

**MINISTERUL EDUCAȚIEI, CULTURII ȘI CERCETĂRII
AL REPUBLICII MOLDOVA
INSTITUTUL DE CHIMIE**

Cu titlu de manuscris
C.Z.U.: 543.39:556.114(043.2)

GOREACIOC TATIANA

**STUDIUL PROCESELOR DE TRATARE
A APELOR CONTAMINATE CU IONI DE NITRIT**

145.01 – CHIMIE ECOLOGICĂ

Autoreferatul tezei de doctor în științe chimice

CHIȘINĂU, 2018

Teza de doctorat a fost elaborată în Laboratoarele Chimie Ecologică al Institutului de Chimie și Ecosisteme Naturale și Antropizate al Institutului de Ecologie și Geografie

Conducător științific:

LUPAȘCU Tudor, dr. hab. în științe chimice, prof. cerc., acad., Institutul de Chimie

Consultant științific:

NASTAS Raisa, dr. în științe chimice, conf. cerc., Institutul de Chimie

Referenți oficiali:

1. GONȚA Maria, dr. hab. în științe chimice, conf. univ., Universitatea de Stat din Moldova
2. GLADCHI Viorica, dr. în științe chimice, Universitatea de Stat din Moldova

Consiliului Științific Specializat a fost aprobat de către Consiliul de Conducere al ANACEC prin decizia nr. 7 din 11.05.2018, în următoarea componență:

1. RUSU Vasile, **președinte**, dr. hab. în șt. chimice, conf. cerc., Institutul de Chimie
2. ȚÎMBALIUC Nina, **secretar științific**, dr. în șt. chimice, conf. cerc., Institutul de Chimie
3. DUCA Gheorghe, dr. hab. în șt. chimice, prof. univ., acad., Academia de Științe a Moldovei
4. BULIMAGA Constantin, dr. hab. în șt. biol., conf. cerc., Institutul de Ecologie și Geografie
5. CIOBANU Mihail, dr. hab. în șt. chimice, conf. cerc., Institutul de Chimie
6. GUȚANU Vasile, dr. hab. în șt. chimice, prof. univ., Universitatea de Stat din Moldova

Susținerea va avea loc la data de 7 septembrie 2018, ora 14:00, în ședința Consiliului Științific Specializat D 05.145.01-03 din cadrul Institutului de Chimie (sala mică, Institutul de Chimie, etajul 3, str. Academiei 3, Chișinău MD-2028, Republica Moldova).

Teza de doctorat și autoreferatul pot fi consultate la Biblioteca Științifică „Andrei Lupan” și pe pagina web a ANACEC (www.cnaa.md).

Autoreferatul a fost expediat la 7 august 2018.

Secretar științific al Consiliului Științific Specializat,
dr. în științe chimice, conf. cerc.

Țîmbaliuc Nina

Conducător științific
dr. hab. în științe chimice, prof. cerc., acad.

Lupașcu Tudor

Consultant științific
dr. în științe chimice, conf. cerc.

Nastas Raisa

Autor

Goreacioc Tatiana

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

Actualitatea și importanța problemei abordate. Organismul uman, prin intermediul apei potabile consumate zi de zi, beneficiază de o serie de elemente chimice prezente în apă, ale căror efect benefic contribuie, pe lângă alți factori, la deplina dezvoltare a organismului și la menținerea stării de sănătate.

În vederea asigurării condițiilor calitative și cantitative a apei potabile, de apă curată și sanogenă, *Directiva 98/83/CEE a Consiliului European din 3.11.1998 privind calitatea apei destinate consumului uman* este transpusă în legislația Republicii Moldova prin: *Legea nr. 272 din 10.02.1999 cu privire la apa potabilă* (MO nr. 39-41 din 22.04.1999, art. nr. 167), completată de *Regulamente* aprobate prin Hotărâri de Guvern (HG nr. 890 din 12.11.2013; HG nr. 931 din 20.11.2013; HG nr. 932 din 20.11.2013) și *Strategia de mediu pentru anii 2014-2023* (Anexa nr. 1 la HG nr. 301 din 24.04.2014).

Organizația Mondială a Sănătății, evaluând riscul pentru diferiți compuși chimici din apa potabilă, a stabilit valori limită ale acestora, ce sunt menționate și în *Directiva 98/83/CEE privind calitatea apei destinate consumului uman și transpuse în legislația națională (Legea nr. 272 din 10.02.1999 cu privire la apa potabilă. MO nr. 39-41 din 22.04.1999, art. nr. 167)*. Pentru compușii azotului, normativele sanitare stabilesc concentrații maxime admisibile (CMA) în apă pentru nitriți și ioni de amoniu de 0,5 mg/L iar pentru nitrați de 50 mg/L. De asemenea, au fost stabilite cerințele privind calitatea apei folosită în scopuri de agrement, prin Hotărârea Guvernului nr. 737 din 11.06.2002 „*Privind reglementarea funcționării zonelor de recreere aferente bazinelor acvatice*”, în care CMA pentru ionii de amoniu este de 2 mg/L, 50 mg/L pentru nitrați și 3,3 mg/L pentru nitriți.

Conform Raportului Comisiei Europene, nivelul de poluare cu nitrați, nitriți și amoniu a apelor pentru consum potabil din unele teritorii ale Uniunii Europene depășește limita admisibilă. O situație similară se atestă și în Republica Moldova, unde populația rurală (cca. 75%) folosește ca sursă de alimentare apa din fântâni și izvoare, însă, conform Raportului CNSP din RM privind calitatea apei consumată din surse descentralizate (fântâni, izvoare), ponderea surselor de apă care nu corespund cerințelor igienice (conform indicilor sanitaro-chimici), constituie cca. 74%, iar mai mult de 60% dintre acestea nu corespund cerințelor după conținutul de nitrați. Conform informației CNSP, în Republica Moldova cca. 20% din maladii sunt legate de consumul de apă ce nu corespunde cerințelor normative, pe când în Europa de Vest acest indice oscilează la nivelul de 6%. După alte surse, morbiditatea întâlnită în zonele, unde concentrația nitraților depășește 170 mg/L a crescut de 3 ori în comparație cu zonele, unde concentrația nitraților nu atinge CMA de 50 mg/L [1].

Este bine cunoscut că excesul nitraților în apa consumată duce la formarea methemoglobinei și de aici boala numită methemoglobinemia cu manifestări preponderente la copiii sugari cu alimentație artificială și mixtă, precum și la formarea nitrozaminelor ca urmare a reacției cu aminele secundare sau terțiare, cu acțiune cancerigenă unanim recunoscută.

Poluarea apelor subterane cu compuși ai azotului (ioni de amoniu, nitriți, nitrați) a devenit o problemă globală. Metodele clasice folosite pentru îndepărtarea ionilor de nitrat din apă pot asigura și îndepărtarea ionilor de nitrit. Tehnologiile care folosesc îndepărtarea chimică a nitratului (și nitritului) din apă includ: schimbătorii de ioni, osmoza inversă, electrodializa. Neajunsul acestor tehnologii este că deplasează poluarea și generează reziduuri foarte concentrate, eliminarea cărora creează probleme. În literatura de specialitate au fost descrise doar câteva procedee de îndepărtare a ionilor de nitrit din apă. Printre acestea se numără: nitrificarea/denitrificarea biologică, denitrificarea chimică, adsorbția. Prin metode biologice, înlăturarea ionilor de nitrit se poate realiza folosind atât procesul de nitrificare (oxidare până la nitrat), cât și procesul de denitrificare biologică. Un neajuns al procesului de nitrificare/denitrificare este că apa necesită o tratare suplimentară pentru a înlătura substratul în exces, celulele bacteriene și produșii extracelulari.

Scopul tezei constă în elucidarea particularităților procesului de eliminare a ionilor de nitrit din apă în prezența adsorbanților carbonici.

Pentru realizarea acestui scop au fost evidențiate următoarele **obiective**: (i) analiza calității apelor subterane din Republica Moldova și evidențierea concentrațiilor excesive ale compușilor azotului în apă; (ii) evidențierea particularităților metodologice pentru determinarea ionilor de nitrat în prezența ionilor de nitrit din apă; (iii) modificarea adsorbanților carbonici prin oxidare cu acid azotic concentrat și/sau impregnare cu metale; (iv) evaluarea caracteristicilor de suprafață ale adsorbanților carbonici prin metode standard; (v) studierea proceselor de adsorbție/oxidare a ionilor de nitrit pe adsorbanți carbonici, în condiții statice și dinamice; (vi) testarea adsorbanților carbonici pentru eliminarea ionilor de nitrit din ape naturale.

Metodologia cercetării științifice. Cercetările (colectarea, prelevarea, conservarea, analiza probelor) au fost efectuate în conformitate cu prevederile Organizației Mondiale a Sănătății, precum și standardelor de calitate. Toate determinările au fost efectuate într-un număr suficient de repetări, pentru a obține rezultate reproductibile.

Noutatea și originalitatea științifică. Pentru prima dată a fost studiată influența grupelor funcționale acide de pe suprafața cărbunilor activi în procesul de adsorbție a ionilor de nitrit din apă. Pentru prima dată adsorbanții carbonici au fost testați pentru eliminarea ionilor de nitrit din apa naturală (subterană).

Problema științifică soluționată constă în identificarea particularităților procesului de eliminare (adsorbție/oxidare/aerare) a ionilor de nitrit din apă cu ajutorul adsorbanților carbonici, fapt ce permite elaborarea și optimizarea procedeelelor de tratare/purificare a apelor naturale.

Semnificația teoretică. Rezultatele obținute contribuie la consolidarea cunoștințelor despre chimia suprafeței adsorbanților carbonici și influența acestora în procesul de eliminare a poluanților din apă. Cercetările demonstrează rolul important al grupărilor funcționale acide puternice de pe suprafața cărbunilor activi în procesul de adsorbție a ionilor de nitrit din apă.

Valoarea aplicativă a lucrării. Testarea procedeeului de eliminare a ionilor de nitrit în prezența adsorbanților carbonici și a barbotării aerului ca sursă de oxigen, pe surse de apă naturală, demonstrează posibilitatea utilizării acestuia pentru tratarea apei. În acest caz se recomandă folosirea adsorbanților carbonici cu suprafața acidă, bogăți în grupe funcționale carboxilice puternice.

Au fost evidențiate particularitățile metodologice, fiind recomandate modificări a metodei de determinare a ionilor de nitrat în prezența ionilor de nitrit prin aplicarea unui agent reducător. Se propune folosirea agentului reducător $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Zn}$, care este eficient și mai puțin poluant, în comparație cu alți agenții reducători pe bază de cadmiu, vanadiu, mangan, etc.

Rezultatele științifice principale înaintate spre susținere sunt: (i) stabilirea particularităților metodologice pentru determinarea ionilor de nitrat în prezența ionilor de nitrit din apă; (ii) particularitățile procesului de eliminare a ionilor de nitrit din apă cu ajutorul adsorbanților carbonici; (iii) contribuția grupelor funcționale acide de pe suprafața cărbunilor activi în procesul de adsorbție a ionilor de nitrit din apă; (iv) testarea procedeeului de eliminare a ionilor de nitrit din apă subterană din localitatea Isacova, rl. Orhei.

Implementarea rezultatelor științifice. Adsorbanții carbonici studiați au fost testați pentru eliminarea ionilor de nitrit din apă subterană (s. Isacova, rl. Orhei). Metoda de determinare a ionilor de nitrat în prezența ionilor de nitrit din apă, elaborată în cadrul tezei, a fost utilizată în cercetare.

Aprobarea rezultatelor. Rezultatele științifice obținute au fost prezentate și discutate în cadrul diferitor întruniri științifice naționale și internaționale de specialitate: Conferințe internaționale consacrate cercetării resurselor acvatice și calității acestora (Simpozion *Mediul și Industria*, București; *Ecoimpuls-2013*, Timișoara; *Air and Water- Componemts of the Environment*, Cluj-Napoca; *Problemele ecologice și geografice în contextul dezvoltării durabile a Republicii Moldova*, Chișinău; *Managementul bazinului transfrontalier Nistru în cadrul noului acord bazinal*, Chișinău; *Geoecological and bioecological problems of the North Black Sea coast*, Tiraspol); Conferințele internaționale consacrate chimiei și ingineriei chimice, teoriei

adsorbției și chimiei analitice (*Актуальные проблемы теории адсорбционных процессов в пористых структурах*, Москва – Клязьма; *Conference on Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry*, Chisinau; *CEST-2015*, Rhodes, Greece; *International Conference on Analytical Chemistry: Analytical Chemistry for a Better Life*, Tirgoviste: Romania).

Publicații la tema tezei. Rezultatele obținute au fost publicate în 32 lucrări științifice, inclusiv: 8 articole în reviste științifice, 4 articole în culegeri și 2 brevete.

Volumul și structura tezei. Teza este constituită din compartimentul de introducere, patru capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie cu 218 titluri, 7 anexe, 121 pagini de text de bază, 31 tabele și 72 figuri.

Cuvinte-cheie: cărbune activ, modificare, ioni de nitrit, adsorbție, izoterme de adsorbție.

Teza a fost realizată în cadrul laboratoarelor *Chimie ecologică* din Institutul de Chimie al A.Ș.M. și *Ecosisteme Naturale și Antropizate* din Institutul de Ecologie și Geografie al A.Ș.M. Cercetările științifice s-au încadrat în planurile de lucru ale laboratoarelor, conform proiectelor instituționale și internaționale.

CONȚINUTUL TEZEI

În *Introducere* sunt prezentate actualitatea și importanța problemei abordate, scopul și obiectivele cercetării, noutatea și originalitatea rezultatelor obținute, semnificația teoretică și valoarea aplicativa a lucrării.

1. MOTIVAREA ȘI OBIECTIVELE TEMEI DE CERCETARE

În acest compartiment sunt descrise succint sursele de poluare a apelor cu compuși ai azotului, este analizată situația poluării apelor cu nitrați și nitriți atât în țările membre ale Uniunii Europene cât și în Republica Moldova. S-a constatat, că multe țări se confruntă cu problema prezenței compușilor azotului, în special a nitratului și nitritului, în sursele de aprovizionare cu apă. De asemenea, în sursele de apă subterană din Republica Moldova sezonier se înregistrează concentrații de nitrit ce depășesc de 2-9 ori CMA. Au fost analizate metodele cunoscute de determinare a ionilor de nitrat și evidențiată necesitatea elaborării unui procedeu simplu de determinare a ionului nitrat în prezența nitriților în soluții apoase și ape naturale. De asemenea, sunt analizate datele din literatura de specialitate privind metodele de îndepărtare a ionilor de nitrit din apă.

2. PARTEA EXPERIMENTALĂ

În acest compartiment sunt descrise metodele de modificare și caracterizare ale cărbunilor activi prin: (i) determinarea unor indici generali (umiditatea, conținutul de cenușă, analiza elementelor, pH-ul suspensiei de cărbune activ, granulația, densitatea în stare tasată); (ii) determinarea caracteristicilor de structură (analiza termogravimetrică, izotermele de adsorbție-desorbție a azotului, analiza morfologică); (iii) evaluarea chimiei suprafeței (metoda de titrare Boehm, titrări electrometrice, FTIR și spectrometria de masă). Sunt descrise, de asemenea, procedeele de aplicare a cărbunilor activi în procesul de eliminare a ionilor de nitrit din apă și metodele matematice utilizate pentru prelucrarea datelor experimentale.

Sunt descrise metodele aplicate pentru analiză chimică și fizico-chimică a apei. De asemenea, sunt evidențiate particularitățile metodologice, fiind recomandate modificări ale metodei de determinare a ionilor de nitrat în prezența ionilor de nitrit prin aplicarea unui agent reducător. S-a propus folosirea agentului reducător $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Zn}$, care este eficient și mai puțin poluant, în comparație cu alți agenți reducători pe bază de cadmiu, vanadiu, mangan, etc. [2].

2. CARACTERIZAREA ADSORBANȚILOR CARBONICI FOLOSIȚI ÎN CERCETARE

Pentru tratarea apelor potabile și a apelor reziduale, destul de frecvent se folosesc cărbunii activi în forma granulată. Eficiența adsorbției depinde atât de tipul de contaminant care va fi adsorbit cât și de structura poroasă, și chimia suprafeței adsorbantilor [3, 4]. Pentru a minimiza problemele operaționale în timpul proceselor de tratare a apei, trebuie acordată atenție deosebită dimensiunii particulelor de cărbune activ. Particulele mari au o suprafață exterioară mică și distanțe mari ale traiectoriei de difuzie internă [5]. Aceasta reduce viteza de transfer a masei, rezultând în procese de durată de adsorbție/îndepărtare a poluanților din ape.

În acest compartiment cercetările au inclus următoarele activități: (1) evaluarea caracteristicilor fizico-chimice ale adsorbantilor carbonici modificați obținute din izotermele de sorbție-desorbție a azotului; cu ajutorul analizei termice și a microscopului electronic cu baleaj cuplat cu un analizor de elemente (SEM-EDX); (2) evaluarea chimiei suprafeței adsorbantilor cu ajutorul spectroscopiei în domeniul IR (FTIR), a titrărilor electrometrice etc.; (3) evaluarea proprietăților redox ale adsorbantilor modificați prin metoda chemiluminiscenței.

3.1. Determinarea caracteristicilor fizico-chimice ale adsorbantilor carbonici

În cadrul prezentei teze de doctorat au fost utilizați 2 adsorbanti carbonici: (i) cărbune activ granulat, comercial, obținut din cărbune de pământ prin metoda de activare cu vapori de apă AG-5 (Rusia) [6] și modificat prin oxidare cu acid azotic AG-5ox [7], și (ii) cărbune activ

autohton, obținut din coji de nuci prin metoda de activare chimică cu acid fosforic CAN-7 [8]. După determinarea granulației mostrelor de cărbune activ, pentru cercetări au fost selectate 2 fracții (0,8-1,3 și 1,3-2,0 mm). Cărbunele activ inițial AG-5 conține cca. 16% cenușă (conținutul metalelor este prezentat în Tabelul 3.1) în timp ce după oxidare cu acid azotic această valoare a scăzut la cca. 6%, fiind reprezentată de silicați care nu se dizolvă în acid azotic (conform analizei SEM-EDX, Figurile 3.1 și 3.2).

Parametrii de structură ai cărbunilor activi, determinați din izotermele de adsorbție-desorbție a azotului, sunt prezentați în Tabelul 3.2. Cărbunii activi, inițial AG-5 și modificat AG-5ox, sunt microporoși. Din rezultatele prezentate rezultă, că după procesul de oxidare, suprafața (S_{BET}) cărbunelui activ AG-5ox, volumul total (V_{total}) și volumul microporilor (V_{micro}) cresc cu cca. 14-16% (Tabelul 3.2) [7]. Această creștere ușoară a valorilor parametrilor structurali se datorează dizolvării speciilor anorganice care pot bloca intrarea în micropori. Cărbunele activ CAN-7 este mezoporos [9].

Tabelul 3.1. Conținutul metalelor în mostrele de cărbune activ [7]

Mostra	Conținutul metalelor recalculat la oxizi, %								
	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	CuO	Cr ₂ O ₃	NiO
AG-5	0,40	1,49	1,11	0,41	5,63	0,04	0,03	-	0,01
AG-5ox	0,03	1,08	-	0,01	0,18	-	-	-	-
CAN-7	-	-	-	-	0,21	0,03	-	0,01	0,02

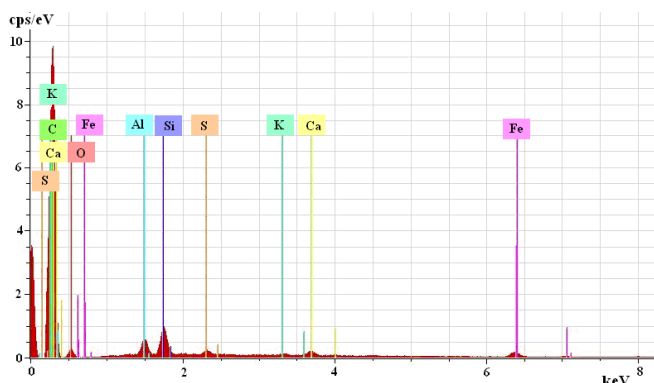


Fig. 3.1. Componenta elementelor în cărbunele activ AG-5, evaluate prin metoda SEM-EDX.

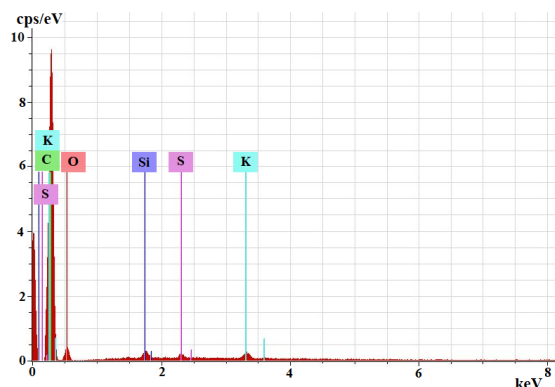


Fig. 3.2. Componenta elementelor în mostra AG-5ox, metoda SEM-EDX.

Tabelul 3.2. Parametrii de structură* ai cărbunilor activi determinați din izotermele de adsorbție a azotului [7]

Mostra	S_{BET} , m ² /g	V_{total} , cm ³ /g	V_{mezo} , cm ³ /g	V_{micro} , cm ³ /g	R_{micro} , nm	E_{micro} , kJ/mol
AG-5	611	0,36	0,09	0,27	1,08	12,07
AG-5ox	717	0,43	0,11	0,32	1,11	11,72

* S_{BET} – suprafața specifică după BET; V_{total} – volumul total al porilor; V_{mezo} – volumul mezoporilor; V_{micro} – volumul microporilor; R_{micro} – raza microporilor; E_{micro} – energia de adsorbție a N₂ în micropori.

Rezultatele analizei termice a mostrelor AG-5 și AG-5ox indică asupra faptului că oxidarea cu acid azotic concentrat a condus atât la modificarea proprietăților suprafeței, cât și la distrugerea structurii cărbunelui activ [7]. Pierderea în masă la 250°C este prezentată numai pe profilul DTG al mostrei oxidate (AG-5ox), fiind atribuită de mulți cercetători descompunerii grupărilor carboxilice de pe suprafața cărbunilor activi [10]. Până la temperatura de aproximativ 400°C are loc descompunerea grupărilor lactonice și fenolice [10], urmată de arderea cărbunelui. Cărbunele activ inițial (AG-5) este mult mai stabil termic în comparație cu mostra oxidată.

3.2. Evaluarea chimiei suprafeței adsorbanților carbonici

Metoda de titrare Boehm

Cantitatea și caracterul grupelor funcționale de pe suprafața cărbunilor activi au fost determinate prin metoda de titrare Boehm. Conform datelor prezentate în Tabelul 3.3, rezultă că după procesul de oxidare cu acid azotic concentrat suprafața mostrei AG-5ox devine acidă, pH-ul suspensiei de cărbune activ se micșorează de la 6,65 până la 3,30. Cantitatea de grupări totale acide (titrate cu NaOH) pe suprafața AG-5ox crește de cca. 6 ori și grupele carboxilice puternice de cca. 9 ori în comparație cu cărbunele activ inițial AG-5. În același timp conținutul grupărilor bazice descrește de cca. 4 ori. Concentrația grupelor acide pe suprafața cărbunelui activ AG-5ox urmează șirul: carboxilice puternic acide >>> carboxilice slab acide > fenolice [7].

Tabelul 3.3. Cantitatea și caracterul grupelor funcționale pe suprafața cărbunilor activi determinate prin metoda Boehm [10]

Mostra	pH-ul suspensiei	Cantitatea de grupe funcționale, mechiv/g				Caracterul grupelor funcționale, mechiv/g			
		Titrantul				Carboxilice		Fenolice	Bazice
		0.05 N NaHCO ₃	0.05 N Na ₂ CO ₃	0.05 N NaOH	0.05N HCl	Puternic acide	Slab acide		
AG-5	6,65	0,16 ±0,02	0,22 ±0,02	0,38 ±0,01	0,48 ±0,03	0,16	0,06	0,16	0,48
AG-5ox	3,30	1,48 ±0,02	1,99 ±0,02	2,33 ±0,01	0,13 ±0,02	1,48	0,51	0,34	0,13

Spectroscopia în domeniul IR

Spectroscopia în domeniul IR este des folosită pentru caracterizarea suprafeței cărbunilor activi. În Figura 3.3 sunt prezentate comparativ spectrele FTIR pentru cărbuni activi AG-5 și AG-5ox. În spectrele ambilor cărbuni activi se găsesc o serie de benzi de absorbție comune, specifice cărbunilor activi [11]. Absorbțiile la cca. 800 cm⁻¹ sunt atribuite vibrației legăturii C-H în afara planului [10, 12]. Benzile în domeniul 1000-1200 cm⁻¹ sunt dificil de interpretat deoarece este o suprapunere de benzi largi. Acestea pot fi atribuite legăturii C-O din

fenoli/eteri/esteri (1200 cm^{-1}) [7, 10, 12]. Umărul la 1164 cm^{-1} împreună cu două absorbții de intensitate mică (la 1385 și 1399 cm^{-1}) confirmă prezența grupelor fenolice pe suprafața cărbunelui activ oxidat AG-5ox (Figura 3.3).

Benzile în domeniul $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ au fost observate în spectrele cărbunilor activi de către mai mulți cercetători, dar nu au fost interpretate univoc. Aceste benzi, prezente în spectrul cărbunelui activ oxidat AG-5ox la 1521 , 1562 și 1625 cm^{-1} , și în spectrul cărbunelui activ AG-5 la 1490 și 1560 cm^{-1} pot fi atribuite inelelor aromatice (legăturile C=C din scheletul cărbunilor) cuplate cu grupări carbonil (C=O) puternic conjugate. În spectrul cărbunelui AG-5ox, absorbția la 1625 cm^{-1} poate fi atribuită cetonelor [7, 13]. Absorbția între 1700 și 1730 cm^{-1} , des atribuită vibrațiilor de legătură C=O din grupări carboxilice, cetone și aldehide este mult mai mare în spectrul mostrei oxidate AG-5ox [11, 13]. Cele două benzi de intensitate mică, prezente în domeniul $2860\text{-}2980\text{ cm}^{-1}$ sunt frecvent atribuite legăturii CH din grupe alifatiche CH, CH₂ și CH₃ [11]. Banda largă în domeniul $3300\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ este atribuită grupării OH din alcooli, fenoli și acizi carboxilici (Figura 3.3) [10-13].

Cărbunele activ CAN-7, obținut din coji de nuci, prin metoda de activare chimică cu acid fosforic, de asemenea are o suprafață bogată în grupări funcționale. În spectrul FTIR al mostrei CAN-7 se identifică absorbții specifice cărbunilor activi.

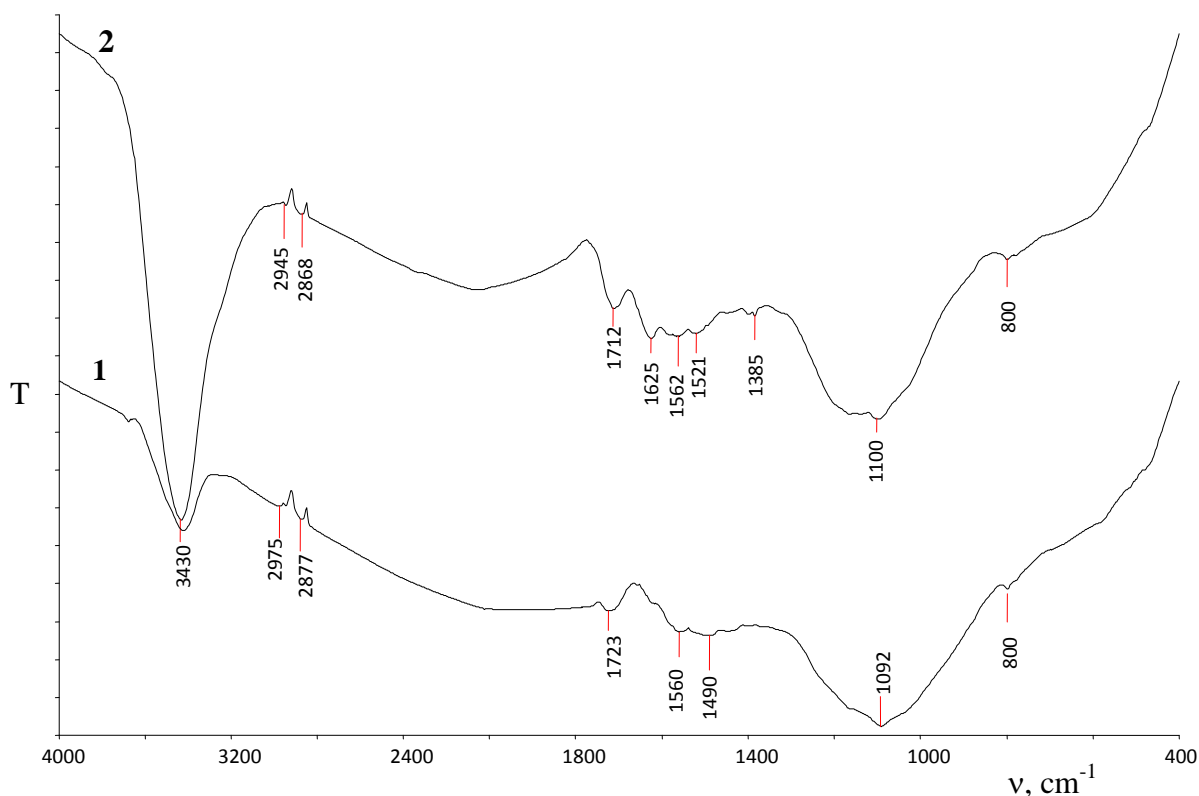


Fig. 3.3. Spectrele FTIR pentru cărbunele activ inițial AG-5 (1) și oxidat AG-5ox (2) [7].

Descompunerea termică programată

Descompunerea termică programată (*Temperature programmed decomposition, TPD-MS*), implică descompunerea termică a probelor de cărbune activ și analiza gazelor eliminate cu ajutorul unui spectru de masă. Prin această metodă pot fi determinate atât grupele funcționale (acizii carboxilici, lactonele, anhidridele, grupele fenolice, grupele carbonilice și chinonele) de pe suprafața cărbunilor activi cât și a speciilor adsorbite pe suprafață [7, 13].

Spectrele de masă ale mostrelor de cărbune activ studiate sunt prezentate în Figura 3.4. La temperaturi joase, sub 400°C, se descompun grupele funcționale cele mai instabile (acizii carboxilici, lactonele și anhidridele) și se elimină CO₂ și CO. Lărgirea benzii spre temperaturi mai mari, indică diferite tării a legăturii între carbon și oxigen. Eliminarea CO la temperaturi mai mari de 600°C, indică prezența grupelor fenolice, carbonilice și a chinonelor [14].

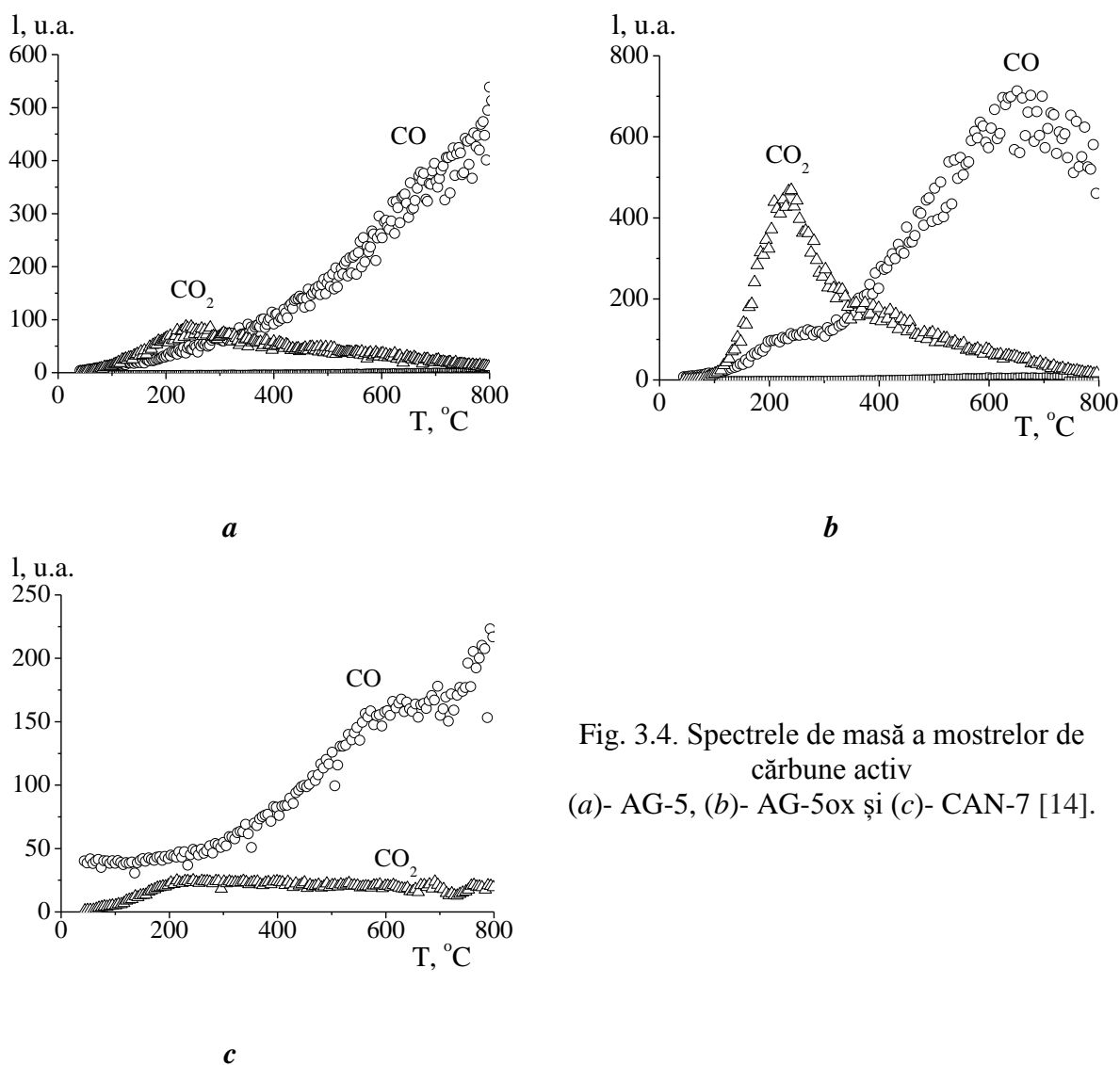


Fig. 3.4. Spectrele de masă a mostrelor de cărbune activ (a)- AG-5, (b)- AG-5ox și (c)- CAN-7 [14].

Evaluarea proprietăților acido-bazice ale adsorbanților carbonici prin titrări electrometrice

Evaluarea proprietăților acido-bazice ale adsorbanților carbonici prin titrări pH-metrice au fost efectuate folosind suspensii apoase cu un conținut de 0,1-0,2 g probă în soluții de NaNO_3 sau NaCl (0,01-0,1 M). Titrarea s-a efectuat în atmosferă inertă, cu soluție de NaOH sau HCl .

În Figura 3.5 sunt prezentate curbele de titrare pH-metrică (curba integrală, curba diferențială) pentru cărbunele activ oxidat AG-5ox, în prezența NaCl în calitate de electrolit de suport (3 concentrații) [14]. Pe curba diferențială se disting 4 picuri poziționate la pH cca. 4,4-4,5; 5,75-5,85; 7,30-7,65; 8,40-8,65. Alți autori au găsit grupe cu $\text{pK} = 4,2; 5,6; 7,6; 10$ sau $\text{pK} = 5,6; 6,9; 9,1$ [15]. Autorii Sych et al. prin titrări potențiometrice au găsit pe suprafața cărbunelui activat cu acid fosforic următoarele tipuri de grupări: acizi carboxilici puternici ($\text{pK}=2.0-2.6$); acizi carboxilici slabi ($\text{pK}=4.7-5.0$); enoli/lactone ($\text{pK}=6.7-7.4; 8.8-9.4$) și fenoli ($\text{pK}=10.1-10.7$) [16]. Pentru cărbunele activ CAN-7 din curba de pH se identifica doar un tip de grupări funcționale, punct de echivalență la pH cca. 8,5.

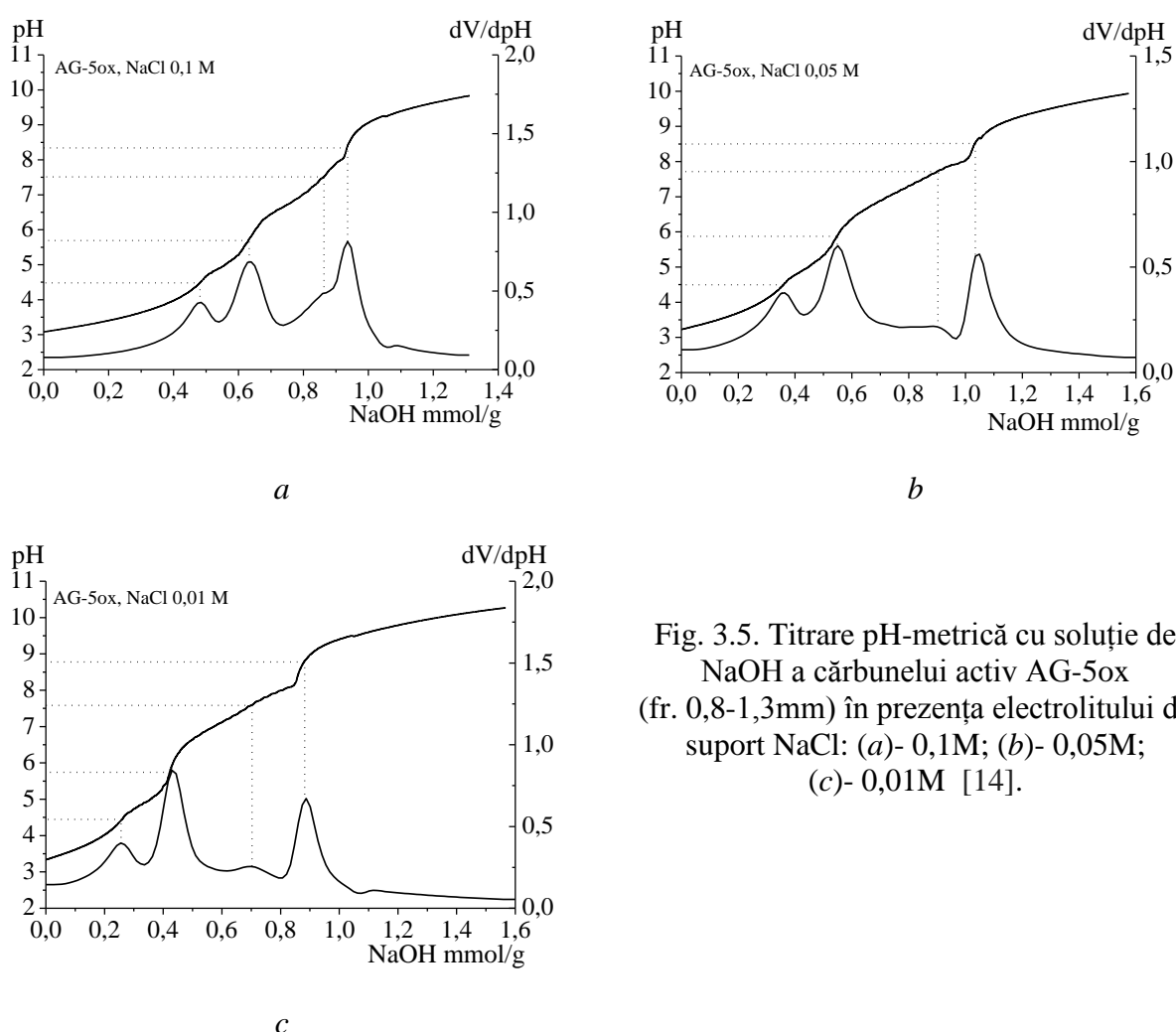


Fig. 3.5. Titrare pH-metrică cu soluție de NaOH a cărbunelui activ AG-5ox (fr. 0,8-1,3mm) în prezența electrolitului de suport NaCl : (a)- 0,1M; (b)- 0,05M; (c)- 0,01M [14].

4. PROCESUL DE ELIMINARE A IONILOR DE NITRIT DIN APĂ

Procesele de tratare a apelor contaminate cu ioni de nitrat au fost studiate mult mai larg decât procesele de tratare a apelor contaminate cu ioni de nitrit. Cu toate acestea, în literatura de specialitate au fost descrise câteva procedee de îndepărtare a ionilor de nitrit din apă. Printre acestea se numără: nitrificarea/denitrificarea biologică, denitrificarea chimică, adsorbția.

Procedeele de oxidare a ionilor de nitrit până la ioni de nitrat se realizează în prezența catalizatorilor, fie a complecșilor metalelor de tranziție (Co, Mo etc.), fie în prezența catalizatorilor carbonici modificați cu metale [17-22].

Activitățile de cercetare în capitolul 4 au inclus: (1) cercetarea procesului de adsorbție a ionilor de nitrit din apă pe cărbuni activi, în condiții statice; (2) cercetarea procesului de eliminare a ionilor de nitrit din apă în condiții oxice; (3) cercetarea procesului de eliminare (adsorbție/oxidare) a ionilor de nitrit din apă în condiții dinamice; (4) testarea procedeei de eliminare a ionilor de nitrit din apă subterană (s. Isacova, rl. Orhei) în prezența adsorbanților carbonici și a oxigenului din aer.

4.1. Cercetarea procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbuni activi, în condiții statice

Procesul de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbuni activi a fost studiat variind concentrația inițială a ionilor de nitrit în soluție, valoarea pH-ului, temperatura mediului. În soluțiile inițiale și la echilibru s-a determinat concentrația ionilor de nitrit, nitrat, valoarea pH-ului și conductivitatea. Cinetica procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe mostrele AG-5 și AG-5ox este prezentată în Figurile 4.1 și 4.2.

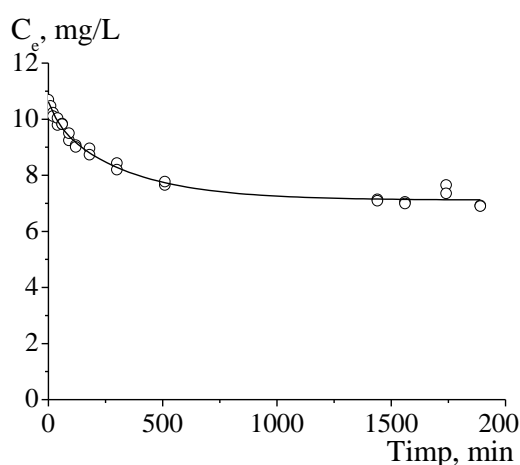


Fig. 4.1. Cinetica procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ inițial AG-5. Raport S:L=1:100, Frația CA= 0,8-2,0 mm.

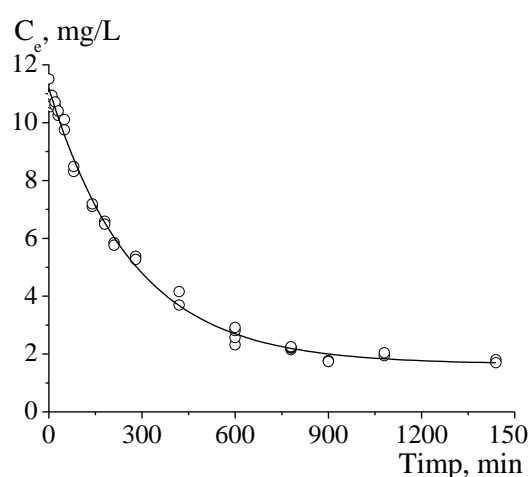


Fig. 4.2. Cinetica procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe AG-5ox. Raport S:L=1:100, Frația CA= 0,8-2,0 mm.

Pentru descrierea cineticii procesului de adsorbție a ionilor de nitrit din soluții pe cărbunii activi au fost aplicate modelele cinetice: *modelul cinetic de ordinul pseudo-unu, modelul cinetic de ordinul pseudo-doi și difuzia intraparticulată*. Coeficienții de corelație pentru modelul cinetic de ordinul pseudo-doi au valori apropiate de 1, iar valorile calculate ale adsorbției sunt foarte apropiate de valoarea găsită experimental (Tabelul 4.1). Acest lucru sugerează că etapa determinantă de viteză în acest proces de adsorbție poate fi chemosorbția, care implică forțe de valență prin intermediul schimbului de electroni între adsorbant și ionii din soluție [5].

Modelul de difuzie intraparticulată presupune că sorbția este un proces ce decurge în mai multe etape, care implică transportul sorbatului din soluția apoasă în pozițiile de sorbție ale adsorbantului și difuzia în pori este factorul determinant al procesului de adsorbție. Conform datelor prezentate în Tabelul 4.2 viteza de difuziune (\bar{D}) a ionilor de nitrit în pori este foarte mică, $2,934 \times 10^{-15}$ pentru cărbunele activ oxidat AG-5ox și $9,564 \times 10^{-16}$ pentru cărbunele activ CAN-7. Alți cercetători au găsit valori mai mari (de 10 ori) ai coeficientului de difuzie a ionilor de nitrit în porii unui cărbune activ granulat [23].

Tabelul 4.1. Parametrii cinetici ai procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe mostrele AG-5, AG-5ox și CAN-7. Modelul cinetic de ordinul pseudo-doi

Mostra	Concentrația NO ₂ ⁻ , mg/L	q _e (exp) mg/g	k ₂ g/mg min	q _e (calc) mg/g	R ²
AG-5	10,69	0,358	0,107	0,364	0,998
AG-5ox	11,51	0,974	0,369	0,977	0,978
CAN-7	11,09	0,803	0,143	0,807	0,979

Tabelul 4.2. Parametrii cinetici ai procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe mostrele AG-5ox și CAN-7. Modelul de difuzie intraparticulată

Mostra	Concentrația NO ₂ ⁻ , mg/L	q _e (exp) mg/g	k _i g/mg min ^{1/2}	R ²	D m ² /s
AG-5ox	11,51	0,974	$2,738 \times 10^{-3}$	0,991	$2,934 \times 10^{-15}$
CAN-7	11,09	0,803	$6,374 \times 10^{-4}$	0,948	$9,564 \times 10^{-16}$

Având în vedere că rezultatele cinetice sunt foarte bine descrise de modelul de chemosorbție, modelul de difuzie intraparticulată a fost prezentat pentru a verifica influența transferului de masă în procesul de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbuni activi. Când viteza de agitare este suficient de mare, grosimea stratului care înconjoară particula de cărbune activ ar trebui să fie minimă, iar difuzia în filmul de soluție nu ar trebui să fie principalul factor determinant al vitezei. În acest caz, etapa determinantă a vitezei este difuzia intraparticulată, iar adsorbția adsorbatului variază cu rădăcina pătrată a timpului.

În Figurile 4.4 și 4.5 este prezentată aplicarea modelului Weber-Morris [24] pentru descrierea cineticii procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ oxidat AG-5ox. Se observă că dependența este multiliniară, ceea ce indică faptul că procesul are trei etape. Pantele porțiunilor liniare indică viteza procesului de adsorbție. Astfel, viteza de difuzie scade odată cu timpul de contact datorita faptului ca porii devin tot mai mici [25]. Prima regiune liniară este, probabil, datorită adsorbției în mezoporii cărbunelui activ, în timp ce a doua secțiune liniară reprezintă, cel mai probabil, tranziția de la mezopori la micropori.

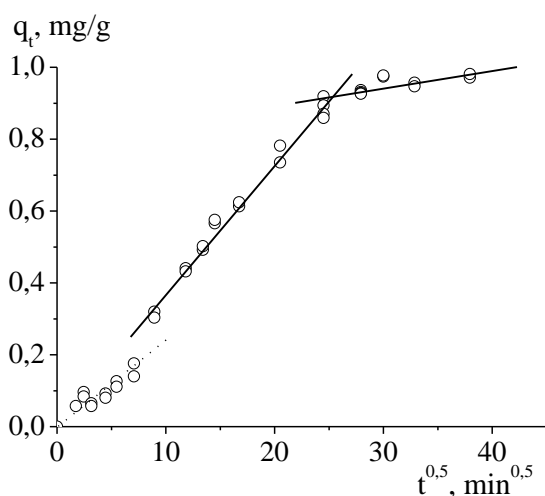


Fig. 4.4. Dependenta adsorbției ionilor de nitrit pe cărbunele activ oxidat AG-5ox în funcție de rădăcina pătrată a timpului, modelul Weber-Morris.

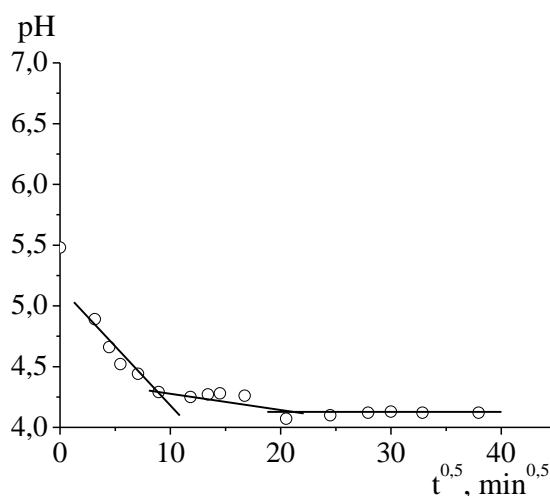


Fig. 4.5. Valoarea pH-ului soluțiilor la echilibru în procesul de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ oxidat AG-5ox în funcție de rădăcina pătrată a timpului, modelul Weber-Morris.

Procesul de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbuni activi a fost studiat în funcție de valoarea pH-ului soluției și temperatură. Pentru descrierea procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunii activi AG-5, AG-5ox și CAN-7 au fost aplicate modelele izotermelor teoretice de adsorbție Langmuir și Freundlich. În Figurile 4.6-4.9 sunt prezentate izotermele de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunii activi AG-5 și AG-5ox obținute pentru diferite valori a pH-ului și temperaturi. Conform valorii adsorbției maxime, rezultă că procesul de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ oxidat AG-5ox depinde de valoarea pH-ului mediului, odată cu mărirea valorii pH-ului adsorbția descrește de cca. 4 ori (de la cca. 3,2 până la 0,8 mg/g) (Figurile 4.7 și 4.8). În Tabelele 4.3 și 4.4 sunt prezentate constantele izotermelor teoretice Langmuir și Freundlich aplicate pentru aproximarea datelor experimentale. Cel mai bine aproximează datele experimentale modelul de adsorbție Langmuir [26].

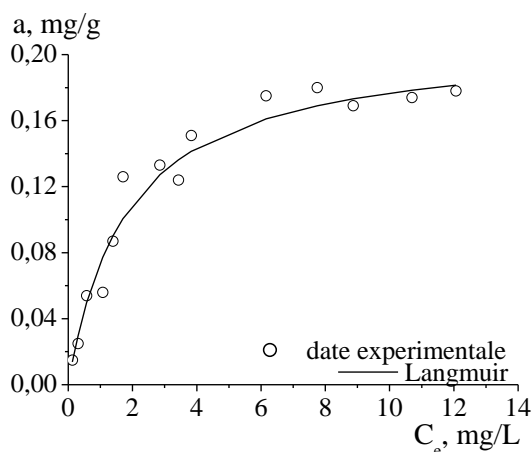


Fig. 4.6. Izoterma de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ oxidat AG-5 și verificarea modelelor izotermelor teoretice.

Raport S:L=1:100,
Fracția CA= 0,8-2,0 mm, pH=6.

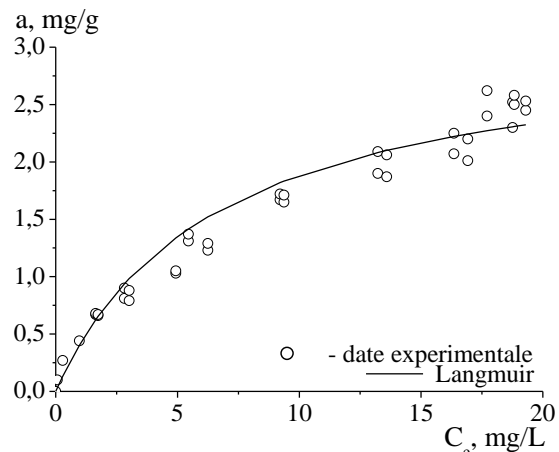


Fig. 4.7. Izoterma de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ oxidat AG-5ox și verificarea modelelor izotermelor teoretice.

Raport S:L=1:100,
Fracția CA= 0,8-2,0 mm, pH=6.

Tabelul 4.3. Constantele izotermelor Langmuir și Freundlich pentru adsorbția ionilor de nitrit pe cărbunele activ AG-5ox, la diferite valori a pH-ului soluției

pH	Langmuir						Freundlich		
	tipul 1			tipul 2			K _f	1/n	R ²
	a _{max} mg/g	K _L L/mg	R ²	a _{max} mg/g	K _L L/mg	R ²			
2	3,594	0,705	0,973	2,333	2,952	0,949	1,263	1,362	0,974
5	3,060	0,255	0,973	1,696	1,363	0,985	0,634	0,492	0,990
8	1,898	0,291	0,982	1,077	1,064	0,983	0,444	0,509	0,992
10	1,709	0,109	0,976	1,508	0,121	0,999	0,164	0,769	0,997

Tabelul 4.4. Constantele izotermelor Langmuir și Freundlich pentru adsorbția ionilor de nitrit pe cărbunele activ AG-5ox, la diferite temperaturi

Temp. °C	Langmuir						Freundlich		
	tipul 1			tipul 2			K _f	1/n	R ²
	a _{max} mg/g	K _L L/mg	R ²	a _{max} mg/g	K _L L/mg	R ²			
5	1,952	0,072	0,999	3,365	0,041	0,996	0,162	0,733	0,983
12	2,301	0,173	0,976	1,236	0,839	0,960	3,257	0,813	0,896
18	3,109	0,153	0,982	1,436	1,039	0,931	3,599	0,556	0,790
25	3,060	0,255	0,983	1,696	1,363	0,975	0,634	0,492	0,890

Procesul de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ oxidat AG-5ox depinde și de temperatură, odată cu creșterea temperaturii de la 5 la 25 °C, valoarea adsorbției crește de la cca. 1,3 până la 2,5 mg/g (Figurile 4.7 și 4.9).

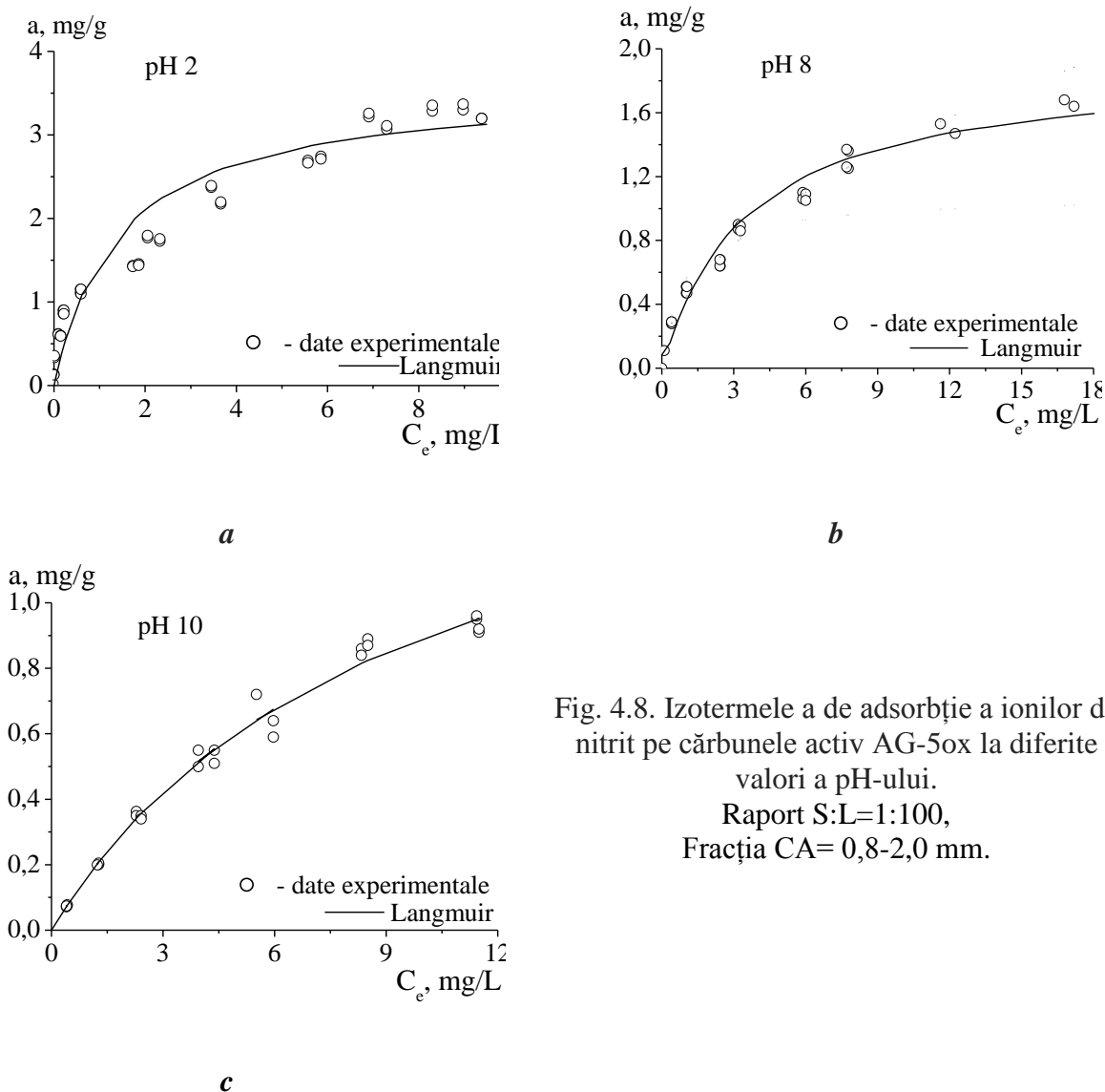


Fig. 4.8. Izotermele a de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ AG-5ox la diferite valori a pH-ului.
 Raport S:L=1:100,
 Frația CA= 0,8-2,0 mm.

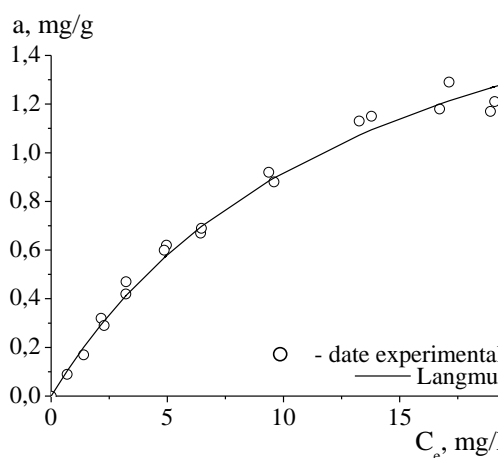
Constantele izotermelor teoretice Langmuir și Freundlich aplicate pentru aproximarea datelor experimentale obținute pentru procesul de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN-7 (la diferite valori a pH-ului și temperatură, raport solid:lichid=1:500, fracțiunea cărbunelui activ între 0,8÷2,0 mm) sunt listate în Tabelele 4.5 și 4.6. Cel mai bine aproximează datele experimentale modelul de adsorbție Langmuir.

Tabelul 4.5. Constantele izotermelor Langmuir și Freundlich pentru adsorbția ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN-7, la diferite temperaturi

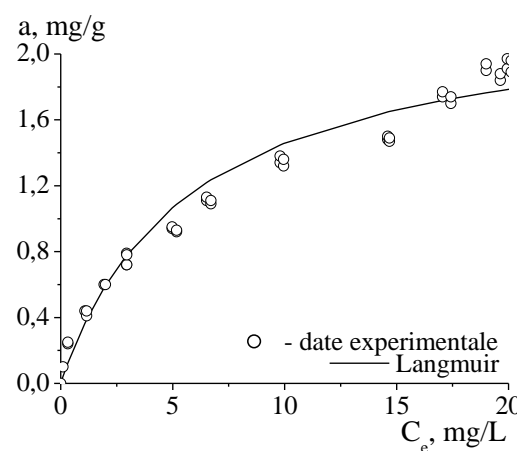
Temp. °C	Langmuir						Freundlich		
	tipul 1			tipul 2			K _f	1/n	R ²
	a _{max} mg/g	K _L L/mg	R ²	a _{max} mg/g	K _L L/mg	R ²			
6	4,827	0,169	0,932	4,341	0,201	0,994	3,473	0,541	0,952
18	7,180	0,131	0,973	5,502	0,233	0,995	3,651	0,562	0,985
28	7,232	0,273	0,997	6,513	0,355	0,999	1,587	0,476	0,963

Tabelul 4.6. Constantele izotermelor Langmuir și Freundlich pentru adsorbția ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN-7, la diferite valori a pH-ului soluției

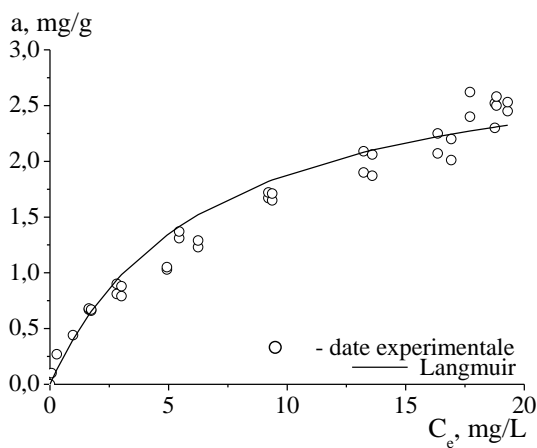
Valoare pH	Langmuir						Freundlich		
	tipul 1			tipul 2			K_f	$1/n$	R^2
	a_{max} mg/g	K_L L/mg	R^2	a_{max} mg/g	K_L L/mg	R^2			
3	9,145	1,193	0,982	9,199	1,576	0,985	4,525	0,589	0,992
5	7,232	0,273	0,998	6,512	0,355	0,999	1,587	0,476	0,964
7	1,689	0,026	0,982	0,970	0,099	0,819	-	-	-
10	0,969	0,034	0,739	0,859	0,062	0,783	-	-	-



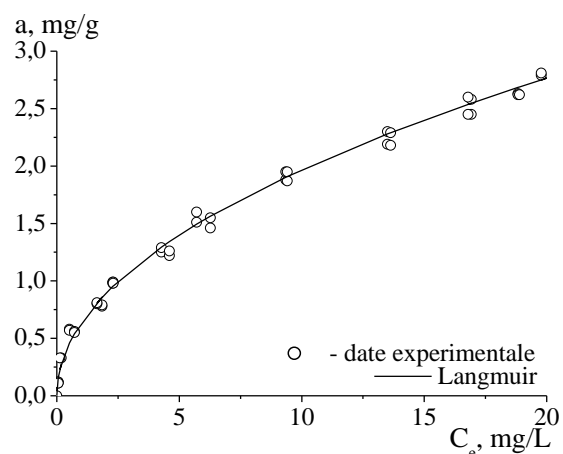
a



b



c



d

Fig. 4.9. Izotermele de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ oxidat AG-5ox, obținute la diferite temperaturi: (a)- 5°C, (b)- 12°C, (c)- 18°C, (d)- 25°C.

Raport S:L=1:100, Frația CA= 0,8-2,0 mm.

Conform rezultatelor obținute, modelul izotermei de adsorbție Langmuir descrie cel mai bine procesul de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunii activi studiați, însemnând că procesul de adsorbție este dominat de chemosorbție pe suprafață omogenă energetic.

Constanta Langmuir (K_L) a fost utilizată în calcularea factorului de separare R_L . Pentru cărbunele activ oxidat (AG-5ox) valoarea factorului de separare R_L s-a încadrat în limitele 0,05-0,36 ($0 < R_L < 1$), ceea ce înseamnă că procesul de adsorbție a ionilor de nitrit este favorabil.

Influența grupelor funcționale de pe suprafața AG-5ox în procesul de adsorbție a ionilor de nitrit

Pentru evaluarea influenței grupelor funcționale de pe suprafața cărbunilor activi în procesul de adsorbție a ionilor de nitrit, a fost aplicat procedeul de neutralizare a grupărilor funcționale acide cu aceleași soluții bazice (NaHCO_3 , 0,05N; Na_2CO_3 , 0,05N) ca în cazul metodei Boehm.

Izoterma de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ AG-5ox (neutralizat cu NaHCO_3) este prezentată în Figura 4.10 iar valoarea pH-ului soluțiilor în Figura 4.11. Capacitatea de adsorbție a cărbunelui activ oxidat (AG-5ox) pentru ionii de nitrit a scăzut de la 2,5-2,8 mg/g (Figura 4.7) la cca. 0,1 mg/g (Figura 4.10, pentru mostra neutralizată). Cercetările demonstrează rolul important al grupărilor funcționale acide puternice (carboxilice) de pe suprafața cărbunilor activi în procesul de adsorbție a ionilor de nitrit din apă.

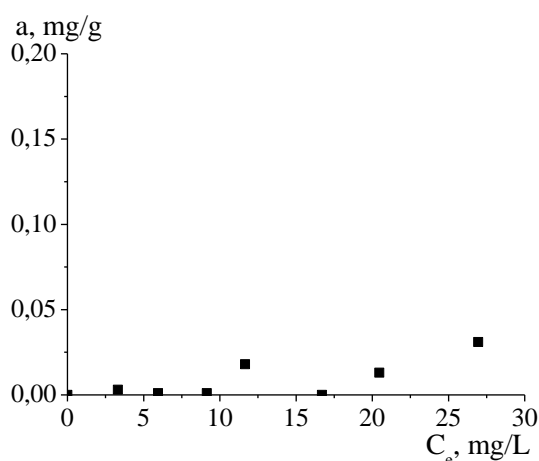


Fig. 4.10. Izoterma de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ AG-5ox (neutralizat). Raport S:L=1:100, Fracția CA= 0,8-2,0 mm, pH=5.

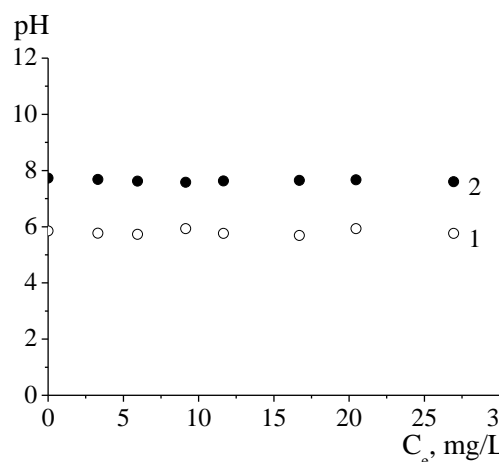
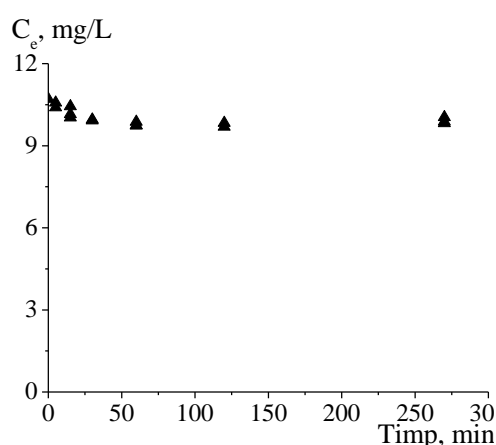


Fig. 4.11. Valoarea pH-ului soluțiilor inițiale (I) și finale (b). Detaliile experimentale sunt aceleași ca în Figura 4.10.

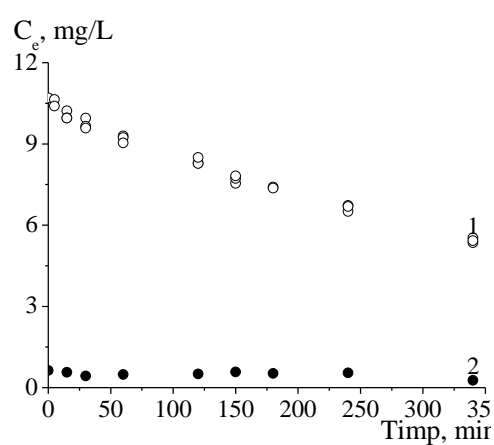
4.2. Eliminarea ionilor de nitrit din apă în condiții oxice

Procesul de eliminare a ionilor de nitrit în condiții oxice a fost studiat și în prezența cărbunilor activi și a oxigenului din aer. În probele prelevate a fost determinată concentrația ionilor de nitrit și nitrat și valoarea pH-ului. Concentrația ionilor de nitrat a fost determinată prin metoda elaborată în cadrul tezei.

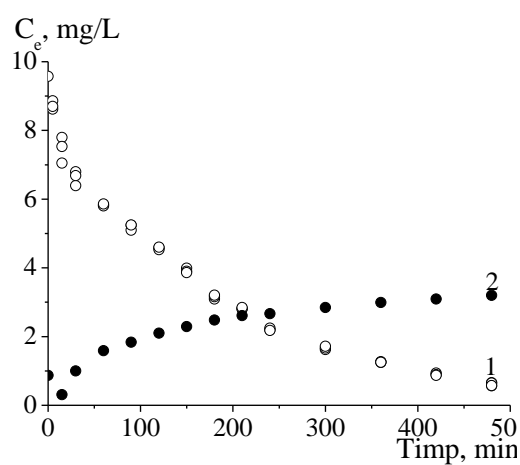
Procesul de eliminare a ionilor de nitrit în prezența cărbunelui activ inițial AG-5 decurge foarte lent, după cca. 300 min de durată a experimentului, ioni de nitrit sunt îndepărtați în proporție de doar 9% (Figura 4.12(a)). În cazul folosirii mostrei de cărbune activ oxidat (AG-5ox), la cca. 6 ore de durată a experimentului, ionii de nitrit sunt îndepărtați în raport de cca. 50%, totodată, se constată că în soluție apar ioni de nitrat (Figura 4.12(b)). Cărbunele activ CAN-7 se comportă mult mai bine, viteza de procesului este mult mai mare, la cca. 8 ore de durată a experimentului, ionii de nitrit au fost îndepărtați din soluție în proporție de 90%, totodată, și cantitatea de ioni de nitrat în soluție este mai mare (Figura 4.12(c)).



a



b



c

Fig. 4.12. Cinetica procesului de eliminare a ionilor de nitrit în prezența (a)-AG-5, (b)-AG-5ox și (c)-CAN-7.
(1)-Variația concentrației ionilor de nitrit,
(2)-Variația concentrației ionilor de nitrat.
Raport solid:lichid = 1:200,
Frația = 0,8÷2 mm,
Debit aer = 1,4 L/min,
pH-ul soluției de nitrit cca. 5.

4.3. Procesul de eliminare (adsorbție/oxidare) a ionilor de nitrit din apă în condiții dinamice

Procesul de eliminare a ionilor de nitrit din apă în condiții dinamice a fost studiat într-un sistem cu 2 coloane unite în paralel, umplute cu cărbune activ inițial AG-5 și cărbune activ oxidat AG-5ox (fracția de lucru 0,8-2,0 mm). Concentrația ionilor de nitrit în soluția inițială a variat între 1,5 și 10 mg/L, iar debitul între 5,5 și 50 mL/min. Rezultatele selective prezentate în Figura 4.13 evidențiază mostra AG-5. Pentru cărbunele activ AG-5, capacitatea de eliminare a ionilor de nitrit din apă, exprimată în condiții dinamice ca raportul volumului de adsorbant la volumul de soluție trecut prin coloană, constituie cca. 1:80 (Figura 4.14).

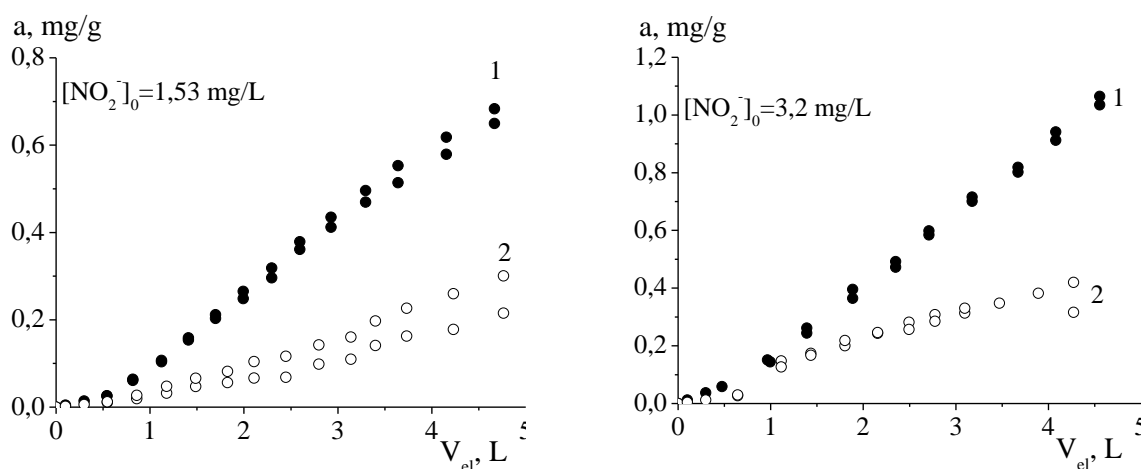


Fig. 4.13. Capacitatea (integrală după eluate) de eliminare în condiții dinamice a ionilor de nitrit, pentru (1)- AG-5 și (2)- AG-5ox.

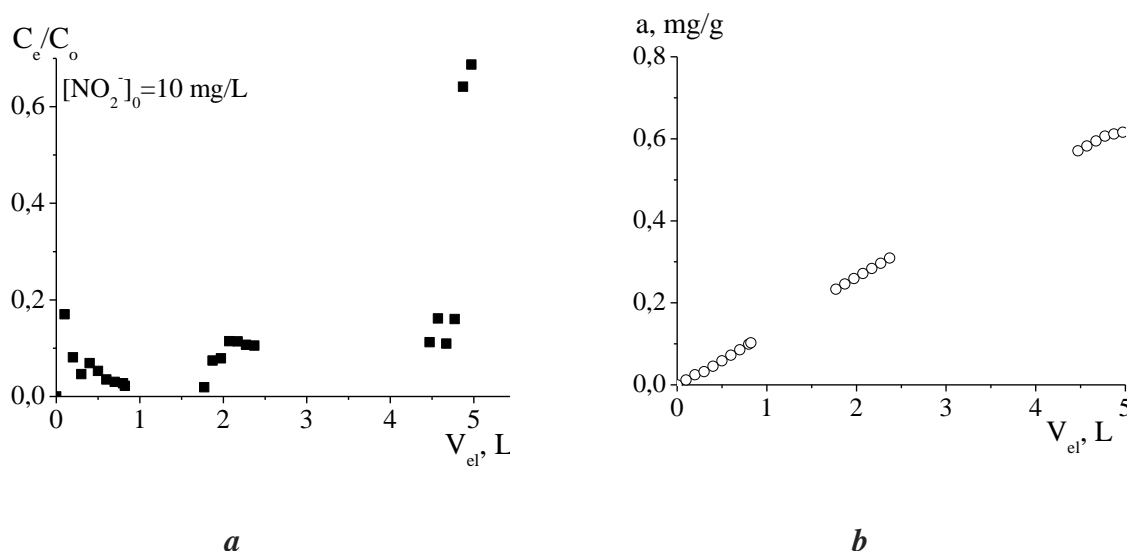


Fig. 4.14. Eliminarea ionilor de nitrit din soluție în condiții dinamice.

Experiment: coloană cu AG-5, C₀(NO₂⁻) = 10 mg/L, debit soluție 5,5 mL/min.

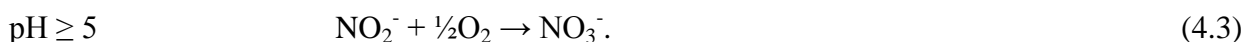
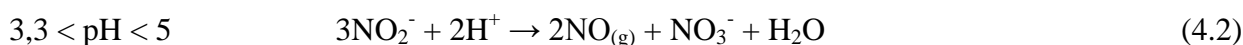
(a)- Variația concentrației ionilor de nitrit în eluate. (b)- Capacitatea (integrală după eluate) de eliminare în condiții dinamice a ionilor de nitrit din soluție, pentru AG-5.

4.4. Testarea procedurii de eliminare a ionilor de nitrit din apa subterană din localitatea Isacova (rl. Orhei)

Conform datelor din literatură, în apa subterană din satul Isacova raionul Orhei, au fost înregistrate concentrații mărite a ionilor de nitrit (cca. 7,1 mg/L) [27].

Cercetările de testare a procedurii de eliminare a ionilor nitrit din apa subterană în prezența adsorbanților carbonici și a oxigenului din aer au fost efectuate la instalația micro-pilot ce constă din: reactor; recipient pentru captarea oxizilor azotului; pompa de aer; contor de aer și robinet pentru prelevarea probelor. Proba de apă naturală subterană, prelevată din satul Isacova, raionul Orhei a fost supusă procedurii de purificare de ioni de nitrit cu ajutorul adsorbanților carbonici la barbotarea aerului. Toate experimentele au fost efectuate în aceleași condiții: temperatură, raportul solid/lichid egal cu 1/200, debitul de barbotare a aerului de 1,4 L/min, timpul de contactare/tratare a apei a fost de 5ore. Pentru comparație au fost efectuate experimente la două valori a pH-ului (8 și 6). Pentru cercetări au fost folosiți adsorbanții carbonici AG-5, AG-5ox și CAN-7, cu fracția de lucru 0,8-2,0 mm.

În funcție de pH-ul mediului, oxizii azotului pot fi formați conform reacțiilor (4.1) și (4.2), care sunt reținuți în vasul de captare.



După 5 ore de tratare au fost prelevate probe și monitorizați parametrii: concentrația ionilor de nitrit și nitrat, reacția mediului (pH), potențialul redox (Eh).

Studiile efectuate demonstrează că aplicarea procedurii recomandată cu utilizarea adsorbantului carbonic AG-5ox, asigură o eficiență de 75% în eliminarea ionilor de nitrit din apa naturală și 100% din soluția model (Tabelul 4.7) [28].

Tabelul 4.7. Rezultatele experimentului de eliminare a ionilor de nitrit din apă

Mostra	Descrierea experimentului	pH (inițial)	NO ₂ ⁻ rezidual, mg/L	R, %	NO ₂ ⁻ /NO ₃ ⁻ oxidat, %	NO ₂ ⁻ aerat, %	Adsorbit pe CA, %
AG-5	Apă Isacova	8,3	7,35	-	-	-	-
AG-5ox			6,50	12,16	9,46	0	2,70
CAN-7			6,60	6,65	3,89	0	2,76
Fără cărbune activ		5,7	7,20	2,04	0,85	0	1,19
AG-5ox		5,7	1,80	75,51	20,07	2,89	52,55
AG-5ox	Soluție model	6,1	0,52	95,15	26,91	4,05	64,19

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

Rezultatele originale obținute în cadrul prezentului studiu au permis formularea următoarelor concluzii:

- S-a monitorizat conținutul compușilor azotului în apele subterane din Republica Moldova stabilind că sezonier se înregistrează concentrații de nitrit ce depășesc CMA de 2-9 ori.
- Au fost efectuate studii comparative a procesului de eliminare (adsorbție/ oxidare) a ionilor de nitrit din apă folosind 2 adsorbanți carbonici: (i) cărbune activ granulat, comercial, obținut din cărbune de pământ prin metoda de activare cu vapori de apă AG-5 (Rusia) și (ii) cărbune activ autohton, obținut din coji de nuci prin metoda de activare cu acid fosforic CAN-7. Pentru modificarea adsorbanților carbonici au fost aplicate metode de oxidare și impregnare cu metale. Evaluarea proprietăților fizico-chimice și a caracteristicilor de suprafață a mostrelor de cărbune activ, inițial AG-5 și modificat prin oxidare cu acid azotic AG-5ox, relevă că procesul de oxidare cu acid azotic modifică atât proprietățile de suprafață cât și distruge structura cărbunelui activ.
- Au fost stabiliți parametri de structură ai cărbunilor activi din izotermele de sorbție a azotului. Conform rezultatelor, cărbunii activi AG-5 și AG-5ox sunt preponderent microporoși, iar cărbunele activ CAN-7 este mezoporos. După procesul de oxidare parametri de structură (S_{BET} , V_{tot} , V_{meso} , V_{micro}) cresc cu cca. 15%, datorită dizolvării componentei anorganice care blochează porii.
- Au fost aplicate metoda de titrare Boehm, titrări pH-metrice, spectroscopia în domeniul IR și desorbția termică pentru evaluarea proprietăților acido-bazice ale cărbunilor activi. Din titrări pH-metrice pentru mostra oxidată AG-5ox au fost identificate 4 tipuri de grupe funcționale. Rezultatele obținute prezintă o creștere a conținutului grupărilor acide pe suprafața cărbunelui activ oxidat (AG-5ox) prezente ca grupări puternic acide – carboxilice, slab acide – cetone, aldehide și grupări fenolice.
- A fost studiată cinetica procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunii activi AG-5, AG-5ox și CAN-7, aplicând modelele cinetice: *modelul cinetic de ordinul pseudo-unu*, *modelul cinetic de ordinul pseudo-doi și difuzia intraparticulată*, demonstrând că etapa determinantă de viteză poate fi chemosorbția.
- Au fost aplicate modelele izotermelor teoretice de adsorbție Langmuir și Freundlich pentru descrierea procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunii activi AG-5, AG-5ox și CAN-7. Cel mai bine aproximează datele experimentale modelul de adsorbție Langmuir, sugerând că procesul de adsorbție este dominat de chemosorbție pe suprafață omogenă energetic. Pentru cărbunele activ oxidat (AG-5ox) valoarea factorului de separare R_L s-a

încadrat în limitele 0,05-0,36 ($0 < R_L < 1$), indicând că procesul de adsorbție a ionilor de nitrit este favorabil. Procesul de adsorbție a ionilor de nitrit din apă în condiții dinamice a fost studiat la diferite concentrații a adsorbatului și debite. Pentru cărbunele activ AG-5 a fost stabilită capacitatea de eliminare în condiții dinamice a ionilor de nitrit din apă, fiind de 1:80 (volum solid: volum lichid).

- Studiile efectuate pe surse de apă naturală demonstrează că aplicarea procedurii recomandată cu utilizarea adsorbantului carbonic AG-5ox, asigură o eficiență de 75% în eliminarea ionilor de nitrit din apa naturală și 100% din soluția model.
- Analize comparative a capacității adsorbantilor carbonici de eliminare a ionilor de nitrit din apă evidențiază mostrele cu suprafața acidă, AG-5ox și CAN-7, fiind recomandate pentru utilizări practice de purificare a apelor naturale.

Recomandări

- ✓ Au fost evidențiate particularitățile metodologice, fiind recomandate modificări a metodei de determinare a ionilor de nitrat în prezența ionilor de nitrit prin aplicarea unui agent reducător. Se propune folosirea agentului reducător $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Zn}$, care este eficient și mai puțin poluant, în comparație cu alți agenți reducători pe bază de cadmiu, vanadiu, mangan etc.
- ✓ Pentru eliminarea ionilor de nitrit din apa naturală în prezența barbotării aerului ca sursă de oxigen se recomandă folosirea adsorbantilor carbonici cu suprafața acidă, bogăți în grupe funcționale carboxilice puternice.
- ✓ Se recomandă identificarea și evidența cazurilor de methemoglobinimiei în rândul populației din Republica Moldova și corelarea acestor date cu calitatea apelor subterane, folosite în scopuri potabile.

Problema științifică soluționată constă în identificarea particularităților procesului de eliminare (adsorbție/oxidare/aerare) a ionilor de nitrit din apă cu ajutorul adsorbantilor carbonici, fapt ce permite elaborarea și optimizarea procedurilor de tratare/purificare a apelor naturale.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. Supravegherea de Stat a Sănătății Publice în Republica Moldova (Raport național). Centrul Național de Sănătate Publică, Chișinău, 2014, 244 p.
2. Sandu M., et al. Method for nitrate determination in water in the presence of nitrite. In: Chemistry Journal of Moldova, 2014, vol. 9, no. 2, p. 8-13.
3. Kawamura S. Integrated design of water treatment facilities. USA: New York, John Wiley & Sons, Inc, 1991, 658 p.
4. Lupașcu T. Cărbuni activi din materii prime vegetale. Chișinău: Știința, 2004. 224 p.
5. Sontheimer H., Crittenden J.C., Summers R.S. Activated carbons for water treatment. DVGW-Forschungsstelle: Karlsruhe, 1988, 722 p.
6. Caracteristicile cărbunelui activ AG-5. <http://mtksorbent.ru/ugol-aktivnyj-aktivirovannyj/ugli-aktivnye-nakamennougolnoj-osnove/ugol-aktivnyj-ag-5-detail>. (vizitat 15.06.2016).
7. **Goreacioc T.** Oxidation and characterization of active carbon AG-5. In: Chemistry Journal of Moldova, 2015, vol. 10, no. 1, p. 76-83.
8. Brevet de invenție. 2496 G2, MD. Procedeu de obținere a cărbunelui activ din subproduse vegetale cu obținerea concomitentă a soluțiilor de fosfați /Tudor Lupașcu, Raisa Nastas (MD). Cererea depusă 05.08.2003, BOPI nr. 7/2004.
9. Nastas R. Proprietăți specifice de suprafață a adsorbanților carbonici. Autoref. tezei de dr. șt. chimice. Chișinău, 2006. 30 p.
10. Radovic L.R. (ed) Chemistry & Physics of Carbon. Boca Raton/London/New York: CRC Press, 2008, vol. 30, 264 p.
11. Shepel D., et al. Method of infrared spectra registration of activated carbons in potassium bromide pellets. In: Chemistry Journal of Moldova, 2015, vol. 10, no. 1, p. 113-115.
12. Zawadzki J. Infrared spectroscopy in surface chemistry of carbons. In: Chemistry and Physics of Carbon, Thrower P.A. (ed). Marcel Dekker: New York, 1989, vol. 21, p. 147-380.
13. Bandosz T.J. Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation, 2006, Vol. 7, 1st Edition, New York: Academic Press, 588 p.
14. Nastas R., et al. Characterization of surface chemistry of carbonaceous adsorbents by various techniques. In: 2nd International Conference on Analytical Chemistry. Analytical Chemistry for a Better Life. Tirgoviste: Romania, 2014, p.159.
15. Deiana A.C., et al. Catalytic oxidation of aqueous sulfide promoted by oxygen functionalities on the surface of activated carbon briquettes produced from viticulture wastes. In: Journal of the Brazilian Chemical Society, 2014, vol. 25, no. 12, p. 2392-2398.
16. Sych N.V., et al. Porous structure and surface chemistry of phosphoric acid activated carbon from corncob. In: Applied Surface Science, 2012, vol. 261, p. 75– 82.
17. **Arapu T.** Studiul activității catalitice a cărbunilor activi asupra procesului de oxidare a ionilor nitrit. În: Culegere de lucrări. Cercetări în domeniul chimiei. Realizări și perspective. Vol. II. Chișinău: Știința, 2003. p. 200 – 203.
18. Lupașcu T., et al. Catalytically conversion of NO_2^- to NO_3^- over Zr and Cu impregnated activated carbons. In: The 1st Int. Conf. "Achievements and perspectives of modern chemistry". Book of abstracts. Moldova, Chisinau, October 6-8, 2003. p. 140.
19. Lupascu T., ș.a. Oxidarea azoților din apele naturale în prezența cărbunilor activi modificați. În: Simpozionul Internațional Mediul și Industria. Culegere de materiale, 19-21 octombrie 2005, București, p. 180-185.
20. Lupascu T., ș.a. Removal of hydrogen sulfide, ammonia and nitrite ions water solutions using modified active carbons. In: Combined and Hibrid Adsorbents. Loureiro J.M., Kartel M.T. (eds). Springer, 2006, p. 243-248.
21. **Goreacioc T.** Modified active carbons for removal of nitrite ions from water. In: „Geocological and Bioecological Problems of the North Black Sea Coast”. Proceedings of the International Conference. Tiraspol: Pgu Publ. 2012, p. 83-85.
22. **Goreacioc T.,** Nastas R., Lupascu T. Testing of modified active carbons for removal of nitrite ions from water. In: INCD ECOIND – International Symposium – SIMI 2015” The Environment and the Industry”. Abstracts of communications. 29 - 30 October, 2015, Bucharest, Romania, p. 64.

23. Al-Qodah Z., Shawabkah R. Production and characterization of granular activated carbon from activated sludge. In: Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2009, vol. 26, no. 1, p. 127-136.
24. Weber W.J., Morris J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. In: Journal of the Sanitary Engineering Division, 1963, vol. 89, no. 2, p. 31-59.
25. Ip A.W.M., Barford J.P., McKay G. A comparative study on the kinetics and mechanisms of removal of Reactive Black 5 by adsorption onto activated carbons and bone char. In: Chemical Engineering Journal, 2010, vol. 157, no. 2-3, p. 434-442.
26. **Goreacioc T.**, Lupascu T., Sandu M. Adsorption of nitrite and nitrate ions on commercial active carbon AG-5. In: International Conference Ecoimpuls 2013 – Environmental Research and Technology, Book of abstracts. Timisoara: Politehnica University of Timisoara, Romania, 2013, p. 39.
27. Lozan, R., Tăriță, A., Sandu M. Resursele de apă din zona Orheiului: Calitate și prognoze. Chișinău: Eurooffset, 2014. 54 p.
28. **Goreacioc T.**, et al. Removal of nitrite ions from natural water by using AG-5. In: The 6th International Conference Ecological&Environmental Chemistry. Book of abstracts. Chisinau: Republic of Moldova, 2017, p. 104.

LISTA PUBLICAȚIILOR LA TEMA TEZEI

Articole în reviste științifice cotate ISI și SCOPUS

1. **Goreacioc T.** Oxidation and characterization of active carbon AG-5. In: Chemistry Journal of Moldova, 2015, vol. 10, no. 1, p. 76-83. ISSN (p) 1857-1727, ISSN (e) 2345-1688 DOI: dx.doi.org/10.19261/cjm.2015.10(1).11 (categoria A)
2. Shepel D., **Goreacioc T.**, Lupascu T., Filipov M., Rusu M. Method of infrared spectra registration of activated carbons in potassium bromide pellets. In: Chemistry Journal of Moldova, 2015, vol. 10, no. 1, p. 113-115. ISSN (p) 1857-1727, ISSN (e) 2345-1688 DOI: dx.doi.org/10.19261/cjm.2015.10(1).16 (categoria A)
3. Sandu M., Lupascu T., Tarita A., **Goreacioc T.**, Turcan S., Mosanu E. Method for nitrate determination in water in the presence of nitrite. In: Chemistry Journal of Moldova, 2014, vol. 9, no. 2, p. 8-13. ISSN 1857-1727 DOI: dx.doi.org/10.19261/cjm.2014.09(2).01 (categoria A)

Articole în reviste din Registrul Național al revistelor de profil

4. Sandu M., Tăriță A., Lozan R., Moșanu E., **Goreacioc T.**, Țurcanu S. Efectele poluării apelor subterane cu nitrați. În: Noosfera, 2016, nr. 17, p. 184-195. ISSN 1857-3517 (categoria C)
5. Moșanu E., Tăriță A., Sergentu E., Sandu M., Spătaru P., **Goreacioc T.**, Jabin V. Calitatea apei izvoarelor și cișmelelor din raioanele Glodeni și Fălești (bazinul hidrografic al râului Prut). În: Mediul Ambient, 2009, nr. 5(47), p. 1-3. ISSN: 1810-9551 (categoria C)
6. Tăriță A., Sandu M., Lozan R., Sergentu E., Spătaru P., Moșanu E., **Goreacioc T.**, Jabin V. Calitatea apei izvoarelor și cișmelelor din raionul Nisporeni. În: Buletinul Academiei de Științe a Moldovei, 2008, nr. 1(304), p. 164-170. ISSN 1857-064X (categoria B)
7. Lupașcu T., Sandu M., Nastas R., **Arapu T.** Studiul calității și elaborarea procedeelelor de potabilizare a apelor naturale. În: Buletinul Academiei de Științe a Moldovei, 2005, nr. 1, p. 76-81. (categoria B)
8. **Arapu T.**, Lupașcu T., Sandu M., Starăș L. Aspecte privitor la minimizarea conținutului de nitriți din apă cu cărbuni activi. În: Buletinul Academiei de Științe a Moldovei, 2004, nr. 2(293), p. 13-15. ISSN 0568-5192 (categoria B)

Articole în culegeri științifice

9. Lupascu T., Nastas R., Ciobanu M., **Arapu T.**, Rusu V. Removal of hydrogen sulfide, ammonia and nitrite ions from water solutions using modified active carbons. J.M. Loureiro and M.T.Kartel (eds.). Combined and Hibrid Adsorbents. Kiev: Springer, 2006, p. 243-248. ISBN-10 1-4020-5171-9 (PB)
10. Sandu M., Spataru P., **Arapu T.**, Lupascu T. Biochemical oxidation – a pathway for ammonia removal from aquatic systems. In: Methods and techniques for cleaning-up contaminated sites. Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Methods and Techniques for Cleaning-up Contaminated Sites. Sinaia: Springer, 2006, p. 137-143. ISBN 978-1-4020-6874-4 (PB)
11. **Arapu T.** Studiul activității catalitice a cărbunilor activi asupra procesului de oxidare a ionilor nitrit. În: Cercetări în domeniul chimiei, 2003, vol. 2, p. 200-203. ISBN 9975-67-369-4
12. **Arapu T.**, Zamă N., Revenco M., Sandu M. Interferențele unor substanțe chimice la determinarea ionilor nitrați în apele naturale. În: Analele științifice ale Universității de Stat din Moldova, 2002, p. 65-67. ISBN 9975-70-166-3

Materiale/ teze la foruri științifice

13. Nastas R., Postolachi L., Ginsari I., **Goreacioc T.**, Rusu V., Petuhov O., Lupascu T. Evaluation of redox properties of modified active carbons. In: 19th International Symposium – SIMI 2016 The environment and the industry. Bucharest: Romania 2016, p. 107-108.
14. Nastas R., Ginsari I., **Goreacioc T.**, Rusu V., Lupascu T. Nitrite ions adsorption kinetics on active carbons from local raw material. In: 19th International Symposium – SIMI 2016. The environment and the industry. Bucharest: Romania 2016 p. 106.
15. Nastas R., Ginsari I., **Goreacioc T.**, Rusu V., Lupascu T. Adsorption of nitrite ions on nut shells active carbons. In: Proceedings of the 14th International conference on environmental science and technology CEST 2015. Rhodes: Greece, 2015, Paper ID: CEST2015_00164, 5 p. (*publicație electronică*)
16. **Goreacioc T.**, Nastas R., Lupascu T. Testing of modified active carbons for removal of nitrite ions from water. In: International Symposium the environment and the industry – SIMI 2015. Bucharest: Romania, 2015, p. 64.
17. Nastas R., Rusu V., Ginsari I., **Goreacioc T.**, Lupascu T. Characterization of surface chemistry of carbonaceous adsorbents by various techniques. In: 2nd International Conference on Analytical Chemistry. Analytical Chemistry for a Better Life. Tirgoviste: Romania, 2014, p.159.
18. **Goreacioc T.**, Lupascu T., Sandu M. Adsorption of nitrite and nitrate ions on commercial active carbon AG-5. In: International Conference Ecoimpuls 2013 – Environmental Research and Technology, Timisoara: Politehnica University of Timisoara, Romania, 2013, p. 39.
19. Nastas R., Tcaci M., **Goreacioc T.**, Rusu V., Lupascu T. Testing of carbonaceous adsorbents for removal of pollutants from water. In: Air and water – components of the environment. Cluj-Napoca: Presa Universitară Clujeană, 2012, p. 543-550. ISSN: 2067-743X
20. **Arapu T.**, Lupascu T., Sandu M., Nastas R., Rusu V. Oxidarea azoților din apele naturale în prezența cărbunilor activi modificați. În: Simpozionul International Mediul si Industria. Bucuresti: Estfalia, 2005, p. 180-185. ISBN 973-7681-00-2
21. Лупашку Т., Настас Р., **Арапу Т.** Косточковые активные угли и их применение для очистки воды от сульфидных и нитритных ионов. В: Актуальные проблемы теории адсорбционных процессов в пористых структурах. Материалы VIII Всероссийского симпозиума. Москва – Клязьма: Российская Академия Наук, 2003, с. 43.

22. Старыш Л., **Арапу Т.**, Лупашку Т., Санду М. Использование катализаторов на основе активированных углей для удаления нитритов из натуральных вод. В: Міжнародного семінару. Мікродомішки у воді. Київ: ІКХХВ НАН України, 2003, с. 67-69. ISBN 966-02-3082-6
23. **Goreacioc T.**, Nastas R., Lupascu T., Rusu V. Removal of nitrite ions from natural water by using AG-5. In: The 6th International Conference Ecological & Environmental Chemistry, Chisinau: Republic of Moldova, 2017, p. 104. ISBN 978-9975-51-810-9
24. **Goreacioc T.** Evaluarea metodelor de îndepărtare a ionilor de nitrit din apă. În: Culegere de materiale. Problemele ecologice și geografice în contextul dezvoltării durabile a Republicii Moldova: realizări și perspective. Conferință științifică cu participare internațională, consacrată aniversării a 150 de ani de la apariția ecologiei ca știință, a 70 de ani de la fondarea primelor instituții științifice academice și a 20 de ani de la înființarea USPEE „C. Stere”, 2016, p. 191-196. ISBN: 978-973-116-506-6
25. Sandu M., Lupașcu T., Tarita A., **Goreacioc T.**, Turcan S., Mosanu E. Determination of nitrate in water in the presence of NO_2^- , SiO_3^{2-} , NH_4^+ , urea and surface active substances. In: The XVIII-th International Conference Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry dedicated to the memory of the professor Constantin Turta and professor Mihail Revenco. Chisinau: Moldova, 2015, p. 132. ISBN 978-9975-71-692-5
26. Nastas R., **Goreacioc T.**, Lupascu T., Sandu M., Rusu V. Surface chemistry characteristics of active carbons AG-5 and AG-5ox. In: The International Conference dedicated to the 55th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova. Chisinau: Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova, 2014, p. 160. ISBN 978-9975-62-371-1
27. Sandu M., Tăriță A., Sergentu E., Țurcanu S., **Goreacioc T.** Acumularea nitraților în apele subterane din Republica Moldova, cauzele și soluții de minimizare a poluării. Managementul bazinului transfrontalier Nistru în cadrul noului acord bazinal. Materialele Conferinței Internaționale, Chișinău, 2013, p. 360-363. ISBN 978-9975-66-353-3
28. **Goreacioc T.** Modified active carbons for removal of nitrite ions from water. In: Geocological and bioecological problems of the north black sea coast. Proceeding of the International Conference. Tiraspol: PGU publ., 2012, p. 83-85. ISBN 978-9975-4062-8-4
29. Nastas R., Rusu V., Tcaci M., **Goreacioc T.**, Sandu M., Maftuleac A., Lupascu T. Carbonaceous adsorbents for removal of pollutants from water. In: Geocological and bioecological problems of the north black sea coast. Proceeding of the International Conference. Tiraspol: PGU publ., 2012, p. 211-213. ISBN 978-9975-4062-8-4
30. **Arapu T.**, Sandu M., Lupașcu T. Interferențele unor metale grele la determinarea în apele naturale a ionilor nitriți și nitrați cu reactivul Griess. În: Conferința corpului didactico-științific Bilanțul activității științific a USM în 2000-2002. Chișinău: Universitatea de Stat din Moldova, 2003, p. 58-59. ISBN 9975-70-266-X

Brevete de invenții

31. Brevet de invenție. 3727 G2 MD Procedeu continuu de purificare a apelor de nitriți. Lupașcu T., **Arapu T.**, Sandu M., Spătaru P., Moșanu E. (MD). Data publicării: 2008.10.31, BOPI nr. 10/2008.
32. Brevet de invenție. 3567 G2 MD Procedeu de purificare a apelor de nitriți. Lupașcu T., **Arapu T.**, Sandu M., Spătaru P., Moșanu E. (MD) Data publicării 2008.04.30, BOPI nr. 4/2008.

ADNOTARE

Goreacioc Tatiana ”*STUDIUL PROCESELOR DE TRATARE A APELOR CONTAMINATE CU IONI DE NITRIT*”, teză de doctor în științe chimice, Chișinău, 2018.

Teza este constituită din compartimentul de introducere, patru capitole în care sunt prezentate noțiuni teoretice și contribuții proprii ce constau din rezultate obținute experimental și teoretic, concluzii generale și recomandări, bibliografie cu 218 titluri, 7 anexe, 121 pagini de text de bază, 31 tabele și 72 figuri. Rezultatele obținute sunt publicate în 32 lucrări științifice.

Cuvinte-cheie: cărbune activ, modificare, ioni de nitrit, adsorbție, izoterme de adsorbție.

Domeniul de studiu: 145.01 - Chimie ecologică

Scopul tezei constă în elucidarea particularităților procesului de eliminare (adsorbție/oxidare) a ionilor de nitrit din apă în prezența adsorbantilor carbonici.

Obiective: analiza calității apelor subterane din Republica Moldova și evidențierea concentrațiilor excesive a compușilor azotului în apă; evidențierea particularităților metodologice pentru determinarea ionilor de nitrat în prezența ionilor de nitrit din apă; modificarea adsorbantilor carbonici prin oxidare cu acid azotic concentrat și/sau impregnare cu metale; evaluarea caracteristicilor de suprafață a adsorbantilor carbonici prin metode standard; studierea proceselor de eliminare (adsorbție/oxidare) a ionilor de nitrit pe adsorbanti carbonici, în condiții statice și dinamice; testarea adsorbantilor carbonici pentru eliminarea ionilor de nitrit din ape naturale.

Noutatea și originalitatea științifică. Pentru prima dată a fost studiată influența grupelor funcționale acide de pe suprafața cărbunilor activi în procesul de adsorbție a ionilor de nitrit. Pentru prima dată adsorbantii carbonici au fost testați pentru eliminarea ionilor de nitrit din apă naturală (subterană).

Problema științifică soluționată constă în identificarea particularităților procesului de eliminare (adsorbție/oxidare) a ionilor de nitrit din apă cu ajutorul adsorbantilor carbonici, fapt ce permite elaborarea și optimizarea procedeelelor de tratare/purificare a apelor naturale.

Semnificația teoretică. Rezultatele obținute contribuie la consolidarea cunoștințelor despre chimia suprafeței adsorbantilor carbonici și influența acestora în procesul de eliminare (adsorbție/oxidare) a poluanților din apă. Cercetările demonstrează rolul important al grupărilor funcționale acide puternice de pe suprafața cărbunilor activi în procesul de adsorbție a ionilor de nitrit din apă.

Valoarea aplicativă a lucrării. Testarea procedeelelor de eliminare a ionilor de nitrit în prezența adsorbantilor carbonici și a barbotării aerului ca sursă de oxigen, pe surse de apă naturală, demonstrează posibilitatea utilizării acestuia pentru tratarea apei. În acest caz se recomandă folosirea adsorbantilor carbonici cu suprafața acidă, bogată în grupe funcționale carboxilice puternice. Au fost evidențiate particularitățile metodologice, fiind recomandate modificări ale metodei de determinare a ionilor de nitrat în prezența ionilor de nitrit prin aplicarea unui agent reducător. Se propune folosirea agentului reducător $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Zn}$, care este eficient și mai puțin poluant, în comparație cu alți agenți reducători pe bază de Cd, V, Mn etc.

Implementarea rezultatelor științifice. Adsorbantii carbonici studiați au fost testați pentru eliminarea ionilor de nitrit din apă subterană (s. Isacova, r. Orhei). Metoda de determinare a ionilor de nitrat în prezența ionilor de nitrit din apă, elaborată în cadrul tezei, a fost utilizată în cercetare.

АННОТАЦИЯ

Горячок Татьяна, «ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАБОТКИ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ВОД С НИТРИТ ИОНАМИ», кандидатская диссертация, Кишинэу, 2018. Диссертация состоит из введения, четырех глав, общие выводы и рекомендации, библиография из 218 наименований, 7 приложений, 121 страниц основного текста, 31 таблиц и 72 рисунков. Полученные результаты опубликованы в 32 научных работах.

Ключевые слова: активный уголь, модификация, нитрит ионы, адсорбция, изотермы адсорбции.

Специальность: 145.01 - Экологическая химия

Цель данной работы является выяснение особенностей процесса удаления (адсорбции /окисления) ионов нитрита в воде в присутствии углеродных адсорбентов.

Задачи исследования: анализ качества подземных вод в Республике Молдова и выявление чрезмерных концентраций соединений азота в воде; выделение методологических особенностей для определения нитрат ионов в присутствии ионов нитрита в воде; модификация углеродных адсорбентов путем окисления концентрированной азотной кислотой и / или пропиткой металлов; оценка характеристик поверхности углеродных адсорбентов стандартными методами; изучение процесса удаления (адсорбции/ окисления) ионов нитрита на адсорбентах в статических и динамических условиях; тестирование адсорбентов для удаления нитрит ионов из природных вод.

Научная новизна. Впервые изучено влияние поверхностных кислотных функциональных групп на процесс адсорбции ионов нитрита. Впервые углеродные адсорбенты были испытаны для удаления нитрит ионов из природных (подземных) вод.

Решенная научная задача состоит в выявлении особенностей процесса удаления (адсорбции/ окисления) ионов нитрита из воды углеродными адсорбентами, что позволяет разработать и оптимизировать процессы очистки природных вод.

Теоретическое значение работы. Полученные результаты способствуют консолидации знаний о химии поверхности углеродных адсорбентов и их влияние в процессе удаления (адсорбции/ окисления) загрязняющих веществ из воды. Исследования демонстрируют важную роль сильных кислотных функциональных групп на поверхности активных углей в процессе адсорбции ионов нитрита из воды.

Практическое значение работы. Испытание процесса удаления ионов нитрита в присутствии углеродных адсорбентов и кислорода воздуха на природных источниках воды демонстрирует возможность его использования для очистки воды. В этом случае рекомендуется использовать кислотные адсорбенты, богатые сильными функциональными группами. Выделены методологические особенности и модификации метода определения нитрат ионов в присутствии ионов нитрита, путем применения восстановителя. Предлагается использовать восстановитель $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Zn}$, который является эффективным и менее загрязняющим, по сравнению с другими восстановителями на основе Cd, V, Mn и т. д.

Внедрение научных результатов. Исследованные углеродные адсорбенты были испытаны для удаления нитрит ионов из подземных вод (с. Исакова, р. Оргей). В исследовании использовался метод определения нитрат ионов в присутствии ионов нитрита в воде, разработанный в диссертации.

ANNOTATION

Goreacioc Tatiana, "STUDY OF WATER TREATMENT PROCESSES CONTAMINATED WITH NITRITE IONS", PhD thesis in chemical sciences, Chisinau, 2018. The thesis consists of the introduction, four chapters in which are presented theoretical notions and experimentally obtained results, general conclusions and recommendations, bibliography of 218 titles, 7 annexes, 121 pages of basic text, 31 tables and 72 figures. The obtained results are published in 32 scientific papers.

Key words: active carbon, modification, nitrite ions, adsorption, adsorption isotherms.

Research field: 145.01 - Ecological Chemistry

The aim of the work is to elucidate the peculiarities of the process of removal (adsorption/oxidation) of nitrite ions from water in the presence of carbonaceous adsorbents.

Objectives: analysis of the underground water quality in the Republic of Moldova and highlighting of the excessive concentrations of nitrogen compounds in water; highlighting the methodological particularities for the determination of nitrate ions in the presence of nitrite ions in water; modification of carbonaceous adsorbents by oxidation with concentrated nitric acid and/or impregnation with metals; assessing surface characteristics of carbonaceous adsorbents by standard methods; studying the removal (adsorption/oxidation) of nitrite ions on carbonaceous adsorbents under static and dynamic conditions; testing of carbonaceous adsorbents for removal of nitrite ions from natural waters.

Scientific novelty. For the first time, the influence of acidic functional groups from active carbons surfaces on the nitrite ion adsorption process was studied. For the first time, carbonaceous adsorbents have been tested for removal of nitrite ions from natural (underground) water.

The solved scientific problem consists in identifying the particularities of the process of removal (adsorption/oxidation) of nitrite ions from the water on carbonaceous adsorbents, which allows elaboration and optimization of the treatment/purification processes of natural waters.

Theoretical significance of the work. The obtained results contribute to the consolidation of knowledge about surface chemistry of carbonaceous adsorbents and their influence in the process of removal (adsorption/oxidation) of pollutants from water. Research demonstrates the important role of strong acidic functional groups on the surface of active carbons in the adsorption process of nitrite ions from water.

Applied value of the work. Testing the process of removing nitrite ions in the presence of carbonaceous adsorbents and oxygen from air on natural water sources, demonstrates the possibility of using it for water treatment. In this case it is recommended to use acidic adsorbents rich in strong carboxylic acid functional groups. Methodological peculiarities have been highlighted, and modifications of the method of determination of nitrate ions in the presence of nitrite ions was recommended, by applying a reducing agent. It is proposed to use the $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Zn}$ reducing agent, which is efficient and less polluting agent, compared to other reducing agents based on Cd, V, Mn, etc.

Implementation of scientific results. The studied carbonaceous adsorbents were tested for the removal of nitrite ions from groundwater (village Isacova, district Orhei). The method of determination of nitrate ions in the presence of nitrite ions in water, elaborated in the thesis, was used in the research.

GOREACIOC TATIANA

**STUDIUL PROCESELOR DE TRATARE
A APELOR CONTAMINATE CU IONI DE NITRIT**

145.01 – CHIMIE ECOLOGICĂ

Autoreferatul tezei de doctor în științe chimice

Aprobat spre tipar:

Formatul hârtiei 60x84 1/16

Hârtie ofset. Tipar ofset.

Tiraj... ex.

Coli de tipar:...

Comanda nr. ...

Denumirea și adresa instituției unde a fost tipărit autoreferatul