²⁺/g yeast. Langmuir and Freundlich adsorption isotherms were used to correlate the equilibrium adsorption data. The

biosorption of cadmium on the sorbent was found to be mainly based on physical and ion-exchange interactions, and these were confirmed by the results of adsorption isotherms. The heavy metal ions biosorption by immobilized *Saccharomyces cerevisiae* cells takes place after Langmuir isotherm model. Based on mathematical calculations carried out, it was found that the kinetics data fitted well the pseudo-second order model to describe the adsorption process. The parameters for this kinetic were determined.

Effect of surface modification of waste yeast from brewery onto Cd²⁺, Zn²⁺, and Cu²⁺ adsorption

The experimental study demonstrated that yeast resulting from beer production process waste had the capacity of eliminating metallic ions from wastewaters. At the same time, the present research points out the importance of different functional groups on the biomass cell walls and the way how these are affected by the application of several treatments. As a cost approach, it is important to notice, that for the potential application on an industrial scale, it is extremely important to remark that yeast can be obtained free of charge or at least at a very low cost from the different industries where it is used. Analyzing the results of experiments we can say that yeast biomass is effective to remove metal ions from aqueous solutions. It would be convenient to use NaOH treated biomass, because in all three cases (Cd²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺) the adsorption capacities increase compared to the biomass untreated adsorption experiments. In this way it was demonstrated the efficiencies of NaOH treatment.

An other important aspect that can be sustained by the resulting data is that carboxyl groups play a fundamental role in biosorption process, and when these were modified, the adsorption capacity decrease dramatically. From the FTIR analyses the functional groups were shown, and also the way how these are influenced as a result of metal adsorption, treatment with ethanol and treatment with NaOH, affirming once more the initial presumptions. In conclusion, the results biosorption is a promising technology and the chemical nature of biomass is extremely important for the efficiency of the process.

Summary of scientific results

1. The research findings enabled us to develop new biosorption methods. Two types of microorganism were used, *Saccharomyces cerevisiae* and *Scenedesmus opoliensis* green algae for heavy metals (Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}) removal from wastewater based on biosorption. The adsorption process was studied in two ways: (1) batch conditions (suspension and Na-alginate immobilized form of yeast) and green algae (suspension), (2) fixed bed column experiments.

2. We developed a method for the removal of heavy metals from synthetic wastewater using *Scenedesmus opoliensis* green algae in aqueous suspension. Three quality parameters were investigated: (1) heavy metal ions concentration in solution after contact with algae, (2) the yield calculated for the biosorption process, and (3) heavy metal ions biosorption capacity of algae and was studied the effect of different parameters of the biosorption.

3. We developed the method of immobilized yeast cells with Na-alginate, this matrix as a suitable material for immobilization of *Saccharomyces cerevisiae* cells. In the case of Zn^{2+} uptake with immobilized yeast cells with Na-alginate, the heavy metal (Zn^{2+}) was totally removed from the water samples. Our results are in agreement with literature data regarding biosorption mechanism that is considered to take place in two stages. In a first stage (dynamic regime) a pseudo-equilibrium is reached, while in a second stage (that takes place in some cases in static regime, on longer time intervals) a slow decrease of metal concentration takes place. This decrease may be explained by metal crossing through the cell wall, when intracellular accumulation takes place.

4. The bentonite sample, yeast biomass and their mixtures, proved to be efficient for the removal of cadmium from model solutions. The highest adsorption capacity was obtained when only bentonite was included in the Ca-alginate beads in batch conditions. As the bentonite concentration decreases, the adsorption capacity decreases as well, even if the amount of yeast increases in batch conditions, excepting the case of the pure yeast sample, which has an intermediate value. When the

removal process was realized in fixed bed conditions, the most efficient sample was also the immobilized bentonite.

5. The best results were obtained in case of waste brewery biomass from Miercurea-Ciuc, Romania for removal of Cd^{2+} from aqueous solutions. Calcium-alginate provided to be a suitable matrix for the immobilization of bakers' yeast cells.

6. Langmuir and Freundlich adsorption isotherms were used to correlate the equilibrium adsorption data. Based on the correlation coefficients, it was concluded that the Langmuir isotherm was more suitable for describing the equilibrium data of cadmium adsorption. In addition, first and pseudo-second order kinetic models were applied to describe the biosorption process. The kinetic parameters for the pseudo-second order kinetics were determined.

7. In the case of brewery yeast biomass the obtained results showed that the biosorption of Cd^{2+} onto *Saccharomyces cerevisiae* strain was a feasible, spontaneous and endothermic process in nature. Thermodynamic parameters, including Gibbs free energy (ΔG°), enthalpy (ΔH°) and entropy (ΔS°) of adsorption were calculated.

8. In the case of waste yeast from brewery (Miercurea-Ciuc, Romania) a study was developed on the importance of different functional groups on the biomass cell walls and the way how these are affected by the application of several treatments. The role of functional groups in adsorption process was determined.

9. The adsorption capacity of waste yeast was affected by different chemical treatments studied, contributing thereby to the study of adsorption mechanism. Different chemical treatments were used such as: NaOH, detergent, methylation, esterification, benzene, glutaraldehyde, CaCl_2 , phosphorylation, oxidation.

10. The treatment with ethanol (esterification of carboxylic groups) gives information about the significant role of carboxyl groups in the cell wall, which contributes to heavy metals biosorption. Another important aspect that can be sustained by the resulting data is that carboxyl groups play a fundamental role in biosorption process, and when these were modified, the adsorption capacity decreased dramatically.

11. It would be convenient to use NaOH treated biomass, because in all three cases (Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}) the adsorption capacities increase compared to the biomass untreated adsorption experiments. In this way the efficiencies of NaOH treatment was demonstrated.

12. From the FTIR analyses the functional groups were shown, and also the way how these are influenced as a result of metal adsorption, treatment with ethanol and treatment with NaOH, affirming once more the initial presumptions.

13. In conclusion it can be stated that according to the results biosorption is a promising technology and the chemical nature of biomass is extremely important for the efficiency of the process.

14. Analyzing the results of experiments we can say that yeast biomass is effective to remove metal ions from aqueous solutions.

15. As a cost approach, it is important to note, that for the potential application on an industrial scale, it is extremely important to remark that yeast can be obtained free of charge or at least at a very low cost from the different industries where it is used.

16. The results proved that the biosorbent from fermentation industry, i.e., waste brewery biomass, which, as a by-product of an industrial process is inexpensive and available in large quantities, could be successfully used to remove cadmium ions from aqueous solutions.

References

1. P.L. Bishop, "Pollution Prevention: Fundamentals and Practice", Tsinghua University Press, Beijing, **2002**, chapter 1.
2. A.T. Al-Fawwaz, W. O. Wan Maznah, *International Conference on Environment Research and Technology (ICERT 2008)*, abstract book.
3. M. Vidali, Bioremediation. *Pure App. Chem.*, **2001**, 73, 1163.
4. K.K.I.U. Arunakumara, Z. Xuecheng, Heavy metal bioaccumulation and toxicity with special reference to microalgae, *J. Ocean Univ. Chin.*, **2008**, 7, 60.
5. C. Lamaia, M. Kruatrachuea, P. Pokethitiyooka, E.S. Upathamb, V. Soonthorn-sarathoola, Toxicity and accumulation of lead and cadmium in the filamentous green alga *Cladophorafracta*: A laboratory study. *Sci. Asia*, **2005**, 31, 121.
6. N. Atri, L.C. Rai, Differential responses of three cyanobacteria to UV- β and Cd, *J. Microbiol. Biotech.*, **2003**, 13, 544.
7. C. Majdik, C. Indolean, T. Pernyeszi, *13-th International Conference of Chemistry*, Cluj-Napoca, 8-11 Nov, **2007**.
8. S.K. Mehata, Use of Algae for Removing Heavy Metal Ions From Wastewater, *Progress and Prospects, Critical Reviews in Biotechnology*, **2005**, 25, 113.
9. L. Fodorpataki, A.L. Marton, T.L. Csorba, Stress-physiological investigation of algal cells cultured in polluted media, *Contributii Botanice*, **2001**, 36, 101.
10. G.M. Gadd, "Fungi in Bioremediation", Cambridge University Press, Cambridge, **2001**, chapter 5.
11. C.P. Kurtzman, J.W. Fell, "The Yeast Handbook", Germany: Springer – Verlag Berlin Heidelberg, **2006**, chapter 1.
12. G.M. Gadd, J. A. Sayer, "Environmental Microbe–Metal Interactions", ASM Press, Washington DC, **2000**, chapter 3.
13. S. Li, J-I. Xia, H. Huan, N. Zhen-yoan, Q. Guan-zhou, Biosorption mechanism of Cr(VI) onto cells of *Synechococcus sp.*, *J. Central South University of Technology*, **2007**, 14, 157.
14. C. Cojocaru, M. Diaconu, I. Crețescu, J. Savić, V. Vasić, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering. Aspects*, **2009**, 335, 181.
15. Y.L. Lai, G. Annadurai, F.C. Huang, J.F. Lee, Biosorption of Zn(II) on the different Ca-alginate beads from aqueous solution, *Bioresource Technology*, 2008, 99, 6480.
16. S.S. Ahluwalia, D. Goyal, Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater, *Bioresource Technology*, **2007**, 98, 2243.
17. D. Bréant, K. Jézéquel, T. Lebeau, Optimisation of the cell release from immobilised cells of *Bacillus simplex* cultivated in culture media enriched with Cd²⁺: influence of Cd²⁺, inoculum size, culture medium and alginate beads characteristics, *Biotechnology Letters*, **2002**, 24, 1237.
18. A. Măicăneanu, H. Bedeleian, M. Stanca, "Zeoliții naturali. Catacterizare și aplicații în protecția mediului", Presa Universitară Clujeană, Cluj-Napoca, **2008**, chapter 6.

19. I. Moreno-Garrido, Immobilized microalgae: current techniques and uses (review), *Bioresource Technology*, **2008**, *99*, 3949.
20. S. Zhu, H. Hou, Y. Xue,: Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto bentonite, *Applied Clay Science*, **2008**, *40*, 171.
21. S. Veli, B. Alyuz, Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay, *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, *149*, 226.
22. A. Sarı, M. Tuzen, M. Soylak, Adsorption of Pb (II) and Cr(III) from Aqueous Solution on Celtek Clay, *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, *144*, 41.
23. S. Yang, J. Li, Y. Lu, Y. Chen, X. Wang, Sorption of Ni(II) on GMZ bentonite: Effects of pH, ionic strength, foreign ions, humic acid and temperature, *Applied Radiation and Isotopes*, **2009**, *67*, 1600.
24. K.G. Bhattacharyya, S.S. Gupta, Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, **2008**, *140*, 114.
25. H. Bedelean, A. Măicăneanu, S. Burca, M. Stanca, Removal of heavy metal ions from wastewaters using natural clays, *Clay Minerals*, **2009**, *44*, 487.
26. Sz. Tonk, A. Măicăneanu, C. Indolean, T. Pernyeszi, C. Majdik, *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, **2010**, in press.
27. H. Bedelean, A. Măicăneanu, S. Burca, M. Stanca, *Studia Babeş-Bolyai Geologia*, **2010**, in press.
28. L. Deng, X. Zhu, Y. Su, H. Su, X. Wang, Biosorption and desorption of Cd²⁺ from wastewater by dehydrated shreds of *Cladophora fascicularis*, *Chin. J. Oceanol. Limnol.*, **2008**, *26*, 45.
29. P. Dostalek, M. Patzak, P. Matejka, Influence os specific growth limitationon biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*, *Int. Biodeter. & Biodegrad.*, **2004**, *54*, 203.
30. A. Saeed, M. Iqbal, Immobilization of blue green microalgae on loofa sponge to biosorb cadmium in repeated shake flask batch and continuous flow fixed bed column reactor system, *J. Microbiol. & Biotechnol.*, **2006**, *22*, 775.
31. M.G. Lee, J.H. Lim, S.K. Kam, Biosorption Characteristics in the Mixed Heavy Metal Solution by Biosorbents of Marine Brown Algae , *Korean J. Chem. En.*, **2002**, *19*, 277.
32. R.R. Bansode, J.N. Losso, W.E. Marshall, R.M. Rao, R.J. Portier, Adsorption of metal ions by pecan shell-based granular activated carbons, *Bioresour. Technol.*, **2003**, *89*, 115.
33. C. Chen, J.L. Wang, Influence of metal ionic characteristics on their biosorption capacity by *Saccharomyces cerevisiae*, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **2002**, *74*, 911.
34. C. Chen, J.L. Wang, Removal of Pb²⁺, Ag⁺, Cs⁺ and Sr²⁺ from aqueous solution by brewery's waste biomass, *J. Hazard. Mater.*, **2008**, *151*, 65.
35. A. Kogej, A. Parko, Comparison of *Rhizopus nigricans* in a pelleted growth form with some other types of waste microbial biomass as biosorbents for metal ions, *World J. Microbiol. Biotechnol.*, **2001**, *17*, 677.

36. M. Gopal, K. Pakshirajan, T. Swaminathan, Heavy metal removal by biosorption using *Phanerochaete chrysosporium*, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **2002**, 102-103, 227.
37. M.Y. Arica, M. Bayramolu, G. Yilmaz, M. Bekta, G. Genc, Biosorption of Hg^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} by Ca-alginate and immobilized wood-rotting fungus *Funalia trogii*, *J. Hazard. Mater.*, **2004**, 109, 191.
38. K. Vijayaraghavan, Y.S. Yun, Bacterial biosorbents and biosorption, *Biotechnol. Adv.*, **2008**, 26, 266.
39. J. Wang, C. Chen, Biosorbent for heavy metals removal and their future, *Biotechnol. Adv.*, **2009**, 27, 195.
40. J. Wu, H.-Q. Yu, Biosorption of 2,4-dichlorophenol by immobilized white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* from aqueous solution, *Bioresour. Technol.*, **2007**, 98, 253.
41. T. Lebeau, D. Bagot, K. Jezequel, B. Fabre, Cadmium biosorption by free and immobilised microorganisms cultivated in a liquid soil extract medium: effects of Cd, pH and techniques of culture, *Sci. Total Environ.*, **2002**, 291, 73.
42. N. Rangsayatorn, P. Pokethitiyook, E.S. Upatham, G.R. Lanza, Cadmium biosorption by cells of *Spirulina platensis* TISTR 8217 immobilized in alginate and silica gel, *Environ. International* **2004**, 30, 57.
43. M.Y. Arica, G. Bayramoglu, M. Yilmaz, S. Bektas, Ö. Genc, Biosorption of Hg^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} by Ca-alginate and immobilized wood-rotting fungus *Funalia trogii*, *J. Hazard. Mater.*, **2004**, 109, 191.
44. Y.-L. Lai, G. Annadurai, F.-C. Huang, J.-F. Lee, Biosorption of Zn(II) on the different Ca-alginate beads from aqueous solution, *Bioresour. Technol.*, **2008**, 99, 6480.
45. J.L. Wang and C. Chen, Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a review, *Biotechnol. Adv.*, **2006**, 24, 427.
46. J. Park, S. B. Choi, Metal recovery using immobilized cell suspension from brewery, *Korean J. Chem.*, **2002**, 19, 68.
47. Y. Göksungur, S. Üren, U. Güvenç, Biosorption of cadmium and lead ions by ethanol treated waste baker's yeast biomass, *Bioresour. Technol.*, **2005**, 96, 103.
48. K.K.I.U. Arunakumara, Z. Xuecheng, Heavy Metal Bioaccumulation and Toxicity with Special Reference to Microalgae, *J. Ocean Univ. Chin.*, **2008**, 7, 60.
49. P. Vasudevan, V. Padmavathy, S. C. Dhingra, Kinetics of biosorption of cadmium on Baker's yeast, *Bioresour. Technol.*, **2003**, 89, 281.
50. P. Vasudevan, V. Padmavathy, S.C. Dhingra, Cadmium ion (II) and nickel(II) ion biosorption on yeast: Application of equilibrium model, *J. Sci. Ind. Res.*, **2006**, 65, 1013.
51. C. Namasivayam, D. Sangeetha, Removal and recovery of vanadium (V) by adsorption onto $ZnCl_2$ activated carbon: Kinetic and isotherms, *Adsorp. Sci. Technol.*, **2006**, 12, 103.

52. J. Febrianto, A. N. Kosasih, J. Sunarsao, Y. Ja, N. Indraswati, S. Ismadji, Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary, *J. Hazard. Mater.*, **2009**, *162*, 616.
53. J.L. Wang, C. Chen, Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a review, *Biotechnol. Adv.*, **2006**, *24*, 427.
54. http://biochemie.web.med.uni-muenchen.de/Yeast_Biol/02%20Yeast%20Cell%20Architecture%20and%20Function.pdf
55. Y. Liu and H. Xu, Equilibrium, thermodynamics and mechanisms of Ni²⁺ biosorption by aerobic granules, *Biochem. Eng. J.*, **2007**, *35*, 174.
56. J.E.M. Ramiro, P. Rosana and A.R.B. Rui, Cadmium (II) and zinc (II) adsorption by the aquatic moss *Fontinalis antipyretica*: effect of temperature, pH and water hardness, *Water Res.*, **2004**, *38*, 693.
57. Romanian Government decisions, HG 188/2002 modified with HG 352/2005.
58. Romanian Law 458/2002 modified with Law 311/2004.
59. L. Huang, G. Zeng, D. Huang, L. Li, C. Du and L. Zhang, Biosorption of cadmium(II) from aqueous solution onto *Hydrilla verticillata*, *Environ. Earth Sci.*, **2010**, *60*, 1683.
60. L. Deng, Y. Su, H. Su, X. Wang and X. Zhu, Biosorption of copper (II) and lead (II) from aqueous solutions by nonliving green algae *Cladophora fascicularis*: Equilibrium, kinetics and environmental effects, *Adsorption*, **2006**, *12*, 267.
61. F. Veglio, F. Beolchini and A. Gasbarro, Biosorption of toxic metals: an equilibrium study using free cells of *Arthrobacter sp.*, *Process Biochemistry*, **1997**, *32*, 99.
62. J. Choong and H.P. Kwang, Adsorption and desorption characteristics of mercury (II) ions using aminated chitosan bead, *Water Res.*, **2005**, *39*, 3938.
63. A. Iyer, K. Mody and B. Jha, Biosorption of Heavy Metals by a Marine Bacterium, *Mar. Pollut. Bull.*, **2005**, *50*, 340.
64. Y. Göksungur, S. Üren and U. Güvenç, Biosorption of cadmium and lead ions by ethanol treated waste baker's yeast biomass, *Bioresource Technol.*, **2005**, *96*, 103.
65. S. Tunali, T. Akar, A.S. Özcan, I. Kiran and A. Özcan, Equilibrium and kinetics of biosorption of lead(II) from aqueous solutions by *Cephalosporium aphidicola*, *Sep. Purif. Technol.*, **2006**, *47*, 105.
66. H.K. Hansen, A. Ribeiro, and E. Mateus, Biosorption of arsenic(V) with *Lessonia nigrescens*, *Miner. Eng.*, **2006**, *19*, 486.
67. N. Lokeshwari and K. Joshi, Biosorption of Heavy Metals (Chromium) using Biomass, *Global J. of Environ. Res.*, **2009**, *3*, 29.
68. P.A.S.S. Marques, M.F. Rosa and H.M. Pinheiro, pH effects on the removal of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ from aqueous solution by waste brewery biomass. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, **2000**, *2*, 135.
69. Y-P. Ting and G. Sun, Heavy metal uptake capacities of common marine macroalgal biomass, *J. of Chem. Technol. and Biotechnol.*, **2000**, *75*, 541.

70. Q. Yu, J.T. Matheickal and P. Kaewsarn, Heavy metal uptake capacities of common marine macro algal biomass. *Wat. Res.*, **1999**, 33, 1534.
71. A. Sari and M. Tuzen, Kinetic and equilibrium studies of biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Amanita rubescens*) biomass, *J. Hazard. Mater.*, **2009**, 164, 1004.
72. F.A.A. Al-Rub, Biosorption of Zinc on Palm Tree Leaves: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics Studies, *Sep. Sci. Technol.*, **2006**, 41, 3499.
73. N. Lokeshwari and K. Joshi, Biosorption of Heavy metal (chromium) using Biomass. *Global Journal of Environmental Research*, *Global J. Environ. Res.*, **2009**, 3, 29.
74. M.D. Mashitah, Y. Yus Azila, S. Bhatia, Biosorption of cadmium (II) ions by immobilized cells of *Pycnoporous sanguineus* from aqueous solution, *Bioresource Technology*, **2008**, 99, 4742.
75. E. Malkoc, Y. Nuhoglu, Investigations of nickel(II) removal from aqueous solutions using tea factory waste, *J. of Hazardous Materials*, **2005**, B 127, 120.
76. M.Y. Arica, Y. Kacar, O. Genc, Entrapment of white-rot fungus *Trametes versicolor* in Ca-alginate beads: preparation and biosorption kinetic analysis for cadmium removal from an aqueous solution, *Bioresource Technology*, **2001**, 80, 121.
77. C.C.V. Cruz, A.C.A. Da Costa - Henriques, C.A. Luna, Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum sp.* Biomass, *Bioresource Technology*, **2004**, 91, 249.
78. T. Viraraghavan, J. Jegan, K. Palanivelu, M. Velan, Biosorption of copper, cobalt and nickel by marine green alga *Ulva reticulata* in a packed column, *Chemosphere*, **2005**, 60, 419.
79. A.Y. Dursun, A comparative study on determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper(II) and lead(II) ions onto pretreated *Aspergillus niger*, *iochemical Engineeering Journal*, **2006**, 28, 187.
80. G. Bayramoglu, S. Bektas, M.Y. Arica, Biosorption of heavy metal ions on immobilized white-rot fungus *Trametes versicolor*, *Journal of Hazardous Materials*, **2003**, B101, 285.
81. Z. Asku, Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel(II) ions onto *Chlorella vulgaris*, *Process Biochemistry*, **2002**, 38, 89.
82. C. Namasivayam, D. Sangeeth, Removal and recovery of vanadium(V) by adsorption onto ZnCl₂ activated carbon: Kinetics and isotherms, *Journal of Hazardous Materials*, **2006**, 12, 103.
83. P. Dostalek, M. Patzak, P. Matejka, Influence of specific growth limitation on biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*, *International Biodeterioration & Biodegradation*, **2004**, 54, 203.
84. P. Vasudevan, V. Padmavathy, S.C. Dhingra, Kinetics of biosorption of cadmium on Baker's yeast, *Bioresource Technology*, **2003**, 89, 281.

85. Sz. Tonk, A. Măicăneanu, C. Indolean, S. Burca, C. Majdik, Application of immobilized waste brewery yeast cells for Cd²⁺ removal. Equilibrium and Kinetics, *Journal of Chemical Serbian Society*, **2011**, 76, 363.
86. G. Yan, T. Viraraghavan, Effect of pretreatment on the bioadsorption of heavy metals on *Mucor rouxii*, ISSN 0378-4738= Water SA, **2000**, 26, 119.
87. G.M. Gadd, Microbes in Extreme Environmentals. Academic Press, London. 84.
88. E. Fourest, J.C. Roux, Heavy metal biosorption by fungal mycelial byproducts: Mechanisms and influence of pH, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **1992**, 37, 399.
89. K. Parvathi, R. Nagendran, Functional groups on waste beer yeast involved in chromium biosorption from electroplating effluent, *World J Microbiol Biotechnol.*, **2008**, 24, 2865.
90. Y. Göksungur, S. Üren, U. Güvenc, Biosorption of cadmium and lead ions by ethanol treated waste baker's yeast biomass, *Bioresour. Technol.*, **2005**, 96, 103.
91. Y. Göksungur, S. Üren, U. Güvenc, Biosorption of Copper Ions by Caustic Treated Waste Baker's Yeast Biomass, *Turk Journal Biol.*, **2003**, 27, 23.
92. M.A. Martín-Lara, F. Pagnanelli, S. Mainelli, M. Calero, L. Toro, Chemical treatment of olive pomace: effect on acid-base properties and metal biosorption capacity, *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, 156, 448.
93. H.N. Bhatti, R. Khalid, M.A. Hanif, Dynamic biosorption of Zn(II) and Cu(II) using pretreated *Rosa gruss* an teplitz (red rose) distillation sludge, *Chemical Engineering Journal*, **2009**, 148, 434.
94. K. Parvathi, R. Nagendran, R. Nareshkumar, Lead biosorption onto waste beer yeast by-product, a means to decontaminate effluent generated from battery manufacturing industry, *Environ. Biotechnol.*, **2007**, 10, 1.
95. R. Vieira, B. Volesky, Biosorption: a solution to pollution?, *Int. Microbiol.*, **2000**, 3, 17.
96. O. Das, D. Charumathi, R. Vimala, Effect of pretreatment on Cd²⁺ biosorption by mycelial biomass of *Pleurotus florida*, *African J. of Biotechnology*, **2007**, 6, 2555.
97. A. Cabuk, S. Ilhan, C. Filik, F. Caliskan, Pb²⁺ biosorption by pretreated fungal biomass, *Turkish Journal of Biology*, **2005**, 29, 23.
98. H. Yazici, M. Kilic, M. Solak, Biosorption of copper(II) by *Marrubium globosum* subsp. *Globosum leaves* powder: Effect of chemical pre-treatment, *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, 151, 669.
99. J. Yu, M. Tong, X. Sun, B. Li, Cystin-modified for Cd(II) and Pb(II) biosorption, *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, 143, 277.
100. A.E. Navarro, R. Portales, M. Sun-Kou, B. Llanos, Effect of pH on phenol biosorption by marine seaweeds, *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, 156, 405.
101. E. Burattini, M. Cavagna, R. Dell'Anna, F. Malvezzi Campeggi, F. Monti, F. Rossi, S. Torriani, A FTIR microspectroscopy study of autolysis in cells of the wine yeast, *Vibrational Spectroscopy*, **2007**, 47, 139.
102. K. Chojnacka, Biosorption and Bioaccumulation-the prospects for practical applications, *Bioenvironment International*, **2010**, 36, 299.

Tudományos tevékenység jegyzéke

A témában megjelent IF-os szakcikkek

Tonk Szende, Maria Stanca, Cornelia Majdik, Cerasella Indolean, Silvia Burca, Pernyeszi Timea, Tóthmérész Béla: Cd²⁺ Removal From Synthetic Wastewaters Using *Scenedesmus opoliensis* Green Algae, STUDIA UNIVERSITATIS BABEȘ-BOLYAI, CHEMIA, LIII, 3, 2008, pp. 31-37.

Cornelia Majdik, Cerasella Indolean, **Tonk Szende**, Andrada Măicăneanu, Pernyeszi Timea, Tóthmérész Béla: Removal Of Zn²⁺ From Some Synthetic Wastewaters By Immobilized *Saccharomyces cerevisiae* Cells, STUDIA UNIVERSITATIS BABEȘ-BOLYAI, CHEMIA, LIII, 3, 2008, pp. 71-76.

Majdik Cornelia, Hasni Ould Tfeil, Andrada Măicăneanu, Cerasella Indolean, Silvia Burcă, **Tonk Szende**, Maria Stanca: Fixed Bed Studies for Cd(II) Removal From Model Solutions Using Immobilized Bentonite/Yeast Mixtures STUDIA UNIVERSITATIS BABEȘ-BOLYAI, CHEMIA, Special Issue 2, 2009, pp. 153-162.

Szende Tonk, Andrada Măicăneanu, Cerasella Indolean, Silvia Burca, Cornelia Majdik: Application of immobilized waste brewery yeast cells for Cd²⁺ removal. Equilibrium and Kinetics, JOURNAL OF THE SERBIAN CHEMICAL SOCIETY, Vol. 76, No.3, 2011, pp. 363-373.

Cornelia Majdik, Cerasella Indolean, **Tonk Szende**, Andrada Măicăneanu, Maria Stanca, Paul Mezey: Suspended and immobilized brewery waste biomass and commercial yeast biosorbents for Cd(II) removal. A thermodynamic study. REVUE ROUMAIN DE CHIMIE, Vol. 55, No. 11-12, 2010, pp. 871-877.

Tonk Szende, Cerasella Indolean, Silvia Burcă, Andrada Măicăneanu, Kocsis Béla, Majdik Cornelia: Biosorption of Cd²⁺ Ions By Immobilized Cells of *Saccharomyces cerevisiae*. Adsorption Equilibrium and Kinetic Studies, STUDIA UNIVERSITATIS BABEȘ-BOLYAI, CHEMIA, LV, 3, 2010, pp. 129-137.

A témában megjelent nem IF-os szakcikkek

Tálos Katalin, Páger Csilla, **Tonk Szende**, Majdik Kornélia, Kocsis Béla, Kilár Ferenc, Pernyeszi Timea: Cadmium Biosorption On Native *Saccharomyces cerevisiae* Cells in Aqueous Suspension, ACTA

A témában megjelent magyar nyelvű szakkikkek

Tonk Szende, Cornelia Majdik: Az ólom bioszorpciójának tanulmányozása élő és élettelen sejtekkel. IX. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság, Kolozsvár, 2003. pp. 366-368.

Majdik K., **Tonk Sz.**, Alternatív lehetőségek fenoltartalmú vizek tisztítására, XII. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság, Kolozsvár, 2006. pp. 120.

A témában elhangzott előadások

2003. okt. 25. Kolozsvár, Erdélyi Múzeum Egyesület, Természettud. és Matematikai Szakosztály Éves Tud. Értekezlete, Péntes Á., Tőkés B., Majdik K., Kilár F., **Tonk Sz.**, Domahidi L., A Cr VI és a Fe III ionok bioszorpciója „*Saccharomyces cerevisiae*” sejtekkel

2003. nov. 14-15. Kolozsvár, Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság, IX. Nemzetközi Vegyészkonferencia, **Tonk Sz.**, Majdik K., Tőkés B., Az ólom bioszorpciójának tanulmányozása élő és élettelen sejtekkel

2006. jún. 2. Pécs, II. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia, Majdik K., **Tonk Sz.**, Szabó E., Fenoltartalmú származékok eltávolítása természetes vizekből bioszorpció útján

2009. nov. 11. Nagyszombat, Mária Csapó, Katalin Táros, **Szende Tonk**, Cornelia Majdik, Ferenc Kilár, Tímea Pernyeszi, Biosorption of lead by waste yeast from brewery in aqueous suspension: isotherms and kinetics

2009. márc. 26-29. Kolozsvár, Sapientia-Erdélyi Magyar Tudományegyetem. V. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia Táros Katalin, **Tonk Szende**, Páger Csilla, Majdik Kornélia, Kocsis Béla, Kilár Ferenc, Pernyeszi Tímea, Kadmium bioszorpció tanulmányozása kezeletlen *Saccharomyces cerevisiae* sejteken vizes szuszpenzióban

A témában bemutatott posztterek

2004. okt. 15-16. Szilágysomlyó, Universitatea Babeş-Bolyai. The Impact of Physical Bio-Geo-Chemical Factors on the Sustainable

- Development. Majdik K., **Tonk Sz.**, The Elimination of Waste Water Iron by Biosorption
2006. okt. 3-8. Csíkszereda, Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság, XII. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Majdik K., **Tonk Sz.**, Alternatív lehetőségek fenoltartalmú ipari vizek tisztítására
2009. márc. 26-29. Kolozsvár, Universitatea Sapientia. V. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia, Majdik K., Cerasella I., Andrada M., **Tonk Sz.**, Pernyeszi T., Tóthmérész B., Az Pb^{2+} ionok szennyvizekből való eltávolítása immobilizált „*Saccharomyces cerevisiae*” élesztősejtek segítségével
2009. nov. 12-15. Târgu-Mures, Hungarian Technical Scientific Society of Transylvania, XV. International Conference on Chemistry, Cornelia Majdik, Hasni Ould Tfeil, Andrada Măicănanu, Cerasella Indolean, Silvia Burca, Szende Tonk, Maria Stanca, Fixed Bed And Batch Studies For Cd^{2+} Removal From Wastewaters Using Immobilized Bentonite/Yeast Mixture
2010. júl. 8. Pécs, Bioanalysis, Majdik Cornelia^a, Hasni Ould Tfeil, Andrada Măicăneanu, Cerasella Indolean, Silvia Burcă, **Tonk Szende**, Maria Stanca, Fixed Bed Studies for Cd(II) Removal From Model Solutions Using Immobilized Bentonite/Yeast Mixtures
2011. nov. 3-5. Kolozsvár, Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság, XVII. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Nagy Boldizsár, Török Annamária, Cerasella Indolean, **Tonk Szende**, Majdik Kornélia, Biosorption of Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} from Aqueous solution by death Macrofungus (*Agaricus bisporus*) Biomass
2011. dec. 5. Kolozsvár, 11th edition of the symposium „Metal Elements in Environment, Medicine and Biology, Boldizsár Á. Nagy, Majdik Kornélia, Cerasella Indolean, **Tonk Szende**, Luminița Silaghi-Dumitrescu, Comparative studies on ultrasound treated and untreated *Saccharomyces cerevisiae* cells for Cd^{2+} biosorption from synthetic aqueous solution

A témában elnyert pályázatok

Egyéni

- 2008-2009 Magyar Tudományos Akadémia, Budapest, **Tonk Sz.**, Fenoltartalmú szennyeződések eltávolítása vizes oldatból bioszorpció útján
- 2008-2009 Magyar Tudományos Akadémia, Budapest, **Tonk Sz.**, A Cd ionok adszorpciós képességének tanulmányozása „*Saccharomyces cerevisiae*” sejtekkel

2009-2010 Magyar Tudományos Akadémia, Budapest, **Tonk Sz.**, A nehézfémek „*Saccharomyces cerevisiae*” törzsre gyakorolt toxicitásának vizsgálata

Résztvevő

2004-2005 Sapientia-Kutatási Programok Intézete, Kolozsvár, Majdik K., **Tonk Sz.**, Tőkés B., Domahidi L. A Fe és Cr szennyeződések eltávolítása szennyvizekből biotechnológiai módszerekkel

2008-2009 Magyar Tudományos Akadémia, Budapest, Majdik K., **Tonk Sz.**, Cerasella I., Hegedus E., Pernyeszi T. Új típusú bioszorbens alkalmazása nehézfémionok megkötésére

2009-2010 Magyar Tudományos Akadémia, Budapest, Majdik K., **Tonk Sz.**, Cerasella I., Pernyeszi T. A fitoextrakció, mint alternatív lehetőség a nehézfémekkel szennyezett talajok rehabilitációjában

EGYÉB

Szakkönyv

Majdik Kornélia és Tonk Szende, Á.: Biokémiai alkalmazások. Scientia Kiadó, 2007.

Külföldi folyóiratokban megjelent szakcikkek

Zs. Déri, L. Toró, Gy. Bányász, Cs. Krézsek, T. Néda, **Sz. Bálint**, Radon soil gas exhalation rate in different geographical zones in the Carpathian Basin. J.P. McLaughlin, S.E. Simopoulos, F. Steinhausler, F. (eds.): The Natural Radiation Environment. The 7th International Symposium on the Natural Environment. Rhodes, Greece May 20-24, Elsevier, Amsterdam, 2002, pp. 378-380.

Néda T., Mócsy I., **Tonk Sz.**, Radon and Alpha Decay Products Concentration into University of Cluj. 4th European Conference on Protection Against Radon at Home and at Work, Praha, 2004. Vol. II. pp. 1-7. (Proceedings CD).

Konferenciakötetben megjelent szakcikkek

Tonk Sz., A hajkeratin és a tioglikolsav reakciójának tanulmányozása. RODOSZ Tanulmányok, Kolozsvár, Kriterion, 2002. pp. 19-28.

Tonk Sz., A radon, mint környezeti probléma-védekezés a radon ellen. VIII. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság, Kolozsvár, 2002. old. 328-329.

Konferencián elhangzott előadások

2001. okt. 27. Kolozsvár - Erdélyi Múzeum Egyesület, Természettud. és Matematikai Szakosztály Éves Tud. Értekezlete, **Bálint Sz.**, Különböző anyagok radongátló hatékonysága
2002. máj. 20-24. Rhodos, Seventh International Symposium, Natural Radiation Environment VII., Mocsy I., Zs. Déri, L.Toró, Gy. Bányász, Cs. Krézsek, T. Néda, **Sz. Bálint.**, Radon soil gas exhalation rate in different geographical zones in the Carpathian Basin.
2002. nov. 12. Marosvásárhely, Erdélyi Múzeum Egyesület, Tudományos ülészak, Mócsy I., Neda T., Krézsek Cs., Déry Zs., Bányász Gy., **Bálint Sz.**, A radon, mint környezeti probléma a Kárpát-medencében
2002. nov. 15-17. Kolozsvár, Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság, VIII. Nemzetközi Vegyészkonferencia, **Tonk Sz.**, A radon, mint környezeti probléma - védekezés a radon ellen
2003. márc. 22-23. Kolozsvár, RODOSZ (Romániai Doktoranduszok Országos Szövetsége), III. Rodosz Tudományos Konferencia, **Tonk Sz.**, A hajkeratin és a tioglikolsav reakciójának tanulmányozása.
2003. ápr. 11-12. Kolozsvár, RODOSZ (Romániai Doktoranduszok Országos Szövetsége), IV. Rodosz Tudományos Konferencia, **Tonk Sz.**, Radon kutatások a székelyföldi mofettákban
2004. jún. 28- júl. 2. Prága, Radon and Alpha Decay Products Concentration into University of Cluj. 4th European Conference on Protection Against Radon at Home and at Work, Néda T., Mócsy I., **Tonk Sz.**, Radon and Alpha Decay Products Concentration into University of Cluj
2005. márc. 17-18. Kolozsvár, Sapientia-Erdélyi Magyar Tudományegyetem, I. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia, Csige I., Gyila S., Hakl J., Vásárhelyi A., Hunyadi I., Molnár M., Palcsu L., **Tonk Sz.**, Mócsy I., Mofettafizika

Kutatási pályázatok, szerződések

- 2001-2002 Magyar Tudományos Akadémia, „Arany János Közalapítvány a Tudományért”, Mócsy I., **Tonk Sz.**, Krézsek Cs., Néda T., Budapest (12 hónap)- kutatási csoport tagja
- 2002-2003 Magyar Tudományos Akadémia, „Arany János Közalapítvány a Tudományért”, Mócsy I., **Tonk Sz.**, Krézsek Cs., Néda T., Hening K., Budapest (12 hónap)- kutatási csoport tagja
- 2002-2005 „Márton Áron” Tanulmányi Ösztöndíj, Budapest (3 év)
- 2003 Magyar Tudományos Akadémia, Domus Hungarica, Budapest-Debrecen -kutatási ösztöndíj (3 hónap)
- 2003-2004 Sapientia–Kutatási Programok Intézete, Majdik K., Tókes B., **Tonk Sz.**, Katona G., Kolozsvár, Heterociklusos vegyületek analízise spektroszkópiai módszerrel (12 hónap)- kutatási csoport tagja
- 2005-2006 Sapientia–Kutatási Programok Intézete, Kolozsvár- tanulmányi ösztöndíj
- 2007-2008 Sapientia–Kutatási Programok Intézete, Farkas Gy., Szigyartó L., Zsigmond A., **Tonk Sz.**, Boros I., Kolozsvár, Az erdélyi úthálózat környezetre gyakorolt hatása (10 hónap) - kutatási csoport tagja
- 2007-2008 Sapientia–Kutatási Programok Intézete, Mócsy I., Urák I., Néda T., Nagy K., **Tonk Sz.**, Kolozsvár, Az észak-erdélyi autópálya építésének környezetre gyakorolt hatása (10 hónap) - kutatási csoport tagja
- 2009-2010 Sapientia–Kutatási Programok Intézete, Kolozsvár, Székelyföldi posztvulkanikus jelenségek tanulmányozása (10 hónap) - kutatási csoport tagja
- 2010-2011 Sapientia–Kutatási Programok Intézete, Kolozsvár, Székelyföldi posztvulkanikus jelenségek tanulmányozása (10 hónap) - kutatási csoport tagja