

**UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI din CLUJ-NAPOCA**  
**Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică**  
**Catedra de Inginerie Chimică și Știința Materialelor Oxidice**

**Degradarea micotoxinelor AFB1, AFB2,  
AFG2 și T-2 din uleiul de floarea-soarelui sub  
acțiunea radiațiilor UV**

**Rezumatul lucrării de doctorat**

**Conducător științific,  
Prof. Dr. Ing. Paul-Șerban Agachi**

**Doctorand,  
Șef lucr. Ing. Gombos Sándor**

**Cluj-Napoca  
2010**

## **Mulțumiri**

Domnilor Prof. Dr. Ing. Paul-Șerban Agachi, Prof. Dr. Csapó János, Prof. Dr. Ing. Ovidiu Muntean profunda mea recunoștință pentru încrederea, îndrumările, răbdarea și înțelegerea acordate pe parcursul realizării acestei lucrări.

## CUPRINS

1. Introducere .....	6
2. Considerente teoretice .....	10
2.1. Caracterizarea micotoxinelor .....	10
2.2. Efectele micotoxinelor asupra sănătății umane .....	14
2.3. Aflatoxine .....	15
2.3.1. Istoric .....	16
2.3.2. Nomenclatura aflatoxinelor .....	16
2.3.3. Toxicitatea aflatoxinelor .....	17
2.3.4. Proprietățile fizice ale aflatoxinelor .....	18
2.3.5. Proprietățile chimice ale aflatoxinelor .....	18
2.3.6. Concentrația maximă admisibilă a aflatoxinelor .....	21
2.4. Toxina T-2 .....	21
2.4.1. Istoric .....	21
2.4.2. Specii de de ciuperci parazite producătoare de toxina T-2 .....	22
2.4.3. Toxicitatea toxinei T-2 .....	22
2.4.4. Proprietăți fizice și chimice ale toxinei T-2 .....	22
2.5. Metode de reducere a concentrației micotoxinelor .....	23
2.5.1. Diluarea .....	23
2.5.2. Decontaminarea prin metode fizice .....	23
2.5.3. Decontaminarea prin metode chimice .....	24
2.5.4. Decontaminarea cu ajutorul adsorbanților .....	24
2.5.5. Efectul radiațiilor electromagnetice asupra micotoxinelor .....	25
3. Uleiul de floarea-soarelui .....	25
3.1. Caracterizarea uleiului de floarea-soarelui .....	25
3.2. Proprietățile fizice și chimice .....	26
3.2.1. Proprietățile fizice și chimice ale acizilor grași prezenți în UFS .....	27
3.2.2. Acizi $\omega$ -3 și $\omega$ -6 din UFS .....	31
3.3. Rafinarea UFS .....	33
4. Principiile și aplicațiile tehnologiei UV .....	35
4.1. Principiile de bază ale tehnologiei UV .....	35

4.2. Mecanismul de generare a luminii UV .....	35
4.3. Propagarea luminii UV .....	36
4.4. Principiul de bază al fotochimiei .....	37
4.5. Termeni și definiții referitoare la fotochimie .....	38
4.5.1. Energia radiațiilor UV .....	38
4.5.2. Energia absorbită .....	39
4.5.3. Utilizarea radiațiilor UV în industria alimentară .....	40
4.5.4. Starea curentă și reglementările internaționale ale iradierii UV .....	41
4.6. Sursa de lumină UV .....	41
4.6.1. Lampa cu mercur de joasă presiune .....	42
4.7. Caracterizarea alimentelor în raport cu radiația UV .....	43
4.7.1. Termeni și definiții specifice .....	44
4.8. Determinarea analitică a distribuției fluxului UV .....	45
4.9. Efecte radiațiilor UV asupra calității produselor alimentare .....	46
4.9.1. Considerații de bază .....	46
4.9.2. Chimia fotodegradării .....	47
4.9.3. Interacțiunea radiațiilor UV cu componentii valoroși din produsele alimentare .....	48
4.10. Necesitatea decontaminării UFS .....	49
5. Obiective .....	49
6. Mecanismul de inactivare al micotoxinelor sub acțiunea radiațiilor UV .....	50
7. Estimarea dozei de radiații UV necesare .....	51
7.1. Factorii care influențează inactivarea UV .....	51
7.2. Solidele în suspensie .....	52
7.3. Efectul temperaturii .....	52
7.4. Fluxul de radiații UV .....	53
8. Modelarea cineticii fotodegradării micotoxinelor .....	54
9. Fenomene de transport în decontaminarea cu radiații UV .....	55
9.1. Iradierea UV a UFS .....	55
9.2. Consumul de energie al pompării .....	57
9.3. Diametrul hidraulic .....	58
9.4. Lungimea de intrare în spațiul inelar .....	59

10. Particularitățile fotodegradării micotoxinelor .....	60
10.1. Principii și convenții.....	60
10.2. Desfășurarea procesului de fotodegradare .....	62
11. Modelarea reactorului fotochimic .....	63
11.1. Modelarea reactoarelor fotochimice în literatura de specialitate .....	63
11.2. Principalele legi fizice și chimice utilizate în elaborarea modelului matematic .....	66
11.2.1. Legea conservării masei .....	66
11.2.2. Legea conservării căldurii .....	71
11.2.3. Legea conservării impulsului .....	73
11.2.4. Aspecte generale ale procesului de transfer-transport.....	73
11.2.4.1. Mecanismul molecular difuzional .....	74
11.2.4.2. Mecanismul convectiv-molecular .....	75
11.2.4.3. Mecanismul convectiv-turbulent.....	76
11.2.4.4. Coeficientul de transfer .....	78
11.2.4.5. Dispersia .....	82
12. Considerații asupra reactorului fotochimic cu cilindrii concentrici .....	84
13. Modelarea fotodegradării efectuate în prezența și în absența bentonitei .....	87
14. Efectuarea experiențelor.....	91
15. Rezultatele determinărilor experimentale .....	93
16. Determinarea efectului temperaturii.....	109
17. Evaluarea consumului de energie electrică al sursei UV.....	118
18. Studiul fotoreactorului în mediul Ansys Multiphysics și Comsol Multiphysics.....	120
19. Studii toxicologice pentru verificarea calității UFS decontaminat.....	121
20. Automatizarea procesului de tratare.....	121
21. Modelarea în mediul <i>Aspen HYSYS</i> a instalației industriale.....	132
22. Concluzii.....	133
23. Bibliografie.....	136
24. Anexe.....	149

## Introducere

Obiectivul tezei de doctorat este fotodegradarea într-un reactor fotochimic a micotoxinelor aflate în uleiul de floarea-soarelui (UFS) sub acțiunea radiațiilor ultraviolete. Ingineria alimentară este un domeniu multidisciplinar al științelor aplicate, care combină cunoștințe despre proprietățile produselor alimentare, oferă cunoștințe tehnologice esențiale pentru eficientizarea proceselor de producție, contribuie la comercializarea produselor și serviciilor alimentare. Ingineria produselor alimentare contribuie la evoluarea proceselor de proiectare și a echipamentelor în scopul de a transforma materiile prime și componentele acestora în condiții de siguranță, de a oferi consumatorilor produse alimentare cu valori nutritive deosebite. Cu toate acestea, metodele și tehnologiile aplicate în ingineria alimentară sunt în curs de modificări pentru a satisface diverse cereri de consum, acest domeniu se dezvoltă rapid. Pentru obținerea de produse alimentare valoroase, una din multele provocări ale ingineriei este de a utiliza instrumente și cunoștințe moderne, cum ar fi cele computaționale, știința materialelor și nano-tehnologia, pentru a dezvolta noi produse și procese. În același timp, îmbunătățirea calității alimentelor, siguranța și securitatea rămân probleme critice în ingineria alimentară. Noile tehnologii de fabricație sunt dezvoltate pentru a oferi calități nutritive superioare și un nivel mai ridicat de protecție a alimentelor, metode evaluate de conservare sunt în curs de a spori siguranța alimentară. În plus, procesele de control și de automatizare sunt printre prioritățile identificate în procesarea alimentelor. Sisteme de monitorizare și de control sunt dezvoltate pentru a crește gradul de automatizare și pentru flexibilizarea proceselor de fabricație. Mai mult, economisirea energiei și reducerea problemelor de mediu continuă să fie importante probleme ale ingineriei alimentare și se fac progrese în domeniul gestionării deșeurilor, utilizarea eficientă a energiei, de reducere a efluenților și a emisiilor provenite din procesele de fabricație ale alimentelor.

Cererea consumatorilor pentru produse gustoase, sigure, sănătoase, naturale, proaspete și a produselor alimentare "verzi" trebuie asigurate într-un mod ecologic. Există o reacție negativă crescândă a publicului consumator la compușii chimici sintetici adăugați sau la compuși chimici toxici în produsele alimentare, cum ar fi cazul micotoxinelor. Pentru a aborda provocările și problemele industriei alimentare, există posibilități alternative ale procedeele curente de procesare ale alimentelor, aceste alternative de regulă sunt mai sofisticate, de cele mai multe ori sunt investigate diverse variante de procesare, după care se alege metoda cea mai corespunzătoare. Ca o metodă de decontaminare a produselor alimentare, iradierea cu lumină

ultravioletă (UV) poate avea un rol important, există interes major pentru această metodă. Tratamentul UV deține potențial considerabil în prelucrarea produselor alimentare, poate fi o alternativă la tratamentele chimice sau termice tradiționale pentru alimente lichide (sucuri proaspete, băuturi răcoritoare, și băuturi), sau poate fi un “post-tratament” pentru obținerea alimentelor gata-preparate (Ready-to-Eat, RTE) din carne și pentru prelungirea proșpețimii produselor. Aplicarea procesului de iradiere UV pentru produse alimentare este relativ nouă și provocatoare, are unele trăsături comune cu tratamentul UV al apei potabile și al apelor uzate, dezinfectiei aerului, suprafațelor și al decontaminării microbiene. În general, tratamentul UV este eficace pentru alimente, aceste aplicații necesită dezvoltarea unor abordări alternative cauzate de absorbanta specifică în domeniul UV al produselor alimentare, care uneori sunt semnificativ mai mari decât în apă sau în aer. Iradierea UV poate fi o metodă eficientă în tratarea lichidelor alimentare transparente optic, dar este mai puțin eficace în tratarea lichidelor alimentare tulburi (de exemplu cidru de mere și suc de portocale), când radiația UV este puternic absorbită, dispersată, sau reflectată. O serie de publicații sunt disponibile referitoare la tratamentul UV, se poate observa că există necesitatea elaborării de noi metode de tratament al produselor alimentare. Cu toate acestea, în literatura de specialitate nu sunt disponibile suficiente date care să integreze cunoștințele fundamentale, de exemplu, nu sunt disponibile suficiente date referitoare la interacțiunea luminii UV cu alimentele, nu se dispun de sisteme de evaluare ale performanțelor tehnologiilor UV, există puține recomandări practice pentru proiectarea de fotoreactoare UV, sunt puține recomandări pentru selectarea surselor UV comerciale, descrierile perspectivelor și aplicațiilor de succes pentru tratarea produselor alimentare sunt deficitare. Câteva lucrări de specialitate sunt disponibile pe tema radiațiilor ultraviolete și al aplicațiilor industriale, fiind axate majoritar pe tratarea apei, există articole științifice referitoare la dezinfectarea produselor alimentare, însă nu există studii anterioare efectuate în domeniul decontaminării UV al uleiurilor vegetale, pentru reducerea sau eliminarea contaminării cu micotoxine. Procedul de tratare UV prezentat în această lucrare este destinat reducerii concentrației de micotoxine din uleiul de floarea-soarelui, cu posibilitate de aplicare pe scară industrială. US Food and Drug Administration (USFDA) și US Department of Agriculture (USDA) au ajuns la concluzia că utilizarea iradierii UV prezintă siguranță. În 2000, FDA a aprobat utilizarea luminii UV ca o alternativă la tratamentul termic de pasteurizare al sucurilor de fructe proaspete. În plus, USFDA a emis Codul 21CFR179.41 (U.S. FDA, 2005) , care a aprobat

utilizarea luminii UV în producția, prelucrarea și manipularea produselor alimentare. Health Canada a efectuat o evaluare a tratării UV a sucului de mere și de cidru, și a ajuns la concluzia că nu există motive de îngrijorare. În Europa, iradierea UV este deja folosită pentru dezinfectarea apei și a aerului în industria alimentară. În plus, în 2004, Comitetul Consultativ Național pentru Criteriile Microbiologice al Produselor Alimentare (NACMCF) din USDA a revizuit noțiunea de "pasteurizare" pentru produsele alimentare. Acest termen include în prezent orice proces de tratare, sau o combinație a acestora, care este aplicat la alimente pentru a reduce cel mai eficient conținutul de contaminanți. Procesele și tehnologiile descrise în raportul NACMCF includ iradierea UV ca o alternativă la procesele termice, pentru a fi utilizate ca alternativă la pasteurizarea clasică. Lucrarea de față debutează cu o scurtă introducere, după care în cadrul considerentelor teoretice sunt caracterizate principalele subiecte ale studiului, dintre care amintim micotoxinele în general, efectul micotoxinelor asupra stării de sănătate, apoi sunt prezentate aflatoxinele și toxina T-2, accentul fiind pus pe proprietățile acestora. După aceasta, se face o trecere în revistă a metodelor cunoscute de reducere a conținutului de micotoxine din produsele alimentare. Capitolul 3 conține date referitoare la uleiul de floarea-soarelui și constituenții acestuia sub aspectul proprietăților fizice și chimice, după care se prezintă sumar tehnologia clasică de rafinare a uleiului de floarea-soarelui. Capitolul 4 prezintă principiile și aplicațiile tehnologiei UV, fiind prezentate problemele conexe cu generarea și propagarea luminii UV, principiile fotochimiei, se trec în revistă principalii termeni și definiții ale fotochimiei, după care studiază energia radiațiilor ultraviolete și energia absorbită de speciile moleculare, urmat de prezentarea utilizărilor curente și a reglementărilor internaționale în domeniul tratamentului UV. În continuare, se prezintă sursele de lumină UV, se prezintă sursa cu vapori de mercur de joasă presiune, se caracterizează produsele alimentare în raport cu radiația UV, se prezintă termenii și definițiile caracteristice domeniului și se prezintă determinările analitice specifice. În continuare, se prezintă posibilele efecte ale radiațiilor UV asupra calității produselor alimentare, cu referire la interacțiunile dintre radiația UV și componenții valoroși din produsele alimentare, urmat de problematica și motivele necesității decontaminării uleiurilor vegetale. În capitolul 5 se prezintă obiectivele prezentei lucrări iar în capitolul 6 se propune mecanismul de inactivare a micotoxinelor sub acțiunea radiațiilor UV. În capitolul 7 se prezintă metodologia estimării dozei UV, cu referire la cinetica inactivării UV, influența solidelor în suspensie, efectul temperaturii de lucru și calculul fluxului de radiații UV. Capitolul 8 conține



modelarea cineticii de inactivare, cu referire la fenomenele de transport care au loc, se particularizează problematica iradierii UV a uleiului de floarea-soarelui, condițiile hidraulice generale, se estimează diametrul hidraulic și lungimea necesară de intrare în spațiul inelar. În capitolul 10 se stabilesc condițiile specifice pentru decontaminare, după care în capitolul 11 se trece la modelarea propriu-zisă a reactorului fotochimic, prin evaluarea datelor accesibile, prezentarea legităților valabile, fiind prezentate pe larg aspecte legate de procesele de transfer-transport. În capitolul 12 se prezintă reactorul cu cilindrii concentrici și apoi modelarea fotodegradării micotoxinelor studiate în prezența și în absența bentonitei. În capitolul 14 se prezintă efectuarea experiențelor, după care în capitolul 15 se expun în amănunt rezultatele determinărilor experimentale, apoi într-un capitol separat (16) se prezintă datele obținute referitoare la efectul temperaturii de lucru asupra procesului, după care se evaluează consumul de energie electrică al fotoreactorului. Capitolul 18 conține concluziile referitoare la procesele de fotodegradare realizate, după care se expun și rezultatele propriilor studii toxicologice colectate pe o perioadă lungă de timp, precum și evaluarea modificărilor în componenți valoroși rezultate în urma procesului de tratare UV prin intermediul cromatografiei de gaze. Capitolul 20 este dedicat automatizării la scară de laborator și la scară industrială a procesului de fotodegradare, componentele sistemelor, interconexiunile realizate, analiza procesului de tratare în regim continuu, determinarea parametrilor necesari pentru automatizare. La sfârșitul lucrării se prezintă automatizarea la scară de laborator și industrială, inclusiv modelarea în mediul *Aspen HYSYS*.

### **Considerente teoretice**

Termenul "micotoxină" este, de obicei, rezervat pentru produse chimice toxice produse de fungi, care colonizează frecvent culturi de plante (Turner și colab., 2009). Cele mai multe ciuperci parazite ale plantelor utilizează oxigen și se regăsesc aproape peste tot în cantități extrem de mici, ca urmare a dispersării ușoare a sporilor. Ele metabolizează substanțe organice, se dezvoltă unde umiditatea și temperatura sunt corespunzătoare. O specie poate produce diferite micotoxine și / sau o micotoxină poate fi produsă de mai multe specii (Robbins, 2000). În anul 1971, Turner a sistematizat 500 de specii de mucegaiuri și 1200 metaboliți secundari ai acestora. Hawksworth (1991) a identificat 69000 de specii de mucegaiuri, care reprezintă numai 5% din toate speciile, a apreciat existența unui număr de 1,5 milioane de metaboliți secundari. Alte aprecieri au evaluat cca. 100000 metaboliți secundari. Micotoxine pot apărea în lanțul alimentar,

ca urmare a infecțiilor fungice ale culturilor agricole, care sunt consumate de către om, sau sunt utilizate ca furaje pentru animale. Chiar și la temperaturi extreme de prelucrare, cum ar fi la prepararea prin fierbere sau prăjire a produselor alimentare (100-200 °C), micotoxinele se descompun foarte lent. Comisii internaționale încearcă să realizeze o reglementare, standardizare universală a limitelor de concentrații pentru micotoxine în produsele alimentare. În prezent, peste 100 de țări au adoptat reglementări referitoare la micotoxine, atenție deosebită se acordă industriei nutrețurilor, în care 13 micotoxine sau grupuri de micotoxine prezintă motive de îngrijorare (van Egmond și colab., 2007). Metodele analitice ale determinărilor calitative și cantitative ale micotoxinelor includ o gamă largă de operații de laborator, care includ extracția, purificarea, tehnici de separare, derivatizare și cromatografie.

Pe baza structurii chimice, micotoxinele se pot clasifica în derivați cumarinici, de malonați, de mevalonați, de acetati și lactone nesaturate (Gasztonyi și Lásztity, 1992). Figura 1 prezintă formulele moleculare ale celor mai importanți reprezentanți din familia micotoxinelor.

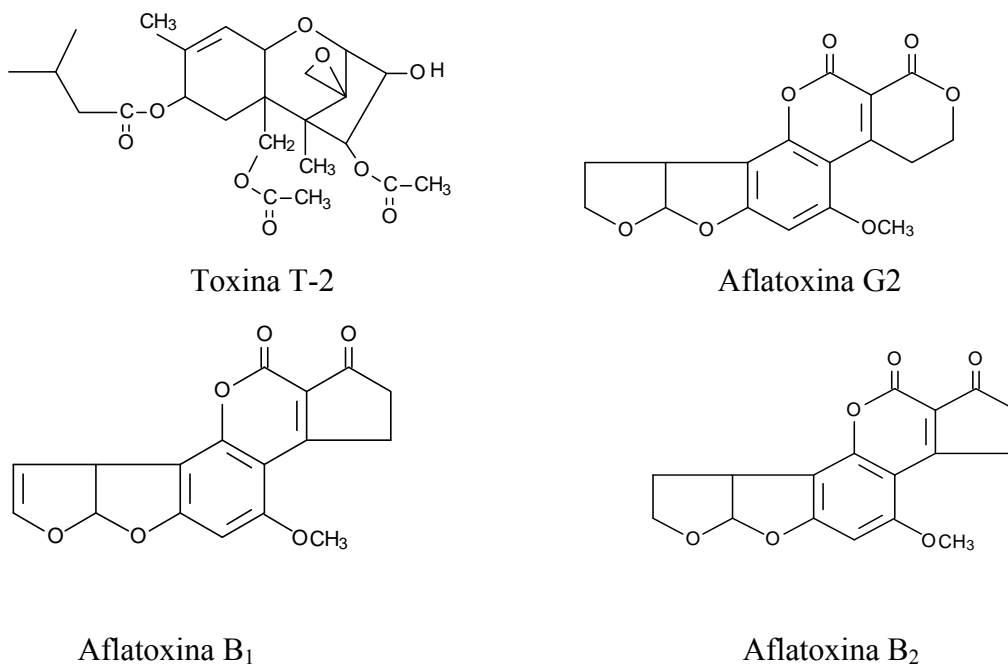


Figura 1: Structura chimică a unor micotoxine (Jakucs și Vajna, 2003)

Tabelul 1 prezintă formulele moleculare, masele molare și temperaturile de topire referitoare la micotoxinele studiate.

Tabelul 1: Valorile proprietăților micotoxinelor studiate (Jakucs și Vajna, 2003)

Micotoxina	Formula moleculară	Masa molară, g/mol	Temperatura de topire, (°C)
AFB1	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	312	268-269
AFB2	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	314	286-289
AFG2	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub>	330	237-240
T-2	C <sub>24</sub> H <sub>34</sub> O <sub>9</sub>	466	282

### Conșiderații asupra reactorului fotochimic cu cilindrii concentrici

Pentru a depăși dezavantajele metodelor tradiționale de tratare fotochimică, a fost utilizat un procedeu îmbunătățit cu tratare în strat subțire, într-un spațiu circular, cu cilindrii coaxiali, în centrul reactorului aflându-se sursa UV, înconjurat de un tub de cuarț plasat într-un vas de extracție tip Soxhlet modificat, între pereții coaxiali fiind vehiculat amestecul de reacție, alimentarea efectuându-se la baza reactorului, evacuarea fiind pe la partea superioară. Pomparea amestecului s-a folosit o pompă peristaltică alimentată cu tensiune în regim de comutație cu factor de umplere variabil. Curgerea amestecului de reacție în spațiul dintre cilindrii reactorului poate fi considerat ca o curgere de tipul Poiseuille circular. Conform ecuațiilor Navier-Stokes, dacă se aproximează amestecul de reacție ca fiind un fluid Newtonian, profilul vitezelor este:

$$u(r) = C_1 \left[ 1 - \left( \frac{r^2}{R_2^2} \right) + \left( \frac{1 - k^2}{\ln(1/k)} \right) \ln(r/R_2) \right] U_{med} \quad (115)$$

unde  $C_1$  este o constantă determinată de particularitatea constructivă a reactorului, de raportul razelor pereților cilindrici,  $k = R_1/R_2$ .

$$C_1 = \frac{2}{\frac{1 - k^4}{1 - k^2} - \frac{\ln(1/k)}{1 - k^2}} \quad (116)$$

$u(r)$  reprezintă viteza de curgere axială la raza  $r$ ,  $U_{med}$  fiind viteza de curgere medie axială:

$$U_{med} = \frac{Q}{\pi(R_2^2 - R_1^2)} \quad (117)$$

$Q$  fiind debitul volumetric al masei de reacție din reactor.

Intensitatea radiației ultraviolete în canalul circular dintre cilindrii poate fi aproximat cu ajutorul relației Lambert-Beer:

$$I(r) = I_0(R_1/r) \exp(-\alpha(r - R_1)) \quad (118)$$

unde  $I(r)$  este intensitatea radiației la raza  $r$  ( $\text{mW}/\text{cm}^2$ ),  $\alpha$  fiind coeficientul de absorbantă ( $\text{cm}^{-1}$ ). Deoarece direcțiile de curgere ale elementelor de lichid sunt paralele, deoarece dispersia și difuzia axială dintre elemente de fluid învecinate pot fi neglijate, intensitatea radiației poate fi exprimată cu relația:

$$It(r) = I(r)L/u(r) \quad (119)$$

unde  $L$  este lungimea secțiunii iradiate. Cinetica de degradare poate fi considerată ca fiind dependentă de intensitatea radiației:

$$\frac{[MT]}{[MT]_0} = f(It) \quad (120)$$

unde  $[MT]$  și  $[MT]_0$  reprezintă concentrația de micotoxină după și înainte de expunere. Concentrația medie de micotoxină la ieșirea din reactor  $[MT]_{\text{med}}$  poate fi obținută prin integrare:

$$\frac{[MT]_{\text{med}}}{[MT]_0} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_{R_1}^{R_2} f(It(r))u(r)rd\theta dr}{\int_0^{2\pi} \int_{R_1}^{R_2} u(r)rd\theta dr} \quad (121)$$

unde  $\theta$  reprezintă unghiul actual din jurul cilindrului, ( $0 < \theta < 2\pi$ ).  $[MT]_0$  este concentrația inițială de micotoxină indusă prin adăugare de standard,  $[MT]$  este concentrația care poate fi măsurată experimental, parametrii ratei de degradare pot fi determinate prin ajustarea cu ajutorul metodei celor mai mici pătrate, prin regresie.

$$SD = \sum \left[ \log\left(\frac{[MT]_{\text{med}}}{[MT]_0}\right)_{\text{fit}} - \log\left(\frac{[MT]_{\text{med}}}{[MT]_0}\right)_{\text{exp}} \right]^2 \quad (122)$$

Se poate aprecia că procesul de fotodegradare are o cinetică de ordinul întâi:

$$\frac{d[MT]}{dt} = -k_{\text{deg}} I [MT] \quad (123)$$

Prin substituire, profilul intensității radiației în funcție de raza  $r$  poate fi exprimat cu relația:

$$It(r) = I_0 \frac{L}{[MT]_{\text{med}}} \frac{R_1}{r} \exp(-\alpha(r - R_1)) \frac{1}{C_1 \left[ 1 - \frac{r^2}{R_2^2} + \frac{1 - k^2}{\ln(1/k)} \ln\left(\frac{r}{R_2}\right) \right]} \quad (124)$$

Intensitatea medie a radiației pentru un reactor PFR annular poate fi exprimat astfel:

$$I_{med} = I_{med} \times \tau_{med} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_{R_1}^{R_2} I_0 R_1 \exp(-\alpha(r - R_1)) d\theta dr}{\int_0^{2\pi} \int_{R_1}^{R_2} r d\theta dr} \frac{\pi(R_2^2 - R_1^2)L}{Q} \quad (125)$$

Se poate observa că intensitatea radiației care interacționează cu elementele de volum de masă de reacție scade exponențial cu lungimea drumului optic, deci este preferabil ca distanța dintre pereții cilindrici să fie relativ mică, pentru ca întregul volum al reactorului să fie activ.

Expresia variației capacității de decontaminare funcție de caracteristicile reactorului este:

$$\frac{[MT]_{med}}{[MT]_0} = \frac{2\pi}{Q} \int_{R_1}^{R_2} f \left( \frac{I_0 R_1 \exp(-\alpha(r - R_1))L}{ru(r)} \right) u(r) r dr \quad (126)$$

Se poate observa că funcție de absorbanța optică a masei de reacție, există diferite distanțe optime radiale între cilindrii.

### Modelarea fotodegradării efectuate în prezența și în absența bentonitei

În cazul degradării fotochimice în prezența bentonitei (B), se pornește de la următoarele ipoteze: micotoxinele (MT) sunt dizolvate perfect în faza lichidă, în UFS; masa de reacție devine iradiată după ce a fost suficient de mult amestecată pentru formarea echilibrului de adsorbție pe suprafața activă a bentonitei (izoterma de adsorbție Langmuir) unde se formează complexul de adsorbție micotoxină-bentonită (MTB); nu există forțe motrice de transport ale micotoxinelor adsorbite sau dizolvate aflate în stare excitată către bentonită; reacțiile fotochimice nu au loc dacă bentonita nu este adăugat la UFS. În realitate, după cum se va demonstra mai târziu, reacțiile fotochimice au loc și fără prezența bentonitei.

Procesul de adsorbție poate fi descris astfel:



Procesul de desorbție se descrie astfel:



Există și absorbție inefectivă a luminii, într-o primă fază are loc absorbția unei cuante de lumină:



După aceasta poate avea loc relaxarea din starea excitată prin fenomenul de fluorescență a MT:



Complexul format poate de asemenea să absoarbă o cantitate de lumină:



După aceasta poate avea loc relaxarea din starea excitată prin fenomenul de fluorescență a MTB:



Procesele fotochimice care au efectivitate sunt:

Excitarea fotochimică a bentonitei:



După aceasta poate avea loc relaxarea din starea excitată a bentonitei:



Reacția fotochimică a MT cu bentonita aflată în stare excitată:



De asemenea, poate avea loc și excitarea complexului de adsorbție:



Relaxarea stării excitate a complexului de adsorbție cu descompunere:



Sistemul real este mult mai complex, pentru o mai bună precizie ar trebui luat în calcul și prezența peroxizilor și hidroperoxizilor inerent prezenți în UFS. Pentru simplificare, determinările experimentale ulterioare s-au efectuat pornind de la UFS cu IP constant. Meesuk și Vorasith (2006) au arătat că bentonita activată poate adsorbi eficient peroxizii din UFS, pornind de la această premiză rezultă logic posibilitatea ca pe suprafața bentonitei să fie adsorbite simultan atât micotoxele cât și peroxizii, radicalii liberi formați din descompunerea fotochimică a peroxizilor putând reacționa mult mai ușor cu micotoxinele. Această ipoteză face obiectul unor studii proprii aflate în desfășurare. Considerăm că  $I_{abs}^{MT}$ ,  $I_{abs}^B$  și  $I_{abs}^{MTB}$  reprezintă intensitatea absorbției luminii monocromatice a luminii de către componentele aflate în faza lichidă (moli de fotoni,  $s^{-1} \cdot dm^{-3}$ ), iar  $[MT]$ ,  $[B]$  și  $[MTB]$  sunt concentrațiile actuale ale componentelor MT, B și MTB la timpul de reacție  $t$ , ( $mol/dm^3$ ). Viteza procesului de fotodegradare poate fi descrisă prin ecuația:

$$r = -\frac{d[MT]}{dt} = \frac{d[Produsi]}{dt} = \frac{k_R K_I C_0^B [MT]}{k_B + k_B K_I [MT] + k_R K_I C_0^B [MT]} \times I_{abs}^B \quad (127)$$

Concentrația complexului de adsorbție care se formează este:

$$[MTB] = \frac{K_1 c_0^B [MT]}{1 + K_1 [MT]} \quad (128)$$

unde  $K_I = k_I/k_{-I}$ ,  $c_0^B = [B] + [MTB]$ ,  $c_0^{MT} = [MT] + [MTB]$ , iar viteza reacției la începutul iradierii este descrisă de ecuația ( $\varphi_0$  fiind constanta de reacție):

$$r(0) = \varphi_0^\lambda \frac{S}{V} I_0 \left(1 - 10^{-A_{total}(0)}\right) \quad (129)$$

Lumina monocromatică este absorbită de complexul MTB ( $\varepsilon_{TD}$ ), de bentonită ( $\varepsilon_B$ ) și de micotoxinele prezente MT ( $\varepsilon_{MT}$ ) în masa de reacție. Considerând că  $L$  este drumul optic prin sistem, absorbanța totală este:  $A_{total}(0) = (\varepsilon_{MTB}[MTB]_0 + \varepsilon_{MT}[MT]_0 + \varepsilon_B[B]_0)L$  (130)

Relația (130) exprimă totalitatea luminii absorbite, unde  $I_0$  este intensitatea luminii incidente (moli de fotoni·s<sup>-1</sup>·dm<sup>-2</sup>). Dacă  $S$  este aria de iluminare (dm<sup>2</sup>),  $V$  este volumul activ al reactorului (dm<sup>3</sup>), atunci:  $I_{abs}^{total}(0) = \frac{S}{V} I_0$  (131)

De obicei, ne putem asuma prezumția că lumina este absorbită în masa de reacție ( $A_{total}(0) > 2$ ) la începutul intrării în reactor. Această simplificare este valabilă pentru cazul utilizării bentonitei, dar nu ar putea fi folosit pentru reactor cu film subțire în lipsa bentonitei.

Ecuația (132) descrie absorbția inițială a luminii de către bentonită:

$$I_{abs}^T(0) = \frac{S}{V} I_0 \frac{\varepsilon_T [B]_0}{\varepsilon_{MT} [MT]_0 + \varepsilon_B [B]_0 + \varepsilon_{MTB} [MTB]_0} \left(1 - 10^{-A_{total}(0)}\right) \quad (132)$$

Teoretic, relația dintre  $r(0)$  și  $[MT]_0$  este predictibilă, unde  $r(0) = 0$  dacă  $[MT]_0 = 0$

$$r(0) = \frac{k_R K_1 c_0^T [MT]_0}{k_B + k_B K_1 [MT]_0 + k_R K_1 c_0^B [MT]_0} \cdot \frac{S}{V} I_0 \frac{\varepsilon_T [B]_0}{\varepsilon_{MT} [MT]_0 + \varepsilon_B [B]_0 + \varepsilon_{MTB} [MTB]_0} \left(1 - 10^{-A_{total}(0)}\right) \quad (133)$$

Simplificat: 
$$r(0) = \varphi_0 \frac{S}{V} I_0 \left(1 - 10^{-A_{total}(0)}\right) \quad (134)$$

dar  $r(0) = 0$  dacă  $[D]_0 \rightarrow \infty$ . Funcția are un maxim ( $r_{max}$ ,  $[D]_0^{opt}$ ), care poate fi calculate din următoarea relație, unde  $b = k_B K_I + k_R K_I c_0^B$ ,  $c = \varepsilon_{MT} - \varepsilon_{MTB}$ ,  $d = \varepsilon_B [B]_0 + \varepsilon_{MTB} c_0^{MT}$ . (135)

$$\frac{dr(0)}{d[MT]_0} = 0 \text{ de unde rezultă } [MT]_0^{opt} = \left(\frac{k_B d}{bc}\right)^{1/2} \quad (136)$$

Relațiile scise sunt valabile pentru o lumină monocromatică cu un anumit  $\lambda$ , iar pentru lumină policromatică se poate efectua o integrare, unde se poate defini constanta inițială de integrare ( $\Phi_0$ ) și rata inițială totală de degradare a micotoxinelor ( $RR_0$ ), rezultând următoarea

ecuație:

$$\sum_{\lambda} rr_0^{\lambda} = RR_0 = \sum_{\lambda} \varphi_0^{\lambda} \frac{S}{V} I_0 \left(1 - 10^{-A_{total}(0)}\right) \quad (137)$$

Sursa de lumină utilizată a fost cu vapori de mercur, emisia spectrală este în benzi caracteristice mercurului. Ecuația vitezei de reacție la începutul iradierii ( $rr_0$ ) și locația maximei ( $rr_0^{max}$ ,  $[MT]_0^{opt}$ ) depind de lungimea de undă și de intensitatea luminii emise de sursă. Cunoscând faptul că MT au absorbanță semnificativă la lungimea de undă caracteristică a sursei UV, a devenit posibilă realizarea practică a decontaminării. Viteza de reacție integrală  $RR_0$  pentru sursa de lumină policromatică a fost obținută prin însumarea  $rr_0^{\lambda}$  ( $RR_0 = \sum rr_0^{\lambda}$ ). Maximul de funcție ( $RR_0^{max}$ ) pentru o concentrație de MT dizolvată poate fi prezisă valoarea  $[MT]_0^{opt}$  dacă se cunosc toate constantele experimentale ( $s$ ,  $V$ ,  $I_0^{\lambda}$ ), constantele fizice ( $\varepsilon_{MT}$ ,  $\varepsilon_B$ ,  $\varepsilon_{MTB}$ ) și constantele chimice ( $K_I$ ,  $k_{d,r}$ ). Modelul cinetic dezvăluie faptul că viteza de degradare a micotoxinelor depinde foarte mult de afinitatea față de suprafața activă a bentonitei. Raportul dintre bentonită și micotoxinele de degradat trebuie reglat în funcție de necesitate, practic însă nu se pot utiliza doze mari de bentonită, deoarece apar dificultăți majore de pompare. Literatura de specialitate conține foarte puține date referitoare la proprietățile optice ale micotoxinelor, ale suspensiilor de bentonită și ale organogelurilor bentonită-UFS.

Pe domenii restrânse de concentrații poate fi efectuată o liniarizare a cineticii de degradare pentru micotoxinele investigate, în special dacă se urmărește minimizarea modificărilor acizilor grași esențiali, care presupun în mod logic timpi de iradiere relativ mici.

Putem scrie ecuația:

$$-\frac{d[MT]}{dt} = k_{apMT} [MT] \quad (138)$$

pentru fiecare micotoxină în parte, unde  $[MT]$  reprezintă concentrația de micotoxină prezentă,  $k_{apMT}$  reprezintă constanta transformării pseudo-ordinul întâi și  $t$  timpul de iradiere. Conform determinărilor analitice efectuate, peroxizii și hidroperoxizii (concentrația cărora se exprimă prin indicii de peroxid) sub acțiunea radiației UV se descompun, descompunerea lor generând radicali liberi, care contribuie la degradarea micotoxinelor. Relația dintre  $k_{apMT}$  și indicele de peroxid ( $IP$ ) poate fi modelat prin regresie neliniară. Modelul poate fi definit prin considerarea



neglijabilității reacțiilor de inhibare cauzate de iradierea directă a micotoxinelor. Această considerație este foarte plauzibilă, deoarece în mediu inert, chiar dacă sunt iradiate micotoxinele, ele nu se transformă decât foarte lent. În concluzie,  $k_{apMT}$  poate fi exprimat astfel:

$$k_{apMT} = \frac{a[IP]_0/[MT]_0}{1 + b([IP]_0/[MT]_0) + c([IP]_0/[MT]_0)^2} \quad (139)$$

unde  $k_{apMT}$  este dependentă de variabilă, iar  $a$ ,  $b$  și  $c$  sunt parametrii modelului, iar  $[IP]_0$  reprezintă indicele de peroxid inițial al masei de reacție.

### Efectuarea experiențelor

Schema instalației experimentale este prezentată în anexa 1. Reactorul fotochimic PFR (1) este alimentat cu UFS artificial contaminat din vasul tampon (2) prevăzut cu termostatare prin intermediul pompei de alimentare cu debit reglabil (4), ieșirea masei de reacție fiind dirijată la vasul tampon. Termostatul (3) asigură valoarea prestabilită și constantă a temperaturii amestecului aflat în vasul tampon și este capabil de a opera atât pe încălzire cât și pe răcire. Unitatea de comandă (5) a pompei asigură alimentarea fotoreactorului cu debit prestabilit, alimentatorul 6 asigură tensiunile stabilizate de alimentare pentru unitatea de control (7) a sursei UV și pentru unitatea de comandă a pompei. Butelia de CO<sub>2</sub> (8) prin intermediul unui reductor de presiune asigură eliminarea oxigenului atmosferic din fotoreactor și din vasul tampon, în același timp asigură prin barbotare amestecarea în vasul tampon. În anexa 2 este prezentată imaginea sistemului de tratare fotochimică aflat în funcționare. În sistemul de tratare, în vasul tampon, prealabil curățit, uscat și asamblat am adăugat 500 grame UFS Top Floris Extrapur (S.C. Expur S.A.) lipsit de micotoxine. După dozarea UFS am pornit dozarea dioxidului de carbon în așa fel încât în fotoreactor și în vasul tampon să ajungă o cantitate suficientă pentru îndepărtarea oxigenului atmosferic, dozarea a fost continuată până la încheierea experiențelor. Printr-un orificiu superior al vasului tampon, pentru realizarea concentrației inițiale de micotoxine am adăugat cu ajutorul unei microsiringi Hamilton cantitatea de soluție de standard de micotoxină.

După setarea parametrilor de lucru și ulterior începerii pompării (50-1000 ml/min) s-a alimentat sursa UV, cu puterea de emisie măsurată de 29,8 mW/cm<sup>2</sup> la distanța de 5 cm. Determinarea distribuției duratelor de staționare și implicit calculul duratei medii de staționare s-au efectuat prin injectarea de traser (soluție de standard). La intervale regulate de timp s-au

prelevat probe din circuitul de pompare în vase speciale. Vasele umplute s-au închis ermetic și s-au depozitat până la efectuarea determinărilor analitice la -24 °C, la întuneric.

Probele prelevate au fost prelucrate astfel: cu ajutorul unei centrifugi Hettich Micro 20 (13000 rot./min, 5 min.) am separat bentonita (dacă era cazul) cu densitate mai mare de faza uleioasă. Lichidul a fost pipetat într-un vas de extracție și s-a determinat masa acesteia. Extracția micotoxinei s-a realizat cu alcool metilic în mai multe trepte, amestecurile rezultate au fost separate prin centrifugare (Hettich Universal 32, 3400rot./min, 5 min), iar fazele lichide alcoolice au fost pipetate și unificate. Bentonita separată a fost supusă extracției în mai multe trepte, pentru extragerea micotoxinelor adsorbite. Deoarece fazele alcoolice rezultate din unificare uneori erau tulburi, a fost necesară o nouă centrifugare pentru separarea perfectă. Extractele alcoolice astfel obținute în scopul concentrării au fost supuse evaporării parțiale pe baie de apă la întuneric, s-au determinat masele acestora, apoi porțiuni de extracte alcoolice au fost injectate într-un aparat HPLC de tipul Varian Pro Star utilizând detectoare fluorescente și UV, utilizând o coloană Supelcosil LC 18, un debit de 0,9 ml/min, fără derivatizare prin halogenare, deoarece încercări preliminare de derivatizare nu au oferit rezultatele scontate. Determinările suficient de riguroase cu ajutorul cromatografiei lichide au presupus punerea în funcțiune și pregătirea adecvată a tuturor componentelor aparaturii HPLC, s-a acordat de fiecare dată suficient timp pentru condiționarea și stabilizarea aparaturii.

Aparatura HPLC (anexa 3) a fost controlată cu ajutorul programului Varian Star Chromatography Workstation Version 6.00. Eluentul utilizat a fost un amestec de apă, metanol și acetonitril în raportul de amestec de 130:70:40. Detectorul fluorescent a fost reglat pentru excitație la 365 nm, iar cel de emisie la 435 nm. Pe baza cromatogramelor oferite de instalația HPLC se pot evalua concentrațiile de MT din probe, care sunt proporționale cu suprafața situată sub curba semnalului oferit de componentul respectiv. Au fost efectuate un număr de 1320 determinări eficiente prin HPLC, suma timpului de activitate destinat exclusiv acestor determinări fiind de aprox. 250 ore. Micotoxinele făcând parte din categoria substanțelor chimice foarte toxice, au fost necesare măsuri speciale (decontaminare chimică și fotochimică) pentru tratarea repetată a aparaturilor, suprafețelor de lucru și a echipamentului utilizat.

## Rezultatele determinărilor experimentale

Figurile 2, 3, 4 și 5 prezintă cromatogramele HPLC suprapuse ale probelor studiate pentru determinarea concentrațiilor AFB1, AFB2, AFG2 și T-2, pornind de la concentrațiile de 2 $\mu$ g/kg.

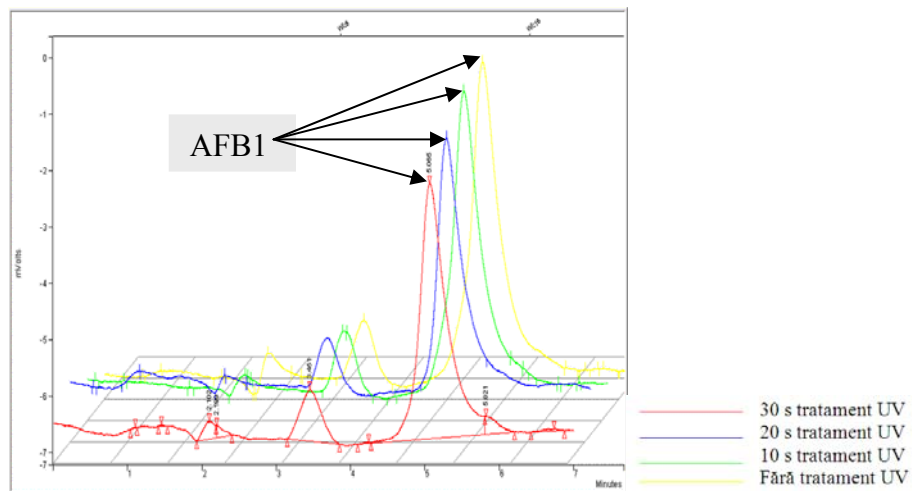


Figura 2: Cromatogramele HPLC suprapuse ale probelor studiate pentru determinarea concentrației AFB1

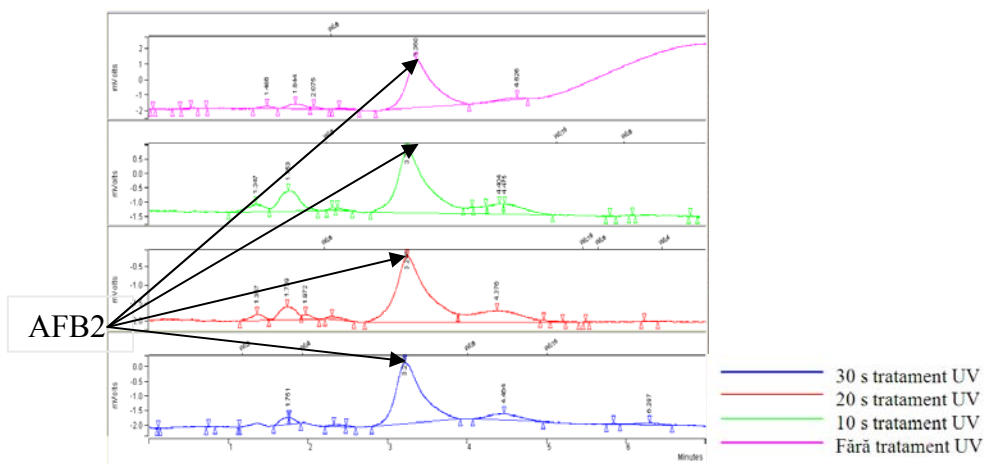


Figura 3: Cromatogramele HPLC ale probelor studiate pentru determinarea concentrației AFB2

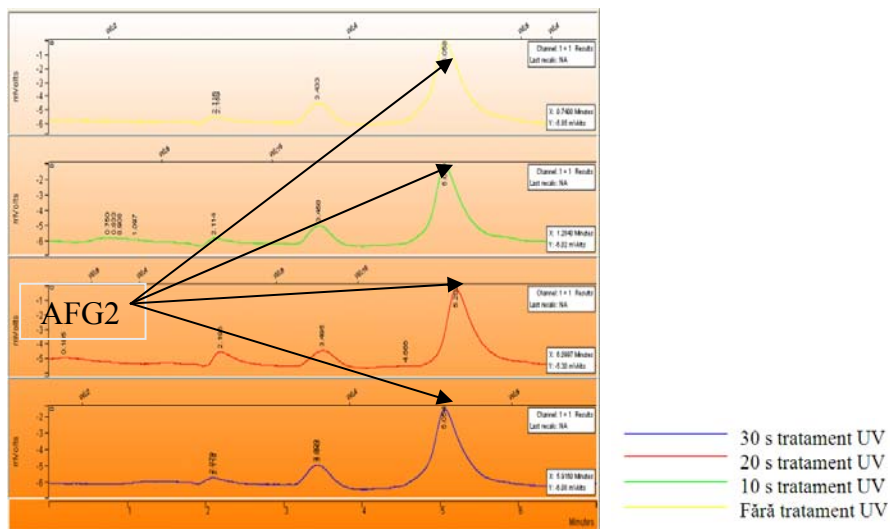


Figura 4: Cromatogramele HPLC ale probelor studiate pentru determinarea concentrației AFG2

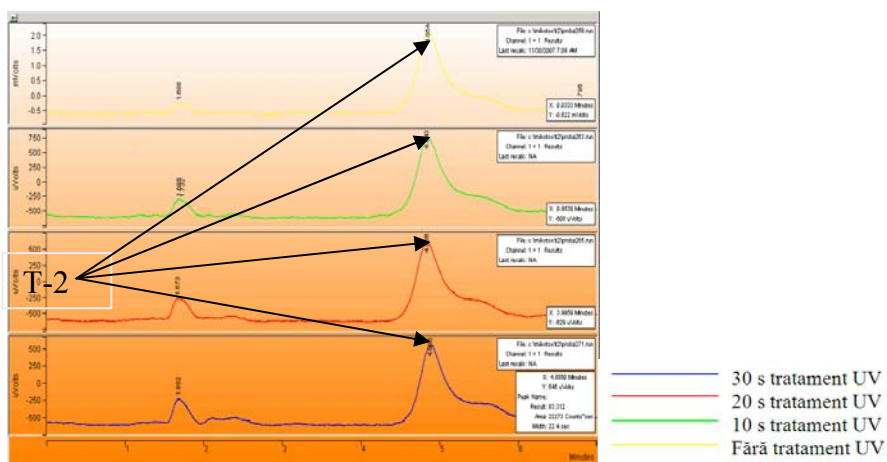


Figura 5: Cromatogramele HPLC suprapuse ale probelor studiate pentru determinarea concentrației toxinei T-2

Rezultatele experimentale obținute cu privire la modificările de concentrație ale MT ( $c/c_0$ ) funcție de timpul de iradiere ( $t_{ir}$ ) pentru diferite concentrații inițiale de MT sunt prezentate în figurile următoare (ordinea prezentării este AFB1, AFB2, AFG2 și T-2):

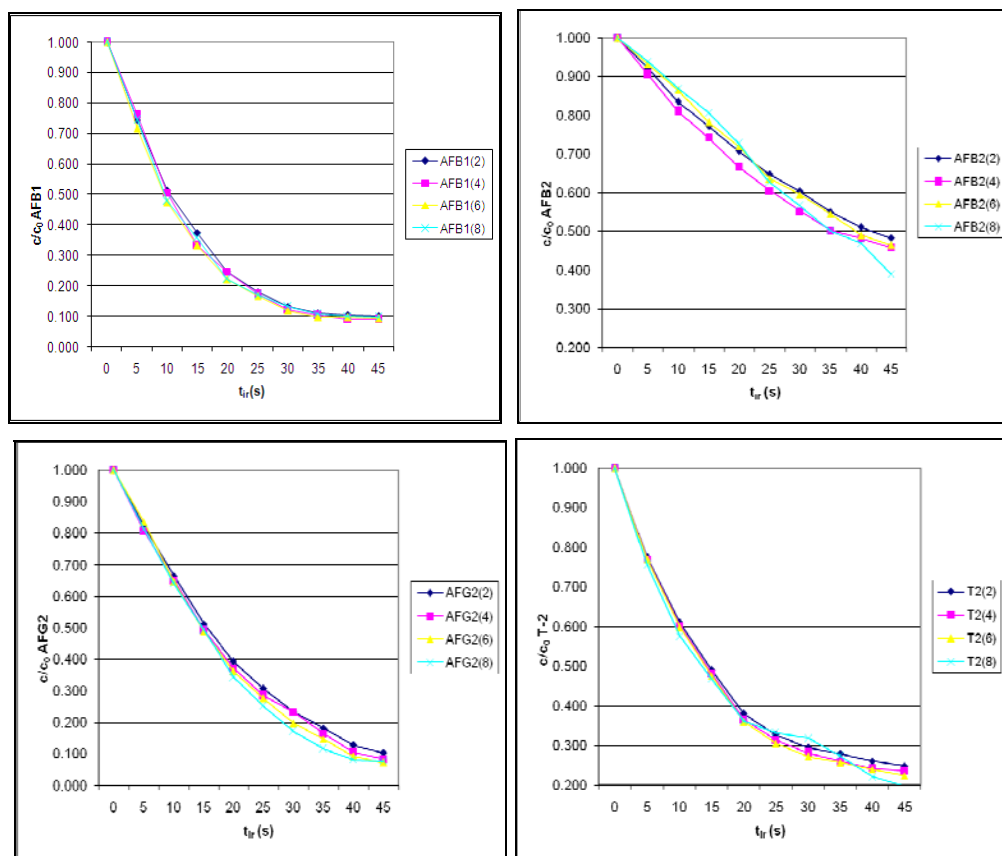


Figura 6,7,8 și 9: Variația concentrației reduse de AFB1, AFB2, AFG2 și T-2 în funcție de timpul de iradiere pentru diferite concentrații inițiale ale MT (2,4,6 și 8  $\mu\text{g/kg}$  UFS)

Pe baza acestor variații ale concentrațiilor reduse ale micotoxinelor, ținând cont de faptul că concentrația micotoxinelor este mult mai mică decât a peroxidilor sensibili la iradierea UV, deoarece am constatat în prealabil o micșorare cu 12-27% a valorii IP în cursul procesului de tratare UV, am presupus că factorul determinant de viteză poate fi indicele de peroxid inițial ( $IP_0$ ) al UFS supus decontaminării fotochimice. Pentru determinarea influenței  $IP_0$  asupra cineticii procesului de fotodegradare, am efectuat o nouă serie de determinări experimentale pornite de la UFS cu concentrații inițiale diferite de peroxizi, respectiv de indici de peroxid. UFS utilizat a fost achiziționat cu valoarea  $IP_0 = 0,89$  iar pentru efectuarea determinărilor experimentale a devenit necesară prepararea de UFS cu valori IP mai mari. În acest scop, UFS folosit a fost supus barbotării cu aer uscat, până la obținerea unui indice de peroxid superior, după care prin aplicarea de rapoarte de amestec între UFS inițial și UFS cu IP artificial mărit, au fost preparate UFS cu valori ale indicilor de peroxid necesari (1-10) pentru determinări

suplimentare. Variațiile concentrațiilor reduse ( $c/c_{0MT}$ ) ale micotoxinelor studiate funcție de IP inițial ( $IP_0$ ) al masei de reacție (la timp de iradiere egali) sunt prezentate în figura 10.

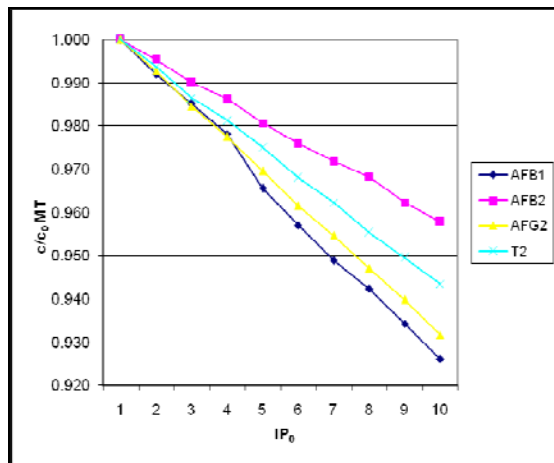


Figura 10: Variația concentrațiilor reduse ale MT ( $c/c_{0MT}$ ) funcție de IP inițial al masei de reacție ( $IP_0$ )

Variațiile de concentrație ale micotoxinelor AFB1, AFB2, AFG2 și T-2 ( $dc_{MT}$ ) în funcție de raportul dintre indicele de peroxid inițial și concentrația inițială a micotoxinelor ( $IP_0/[MT]_0$ ) sunt prezentate în figura 11.

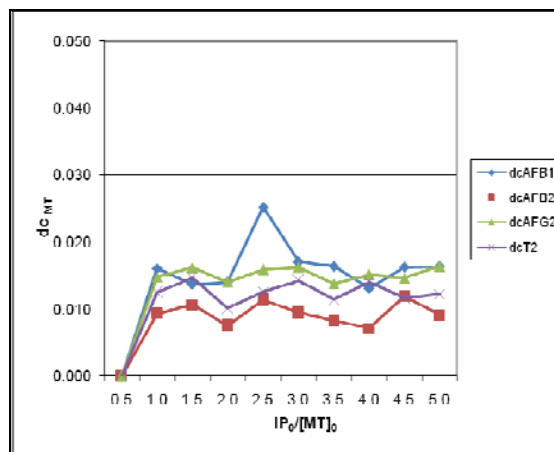


Figura 11: Variațiile de concentrație ale micotoxinelor AFB1, AFB2, AFG2 și T-2 ( $dc_{MT}$ ) în funcție de raportul dintre indicele de peroxid inițial ( $IP_0$ ) și concentrația inițială a micotoxinelor ( $IP_0/[MT]_0$ )

Variațiile coeficienților de fotodegradare aparenti ale MT studiate ( $k_{apAFB1}$ ,  $k_{apAFB2}$ ,  $k_{apAFG2}$  și  $k_{apT2}$ ) funcție de indicele de peroxid inițial al masei de reacție ( $IP_0$ ) sunt prezentate în figura 12.

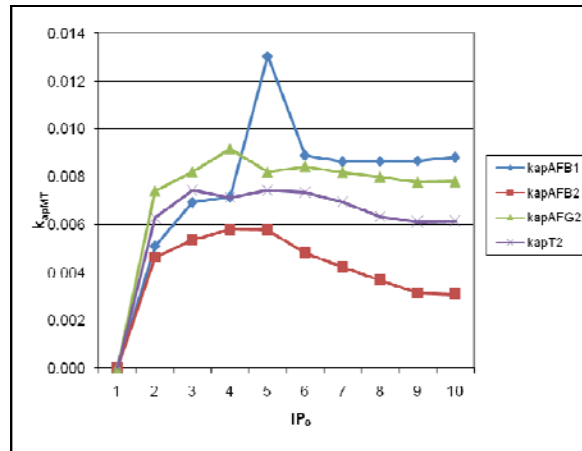


Figura 12: Variațiile coeficienților de fotodegradare aparenti ale MT studiate ( $k_{apAFB1}$ ,  $k_{apAFB2}$ ,  $k_{apAFG2}$  și  $k_{apT2}$ ) funcție de indicele de peroxid inițial al masei de reacție ( $IP_0$ )

Pentru a obține parametrii cinetici individuali pentru MT, am efectuat ajustarea datelor experimentale la modelul propus cu ajutorul mediului software *Polymath*. Utilizând ca model ecuația (139), parametrii modelelor individuale cu nivelul de confidență de 95% și utilizând metoda sumei pătratelor erorilor (Sum of Squares due to Error, SSE) ca funcție de eroare au fost obținute prin regresie neliniară utilizând pachetul software *Polymath* versiunea 5.0.

Valorile obținute prin regresie pentru parametrii  $a, b$  și  $c$  sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2: Valorile obținute prin regresie ale parametrilor de model pentru fotodegradarea MT

Parametru	AFB1	AFB2	AFG2	T-2
$a$	0,0029	0,0155	0,0028	0,0030
$b$	0,4489	0,2642	0,3454	0,4407
$c$	0,0498	0,0808	0,0562	0,0820

Modelul propus pentru AFB1 are o predicție de maxim pentru  $k_{apAFB1}$  în jurul valorii de 3,0 pentru raportul  $[IP]_0/[AFB1]_0$ , care este în concordanță bună cu datele experimentale obținute pentru AFB1, unde a rezultat un maxim pentru  $k_{apAFB1}$  pentru o valoare de 2,5 a raportului. Modelul propus pentru AFB2 are o predicție pentru  $k_{apAFB2}$  în jurul valorii de 2,5 pentru raportul  $[IP]_0/[AFB2]_0$ , care este în concordanță bună cu datele experimentale obținute

pentru AFB2, unde a rezultat un maxim pentru  $k_{apAFB2}$  la o valoare de 2,0 a raportului. Modelul propus pentru AFG2 are o predicție pentru  $k_{apAFG2}$  în jurul valorii de 2,5 pentru raportul  $[IP]_0/[AFG2]_0$ , care este în concordanță bună cu datele experimentale obținute pentru AFG2, unde a rezultat un maxim pentru  $k_{apAFG2}$  pentru o valoare de 2,0 a raportului. Modelul propus pentru T-2 are o predicție pentru  $k_{apT2}$  în jurul valorii de 3,0 pentru raportul  $[IP]_0/[T-2]_0$ , care este în concordanță bună cu datele experimentale obținute pentru T-2, unde a rezultat un maxim pentru  $k_{apT2}$ , pentru o valoare de 2,5 a raportului. Modelele alcătuite prezintă utilitate în estimarea necesarului de IP ( $IP_0$ ) pentru degradarea fotochimică a fiecărei micotoxine în parte. Pe de altă parte, devine evidentă necesitatea ca rafinarea UFS să fie condusă de așa natură, încât în momentul efectuării decontaminării de micotoxine, pentru realizarea fotodegradării cu doze UV cât mai mici,  $IP_0$  să aibă valori între anumite limite, în funcție de natura micotoxinelor prezente. Valorile  $IP_0$  necesare pentru decontaminare impun în același timp restricții asupra condițiilor și perioadei de depozitare a semințelor de floarea-soarelui în silozuri. Valorile calculate ale criteriului Reynolds pentru regimurile de curgere din reactor indică clar domeniul laminar. Prin urmare, se poate considera că se operează cu un reactor tubular ideal. Pentru un reactor PFR (tubular), ecuația care descrie funcționarea se poate descrie astfel:

$$-\frac{d[MT]}{dV} = -\frac{r_{MT}}{v_0}, \quad (140)$$

$$\text{unde } V = \frac{\pi}{4}(d_0^2 - d_i^2)l, \text{ iar } -r_{AMT} = -\frac{d[MT]}{dt}. \quad (141)$$

În relațiile anterioare  $V$ ,  $v_0$ ,  $d_0$ ,  $d_i$  și  $l$  reprezintă volumul, debitul volumetric, diametrul interior, diametrul exterior și lungimea reactorului fotochimic. Din ultimele două ecuații

$$\text{obținem: } -\frac{d[MT]}{dl} = \frac{\pi/4(d_0^2 - d_i^2)}{v_0} \left( -\frac{d[MT]}{dt} \right) \quad (142)$$

Prin utilizarea suplimentară a ecuațiilor anterioare, obținem modelul:

$$-\frac{d[MT]}{dl} = \frac{\pi/4(d_0^2 - d_i^2)}{v_0} \left( \frac{a[IP]_0/[MT]_0}{1 + b([IP]_0/[MT]_0) + c([IP]_0/[MT]_0)^2} \right) [MT] \quad (143)$$



După substituirea valorilor  $a$ ,  $b$  și  $c$  corespunzătoare pentru fiecare micotoxină, cu utilizarea  $d_0$  și  $d_i$ , se pot obține concentrațiile prezente ale micotoxinelor la diferite lungimi ale fotoreactorului, pornind de la concentrațiile inițiale de micotoxine și de la valoarea inițială a IP, pentru diferite viteze de curgere prin fotoreactor. După cum se poate observa, este posibilă predicția concentrațiilor de micotoxine în diferite condiții de operare în funcție de  $IP_0$ .

În cazul utilizării bentonitei ca adaos la masa de reacție (după efectuarea experiențelor a fost efectuată extracția MT din bentonita separată, cu unificarea extractelor, urmat de evaporarea alcoolului metilic. Valorile constantelor aparente ale MT funcție de raportul masic dintre bentonită (B) și MT (g B/ $\mu$ g MT) sunt prezentate în figura 24.

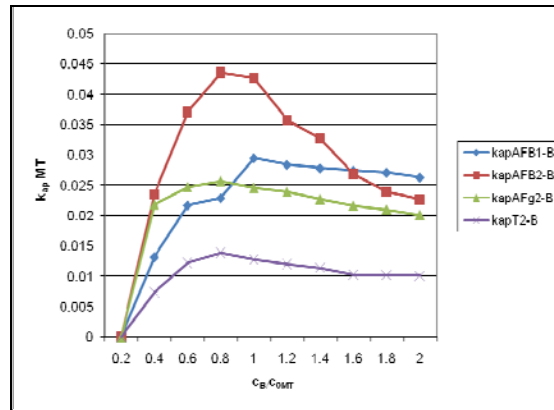


Figura 13: Valorile constantelor aparente ale MT funcție de raportul masic dintre bentonită (B) și MT (g B/ $\mu$ g MT)

Utilizăm modelul: 
$$-\frac{d[MT]}{dl} = \frac{\pi/4(d_0^2 - d_i^2)}{v_0} \left( \frac{a[B]_0/[MT]_0}{1 + b([B]_0/[MT]_0) + c([B]_0/[MT]_0)^2} \right) [MT] \quad (144)$$

Am efectuat ajustarea datelor experimentale la modelul propus, pe baza datelor referitoare la  $k_{ap}$  corespunzător pentru utilizarea bentonitei (concentrația B în g/l raportat la conținutul de MT), efectele prezenței bentonitei sunt diferențiate: în cazul AFB1 se produce o majorare medie cu 315% a vitezei de degradare, în cazul AFB2 rezultă o descreștere cu cca. 26%, în cazul AFG2 rezultă o creștere cu cca. 44% iar în cazul T-2 rezultă o creștere cu cca. 65%. Parametrii modelelor individuale cu nivelul de confidență de 95% și utilizând metoda sumei pătratelor erorilor (Sum of Squares due to Error, SSE) ca funcție de eroare au fost obținute prin regresie neliniară utilizând pachetul software *Polymath* versiunea 5.0.

Valorile obținute pentru parametrii  $a$ ,  $b$  și  $c$  sunt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3: Valorile obținute ale parametrilor  $a$ ,  $b$  și  $c$  pentru MT (AFB1, AFB2, AFG2, și T-2 în prezența bentonitei (B)

Parametru	AFB1	AFB2	AFG2	T-2
$a$	0,0153	0,0013	0,0360	0,0092
$b$	0,7131	0,3353	1,5101	0,7614
$c$	0,2177	0,2563	0,5732	0,3502

Modelul propus pentru AFB1 are o predicție de maxim pentru  $k_{apAFB1}$  în jurul valorii de 1,3 pentru raportul  $[B]_0/[AFB1]_0$ , care este în concordanță bună cu datele experimentale obținute pentru AFB1, unde a rezultat un maxim pentru  $k_{apAFB1}$  pentru o valoare de 1,0 a raportului. Modelul propus pentru AFB2 are o predicție pentru  $k_{apAFB2}$  în jurul valorii de 1,2 pentru raportul  $[B]_0/[AFB2]_0$ , care este în concordanță bună cu datele experimentale obținute pentru AFB2, unde a rezultat un maxim pentru  $k_{apAFB2}$  la o valoare de 1,0 a raportului. Modelul propus pentru AFG2 are o predicție pentru  $k_{apAFG2}$  în jurul valorii de 0,8 pentru raportul  $[B]_0/[AFG2]_0$ , care este în concordanță foarte bună cu datele experimentale obținute pentru AFG2, unde a rezultat un maxim pentru  $k_{apAFG2}$  pentru o valoare de 0,8 a raportului. Modelul propus pentru T-2 are o predicție pentru  $k_{apT2}$  în jurul valorii de 1,0 pentru raportul  $[B]_0/[T-2]_0$ , care este în concordanță bună cu datele experimentale obținute pentru T-2, unde a rezultat un maxim pentru  $k_{apT2}$ , pentru o valoare de 0,8 a raportului. Modelele alcătuite prezintă utilitate în estimarea necesarului de bentonită pentru degradarea fotochimică a fiecărei micotoxine în parte. Pe de altă parte, devine evidentă necesitatea ca rafinarea UFS să fie condusă de așa natură încât în momentul efectuării decontaminării de micotoxine cantitatea de bentonită prezentă să aibă valori între anumite limite, în funcție de natura micotoxinelor prezente. Valoarea raportului B/MT necesar pentru decontaminare impune în același timp restricții asupra alegerii tipului pompelor de vehiculare.

### Determinarea efectului temperaturii

După cum am mai menționat, literatura de specialitate conține foarte puține indicii și date cinetice referitoare la stabilitatea termică a micotoxinelor. În condițiile procesului de tratare

fotochimică a UFS este de așteptat ca temperatura în sine să influențeze în mică măsură procesul de decontaminare, dar dacă se ia în considerare multitudinea speciilor chimice din compoziția UFS, am considerat că este utilă determinarea influenței temperaturii, căutarea eventualelor valori optime de temperatură referitoare la matricea efectivă a UFS.

Determinarea influenței temperaturii de decontaminare a UFS cu scopul reducerii concentrației de micotoxine are două scopuri: determinarea influenței temperaturii de decontaminare pentru fiecare micotoxină investigată în parte, pentru realizarea unei decontaminări cât mai eficiente și găsirea unui compromis pentru modificarea minimă a procesului tehnologic de rafinare a UFS în funcție de aceste valori ale temperaturilor, în scopul atașării procesului de tratare fotochimică la procesul tehnologic convențional de rafinare al UFS.

În scopul determinării influenței temperaturii de decontaminare a micotoxinelor investigate, am efectuat pentru fiecare micotoxină investigată 4 serii de determinări experimentale desfășurate la temperaturi diferite, respectiv la 20, 30, 40 și 50 °C. Domeniul de temperaturi ales se bazează pe necesitatea ca la sfârșitul procesului tehnologic să se intervină cu modificări cât mai mici de temperatură, temperatura UFS rafinat la sfârșitul procesului tehnologic de rafinare fiind de circa 25-28 °C, astfel din considerente economice nu este de dorit de firmele procesatoare ca să se recurgă la modificări semnificative de temperaturi, care ar implica un surplus masiv de utilaje de transfer termic. Valorile datelor experimentale au fost tabelate, aceste tabele sunt prezentate în anexe, datele tabelate includ valorile timpilor la care s-au prelevat probele, temperaturile la care s-au efectuat procesele de tratare fotochimică și concentrațiile reduse ( $c/c_0$ ) obținute ale micotoxinelor (mediile a câte 3 determinări independente), știind că concentrațiile inițiale ale micotoxinelor studiate au fost în fiecare caz de 2 μg/kg. Motivul alegerii acestei concentrații inițiale este frecvența ridicată a acestei valori a concentrațiilor micotoxinelor în UFS, în același timp, aceasta este deseori și concentrația maximă admisibilă. Datele colectate referitoare la AFB1 sunt prezentate în anexa 12, datele colectate referitoare la AFB2 sunt prezentate în anexa 13, datele colectate referitoare la AFG2 sunt prezentate în anexa 14, iar datele colectate referitoare la toxina T-2 sunt prezentate în anexa 15.

Variațiile concentrațiilor reduse de AFB1 ( $c/c_{0\text{ AFB1}}$ ) funcție de timpul de iradiere ( $t$ , minute) la temperaturile de lucru de 20, 30, 40 și 50 °C ( $IP_0 = 1$ ) sunt prezentate în figura 14.

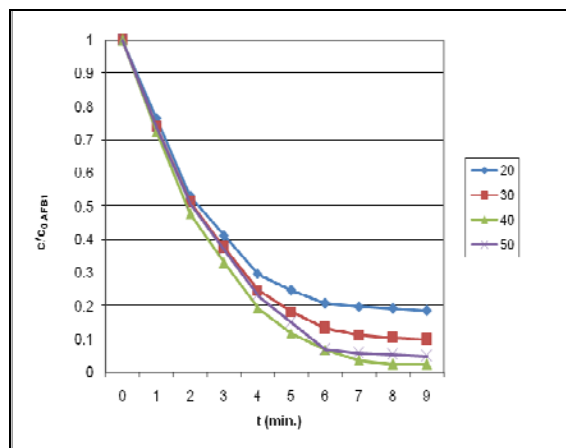


Figura 14: Variația concentrației reduse de AFB1 ( $c/c_{0 AFB1}$ ) funcție de timpul de iradiere ( $t$ , minute) la temperaturile de lucru 20, 30, 40 și 50 °C ( $IP_0 = 1$ ,  $c_{0 AFB1} = 2 \mu\text{g/kg}$ )

Variațiile  $c/c_{0 AFB1}$  funcție de timpul de iradiere la temperaturile de 20, 30, 40 și 50 °C indică o sensibilitate relativ slabă a vitezei de degradare față de variația temperaturii. Totuși, în ansamblu, creșterea temperaturii are un efect favorabil asupra fotodegradării AFB1. La timpi de iradiere UV relativ mici (până la 2-3 minute) pantele curbelor sunt maxime și relativ asemănătoare, după care panta curbelor scade. Prezintă interes datele colectate la 40 și 50 °C, deoarece la 50 °C valorile  $c/c_{0 AFB1}$  sunt mai favorabile decât la 40 °C.

Ecuțiile polinomiale care descriu variația  $c/c_{0 AFB1}$  funcție de timpul de iradiere  $t$  sunt:

- la 20 °C:  $y = -0,001x^3 + 0,04x^2 - 0,374x + 1,342$  ( $R^2 = 0,998$ );
- la 30 °C:  $y = -0,001x^3 + 0,037x^2 - 0,374x + 1,34$  ( $R^2 = 0,999$ );
- la 40 °C:  $y = -0,001x^3 + 0,039x^2 - 0,395x + 1,36$  ( $R^2 = 0,999$ );
- la 50 °C:  $y = 0,03x^2 - 0,35x + 1,32$  ( $R^2 = 0,999$ ).

O analiză mai profundă permite observații mai în amănunt, în acest scop valorile datelor experimentale au fost prelucrate în mediul software *Statistica 6.0*, am utilizat metoda de ajustare a celor mai mici pătrate ponderate (MACMMP) (Distance-Weighted Least Squares Fitting, DWLSF). În figura 15 este ilustrată relația concentrație-timp-temperatură pentru fotodegradarea AFB1 obținută cu această metodă.

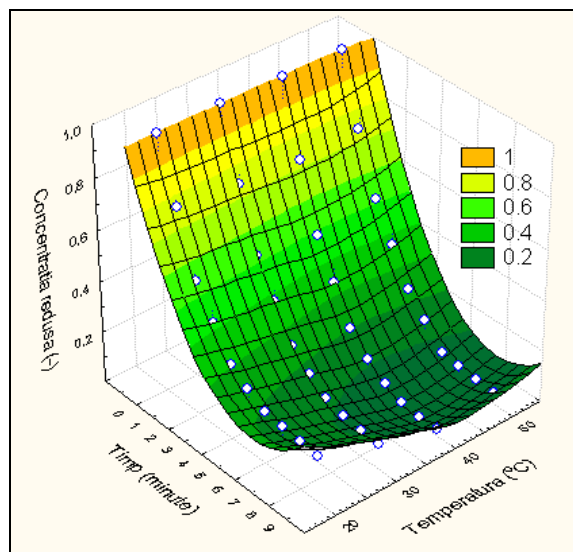


Figura 15: Reprezentarea grafică a variației concentrației reduse de AFB1 în funcție de temperatură și de timpul de iradiere prin metoda MACMMP ( $IP_0 = 1$ ,  $c_{0\text{ AFB1}} = 2 \mu\text{g/kg}$ )

Pe baza graficului prezentat se poate observa că temperatura cea mai favorabilă de fotodegradare a AFB1 din UFS este de cca. 41 °C. Dacă se ia în considerare creșterea de temperatură a masei de reacție în interiorul fotoreactorului, care de regulă este de 0,5-1,5 °C, se poate afirma că temperatura inițială a masei de reacție este în jurul valorii de 40 °C, funcție de timpul de staționare și de intensitatea de emisie a sursei. Variațiile concentrațiilor reduse de AFB2 ( $c/c_{0\text{ AFB2}}$ ) funcție de timpul de iradiere ( $t$ , minute) la temperaturile de lucru 20, 30, 40 și 50 °C ( $IP_0 = 1$ ) sunt prezentate în figura 16.

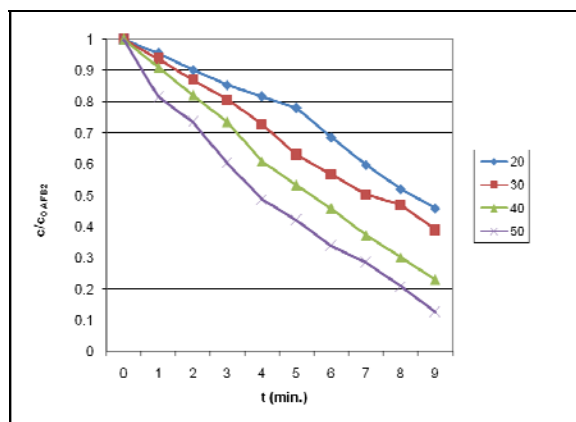


Figura 16: Variația concentrației reduse de AFB2 ( $c/c_{0\text{ AFB2}}$ ) funcție de timpul de iradiere ( $t$ , minute) la temperaturile de lucru 20, 30, 40 și 50 °C ( $IP_0 = 1$ ,  $c_{0\text{ AFB2}} = 2 \mu\text{g/kg}$ )

Alura curbelor din figură indică o sensibilitate relativ slabă și crescătoare a variației  $c/c_0$  AFB2 funcție de creșterea temperaturii. În mod cert, creșterea temperaturii are efect favorabil asupra descreșterii  $c/c_0$  AFB2, dar curbele indică variații neliniare în special pe domeniul timpilor de iradiere de 2-5 minute la 40 și 50 °C. Ecuțiile polinomiale care descriu variația  $c/c_0$  AFB2 funcție de timpul de iradiere  $t$  sunt:

- la 20 °C:  $y = -0,002x^2 - 0,032x + 1,028$  ( $R^2 = 0,994$ );
- la 30 °C:  $y = -0,006x^2 - 0,043x + 1,05$  ( $R^2 = 0,997$ );
- la 40 °C:  $y = 0,02x^3 + 0,018x^2 - 0,041x + 1,056$  ( $R^2 = 0,999$ );
- la 50 °C:  $y = 0,016x^2 - 0,199x + 1,178$  ( $R^2 = 0,997$ ).

Valorile datelor experimentale au fost prelucrate în mediul software Statistica 6.0, am utilizat metoda de ajustare a celor mai mici pătrate ponderate (Distance-Weighted Least Squares Fitting, DWLSF). În figura 17 este ilustrată grafic relația concentrație-timp-temperatură pentru fotodegradarea AFB2 obținută cu această metodă.

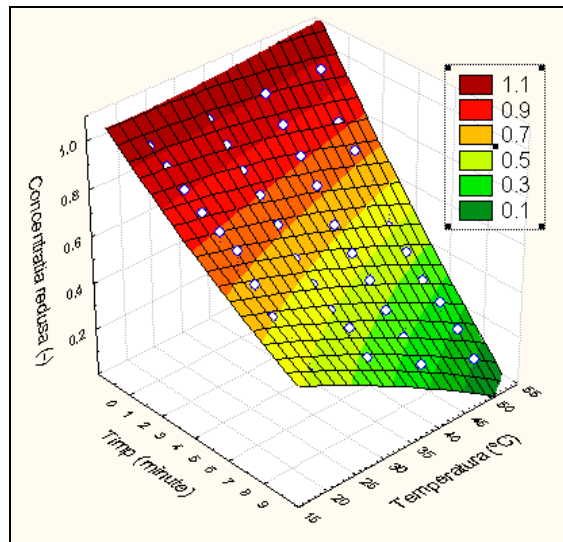


Figura 17: Reprezentarea grafică a variației concentrației reduse de AFB2 în funcție de temperatură și de timpul de iradiere prin metoda MACMMP ( $IP_0 = 1$ ,  $c_0$  AFB2 = 2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

Pe baza graficului prezentat se poate trage concluzia că viteza de fotodegradare a AFB2 crește cu creșterea temperaturii, viteza maximă de fotodegradare observată a AFB2 din UFS este la 50 °C. Nu au fost efectuate determinări experimentale la temperaturi superioare, deoarece din considerente economice nu se dorește ridicarea semnificativă a temperaturii UFS. Dacă se ia în considerare creșterea de temperatură a masei de reacție în interiorul fotoreactorului, care de

regulă este de 0,5-1,5 °C, se poate afirma că temperatura inițială a masei de reacție poate să fie 49 °C sau chiar mai mult, funcție de timpul de staționare și de intensitatea de emisie a sursei.

Variațiile concentrațiilor reduse de AFG2 ( $c/c_{0\ AFG2}$ ) funcție de timpul de iradiere ( $t$ , minute) la temperaturile de lucru 20, 30, 40 și 50 °C ( $IP_0 = 1$ ) sunt prezentate în figura 18.

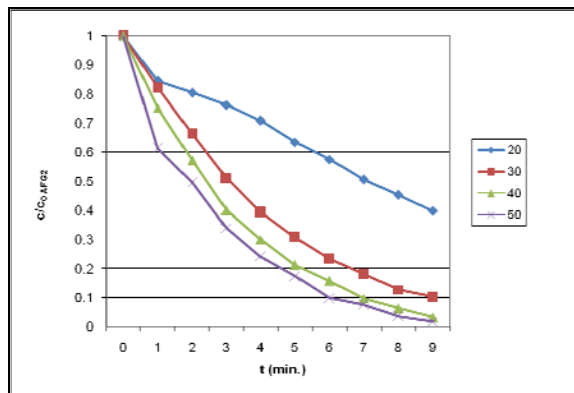


Figura 18: Variația concentrației reduse de AFG2 ( $c/c_{0\ AFG2}$ ) funcție de timpul de iradiere ( $t$ , minute) la temperaturile de lucru 20, 30, 40 și 50 °C ( $IP_0 = 1$ ,  $c_{0\ AFG2} = 2\mu\text{g/kg}$ )

Figura 33 indică, de asemenea, o sensibilitate relativ slabă la 30, 40 și 50 °C, dar net diferită de cea de la 20 °C.

Ecuțiile polinomiale care descriu variația  $c/c_{0\ AFG2}$  funcție de timpul de iradiere  $t$  sunt:

- la 20 °C:  $y = -0,008x^3 + 0,069x^2 - 0,277x + 1,207$  ( $R^2 = 0,996$ );
- la 30 °C:  $y = -0,014x^2 - 0,229x + 1,219$  ( $R^2 = 0,999$ );
- la 40 °C:  $y = -0,001x^3 + 0,031x^2 - 0,328x + 1,297$  ( $R^2 = 0,999$ );
- la 50 °C:  $y = -0,012x^3 + 0,12x^2 - 0,607x + 1,482$  ( $R^2 = 0,999$ ).

Valorile datelor experimentale au fost prelucrate în mediul software Statistica 6.0, am utilizat metoda de ajustare a celor mai mici pătrate ponderate (Distance-Weighted Least Squares Fitting, DWLSF). În figura 19 este ilustrată grafic relația concentrație-timp-temperatură pentru fotodegradarea AFG2 obținută cu această metodă.

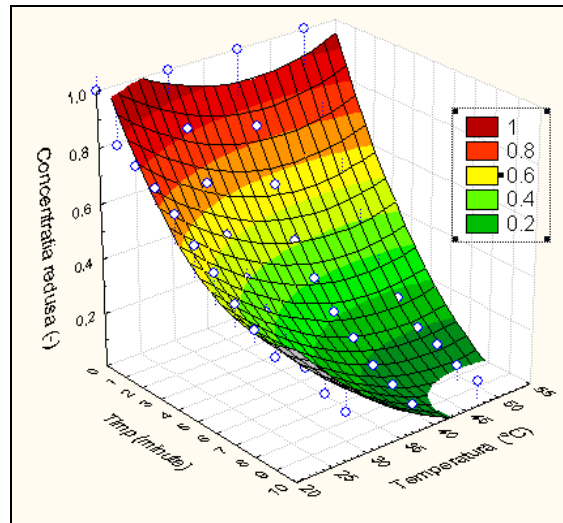


Figura 19: Reprezentarea grafică a variației concentrației reduse de AFG2 în funcție de temperatură și de timpul de iradiere prin metoda MACMMP ( $IP_0 = 1$ ,  $c_{0\text{ AFG2}} = 2\mu\text{g/kg}$ )

Pe baza figurii 19 se mai poate observa că viteza de fotodegradare a AFG2 crește cu creșterea temperaturii, viteza maximă de fotodegradare observată a AFG2 din UFS este la 50 °C. Dacă se ia în considerare creșterea de temperatură a masei de reacție în interiorul fotoreactorului, care de regulă este de 0,5-1,5 °C, se poate afirma că și în acest caz temperatura inițială a masei de reacție poate să fie 49 °C sau chiar mai mult, funcție de timpul de staționare și de intensitatea de emisie a sursei. Variațiile concentrațiilor reduse de T-2 ( $c/c_{0\text{ T2}}$ ) funcție de timpul de iradiere ( $t$ , minute) la temperaturile de lucru 20, 30, 40 și 50 °C ( $IP_0 = 1$ ) sunt prezentate în figura 20.

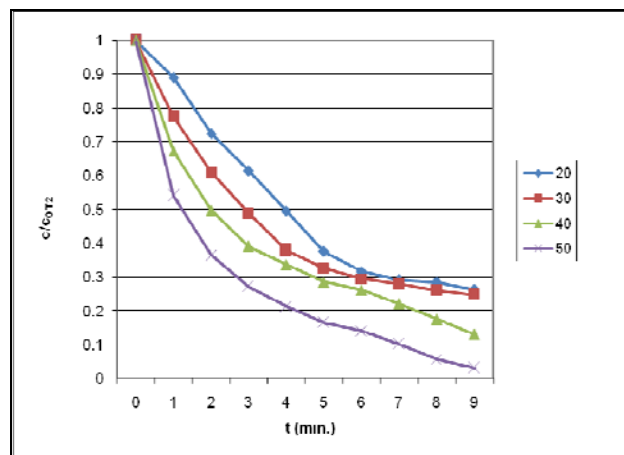


Figura 20: Variația concentrației reduse de T-2 ( $c/c_{0\text{ T2}}$ ) funcție de timpul de iradiere ( $t$ , minute) la temperaturile de lucru 20, 30, 40 și 50 °C ( $IP_0 = 1$ ,  $c_{0\text{ T2}} = 2\mu\text{g/kg}$ )



Figura 20 indică o sensibilitate diferențiată a  $c/c_0$  T<sub>2</sub> față de variația temperaturii, deosebită de cazurile aflatoxinelor studiate anterior, probabil datorită structurii moleculare specifice. Ecuațiile polinomiale care descriu variația  $c/c_0$  AFB<sub>1</sub> funcție de timpul de iradiere  $t$  sunt:

- la 20 °C:  $y = 0,006x^3 - 0,045x^2 - 0,021x + 1,061$  ( $R^2 = 0,998$ );
- la 30 °C:  $y = - 0,001x^3 + 0,033x^2 - 0,313x + 1,281$  ( $R^2 = 0,999$ );
- la 40 °C:  $y = - 0,011x^3 + 0,123x^2 - 0,613x + 1,497$  ( $R^2 = 0,999$ );
- la 50 °C:  $y = - 0,021x^3 + 0,209x^2 - 0,908x + 1,708$  ( $R^2 = 0,997$ ).

Valorile datelor experimentale au fost prelucrate în mediul software Statistica 6.0, am utilizat metoda de ajustare a celor mai mici pătrate ponderate (MACMMP) (Distance-Weighted Least Squares Fitting, DWLSF). În figura 21 este ilustrată grafic relația concentrație-timp-temperatură pentru fotodegradarea T-2 obținută cu această metodă.

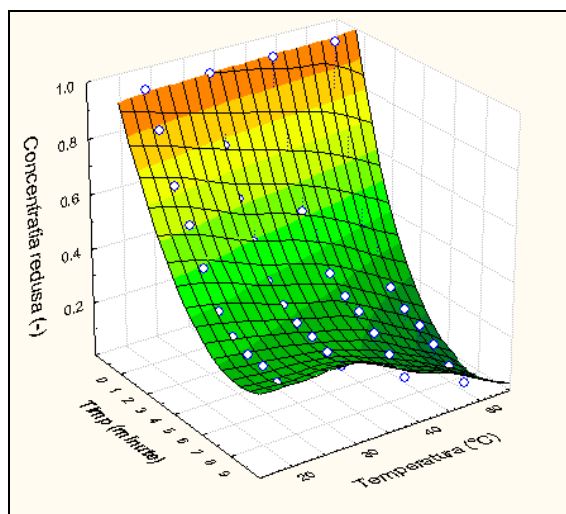


Figura 21: Reprezentarea grafică a variației concentrației reduse de T-2 în funcție de temperatură și de timpul de iradiere prin metoda MACMMP ( $IP_0 = 1$ ,  $c_0$  T<sub>2</sub> = 2μg/kg)

Pe baza graficului prezentat se poate trage concluzia că viteza de fotodegradare a toxinei T-2 crește cu creșterea temperaturii, viteza maximă de fotodegradare observată a toxinei T-2 din UFS este la 50 °C. Dacă se ia în considerare creșterea de temperatură a masei de reacție în interiorul fotoreactorului, care de regulă este de 0,5-1,5 °C, se poate afirma că și în acest caz temperatura inițială a masei de reacție poate să fie 49 °C, sau chiar mai mult, funcție de timpul de staționare al masei de reacție în fotoreactor și de intensitatea de emisie a sursei.

Ecuatiile generalizate care descriu variațiile concentrațiilor micotoxinelor studiate funcție de timpul de iradiere fotochimică UV și funcție de temperatură, determinate cu ajutorul pachetului software Statistica sunt prezentate în cele ce urmează:

$$\text{AFB1: } c_{\text{AFB1}} = 1,187 - 0,2252t - 0,135T + 0,0169t^2 - 0,0006tT + 0,0002T^2; \quad (145)$$

$$\text{AFB2: } c_{\text{AFB2}} = 1,0445 - 0,0485t - 0,014T + 0,0012t^2 - 0,0011tT - 6,975E - 5T^2; \quad (146)$$

$$\text{AFG2: } c_{\text{AFG2}} = 1,7109 - 0,1408t - 0,0392T + 0,0097t^2 - 0,001tT + 0,0005T^2; \quad (147)$$

$$\text{T-2: } c_{\text{T-2}} = 1,079 - 0,1974t + 0,0008T + 0,0129t^2 + 4,5455E - 6tT - 0,0001T^2. \quad (148)$$

Pe baza datelor experimentale obținute referitoare la cele 4 specii de micotoxine investigate în condiții identice, prin compararea acestor date se pot observa unele deosebiri și asemănări în comportamentul acestor micotoxine. Sensibilitatea cea mai mare la efectul creșterii de temperatură se manifestă în cazul toxinei T-2, urmat de AFG2, AFB2 și în final de AFB1, care manifestă cea mai mică sensibilitate la creșterea temperaturii, și în același timp pentru AFB1 se poate observa existența unei temperaturi favorabile a procesului de fotodegradare, care poate fi în concordanță cu comportamentul altor specii chimice prezente în matricea UFS. Din aceste date experimentale referitoare la efectul temperaturii, se poate trage concluzia că pentru o decontaminare cât mai eficientă temperatura UFS la intrarea în fotoreactor trebuie să fie reglată în funcție de natura micotoxinei (predominant) prezente. Figura 22 ilustrează cromatogramele (CG) obținute prin analiza UFS contaminat cu AFB2 și UFS decontaminat, ceea ce demonstrează lipsa modificărilor chimice ale acizilor grași. Metoda de analiză utilizată a acizilor grași s-a bazat pe transesterificarea lor în esteri metilici în prezența BF<sub>3</sub>.

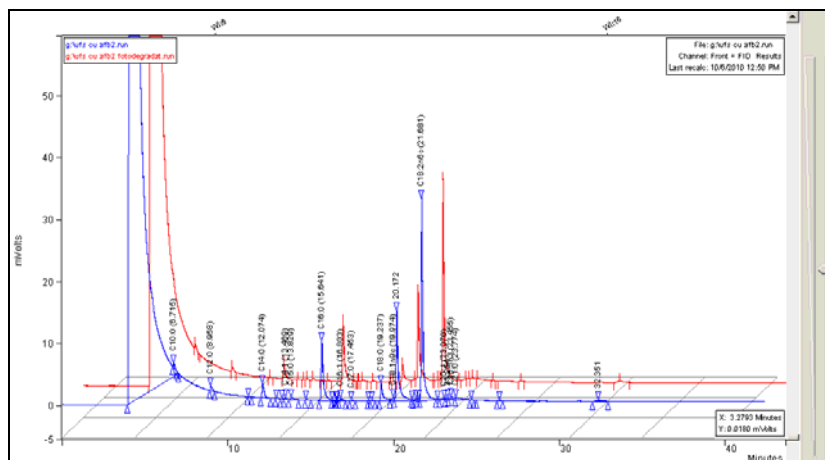


Figura 22: Cromatogramele (CG) suprapuse obținute prin analiza UFS contaminat cu AFB2 și UFS decontaminat

## Modelarea Aspen HYSYS a instalației industriale

În paralel, pentru verificarea și modelarea funcționării sistemului de decontaminare la scară superioară, din considerente impuse de firma procesatoare (pentru verificarea transmiterii perturbațiilor din procesul tehnologic) pornind de la configurația inițială a instalației De Smet, am construit un model al instalației în mediul software *Aspen HYSYS*, pentru regim dinamic de funcționare, completat cu partea de tratare fotochimică, cu tuning de parametri și am verificat stabilitatea în timp a sistemului de automatizare alcătuit din 7 puncte de reglare. Partea de tratare fotochimică conține următoarele elemente: măsurarea concentrației de MT, regulator și fotoreactor. Creșterea concentrației de MT duce la modificarea (creșterea) gradului de iradiere, pentru ca MT să se descompună. Problema abordării reacțiilor de fotodegradare ale MT în HYSYS este limitată de faptul că nu se pot introduce componenți ai masei de reacție care să aibă concentrații foarte de mici (ordinul de mărime  $10^{-9}$ ). În schimb, a fost nevoie de verificarea stabilității parametrilor, cel mai de interes fiind debitul de ieșire din coloana  $U_2$  sub influența automatizării din punctele cheie, pentru ca să nu existe variații mari de debit spre fotoreactor. Simularea rulată în condiții dinamice a arătat că variațiile parametrilor procesului de rafinare nu provoacă variații semnificative de debit și temperatură la alimentarea fotoreactorului.

Figura 44 prezintă modelul dinamic în *Aspen HYSYS* al instalației De Smet completat cu fotodegradarea UV.

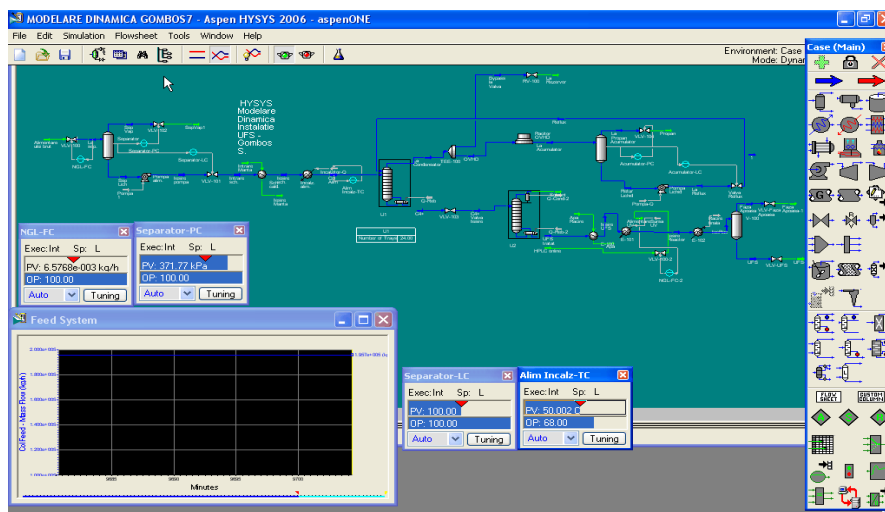


Figura 44: Modelul dinamic în *Aspen HYSYS* al instalației De Smet completat cu fotodegradarea UV

Procesele luate în considerare au fost: degazarea primară după extracție, evaporarea primară și secundară a solventului și decontaminare fotochimică. Alimentarea vasului de

separare a vaporilor proveniți din faza lichidă este reglată de o valvă comandată de nivelul de lichid din vas. Prezența fazei lichide în vas este o condiție de funcționare a pompei centrifuge, care alimentează coloana primară de separare. Faza lichidă cu care se alimentează coloana U<sub>1</sub> este preîncălzită în 2 schimbătoare de căldură legate în serie. Coloanele de separare a solventului sunt înzestrate cu încălzitoare atașate la baza lor.

## **Concluzii**

Se poate considera că obiectivele lucrării au fost atinse, a fost efectuat studiul teoretic și experimental relativ complet al proceselor componente aferente procesului de tratare fotochimică a micotoxinelor AFB<sub>1</sub>, AFB<sub>2</sub>, AFG<sub>2</sub> și T-2. au fost atinse următoarele obiective propuse:

1. S-a elaborat o metodă analitică eficientă pentru determinarea cantitativă prin intermediul HPLC a concentrațiilor micotoxinelor prezente în concentrații de ordinul 1-10 μg/kg;
2. S-au determinat experimental parametrii cineticii – timp de iradiere, temperatură, indicii de peroxid al UFS – asupra fotodegradării micotoxinelor AFB<sub>1</sub>, AFB<sub>2</sub>, AFG<sub>2</sub> și T-2 în absența sau în prezența bentonitei;
3. S-au elaborat modele matematice pentru descrierea procesului de fotodegradare;
4. S-au determinat prin regresie parametrii de model pentru fotodegradarea micotoxinelor studiate;
5. S-au verificat modelele elaborate prin compararea predicțiilor de maxim ale constantelor aparente de fotodegradare;
6. S-a determinat consumul specific de energie electrică pentru fotodegradare;
7. S-a efectuat verificarea toxicologică și prin cromatografie de gaze a produsului obținut prin procesele fotochimice;
8. S-a realizat automatizarea procesului de decontaminare fotochimică la scară de laborator și la scară industrială;
9. S-a determinat influența prezenței bentonitei în procesul de fotodegradare;
10. S-au determinat valorile constantelor aparente de fotodegradare ale micotoxinelor funcție de raportul masic dintre bentonită și micotoxină;
11. S-au determinat variațiile concentrațiilor reduse ale micotoxinelor AFB<sub>1</sub>, AFB<sub>2</sub>, AFG<sub>2</sub> și T-2 funcție de timpul de iradiere UV;

12. S-au determinat variațiile concentrațiilor reduse ale micotoxinelor funcție de raportul dintre valoarea indicelui de peroxid inițial și concentrația micotoxinei;
13. S-au determinat variațiile constantelor aparente de fotodegradare funcție de valoarea inițială a indicelui de peroxid;
14. S-au determinat parametrii de model care sunt valabili în condițiile utilizării bentonitei;
15. S-a efectuat verificarea predicției de maxim al constantelor aparente a vitezei fotodegradării în condițiile utilizării bentonitei.
16. S-a realizat simularea funcționării fotoreactorului în mediile software Ansys Multiphysics, Comsol Multiphysics și a instalației industriale în mediul Aspen HYSIS.

A fost atins obiectivul major de obținere de date cinetice referitoare la fotodegradarea UV a micotoxinelor conținute în UFS, în vederea proiectării, realizării și testării unui fotoreactor industrial, care să fie atașat după procesul tehnologic de rafinare al UFS.

Pe baza datelor experimentale colectate se poate afirma că este posibilă decontaminarea prin iradierea UV a UFS care conține micotoxinele AFB1, AFB2, AFG2 și T-2, pentru ca procesul să se desfășoare eficient este necesar ca mai multe condiții să fie îndeplinite. Factorii care influențează decisiv procesul de fotodegradare sunt absorbanta redusă a UFS la 254 nm, emisia predominantă a sursei UV la 254 nm și absorbanta micotoxinelor la aceeași lungime de undă. S-au studiat influențele timpilor de iradiere, a concentrațiilor MT, a temperaturii, a prezenței bentonitei sub formă de organogel, a indicelui de peroxid inițial al masei de reacție asupra degradării micotoxinelor. Creșterea timpului de iradiere duce la scăderea concentrațiilor micotoxinelor studiate, concentrații mai mari de MT sunt reduse cu dificultate. Creșterea temperaturii are un efect favorabil, cu excepția AFB1, pentru care s-a identificat temperatura de 41 °C, aceasta fiind cea mai favorabilă din domeniul 20-50 °C. S-a verificat efectul favorabil al valorilor ridicate ale indicelui de peroxid inițial al masei de reacție, probabil datorită generării de radicali liberi prin iradiere UV, care contribuie la descompunerea MT. S-a studiat efectul prezenței bentonitei, eficacitatea fiind deosebit de mare la fotodegradarea AFB1, dar fiind mai puțin eficientă pentru fotodegradarea celorlalte micotoxine studiate. S-au elaborat modele matematice pentru descrierea proceselor de fotodegradare, mai târziu s-au verificat datele experimentale cu aceste modele matematice. Pe baza datelor experimentale se poate observa că concentrațiile micotoxinelor investigate scad prin iradiere UV în mod diferențiat, probabil

datorită particularităților lor moleculare individuale. Performanțele procesului de fotodegradare UV a MT obținute sunt remarcabile, dar trebuie luate în considerare și alte considerente, dintre care putem aminti posibilele transformări ireversibile ale acizilor grași nesaturați, în special acidul linoleic conjugat, care poate avea loc dacă timpul de staționare în fotoreactor este relativ mare. Modelele matematice elaborate oferă posibilitatea predicției concentrației micotoxinelor în funcție de parametrii procesului, acestea fiind utilizate pentru automatizarea procesului de tratare fotochimică la scară industrială. Pentru evaluarea consumului specific de energie electrică s-a validat experimental relația de calcul propusă în literatură.

## **Bibliografie**

- Abugararah, Z.: Effect of temperature on the kinetics of wastewater disinfection using ultraviolet radiation. *J. Environ. Sci. Health A* 29, 585-603. 1994.
- Aleboye, A. , Moussa, Y., Aleboye, H.: Kinetics of oxidative decolourisation of Acid Orange 7 in water by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide, *Sep. Purif. Technol.* 43, 143-148. 2005.
- Banu, C.: Manualul inginerului de industrie alimentară, Ed. Tehnică, București, 1998-1999.
- Banu, C.: Progrese tehnice, tehnologice și științifice în industria alimentară, vol.I, II, Ed. Tehnică, București, 1992-1993.
- Bass, M. M.: Latest advances in UV disinfection hydrodynamic simulation and relation to practical experiences. *Proceeding AQUATECH*, Amsterdam. 1996.
- Behnajady, M. A., Modirshahla, N., Shokri, M.: Photodestruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: influence of operational parameters, *Chemosphere* 55, 129-134. 2004.
- Behnajady, M. A., Modirshahla, N.: Evaluation of electrical energy per order (EE<sub>o</sub>) with kinetic modeling on photooxidative degradation of C. I. Acid Orange 7 in a tubular continuous-flow photoreactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 553-557. 2006.
- Bird, R. B., Stewart, W. E., Lightfoot, E. N: *Transport Phenomena*, Wiley, New York. 2002.
- Blatchley, E. R., Peel, M.: *Disinfection by ultraviolet irradiation. Disinfection, Sterilization, and Preservation*, New York, Lippincott Williams & Wilkins, 823-851. 2001.

- Bolton, J. R., Bircger, K. G., Tumas, W., Tolman, C. A.: Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems, *Pure Appl. Chem.* 73, 627-637. 2001.
- Bolton, J. R., Linden, K. G.: Standardization of methods for fluence UV dose determination in bench-scale UV experiments. *J. Environ. Eng.* 129, 209-215. 2003.
- Bolton, J. R.: Calculation of ultraviolet fluence rate distributions in an annular reactor: Significance of refraction and reflection. *Water Res.* 34, 3315-3324. 2000.
- Chiovetta, M. G., Romero, R. L., Cassano, A. E.: Modeling of a fluidized-bed photocatalytic reactor for water pollution abatement. *Chemical Engineering Science* 56, 1631-1638. 2001.
- Ching, K. C.: *Fatty Acids in Foods and their Health Implications*. CRC Press, Taylor & Francis. 2007.
- Chiu, K., Lyn, D. A., Savoye, P., Blatchley, E. R.: Effect of UV system modification on disinfection performance. *Journal of Environmental Engineering* 125, 7-16. 1999.
- Chiu, K., Lyn, D. A., Savoye, P., Blatchley, E. R.: Integrated UV disinfection model based on particle tracking. *Journal of Environmental Engineering, ASCE* 125, 459-466. 1999.
- Collins, H. F., Selleck, R. E.: Process kinetics of wastewater chlorination. SERL Report. University of California, Berkeley, 72-75. 1972.
- Csapó, J.: *Lucrări practice de chimie analitică alimentară și furajeră*. Kaposvári Egyetem Állattudományi Kar, 2004.
- Clarke, S., Bettin, W.: Ultraviolet light disinfection in the use of individual water purification devices. 31-006-0206. 15. Army Center for Health Promotion and Preventive Medicine. Aberdeen Proving Ground, MD. 2006.
- Darby, J., Heath, M., Jacangelo, J., Loge, F., Swaim, P., Tchobanoglous, G.: *Comparison of UV Irradiation to Chlorination: Guidance for Achieving Optimal UV Performance*. Water Environment Research Foundation, Alexandria, Virginia. 1995.
- Daneshvar N., Rabbani, M., Modirshahla, N., Behnajady, M. A.: Photooxidative degradation of Acid Red 27 in a tubular continuous-flow photoreactor: influence of operational parameters and mineralization products, *J. Hazard. Mater.* 118, 155-160. 2005.

- Daneshvar N., Rabbani, M., Modirshahla, N., Behnajady, M. A.: Critical effect of hydrogen peroxide concentration in photochemical oxidative degradation of C.I. Acid Red 27 (AR27), *Chemosphere* 56, 895-900. 2004.
- Dibble, L. A., Raupp, G. B.: Fluidized-bed photocatalytic oxidation of trichloroethylene in contaminated airstreams. *Environmental Science & Technology* 26, 492-495. 1992.
- Do-Quang, Z., Djebbar, R., Blatchley, E. R., Lain, J. M.: Computational fluid dynamics modeling of ultra-violet disinfection reactor performance: optimization of flow in vertical lamp open channel. ASCE-CSCE Environmental Engineering Conference, Edmonton. 1997.
- El, B.: Aflatoxin in maize: proceedings of the workshop. International Maize and Wheat Improvement Center, Mexico. VIII, 389. 1987.
- Elkanzi, E. M., Kheng, G. B.: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV degradation kinetics of isoprene in aqueous solution, *J. Hazard. Mater. B* 73, 55-62. 2000.
- Forney, L. J., Pierson, J. A., Goodridge, C. F.: Development of an advanced UV disinfection technology. Ann. Rep. for Food-PAC, Atlanta, GA. 2002.
- Forney, L. J., Pierson, J. A.: Photolytic reactors: Similitude in Taylor-Couette and channel flows. *AIChE Journal* 49, 1285-1292. 2003.
- Fox, E. M., Howlett, B. J.: Secondary metabolism: regulation and role in fungal biology. *Curr. Opin. Microbiol.* 11, 6, 48-7. 2008.
- Froment, G. F., Bischoff, K. B.: *Chemical Reactor Analysis and Design*, John Wiley & Sons, New York. 1990.
- Gardner, D., Shama, G.: Modeling UV induced inactivation of microorganisms on surfaces. *J. Food Prot.* 63, 63-70. 2000.
- Gasztonyi, K., Lásztity, R.: *Chimie alimentară*. Budapesta. Editura Mezőgazda, 689-693. 1992.
- Golka K., Kopps, S. Myslak, Z. W.: Carcinogenicity of azo colorants: influence of solubility and bioavailability, *Toxicol. Lett.* 151, 203-210. 2004.
- Gombos, S.: Influența temperaturii asupra fotodegradării AFB<sub>1</sub>, AFB<sub>2</sub>, AFG<sub>2</sub> și T-2 în uleiul de floarea-soarelui sub acțiunea iradierii UV. 16<sup>th</sup> International Conference of Chemistry, Cluj Napoca. 2010.



- Gombos, S.: Influența temperaturii asupra fotodegradării AFB<sub>1</sub>, AFB<sub>2</sub>, AFG<sub>2</sub> și T-2 în uleiul de floarea-soarelui sub acțiunea iradierii UV. *Műszaki Szemle (Revista Technică)*, 51 (în curs de apariție). 2010.
- Gombos, S., Csapó, J.: Studiul degradării Aflatoxinei B<sub>1</sub> din uleiul de floarea soarelui sub acțiunea radiațiilor UV. 14<sup>th</sup> International Conference of Chemistry. Cluj, 224-227. 2008.
- Gombos, S., Csapó, J.: Studiul degradării Aflatoxinei B<sub>2</sub> din uleiul de floarea soarelui sub acțiunea radiațiilor UV. 15<sup>th</sup> International Conference of Chemistry. Tîrgu Mures, 99-100. 2009.
- Gombos, S., Csapó, J.: Studiul degradării Aflatoxinei B<sub>2</sub> din uleiul de floarea soarelui sub acțiunea radiațiilor UV. *Műszaki Szemle (Revista Technică)*, 48. 3-7. 2009.
- Gombos, S., Szép, A.: Modelarea unui fotoreactor PFR pentru descompunerea Aflatoxinei B<sub>1</sub>. 15<sup>th</sup> International Conference of Chemistry. Tîrgu Mures, 21-22. 2009.
- Gombos, S., Szép, A.: Modelarea unui fotoreactor PFR pentru descompunerea Aflatoxinei B<sub>1</sub>. *Műszaki Szemle (Revista Technică)*, 49. 3-9. 2009.
- Haarstrick, A., Kut, O. M., Heinzle, E.: TiO<sub>2</sub>-assisted degradation of environmentally relevant organic compounds in wastewater using a novel fluidized bed photoreactor. *Environmental Science & Technology* 30, 817-824. 1996.
- Harm, W. (1980) *Biological Effects of Ultraviolet Radiation*, Cambridge University Press.
- Harris, G. D., Adams, V. D., Sorensen, D. L. Curtis, M. S.: Ultraviolet inactivation of selected bacteria and viruses with photoreactivation of the bacteria. *Water Research* 21, 687-692. 1987.
- Hao, O. J., Kim, H., Chiang, P. C.: Decolorization of wastewater, *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 30, 449-505. 2000.
- Heldman, D. R., Newsome, R. L.: Kinetic models for microbial survival during processing. *Food Technology-Chicago* 57, 8, 40-46. 2003.
- Health Canada: Ultraviolet light treatment of apple juice/cider using the CiderSure 3500. *Novel Food Information*. 2004.
- Heiss, R., Radtke, R.: Uber den einfluss von licht, sauerstoff und temperatur auf die haltbarkeit verpackter lebensmittel. *Verpak. Rundsch.* 19 (3), 17-24. 1968.
- Herzallah, S., Alshawabkeh, K. Fataftah, A.: *The Journal of Applied Poultry Research*. 17, 515-521. 2008.

- Hussein, H. S., Brasel, J. M.: Toxicity, metabolism, and impact of mycotoxins on humans and animals. *Toxicology* 167. 2, 101-34. 2001.
- Jakucs, E., Vajna, L.: *Micologie*. Budapest. Editura Agroinform. 160-165, 330-335. 2003.
- Jun, S., Iruddayaaraj, J., Demirci, A., Geiser, D.: Pulsed UV-light treatment of corn meal for inactivation of *Aspergillus niger* spores. *Int. J. Food Sci. Technol.* 38, 883-888. 2003.
- Kamimura, M., Furukawa, S., Hirotsuji, J.: Development of a simulator for ozone/UV reactor based on CFD analysis. *Water Science Technology* 46, 13-19. 2002.
- Keller, N.P., Turner, G., Bennett, J.W.: Fungal secondary metabolism - from biochemistry to genomics. *Nat. Rev. Microbiol.* 3, 12, 937-47. 2005.
- Koutchma, T., Keller, S., Parisi, S., Chirtel, S.: Ultraviolet disinfection of juice products in laminar and turbulent flow reactors. *Innovative Food Sci. Emerging Technol.* 5, 179-189. 2004.
- Koutchma, T., Parisi, B., Patazca, E.: Validation of UV coiled tube reactor for fresh fruit juices. *J. Environ. Sci. Eng.* 6, 319-328. 2007.
- Koutchma, T., Parisi, B., Unluturk, S.: Evaluation of UV dose in flow-through reactors for juices. *Chem. Eng. Commun.* 193, 1-14. 2006.
- Koutchma, T., Shmalts, M.: Degradation of vitamin C after alternative treatments of juices. IFT conference, New Orleans. 2002.
- Koutchma, T., Parisi, B.: Biodosimetry of *E. coli* UV inactivation in model juices with regard to dose and RTD distribution in annular UV reactor. *J. Food Sci.* 69, 14-22. 2004.
- Kowalski, W. J.: Design and optimization of UVGI air disinfection system. PhD thesis, Pennsylvania State University. 2001.
- Krik-Othmer: *Encyclopedia of Chemical Technology*, Third Ed., Wiley, New York. 1978.
- Ku, Y., Ho, S. C.: The effect of oxidants on UV destruction of chlorophenols, *Environ. Prog.* 9, 218-221. 1990.
- Kumazawa, H., Inoue, M., Kasuya, T.: Photocatalytic degradation of volatile and nonvolatile organic compounds on titanium dioxide particles using fluidized beds. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42, 3237-3244. 2003.
- Lachheb, H., Puzenat, E., Ksibi, A., Elaloui, M., Guillard, E., Herrmann, C.: Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania, *Appl. Catal. B* 39, 75-90. 2002.

- Lawryshyn, Y. A., Lu, D.: UV reactor design, it's more than putting a lamp in a pipe. *Journal of WCPM* 41, 106-109. 1999.
- Lawryshyn, Y.A., Cairns, B.: UV disinfection of water: the need for UV reactor validation. *Water Science Technology* 3, 293-300. 2003.
- Lee, D. K., Kim, S. C., Cho, I. C., Kim, S. J., Kim, S. W.: Photocatalytic oxidation of microcystin-LR in a fluidized bed reactor having TiO<sub>2</sub>-coated activated carbon. *Separation and Purification Technology* 34, 59-66. 2004.
- Lee, S. Y., Park, J., Joo, H.: Visible light-sensitized photocatalyst immobilized on beads by CVD in a fluidizing bed. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90, 1905-1914. 2006.
- Legrini O., Oliveros, E., Braun, A. M.: Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev.* 93, 671-698. 1993.
- Levenspiel, O.: *Chemical Reaction Engineering*, Wiley, New York, 1972.
- Lim, T. H., Kim, S. D.: Trichloroethylene degradation by photocatalysis in annular flow and annulus fluidized bed photoreactors. *Chemosphere* 54, 305-312. 2004.
- Lim, T. H., Kim, S. D.: Photocatalytic degradation of trichloroethylene (TCE) over TiO<sub>2</sub>/silica gel in a circulating fluidized bed (CFB) photoreactor. *Chemical Engineering and Processing* 44, 327-334. 2005.
- Linden, K., Darby, L.: Ultraviolet disinfection of marginal effluents: Determining UV absorbance and subsequent estimation of UV intensity. *Water Environ. Res.* 70, 214-223. 1998.
- Lippolis, V., Pascale, M., Maragos, C. M., Visconti A.: Improvement of detection sensitivity of T-2 and HT-2 toxins using different fluorescent labeling reagents by high-performance liquid chromatography. *Talanta*, 74, 5, 1476-1483. 2008.
- Lopez, A., Bozzy, A., Mascolo, G., Kiwi, J.: Kinetic investigation on UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> degradations of pharmaceutical intermediates in aqueous solution, *J. Photochem. Photobiol. A* 156, 121-126. 2003.
- Masschelein, W. J.: *Ultraviolet light in water and wastewater sanitation*. Ed. R. G. Rice. Boca Raton, FL, Lewis Publishers. 2002.
- Matak, K. E., Sumner, S. S., Duncan, S. E., Hovingh, E., Worobo, R. W., Hackney, C. R., Pierson, M. D.: Effects of ultraviolet irradiation on chemical and sensory properties of goat milk. *J. Dairy Sci.* 90, 3178-3186. 2007.

- Meesuk L.; Vorasith N.: The Use of Bentonite to Remove Dark Colour in Repeatedly Used Palm Oil *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 41, 1189-1200. 2006.
- Mohey El-Dein A., Libra, J. A., Wiesmann, U.: Mechanism and kinetic model for the decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by hydrogen peroxide and UV radiation, *Chemosphere* 52, 1069-1077. 2003.
- Murakami, E., L. Jackson, K. Madsen, Schickedanz B.: Factors affecting the ultraviolet inactivation of *Escherichia coli* K12 in apple juice and a model system. *J. Food Process Eng.* 29, 53-71. 2006.
- Nelson, R. J., Flakker, C. L., Muggli, D. S.: Photocatalytic oxidation of methanol using titania-based fluidized beds. *Applied Catalysis B- Environmental* 69, 189-195. 2007.
- Ogunsanwo, B.M., Faboya, O.O.P., Idowu, O.R., Lawal, O.S., Bankole, S.A.: Effect of roasting on the aflatoxin contents of Nigerian peanut seeds. *African Journal of Biotechnology* 3. 9, 451-455. 2004.
- Park, B. J., Takatori, K., Konishi, Y. S., Kim, I., Lee, M., D., Han D., Chung, K., Hyun, S. O., Park, J. C.: *Surface and Coatings Technology* Volume 201, Issues 9-11, 5733-5737. 2007.
- Poon, C. S., Huang, Q., Fung, P. C.: Degradation kinetics of cuprophenyl yellow RL by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ultrasonication (US) process in aqueous solution *Chemosphere* 38, 1005-1014. 1999.
- Pozzo, R. L., Baltan, M.A., Cassano, A. E.: Towards a precise assessment of the performance of supported photocatalysts for water detoxification process. *Catalysis Today* 54, 143 - 157. 1999.
- Pozzo, R. L., Giombi, J. L., Baltan, M. A., Cassano, A. E.: The performance in a fluidized bed reactor of photocatalysts immobilized onto inert supports. *Catalysis Today* 62, 175 - 187. 2000.
- Pozzo, R. L., Brandi, R. J., Giombi, J. L., Baltan, M. A., Cassano, A. E.: Design of fluidized bed photoreactors: optical properties of photocatalytic composites of titania CVD-coated onto quartz sand. *Chemical Engineering Science* 60, 2785-2794. 2005.
- Report prepared by Institute of Food Technologists for the U.S. Food and Drug Administration. Contract No. 223-98-2333. <http://vm.cfsan.fda.gov/~comm/ift-pref>.
- Richard, J. L.: Some major mycotoxins and their mycotoxicoses-an overview. *Int. J. Food Microbiol.* 119. 1-2, 3-10. 2007.

- Robbins, C. A., Swenson, L. J., Nealley, M. L., Gots, R. E., Kelman, B. J.: Health effects of mycotoxins in indoor air: a critical review. *Appl Occup Environ Hyg* 15, 10, 773-84. 2000.
- Rotzsche, H.: Gas chromatographic analysis of fatty acid salts. *Journal of Chromatography A*, 18th International symposium on chromatography part I. 552, 9. 281-288. 1991.
- Saleemullah, A. I., Khalil, I. A., Shah H.: Aflatoxin contents of stored and artificially inoculated cereals and nuts. *Food Chemistry* 98. 4 , 699-703. 2006.
- Severin, B. F., Suidan, M. T., Rittmann, B. E., Engelbrecht, R. S.: Inactivation kinetics in a flow-through UV reactor, *Journal WPCF*. 56, 164-169. 1984.
- Shephard, G. S.: Determination of mycotoxins in human foods. *Chem Soc Rev* 37, 11, 2468-77. 2008.
- Sohár, P.: Micotoxine în alimente, Magyar Élelmiszerbiztonsági Hivatal Mikotoxin Fórum, 2006.
- Singh, R. P., Heldman D. R.: Introduction to food engineering. 3rd ed. New York. Academic Press. 2001.
- Spikes, J.: Photodegradation of foods and beverages. Vol. 6 of Photochemical and photobiological reviews, New York. Plenum Press., 39-81. 1981.
- Sugarman, C.: Pasteurization redefined by USDA committee. *Food Chem. News* 46, 3. 2004.
- Sundstrom, D. W., Weir, B. A., Klei, H. E.: Destruction of aromatic pollutants by UV light catalyzed oxidation with hydrogen peroxide, *Environ. Prog.* 8, 6-11. 1989.
- Tombelli, S., Mascini, M., Scherm, B., Battacone, G., migheli, Q.: DNA biosensors for the detection of aflatoxin producing *Aspergillus flavus* and *A. parasiticus*. *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly*. 140-8, 901-907. 2009.
- Unluturk, S. K., Arastoopour, H., Koutchma, T.: Modelling of UV dose distribution in a thin-film UV reactor for processing of apple cider. *Journal of Food Engineering* 65, 125-136. 2004.
- Tran, M. T., Farid, M.: Ultraviolet treatment of orange juice. *Innovative Food Sci. Emerging Technol.* 5, 495-502. 2004.
- Turner, N.W., Subrahmanyam, S., Piletsky, S.A.: Analytical methods for determination of mycotoxins: a review. *Anal. Chim. Acta* 632-2, 168-80. 2009.

- U.S. FDA: Kinetics of microbial inactivation for alternative food processing technologies. Institute of Food Technologists. *J. Food Sci. Suppl.* (<http://vm.cfsan.fda.gov/~comm/ift-pref.html>). 2000.
- U.S. FDA: Kinetics of microbial inactivation for alternative food processing technologies. 2000.
- U.S. FDA: Irradiation in the production, processing and handling of food. Code of Federal Regulations. Title 21, part 179. U.S. Food and Drug Administration, Washington, DC. 2000.
- U.S. FDA: Hazard analysis and critical control point (HACCP): Final rule. Federal Register 66 (13). U.S. Food and Drug Administration, Washington, DC. 2001.
- U.S. FDA: Code of Federal Regulations 21CFR179.41. Title 21, Food and drugs. Part 179, Irradiation in the production, processing and handling of food. Subpart B. 2005.
- Unluturk, S. K., Arastoopour, H., Koutchma, T.: Modelling of UV dose distribution in a thin-film UV reactor for processing of apple cider. *Journal of Food Engineering* 65, 125-136. 2004.
- Unluturk, S., Koutchma, T., Arastoopour, H.: Modeling of UV dose distribution in a thin film UV reactor for processing of apple cider. *J. Food Eng.* 65. 1, 125-136. 2004.
- van Egmond, H. P., Schothorst, R. C., Jonker, M. A.: Regulations relating to mycotoxins in food: perspectives in a global and European context. *Anal Bioanal Chem* 389 (1), 147-157. 2007.
- Voronov, A.: New generation of low pressure mercury lamps for producing ozone. UV and Ozone World Congress, Los Angeles. 2007.
- Welty, J. R., Wicks, C. E., Wilson, R. E., Rorrer, G. L.: Fundamentals of momentum, heat and mass transfer. 4th ed. New York, John Wiley & Sons. 2001.
- Wood, G. E.: Mycotoxins in foods and feeds in the United States. *J. Anim. Sci.* 70, 12, 3941-9. 1992.
- Ye, Z., Koutchma, T., Parisi, B., Larkin, J. Forney, L. J.: Ultraviolet Inactivation Kinetics of *E. coli* and *Y. pseudotuberculosis* in Annular Reactors. *Journal of Food Science*. 2006.
- Ye, Z: UV disinfection between concentric cylinders, PhD Thesis, Georgia Institute of Technology, 2007.