

**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

Teză de doctor în științe chimice

Conducător științific:

Lupașcu Tudor

academician, doctor habilitat în științe
chimice, profesor cercetător

Consultant științific:

Nastas Raisa

doctor în științe chimice,
conferențiar cercetător

Autor:

Goreacioc Tatiana

CHIȘINĂU, 2018

© Goreacioc Tatiana, 2018

MULȚUMIRI

Adresez mulțumirile mele celor care m-au încurajat și mi-au oferit suport constant pentru realizarea acestei teze de doctorat.

Mulțumesc în mod deosebit conducătorului meu științific, domnului *Academician, prof. Tudor Lupașcu*, pentru toată susținerea și îndrumarea pe parcursul Școlii Doctorale.

Mulțumesc colegilor din Laboratorul Chimie ecologică al Institutului de Chimie al Academiei de Științe a Moldovei, care m-au susținut și mi-au oferit consultații științifice pe perioada cercetărilor în cadrul tezei. Țin să mulțumesc doamnei *Dr. Raisa Nastas* (consultant științific) și domnului *Dr. habilitat Vasile Rusu* pentru discuții și consultații în interpretarea rezultatelor cercetărilor.

Mulțumesc colegilor din Laboratorul Ecosisteme naturale și antropizate al Institutului de Ecologie și Geografie al Academiei de Științe a Moldovei, în special doamnei *Dr. Maria Sandu* pentru sprijin și sfaturi în elaborarea experimentelor și analiza speciilor azotului din apă.

Mulțumesc din suflet *părinților* mei, soțului *Sergiu* și fiului *Dănuț* pentru sprijinul moral și ajutorul acordat în realizarea acestei lucrări.

CUPRINS

ADNOTĂRI	6
LISTA ABREVIERILOR	9
INTRODUCERE	10
1. MOTIVAREA ȘI OBIECTIVELE TEMEI DE CERCETARE	17
1.1. Sursele de apă potabilă	17
1.2. Formele azotului în apă	21
1.3. Sursele de poluare a apelor cu compuși ai azotului	22
1.4. Situația poluării apelor cu nitrați și nitriți în țările membre ale Uniunii Europene	24
1.5. Situația poluării cu nitrați și nitriți a apelor de suprafață și subterane din Republica Moldova	26
1.6. Efectele ionilor de nitrit și nitrat asupra sănătății consumatorilor și metodele de îndepărtare a lor din apă	31
1.7. Concluzii la capitolul 1	41
2. PARTEA EXPERIMENTALĂ	43
2.1. Metode de modificare și caracterizare ale cărbunilor activi	44
2.2. Utilizarea cărbunilor activi în procese de adsorbție	52
2.3. Determinarea indicilor de calitate ai apei	58
2.4. Concluzii la capitolul 2	66
3. CARACTERIZAREA ADSORBANȚILOR CARBONICI FOLOSIȚI ÎN CERCETARE	67
3.1. Determinarea caracteristicilor fizico-chimice ale adsorbantilor carbonici	68
3.2. Evaluarea chimiei suprafeței adsorbantilor carbonici	74
3.3. Evaluarea proprietăților redox ale adsorbantilor carbonici	83
3.4. Concluzii la capitolul 3	84
4. PROCESUL DE ELIMINARE A IONILOR DE NITRIT DIN APĂ	85
4.1. Cercetarea procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbuni activi, în condiții statice	86
4.1.1. Procesul de adsorbție a ionilor de nitrit din apă pe cărbunele activ comercial AG-5	86
4.1.2. Procesul de adsorbție a ionilor de nitrit din apă pe cărbunele activ oxidat AG-5ox	89

4.1.3.	Procesul de adsorbție a ionilor de nitrit din apă pe cărbunele activ CAN-7	98
4.1.4.	Prelucrarea datelor experimentale	102
4.2.	Eliminarea ionilor de nitrit din apă în condiții oxice	107
4.3.	Procesul de eliminare (adsorbție/oxidare) a ionilor de nitrit din apă în condiții dinamice	111
4.4.	Testarea procedurii de eliminare a ionilor de nitrit din apa subterană din localitatea Isacova (rl. Orhei)	113
4.5.	Concluzii la capitolul 4	119
	CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI	120
	BIBLIOGRAFIE	122
	ANEXE	136
Anexa 1.	Calitatea apelor utilizate pentru înbăiere	137
Anexa 2.	Calitatea apelor folosite în piscicultură	138
Anexa 3.	Răspunsul Ministerului Mediului al R.M. privind calitatea apelor subterane	139
Anexa 4.	Centrul Național de Sănătate Publică. Răspuns la solicitare	143
Anexa 5.	Scrisoare de mulțumire. Satul Isacova, raionul Orhei	144
Anexa 6.	Brevet de invenție Nr. 3567	145
Anexa 7.	Brevet de invenție Nr. 3727	147
	DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII	149
	CV-ul AUTORULUI	150

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 adsorbanților 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 adsorbanților carbonici prin oxidare cu acid azotic concentrat și/sau impregnare cu metale; evaluarea caracteristicilor de suprafață a adsorbanților carbonici prin metode standard; studierea proceselor de eliminare (adsorbție/oxidare) a ionilor de nitrit pe adsorbanți carbonici, în condiții statice și dinamice; testarea adsorbanților 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 adsorbanții 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 adsorbanților carbonici, fapt ce permite elaborarea și optimizarea procedeele 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 (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 procedeele 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, bogați 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. Adsorbanții 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.

LISTA ABREVIERILOR

AGRM	Agenția pentru Geologie și Resurse Minerale
AR	Amestec reducător
ASA	Acid sulfamic
CA	Cărbune activ
CMA	Concentrație maxim admisibilă
CNSP	Centrul Național de Sănătate Publică
OMS	Organizația Mondială a Sănătății
SHS	Serviciul Hidrometeorologic de Stat
UE	Uniunea Europeană
UNICEF	Fondul Internațional pentru Urgențe ale Copiilor al Națiunilor Unite (United Nations International Children's Emergency Fund)

INTRODUCERE

Actualitatea și importanța problemei abordate

Starea mediului ambiant poate fi apreciată după totalitatea parametrilor fizico-chimici. Sub influența acțiunilor antropice pot apărea schimbări atât a parametrilor fizici cât și a compoziției chimice a mediului. La începutul anilor '80 ai secolului XX a apărut o nouă disciplină științifică **chimia ecologică**, care este „știința despre procesele ce determină compoziția și proprietățile chimice ale mediului ambiant, adecvat valorii biologice de abitare” (Duca Gh. ș.a. Chimie ecologică. București: Matrix-ROM, 1999, 305 p.). Iar scopul **chimiei ecologice** constă în studiul transformărilor substanțelor în mediul ambiant și prognozarea consecințelor posibile ale acestora.

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);
- ✓ *Legea Apelor nr. 272 din 23.12.2011* (MO nr. 81 din 26.04.2012, art. nr. 264.);
- ✓ *Regulamentul cu privire la cerințele de calitate a mediului pentru apele de suprafață* (aprobat prin Hotărârea Guvernului nr. 890 din 12.11.2013);
- ✓ *Regulamentul cu privire la cerințele de calitate a apelor subterane* (aprobat prin Hotărârea Guvernului nr. 931 din 20.11.2013);
- ✓ *Regulamentul privind monitorizarea și evidența sistematică a stării apelor de suprafață și a apelor subterane* (aprobat prin Hotărârea Guvernului nr. 932 din 20.11.2013);
- ✓ *Strategia de mediu pentru anii 2014-2023* (Anexa nr. 1 la Hotărârea Guvernului nr. 301 din 24.04.2014).

Astfel, Legea apelor nr. 272 (din 23.12.2011) și Regulamentul cu privire la cerințele de calitate a apelor subterane (HG nr. 931 din 20.11.2013 pentru aprobarea Regulamentului cu privire la cerințele de calitate a apelor subterane) privind calitatea apei potabile stabilește parametrii și indicatorii de calitate microbiologici și chimici cu valorile maxime admise pentru fiecare parametru și indicator în parte. În acest mod atenția publică și oficialitățile implicate în sănătate publică este îndreptată asupra asigurării condițiilor calității chimice a apei potabile, completate

cu totalitatea datelor științifice privind riscul expunerii la unele substanțe chimice prin consumul de apă.

Organizația Mondială a Sănătății (OMS), 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. Monitorul Oficial nr. 39-41 din 22.04.1999, art. nr. 167. Ultima modificare HCC30 din 01.11.16, MO 478-490/30.12.16 art.111; în vigoare 01.11.16)*. 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 conținutul maximal admisibil pentru compușii azotului este de 2 mg/L pentru ionii de amoniu, 50 mg/L pentru nitrați și 3,3 mg/L pentru nitriți (Anexa 1).

Întrucât este necesar ca din punct de vedere ecologic și economic să se protejeze populațiile piscicole împotriva consecințelor dăunătoare care rezultă din evacuarea substanțelor poluante în apă, ca de exemplu reducerea numărului de pești a unor specii, *Directiva Consiliului 78/659/CEE (din 18.07.1978) privind calitatea apelor dulci care trebuie să fie protejate sau ameliorate pentru a se întreține viața piscicolă* a stabilit parametrii fizici și chimici aplicabili apelor dulci pentru a întreține viața piscicolă (Anexa 2).

În Republica Moldova au fost recomandați parametrii de calitate ai apei folosită în piscicultură, în care concentrația admisibilă pentru nitriți și nitrați este de 0,1 și 2,0 mg/L, respectiv (Anexa 2).

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 (Anexa 3), 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 (Supravegherea de Stat a Sănătății Publice în Republica Moldova (Raport național). Centrul Național de Sănătate Publică, Chișinău, 2014, 244 p.).

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 ridică 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 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**:

- analiza calității apelor subterane din Republica Moldova și evidențierea concentrațiilor excesive ale compușilor azotului în apă;
- evidențierea particularităților metodologice pentru determinarea ionilor de nitrat în prezența ionilor de nitrit din apă;
- modificarea adsorbanților carbonici prin oxidare cu acid azotic concentrat și/sau impregnare cu metale;
- evaluarea caracteristicilor de suprafață a adsorbanților carbonici prin metode standard;
- studierea proceselor de adsorbție/oxidare a ionilor de nitrit pe adsorbanți carbonici, în condiții statice și dinamice;
- testarea adsorbanților 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 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 procedeelor 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 procedului 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, bogați 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:

- stabilirea particularităților metodologice pentru determinarea ionilor de nitrat în prezența ionilor de nitrit din apă;
- particularitățile procesului de eliminare a ionilor de nitrit din apă cu ajutorul adsorbanților carbonici;
- contribuția grupelor funcționale acide de pe suprafața cărbunilor activi în procesul de adsorbție a ionilor de nitrit din apă;
- testarea procedului de eliminare a ionilor de nitrit din apa 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) (Anexa 5). Metoda de determinare a ionilor de nitrat în prezența ionilor de nitrit din apă, elaborată în cadrul tezei, a fost utilizată în cercetare.

Baza metodologică a cercetărilor științifice. Drept suport metodologic și teoretico-științific pentru prezenta lucrare au servit rezultatele cercetărilor publicate în monografiile: (i) Lupașcu T. *Cărbuni activi din materii prime vegetale*- Chișinău: Știința, 2004; (ii) Duca Gh., Scurlatov Y., Misiti A., Macoveanu M., Surpățeanu M. *Chimie ecologică*- București, 1999; (iii) Kawamura S. *Integrated design of water treatment facilities* –USA, 1991; (iv) Sontheimer H., Crittenden J.C., Summers R.S. *Activated Carbons for Water Treatment* - Karlsruhe: DVGW-Forschungsstelle, 1988.

Cercetările (prelevarea, conservarea, analiza) au fost efectuate în conformitate cu prevederile Organizației Mondiale a Sănătății, precum și standardele de calitate pentru cărbunii activi. Toate determinările au fost efectuate într-un număr suficient de repetări, pentru a obține rezultate reproductibile.

Aprobarea rezultatelor. Rezultatele obținute au fost publicate în 32 lucrări științifice, inclusiv: 8 articole în reviste științifice, 4 articole în culegeri și 2 brevete.

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, 2005, 2015, 2016; *Ecoimpuls 2013- Environmental Research and Technology*, Timișoara, 2013; *Air and Water- Components of the Environment*, Cluj-Napoca, 2012; *Problemele ecologice și geografice în contextul dezvoltării durabile a Republicii Moldova*, Chișinău, 2016; *Managementul bazinului transfrontalier Nistru în cadrul noului acord bazinal*, Chișinău, 2013; *Geocological and bioecological problems of the North Black Sea coast*, Tiraspol, 2012); Conferințele internaționale consacrate chimiei și ingineriei chimice, teoriei adsorbției și chimiei analitice (*Актуальные проблемы теории адсорбционных процессов в пористых структурах*, Москва – Клязьма, 2003; *Conference on Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry*, Chisinau, 2015; *CEST-2015*, Rhodes, Greece, 2015; *International Conference on Analytical Chemistry: Analytical Chemistry for a Better Life*, Tirgoviste: Romania, 2014).

Sumarul compartimentelor tezei. Teza de doctorat este structurată în patru capitole principale, în care sunt prezentate noțiuni teoretice și contribuții proprii ce constau din rezultate obținute experimental și teoretic, concluzii generale și recomandări, și bibliografie.

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

În *Compartimentul 1* 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. De asemenea, sunt analizate datele din literatură privind metodele cunoscute de îndepărtare a ionilor de nitrit din apă.

În *Compartimentul 2* sunt descrise experimentele efectuate pentru realizarea obiectivelor tezei: metodele de modificare și caracterizare ale cărbunilor activi; sunt descrise 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 analiza chimică și fizico-chimică a apei.

De asemenea, sunt evidențiate particularitățile metodologice, fiind recomandate modificări a 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 un reducător eficient și mai puțin poluant, în comparație cu alți agenți.

În *Compartimentul 3* sunt expuse rezultatele caracterizării cărbunilor activi prin (i) evaluarea caracteristicilor fizico-chimice 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); (ii) evaluarea chimiei suprafeței adsorbanților carbonici cu ajutorul metodei de titrare Boehm, spectroscopiei în domeniul IR (FTIR) și a titrărilor electrometrice; (iii) evaluarea proprietăților redox ale cărbunilor activi prin metoda chemiluminiscenței.

În *Compartimentul 4* sunt prezentate rezultatele cercetării procesului de eliminare (adsorbție/oxidare) a ionilor de nitrit din apă cu ajutorul cărbunilor activi, în condiții statice și dinamice. Este evaluată influența chimiei suprafeței adsorbanților carbonici în procesul de eliminare a ionilor de nitrit din apă, demonstrând rolul important al grupărilor funcționale acide puternice de pe suprafața cărbunilor activi în procesul de adsorbție a ionilor de nitrit din apă.

De asemenea, sunt prezentate rezultatele testării cărbunilor activi studiați pentru eliminarea ionilor de nitrit din apa subterană (s. Isacova, rl. Orhei) (Anexa 5). S-a constatat, că procedeul de eliminare a ionilor de nitrit în prezența cărbunilor activi și a barbotării aerului ca sursă de oxigen poate fi utilizat pentru tratarea apei. În acest caz se recomandă folosirea adsorbanților carbonici cu suprafața acidă, bogați în grupe funcționale carboxilice puternice.

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: 11.817.08.05A- Impactul factorilor naturali și antropici asupra geo- și

*ecosistemelor de pe teritoriul Republicii Moldova în scopul perfecționării managementului resurselor naturale și conservării ariilor reprezentative (2011-2014), 15.817.02.21A - Evaluarea integrată a impactului antropic asupra ecosistemelor reprezentative în scopul conservării și extinderii Ariilor Naturale Protejate de Stat în contextul cerințelor Directivelor UE (2015-2018) și 15.817.02.16A- Dirijarea caracteristicilor sorbțional structurale ale adsorbanților carbonici și minerali și a materialelor polifuncționale în scopul utilizării lor în practică (2015-2018). O parte a lucrării a fost efectuată în cadrul unui grant individual finanțat de World Federation of Scientists: *Method of water purification from nitrite ions by using active carbons* (2005-2006), a unui proiect internațional CRDF-MRDA ME2-3038 *Ion exchangers and catalysts from carbon adsorbents for water treatment* (2003-2005) și a două proiecte naționale „*Rolul afluenților asupra formării calității apelor fluviului Nistru și studiul calității apei izvoarelor/cișmelelor din bazinul Nistrului ca surse de alimentare cu apă și pentru irigare*” (2009-2010) și “*Izvoarele din bazinul r. Prut*” (2006-2007).*

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. De asemenea, sunt analizate datele din literatura de specialitate privind metodele de îndepărtare a ionilor de nitrit din apă.

1.1. Sursele de apă potabilă

Apa are o importanță fundamentală pentru viața pe pământ. Întreg mecanismul metabolismului, sinteza și structura constituenților celulari, transportarea substanțelor nutritive în interiorul celulelor și interacțiunea cu mediul sunt strâns legate de caracteristicile specifice ale apei. Circa 2,5% din totalul surselor de apă (ape subterane, lacuri și râuri, ghețarii) este apă dulce, însă doar o mică parte (~0,6%) din aceasta este potabilă (Figura 1.1) [1]. Raportul cantității de apă sărată la cantitatea de apă dulce este de cca. 40:1. Doar puțin peste 1,2% din apa dulce reprezintă apa de suprafață; din aceasta, cea mai mare parte este blocată în gheață (69,0%), iar alte 20,9% se găsesc în lacuri. Râurile reprezintă 0,49% din apa de suprafață dulce (Figura 1.1) [1]. Repartiția apei potabile în diferite zone ale globului este inegală, cea mai mare parte a sa fiind imobilizată în calotele polare ale Arcticii și Antarcticii. Rețeaua apelor de suprafață (cca. 1,2%) este principala sursă de apă potabilă, direct din râuri sau după ce apa de suprafață se infiltrează în scoarța terestră (ceea ce este cunoscut sub numele de apă freatică).

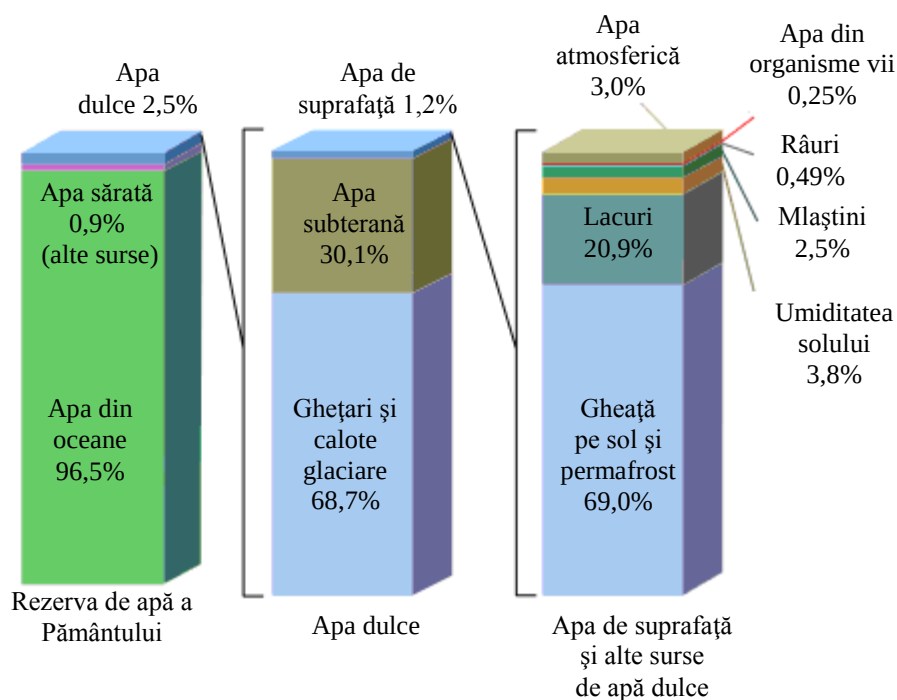


Fig. 1.1. Distribuția rezervelor de apă ale Pământului (adaptat după [1]).

Există situații când, în condiții de abundență a apei potabile, aceasta este contaminată în diferite grade cu produse chimice sau biologice. Conform raportului comun al OMS și UNICEF, 3 persoane din 5 nu au acces la apa potabilă, iar 2 din 5 persoane nu dispun de instalații sanitare igienice. În zonele rurale doar 29% din populație are acces la apa potabilă fără riscuri, serviciile de salubritate sunt accesibile pentru 13% din populația globului, iar 80% din îmbolnăviri sunt din cauza condițiilor precare [2].

Începând cu anul 2000, miliarde de oameni au obținut acces la serviciile de alimentare cu apă potabilă și salubritate, însă aceste servicii nu întotdeauna le oferă apă potabilă sanogenă și instalații sanitare igienice. Până în prezent multe case, instituții medicale și școli nu au apă și săpun pentru spălarea mâinilor. Acest lucru pune în pericol sănătatea tuturor oamenilor, dar în special a copiilor mici. Ca urmare, în fiecare an, 361 000 de copii sub 5 ani mor din cauza diareii. Condițiile sanitare nesatisfăcătoare și apa contaminată contribuie, de asemenea, la transmiterea bolilor cum ar fi holera, dizenteria, hepatita A și tifosul [2].

Sursele de apă potabilă în Republica Moldova

Conform Agenției Apele Moldovei [3] alimentarea cu apă a localităților din Republica Moldova este bazată pe 3 surse de apă (Figura 1.2):

- subterană, căreia îi revine 65% din volumul total al apei consumate, din care se alimentează 95% din populația rurală și 35% din cea urbană sau 65% din toată populația țării prin intermediul a cca. 6000 de fântâni arteziene și cca. 166500 fântâni de mină. Rezervele apelor subterane este de 0,5 miliarde m³/an;

- de suprafață, cărora le revine 34,8% (fl. Nistru - 32% și râul Prut - 2,8%) Rezervele apelor de suprafață acumulate au un volum de circa 1,32 miliarde m³/an;

- alte surse cum ar fi lacurile de acumulare și izvoarele, cărora le revin 0,2% din apa consumată.

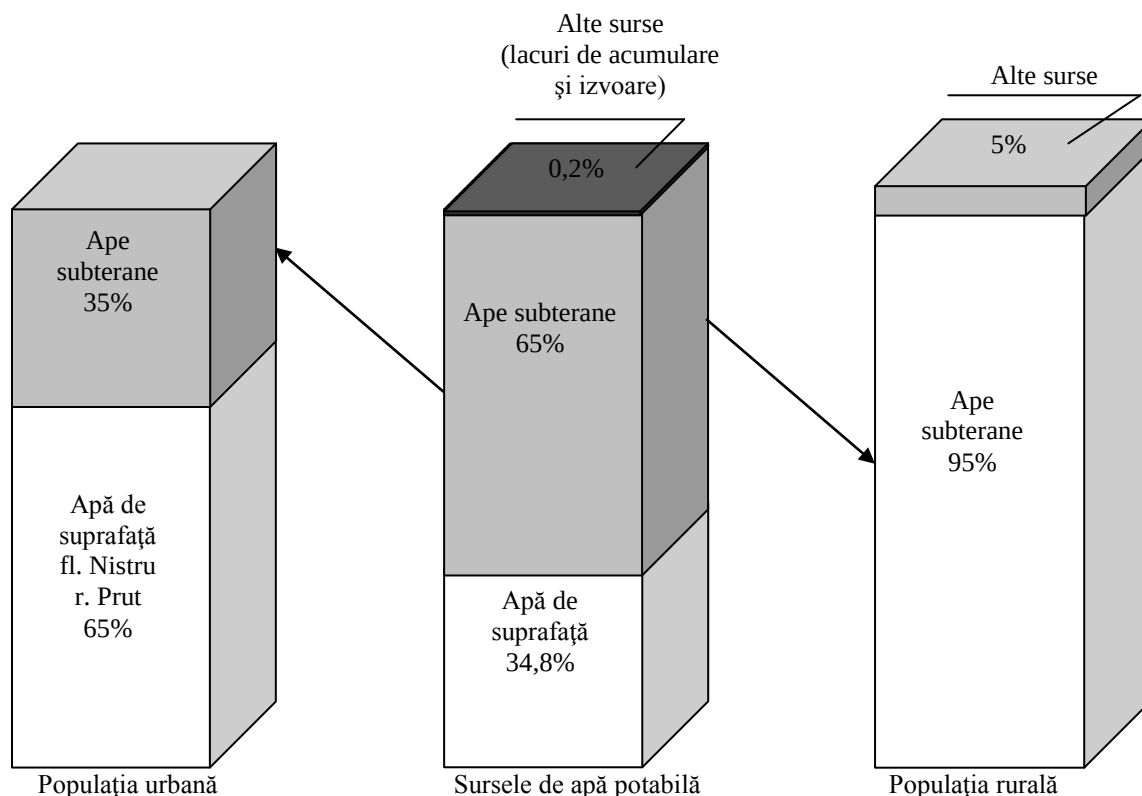


Fig. 1.2. Sursele de apă potabilă și alimentarea populației rurale și urbane în Republica Moldova.

Cantitatea de apă cumulată în sursele subterane în principiu este suficientă pentru satisfacerea consumului localităților Republicii Moldova de apă potabilă pentru perspectiva apropiată. Problema constă în aceea, că apele subterane nu sunt răspândite uniform pe întreg teritoriul republicii, dar sunt concentrate, în general, în bazinul fl. Nistru și mai ales în partea de jos a acestuia (Figura 1.3). Rezerve de calitate bună a apelor subterane în bazinul Prutului, în zona de centru și de sud practic lipsesc [3]. În republică se efectuează captarea apei din cca. 6000 sonde arteziene, 166500 fântâni și 2545 izvoare alimentate din pânza freatică. Populația rurală folosește ca sursă de alimentare apa din fântâni și izvoare, însă, conform datelor Centrului Național de Sănătate Publică, starea apelor din aceste surse pe întreg teritoriul țării adesea nu corespunde standardului de apă potabilă [4], una dintre probleme fiind compușii azotului: ioni de amoniu, nitriți, nitrați.

Harta Districtelor Bazinelor Hidrografice

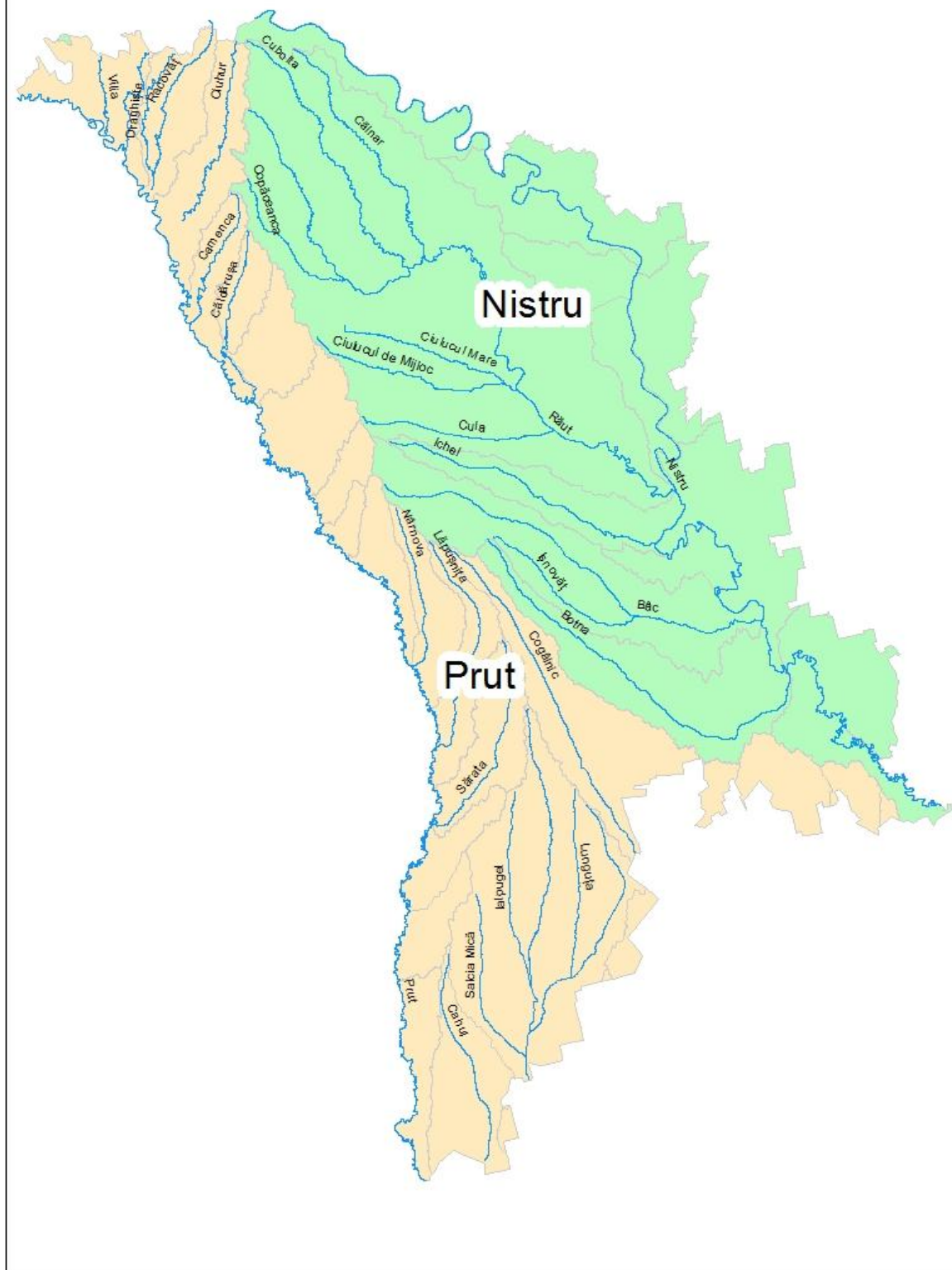


Fig. 1.3. Bazinele hidrografice ale fl. Nistru și r. Prut.

1.2. Formele azotului în apă

Azotul este un element esențial pentru toate organismele vii. Azotul în apele naturale (subterane sau de suprafață) există sub mai multe forme, în funcție de natura sa și de gradul de oxidare în care se poate găsi. Azotul molecular (N_2) pătrunde în apele naturale din atmosferă, având un coeficient de solubilitate mare difuzează ușor până la adâncimi mari. Azotul molecular poate rezulta și din procesele de denitrificare, care se produc sub acțiunea bacteriilor denitrificatoare.

Chimia azotului în apa naturală este complexă deoarece acesta este prezent în diferite stări de oxidare: NO_3^- (+5), NO_2^- (+3), NH_3 și NH_4^+ (-3). Printre aceștia, o atenție deosebită se acordă ionilor de NO_3^- și NO_2^- din cauza impactului negativ asupra sănătății omului. Deoarece speciile azotului au diferite stări de oxidare, potențialul redox joacă un rol important în stabilitatea acestora și transformarea în apa naturală. Azotul în forma NO_3^- (+5) se găsește în condiții oxidante și în forma NO_2^- (+3) se găsește în condiții moderat reducătoare. Suplimentar, în condiții moderat reducătoare, se găsește și sub formă N_2 (g) și oxizii NO și N_2O [5, 6].

Deșeurile animaliere conțin cantități mari de azot sub formă de compuși organici; sub acțiunea bacteriilor ureea se descompune și se elimină amoniac, care în procesul de nitrificare este oxidat până la ioni de nitrit (sub acțiunea bacteriilor *Nitrosomonas*)



și ioni de nitrat (sub acțiunea bacteriilor *Nitrobactor*)



În condiții anaerobe are loc procesul de denitrificare (sub acțiunea bacteriilor denitrificatoare), transformând ionii de nitrit și nitrat în azot gazos și monoxid de azot (N_2O):



Azotul organic N_{org} este inclus în materii organice naturale (aminoacizi, proteine, peptide, acizi nucleici și uree) și în numeroase substanțe organice sintetice. Azotul sub formă particulară apare în special sub formă de azot organic din detritus [7].

1.3. Sursele de poluare a apelor cu compuși ai azotului

În apele naturale compușii azotului provin dintr-o multitudine de surse, multe din acestea depind de activitățile umane și de aceea variază în funcție de locație și perioadă. Principalele surse de compuși ai azotului în apele subterane sunt [6, 8-13]: depuneri atmosferice; administrarea de îngrășăminte artificiale și irigarea excesivă; aplicarea permanentă a îngrășămintelor naturale provenite din deșeurile animalelor și care sunt împrăștiate nerațional pe câmp; alimentarea acviferului preponderent din râuri poluate; depozitarea neregulamentară a dejecțiilor solide în unitățile de creștere a animalelor; depozitări de nămoluri și deșeuri menajere pe suprafețe neamenajate; infiltrații de produși nitrificați proveniți din descompunerea materiilor vegetale și animaliere.

Concentrația ionilor de nitrat în apele subterane, proveniți pe cale naturală (mineralizarea substanțelor organice), atinge valori sub 10 mg/L [14], agricultura fiind principala sursă de poluare. Conform unor calcule, cca. o jumătate din azotul aplicat ca fertilizator culturilor agricole este efectiv folosit de plante, o pătrime este denitrificat și o pătrime ajunge ca nitrat în apa subterană [8, 15]. Nitrații au o mare importanță pentru nutriția plantelor, dacă nu se găsesc în concentrații excesive însă au un efect toxic asupra organismului uman ce se datorează transformării lor în nitriți și implicării acestora în unele reacții chimice ulterioare consumului de produse de origine agricolă [16]. Astfel, poluarea apelor naturale cu nitrați are loc conform unui sistem ciclic pronunțat legat de integrarea activităților și specificul agrotehnic. Durata ciclului este de 7–12 luni și se termină pentru apele freatice timp de 2–4 ani, iar pentru cele din straturile de profunzime – în 5-10 ani [17].

Amonificarea-nitrificarea este transformarea biologică a compușilor azotului, în urma căreia se formează, inițial, amoniacul. Sursa principală pentru acest proces sunt resturile de origine vegetală și animală, expuse descompunerii microbiene. Substanțele organice din sol sunt descompuse în compuși intermediari (peptide, polipeptide, amide), sub acțiunea unor bacterii ca *Pseudomonas ovalis*, *P. putrefaciens*, *Bacterium mycoides*, *Proteus vulgaris*. Ulterior, se formează amoniacul, care, în contact cu apa din sol, se nitrifică [17].

În prima etapă a nitrificării, se formează nitriții (azotiții), prin oxidarea amoniacului, sub influența bacteriilor *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrospira*, *Nitrosoglea*-, toate din familia *Nitrobacteriaceae*.

În etapa următoare, prin oxidarea nitriților, se formează nitrații (azotații). La o umiditate de 40-70% din capacitatea totală a solului pentru apă, aceasta asigură trecerea amoniului în nitrat. Un grad mare al umidității, combinat cu argilozitatea, încetinește procesul, maximum

producându-se începând din mai până în iulie, perioadă când plantele cultivate asimilează intens azotul mineralizat, de aceea, nitratul este absorbit repede pe terenurile acoperite cu vegetație.

Denitrificarea este procesul invers, prin care are loc conversia nitratului la nitrit și apoi la oxizi inferiori ai azotului, de către bacteriile reducătoare. În prima fază, sub acțiunea unor microorganisme ca *Bacillus megatherium*, *Pseudomonas denitrificans*, *Pseudomonas pyocyanea* sau *Escherichia coli*, are loc reducerea nitratului la nitrit.

Faza a doua constă în continuarea reducerii chimice a nitritului până la formarea amoniacului, datorită bacteriilor ca *Bacillus subtilis*, *Clostridium sporogens* etc.

În final, alte microorganisme produc simplificarea totală până la stadiul de azot elementar (*Bacillus nitrosus*, *Vibrio denitrificans*). În cele din urmă, azotul liber ajunge în aer, restabilind rezervele atmosferice și închizând circuitul azotului în natură.

Când solul are cantități prea mari de nitrați (urmare a supradozelor de fertilizanți chimici sau a utilizării necorespunzătoare a gunoierului de grajd), denitrificarea se desfășoară lent, tocmai în acest moment apare riscul de absorbție pasivă a lor de către plante sau levigarea către apele subterane. Denitrificarea duce la pierderea a 15-25% din azotul aplicat în sol prin fertilizare, dar este dependentă și de chimismul solului, mai cu seamă de capacitatea de schimb cationic al acestuia, precum și de conținutul de materie organică [16, 18].

1.4. Situația poluării apelor cu nitrați și nitriți în țările membre ale Uniunii Europene

Condițiile UE privitor la conținutul compușilor azotului în apa potabilă sunt menționate în Directiva 98/83/CE privind calitatea apei destinate consumului uman (Tabelul 1.1) [19].

Tabelul 1.1. Parametrii privind calitatea apei potabile după conținutul ionilor de nitrat, nitrit și amoniu

Parametru	Valoarea CMA	Unitatea de măsură	Notă
Nitrați	50,0	mg/L	Trebuie să se asigure condiția: $[\text{azotat}]/50 + [\text{azotit}]/3 \leq 1$, precum și valoarea de 0,10 mg/L pentru azotiți la ieșirea apei din stațiile de tratare.
Nitriți	0,5	mg/L	
Amoniu	0,5	mg/L	

Conform investigațiilor până în anul 2000, poluarea apelor subterane și de suprafață cu nitrați era destul de mare și milioane de oameni depindeau de apă de băut, care avea o concentrație mai mare de 50 mg/L de nitrați; între 2 – 5% din sursele de apă de băut din țările Uniunii Europene aveau concentrații ce depășeau 50 mg/L de nitrați [14]. În România majoritatea acviferelor au suferit în timp procesul de contaminare a apei cu nitrați [20-29].

Monitorizarea calității apelor din teritoriul UE referitor la conținutul nitraților, rezultați din activitatea umană, denotă că prin implementarea cu succes a legislației de prevenire a poluării apelor, concentrația nitraților are un trend descendent. În perioada anilor 2004 - 2007 conținutul nitraților în apele de suprafață a rămas la același nivel sau a scăzut în 70 la sută din sursele monitorizate. Calitatea apelor freatice monitorizate în 66% este stabilă sau chiar se îmbunătățește [30]. Comparând rezultatele monitorizării apelor în perioada 2008-2011 cu cele din perioada 2004-2007 în UE-27 în ansamblu și în mai multe state membre, se observă că majoritatea stațiilor de monitorizare prezintă o evoluție stabilă (42,7% în UE) [30, 31].

În perioada anilor 2008-2011, în UE-27, 14,4% din stațiile de monitorizare a apelor subterane au înregistrat valori de peste 50 mg/L nitrați, iar 5,9% au înregistrat valori între 40 și 50 mg/L. Aceasta indică o ușoară îmbunătățire față de perioada anterioară de raportare, în care 15% din stații înregistrau valori de peste 50 mg/L, iar 6% din acestea valori între 40 și 50 mg/L. Cele mai scăzute concentrații de nitrați au fost identificate în Finlanda, Suedia, Letonia, Lituania și Irlanda. Cele mai ridicate concentrații se înregistrează în Malta și Germania (Figura 1.4) [31].

Monitorizarea apelor de suprafață indică că în 62,5% din cazuri au fost înregistrate niveluri mai mici de 10 mg/L de nitrați, în timp ce în 2,4% din acestea se înregistrau concentrații cuprinse între 40 și 50 mg/L, iar în 2,4% se depășea nivelul de 50 mg/L. Aceasta reprezintă, de asemenea,

o îmbunătățire față de perioada de raportare anterioară (anii 2004-2007), în care 3% din stațiile de monitorizare înregistrau valori de peste 50 mg/L, iar în 2,9% din stații - valorile erau cuprinse între 40 și 50 mg/L. Cele mai scăzute concentrații (medii anuale) de nitrați în apele de suprafață dulci au fost înregistrate de Finlanda și Suedia, urmate de Lituania, Portugalia și Țările de Jos, iar un conținut mai ridicat a fost înregistrat în Malta, Regatul Unit și Belgia, unde o mare parte dintre stații au evidențiat valori de peste 40 mg/L de nitrați (Figura 1.5) [31].

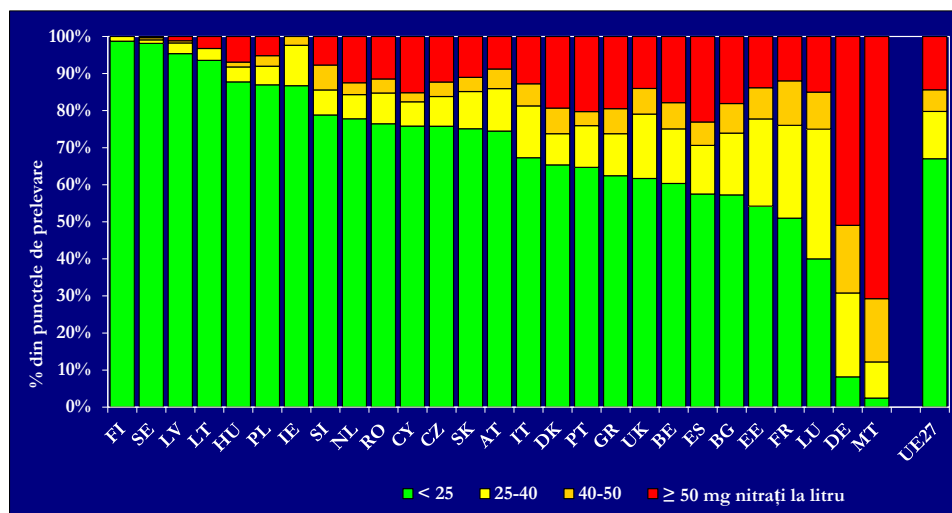


Fig. 1.4. Histograma cotei de ape subterane și mediile anuale ale concentrațiilor de nitrați. Sunt prezentate rezultate pentru toate stațiile de ape subterane la diferite adâncimi [31].
FI – Finlanda, SE - Suedia, LV - Letonia, LT - Lituania, HU - Ungaria, PL - Polonia, IE - Irlanda, SI - Slovenia, NL – Țările de Jos, RO - România, CY - Cipru, CZ – Republica Cehă, SK - Slovacia, AT - Austria, IT - Italia, DK - Danemarca, PT - Portugalia, GR - Grecia, UK – Regatul Unit, BE - Belgia, ES - Spania, BG - Bulgaria, EE - Estonia, FR - Franța, LU - Luxemburg, DE - Germania, MT – Malta.

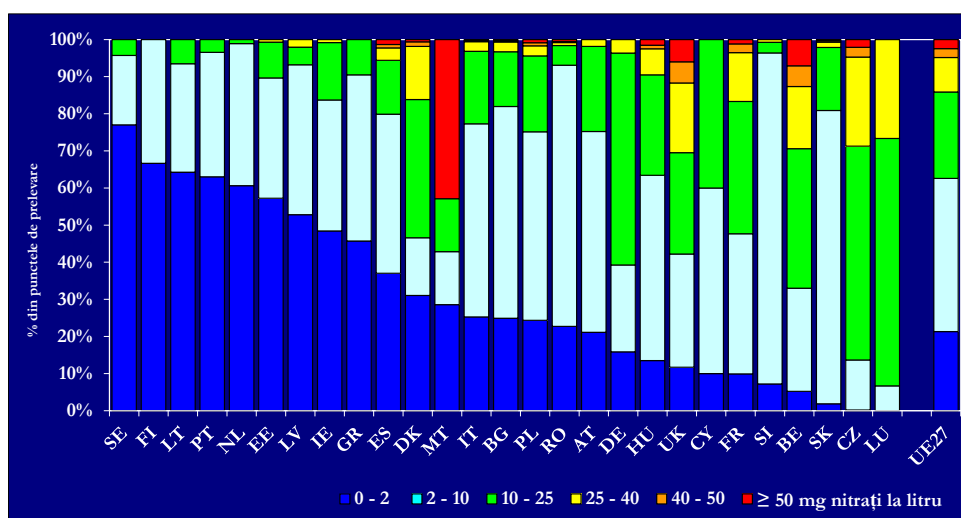


Fig. 1.5. Histograma concentrațiilor medii de nitrați din clasele de ape de suprafață dulci (medii anuale ale concentrațiilor de nitrați) [31].
(Aceleași abrevieri ca în cazul Fig. 1.4.)

1.5. Situația poluării cu nitrați și nitriți a apelor de suprafață și subterane din Republica Moldova

Normele în vigoare a calității apei potabile din Republica Moldova sunt transpuse din *Directiva 98/83/CE privind calitatea apei destinate consumului uman* și stabilite prin Hotărârea Guvernului nr. 934 din 15.08.2007 (Tabelul 1.2) [32].

Tabelul 1.2. Normele sanitare privind calitatea apei potabile după conținutul ionilor de nitrat, nitrit și amoniu

Parametru	Valoarea CMA	Unitatea de măsură	Notă
Nitrați	50,0	mg/L	Pentru apele îmbuteliate, destinate copiilor, valoarea admisibilă de nitrați va constitui 5 mg/L, iar de nitriți - 0,02 mg/L.
Nitriți	0,5	mg/L	
Amoniu	0,5	mg/L	-

Monitorizarea nivelului de poluare a apelor de suprafață din Republica Moldova este realizată de Serviciul Hidrometeorologic de Stat (SHS) prin intermediul unei rețele, care include 49 secțiuni de supraveghere pe 16 râuri, 6 bazine de acumulare și un liman. De asemenea, diferite instituții de cercetare din țară monitorizează calitatea apelor de suprafață și analizează sursele de poluare [4, 9, 33-36].

Cercetările efectuate confirmă gradul înalt de poluare al afluenților r. Prut și fl. Nistru în rezultatul deversărilor de ape poluate, apa afluenților modificând starea resurselor acvatice ale acestora. Apele din râurile mari au un grad de poluare moderat: limitele de concentrații înregistrate pentru ionii de amoniu au fost de 0,0-1,35 mgN/L (r. Prut); 0,0-1,05 mgN/L (fl. Nistru); 0,07-0,57 mgN/L (fl. Dunărea); pentru nitriți - 0,010-0,035 mgN/L (r. Prut); 0,00-0,23 mgN/L (fl. Nistru); 0,18-1,46 mgN/L (fl. Dunărea) [4].

Calitatea apei râurilor mici, în general, se caracterizează printr-un grad înalt de poluare, în special cu substanțe organice biodegradabile, nutrienți, etc., care variază sezonier în funcție de capacitatea de autoepurare a bazinului de apă [4, 34, 36]. În perioada de vară concentrația ionilor de nitrit crește, iar spre toamnă descrește. Prezența permanentă a ionilor de nitrit în apă pe fundalul concentrației mici sau absenței ionilor de amoniu poate avea loc din cauza stării de oxidare nefavorabile și a vitezei mici de oxidare a ionilor de nitrit la nitrat [34].

Monitorizarea nivelului și calității apelor de adâncime de către AGRM denotă că schimbările social-economice din ultimele decenii au avut urmări și asupra parametrilor apelor subterane [4, 37] (Anexa 3). Compoziția chimică a apelor subterane nu este constantă și suportă schimbări atât în timp, cât și în cadrul aceluiași orizont acvifer. Conținutul substanțelor din apă

crește ca consecință a evaporării și dizolvării acestora, fenomen care are loc preponderent în orizonturile freatice și este cu atât mai intens cu cât temperatura este mai mare și umiditatea mai redusă.

Resursele de apă subterană din Republica Moldova, în cea mai mare parte, sunt concentrate în luncile râurilor Nistru și Prut. Pe măsura îndepărtării de aceste râuri, alimentarea cu apă a orizonturilor acvifere subterane scade. În prezent se exploatează peste 6000 de sonde arteziene și cca. 166500 de fântâni și 2500 izvoare din stratul acvifer freatic [4, 33].

În bazinul hidrografic al râului Prut există peste 500 sonde de captare a apelor subterane, 330 fiind folosite pentru aprovizionarea cu apă potabilă. Iar din numărul total de 970 de izvoare existente, 616 sunt bine amenajate pentru aprovizionarea cu apă potabilă (Tabelul 1.3) [33]. În unele orașe și sate apa subterană reprezintă principala sursă de alimentare cu apă potabilă. În bazinul hidrografic al fluviului Nistru există cca. 1000 de izvoare, dintre care 675 sunt bine amenajate pentru aprovizionarea cu apă potabilă (Tabelul 1.4) [33].

Analiza rezultatelor supravegherii calității apelor subterane, denotă că apa multor sonde arteziene conține ioni de amoniu, nitrați, nitriți în cantități considerabile, uneori depășind valorile CMA. Cantități ale ionilor de amoniu ce depășesc CMA sunt depistate în unele sisteme centralizate de alimentare cu apă: Orhei, Criuleni ș.a. În raionul Hîncești cca. 60% din sonde conțin până la 12,2 mg/L ioni de amoniu; în Leova-40% din sonde conțin între 2,2÷8,2 mg/L ioni de amoniu; în Căușeni - 19% din sonde conțin 2,1÷5,8 mg/L nitriți, iar în Ialoveni -32% din sonde conțin între 69 și 280 mg/L nitrați [4, 37, 38].

Tabelul 1.3. Sondele și izvoarele din bazinul râului Prut, Republica Moldova [33]

Raionul	Sonde hidrogeologice		Izvoare	
	În funcțiune	Folosite pentru apă potabilă	Număr total	Amenajate
Briceni	57	55	54	30
Edineț	71	71	96	83
Râșcani	22	18	168	68
Glodeni	22	0	180	106
Fălești	43	17	41	39
Ungheni	36	11	121	50
Nisporeni	22	1	145	142
Hîncești	47	28	79	34
Leova	26	5	14	13
Cantemir	44	18	32	9
Cahul	104	97	42	42
Total	503	330	972	616

Tabelul 1.4. Izvoarele din bazinul fluviului Nistru, Republica Moldova [33]

Raionul	Izvoare	
	Număr total	Amenajate
Șoldănești	139	113
Rezina	191	125
Orhei	153	111
Telenești	23	23
Călărași	102	79
Strășeni	126	59
Criuleni	105	65
Ialoveni	61	38
Anenii Noi	19	16
Căușeni	42	31
Ștefan Vodă	15	15
Total	976	675

Starea apelor din fântâni pe întreg teritoriul țării nu corespunde normativului de Apă potabilă, cca. 87% din probele de apă din stratul freatic conținând nitrați ce depășesc CMA de zeci de ori [4].

Studii recente și ample ale cercetătorilor din Institutul Ecologie și Geografie al A.Ș.M. referitor la starea apelor subterane din Republica Moldova, denotă că doar 50% din cantitatea totală de ape subterane de pe teritoriul republicii pot fi folosite în scopuri potabile fără tratare prealabilă [11, 33, 39-44].

În raionul Briceni din totalitatea surselor de apă subterană analizate (bazinul r. Prut), după indicatorii de calitate acestea se clasează: 4% - apă potabilă, 13% - acceptabilă pentru consum și 57% din surse poluate cu ioni de amoniu, nitrit și nitrat. Concentrația ionilor de nitrit este destul de mare 0,11-13,2 mg/L (Tabelul 1.5) [33]. Poluarea apei izvoarelor și cișmelelor în raionul Briceni este cauzată, în special, de stocarea în apropierea surselor de apă a deșeurilor animaliere și menajere, compușii azotului acumulat în sol migrează în apele subterane [10].

În raioanele Edineț și Râșcani nu au fost identificate surse de apă subterană poluată cu ioni de nitrit, dar în același timp cota parte a izvoarelor analizate, poluate cu ioni de amoniu și nitrat este de 29% și 18%, respectiv. În raionul Glodeni 10% din probele analizate sunt poluate cu ioni de nitrit, concentrația acestuia variază în limitele 1,37÷26,6 mg/L (Tabelul 1.5) [40]. Iar în raionul Nisporeni se constată că din 140 de surse analizate, doar în 33% dintre acestea calitatea apei este conformă normativului de apă potabilă, 46% din surse au apă sanitar acceptabilă pentru consum, iar 4% au apă poluată cu compuși ai azotului, concentrația ionilor de nitrit atinge

4,44 mg/L (Tabelul 1.5) [33, 42]. Urme de nitriți (~0,6 mg/L) au fost găsite în 2 surse de apă în raioanele Hâncești și Leova (Tabelul 1.5).

Tabelul 1.5. Ape subterane din bazinul râului Prut poluate cu ioni de amoniu, nitrit și nitrat [33]

Raionul	satul	Sursa de apă	Concentrația poluanților, mg/L			pH
			NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	
Briceni	Medveja	Cișmea gatori	19,3	2,95	6,8	7,51
	Cotelea	Izvor la pod	-	0,11	13,4	6,75
		Cișmea Doina 4	20,3	13,2	7,2	7,15
	Pererîta	Izvor la Poron	-	0,35	45,8	7,33
Glodeni	Ciuciulea	Cișmea la Constantin	-	1,37	51,5	7,47
	Fundurii	Cișmea	3,36	2,86	13,4	7,07
	Noi	Cișmea la Coponchi	20,9	26,6	4,4	7,11
Nisporeni	Zberoaia	Cișmea la târguța	0,73	4,44	22,6	7,34
Hîncești	Cornești	Izvor	0,43	0,53	0,11	8,25
Leova	Iargara	Izvor	1,05	0,58	32	8,4

Estimarea stării chimice a apelor subterane din bazinul hidrografic al fluviului Nistru a fost realizată pentru 362 de izvoare și cișmele din cca. 160 de localități din raioanele Rezina, Șoldănești, Telenești. Orhei, Călărași, Strășeni, Criuleni, Anenii Noi, Ialoveni, Căușeni și Ștefan Vodă (Tabelul 1.4) [33, 41, 44].

Conform rezultatelor studiului, doar în raionul Rezina (satul Echimăuți) în apă au fost depistați ioni de nitrit în concentrații ce depășesc CMA de 2,8-8,8 ori, tot în aceste surse și concentrația ionilor de nitrat depășește CMA de cca. 2-2,5 ori (Tabelul 1.6) [33].

Tabelul 1.6. Ape subterane din bazinul fluviului Nistru poluate cu ioni de amoniu, nitrit și nitrat [33]

Raionul	satul	Sursa de apă	Concentrația poluanților, mg/L			pH
			NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	
Rezina	Echimăuți	Izvor Lidia Șveț	0	1,40	98	7,3
		Izvor Armeș Petru	0	4,4	132	7,2

Rezultatele analizei probelor de apă subterană, prelevată din celelalte raioane, relevă [33, 41, 44]:

- Raionul Șoldănești: 58% din izvoare corespunde normativului apă potabilă; 18% izvoare conțin apă sanitar acceptabilă pentru consum; 24% din surse – poluate cu nitrați;
- Raionul Telenești: 7% din izvoare corespunde normativului apă potabilă; 47% izvoare conțin apă sanitar acceptabilă pentru consum; 13% din surse – poluate cu nitrați;
- Raionul Orhei: 13% din izvoare corespunde normativului apă potabilă; 57% izvoare conțin apă sanitar acceptabilă pentru consum; 17% din surse – poluate cu nitrați;
- Raionul Criuleni: 24% din izvoare corespunde normativului apă potabilă; 34% din surse – poluate cu nitrați;
- Raionul Anenii Noi: 25% din izvoare corespunde normativului apă potabilă; 33% din surse – poluate cu nitrați;
- Raionul Căușeni: 33% din izvoare corespunde normativului apă potabilă; 11% izvoare conțin apă sanitar acceptabilă pentru consum; 39% din surse – poluate cu nitrați;
- Raionul Ștefan Vodă: 25% izvoare conțin apă sanitar acceptabilă pentru consum; 50% din surse – poluate cu nitrați și amoniu.

În medie cca. 25% din izvoare/ cișmele au apă poluată cu nitrați, conținutul cărora depășește limita impusă de normativele în vigoare pentru acest indicator (50 mg/L). De la nord la sud crește concentrația componentelor din apă ce apar în urma contactului cu roca, soluția solului, iar poluarea cu nitrați a apei izvoarelor și cișmelelor (din bazinul fluviului Nistru) persistă indiferent de locul amplasării izvorului. Se atestă o corelare pozitivă între conținutul mediu pe raioane al ionilor nitrat mai mare de CMA cu duritatea apei. Deci, concomitent cu acumularea nitraților în apă crește și duritatea ei [33, 41, 44].

Poluarea apelor subterane este mult mai gravă decât a celor de suprafață întrucât, dacă la cele din urmă odată cu înlăturarea sursei de poluare dispare și poluarea, în apele subterane, datorită vitezei foarte mici de curgere – de ordinul metrilor pe zi, poluarea persistă timp îndelungat.

Nitrații din apele de suprafață provin din două surse principale:

- apele subterane folosite în activitățile agricole;
- deversarea apelor uzate urbane, care pot conține de asemenea compuși ai azotului.

În apele subterane, concentrațiile crescute de nitrați pot proveni din mai multe surse:

- compoziția naturală a solului;
- folosirea pe scară largă a îngrășămintelor azotoase;
- nerespectarea condițiilor igienico-sanitare și de amplasare a fântânilor.

1.6. Efectele ionilor de nitrit și nitrat asupra sănătății consumatorilor și metodele de îndepărtare a lor din apă

Efectele ionilor de nitrit și nitrat asupra sănătății consumatorilor

Apa influențează sănătatea populației în mod direct prin calitățile sale, respectiv prin compoziția sa. O serie de boli netransmisibile sunt considerate ca fiind determinate sau favorizate de compoziția chimică a apei [2, 45-48]. În Republica Moldova cca. 20% din maladii sunt legate de consumul de apă ce nu corespunde cerințelor de potabilitate, pe când în Europa de Vest acest indice oscilează la nivelul de 6%. În 87 la sută din fântâni se atestă o poluare a apelor cu compuși ai azotului (nitrați, nitriți). Expunerea la nitriții și nitrații din apa de băut poate constitui un pericol pentru sănătatea oamenilor. 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 [45]. Pentru conținutului nitraților din apa de băut au fost stabilite valori maxime: 44 mgNO₃⁻/L conform OMS sau 50 mgNO₃⁻/L după standardele UE (Directiva 92). La valori cuprinse între 50 și 100 mg/L se ajunge la pragul de alertă, pentru ca odată cu depășirea nivelului de 100 mg/L, apa să fie declarată improprie consumului [30].

Nitratul însuși este relativ nontoxic, toxicitatea nitratului apare ca rezultat al reducerii sale de către flora bacteriană din salivă și din stomac la nitrit. Toxicitatea nitritului a fost demonstrată prin apariția methemoglobinemiei. Hemoglobina este un complex ce conține fier și este prezent în eritrocite, cu rolul principal de a transporta prin sânge oxigenul din plămâni la țesuturi. Atunci când nitriții se combină cu hemoglobina, se formează methemoglobina, rezultatul fiind diminuarea capacității de transport a oxigenului prin sânge [49, 50]. Atunci când o parte din hemoglobină este transformată în methemoglobină, pot apărea diverse afecțiuni [30, 45]: la transformarea în proporție de 4% apare cianoza; la 10% - apare asfixie musculară; la 20% - apare anoxia celulară; la 50% - poate surveni moartea [2, 30].

În cazul adulților, methemoglobina este rapid convertită în oxihemoglobină prin sisteme enzimactice [49]. Copii mici, sub trei luni sunt cei mai sensibili la acțiunea nitriților. Atunci când mai mult de 10% din hemoglobină este transformată în methemoglobină, copiii suferă de anoxie celulară și cianoză clinică – tegumentele capătă o culoare albastruie, de aici și denumirea de “sindromul copiilor albaștri” sau “maladia albastră” [16, 47]. Factorii principali care duc la apariția acestui fenomen la copiii sub 3 luni sunt: activitatea scăzută a enzimelor, care reduc

methemoglobina; pH-ul ridicat ($\text{pH} > 4$) din stomacul și intestinele acestora, care favorizează activitatea bacteriană de reducere a nitratului la nitrit [30].

Majoritatea cazurilor de methemoglobinemie infantilă au fost asociate cu consumarea unei ape cu o concentrație de nitrat mai mare de 10-20 mg/L [38, 51]. Multe studii epidemiologice au indicat o legătură importantă între nitratul din apa de băut și riscul de cancer [50].

În timp ce nu există la momentul actual evidențe care să demonstreze că nitratul sau nitritul sunt ei înșiși cancerigeni, a fost demonstrat că nitritul poate reacționa “in vivo” cu amine, amide, peptide, etc., formând compuși N-nitrozo (nitrozoamine, nitrozoamide, nitrozopeptide), compuși care în proporție de 80% s-au dovedit a fi cancerigeni în urma experimentelor de laborator [15, 16, 49, 51].

În țara vecină, România, methemoglobinemia a fost recunoscută ca problemă de sănătate publică în zonele rurale începând cu anul 1955 [52].

Între anii 1985 și 1996 s-au înregistrat 2913 cazuri de methemoglobinemie infantilă (grupa de vârstă 0 – 1 an), din care 102 au fost urmate de deces. Aceste cazuri au fost raportate din 26 de județe și din zona limitrofă a municipiului București. În perioada 1997-2005 se înregistrau deja 3314 cazuri de methemoglobinemie la copii sub 1 an, cu o rată medie anuală de 368 de cazuri. În anul 2006 s-au înregistrat 228 de cazuri de boală, în 26 de județe, din care 3 s-au soldat cu deces. Evaluări centralizate la nivel național au ierarhizat teritoriile României din punct de vedere al frecvenței poluărilor cu nitrați ale apei, de la zone fără risc (Maramureș, Sibiu, Timiș, Harghita), până la teritorii cu peste 75% din fântâni cu concentrații mari de nitrați în apă (Dolj, Mehedinți, Botoșani) [53]. Deși s-au luat măsuri de educare a populației din zonele cu risc, cazuri de intoxicație acută cu nitrați la sugar și chiar decese încă se mai raportează, incidente ridicate înregistrându-se mai ales în zona Moldovei [54, 55], principala sursă constituind-o compoziția solului, care în mod natural se caracterizează prin concentrații crescute de nitrați/nitriți. Astfel, pentru anul 2011 s-au raportat la nivel național 84 de cazuri de intoxicare, din care 60% în regiunea nord est [53].

Spre deosebire de România, la noi în țară nu există o statistică a cazurilor de methemoglobinemie la copii. Cea mai recentă publicație care relatează un studiu amplu și o statistică privitor la morbiditatea copiilor până la 3 ani, indică asupra bolilor sângelui (uneori anemie) și nu este clar dacă este vorba despre methemoglobinemie [47]. Iar Centrul Național de Sănătate Publică din Republica Moldova nu dispune de date statistice despre cazuri de methemoglobinemie în țară (Anexa 4).

Analiza metodelor de determinare a ionilor de nitrat în apă

Procesul de nitrificare în apele naturale are ca etapă formarea nitriților, conținutul cărora în apele de suprafață din Republica Moldova variază de la 0–0,4 mg/L până la zeci de mg/L în râurile mici, în aval de deversările apelor uzate, insuficient epurate la stațiile de purificare de tip biologic. În anii 2002-2004 în apa r. Bâc, în aval de municipiul Chișinău, s-au înregistrat ioni de nitrit în concentrații de 1,2–16,8 mg/L; în r. Lunga (s. Lunga) concentrația ionilor de nitrit a variat între 3,6–12,6 mg/L, iar conținutul ionilor de nitrat a variat de la 0,8 la 18,7 mg/L [56]. Astfel evaluarea conținutului de nitrați și nitriți (NO_3^- în prezența NO_2^-) în mediul acvatic, realizată de serviciile analitice de monitorizare a apelor naturale, potabile, uzate, produsele alimentare și sol este de o importanță majoră.

Această situație face deosebit de necesare cercetările în vederea elaborării metodelor simple de determinare a nitraților în prezența nitriților în apele de suprafață și identificării apelor ce nu corespund normativului de potabilitate.

Nivelele admisibile pentru apa potabilă, devenite obligatorii în Republica Moldova, prin Hotărârea Guvernului Nr. 934 din 15.08.2007 sunt de 50 mg/L pentru nitrați și 0,5 mg/L pentru nitriți [32]. Astfel problema monitorizării conținutului de nitrați și nitriți în apele destinate consumului uman (apa potabilă, apa pentru prepararea alimentelor, etc.) este în atenția instituțiilor specializate [57].

Există diverse metode de determinare a nitraților și nitriților, inclusiv spectrofotometrice, fluorometrice, luminiscente, electroforetice, electrochimice și cromatografice.

Pentru determinarea nitriților cea mai simplă și larg utilizată este metoda fotolorimetrică cu reactivul Griess, propusă în a. 1879 [58] cu sensibilitate de 1 μM . Sensibilitatea, simplitatea metodei, accesibilitatea reactivului Griess permite utilizarea acestuia și pentru determinarea nitraților după reducerea lor până la nitriți, însă în acest caz este necesară înlăturarea nitriților prezenți în apă/soluție.

Există, de asemenea, și metoda de determinare a ionilor de nitrat prin reacția cu acidul sulfosalicilic, dar procesul este influențat de prezența în soluție mai mult a de 2 mg/L de nitriți și constă din multe etape ceea ce complică lucrul analitic (fierberea, evaporarea, dizolvarea, trecerea cantitativă a soluției în alt vas, etc.) [59].

Determinarea nitraților se efectuează și prin reacția cu difenilamina, dar în prezența nitriților procedeul nu poate fi aplicat, deoarece aceștia formează cu difenilamina un compus colorat [60].

Pe scară largă pentru determinarea nitraților sunt folosite metode bazate pe principiul reducerii preventive a nitraților în nitriți, ultimii fiind determinați prin reacția Griess. Reducerea $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$ se realizează prin coloana cu cadmiu [61-63], de asemenea, compuși ai vanadiului (+3 și +4) [64], zinc și sulfat de mangan [65, 66]. În toate cazurile nitriții influențează procesul. Deoarece determinarea nitraților în prezența nitriților are restricții [67], a fost propusă soluția de înlăturare preventivă a nitriților cu azida de sodiu în sistemul reducător Zn- Fe(III)-Ferozină (Sarea de sodiu a acidului p,p'- disulfonic hidrat 3-(2-piridil)-5,6-difenil-1,2,4-triazin) [68].

Determinarea nitraților în prezența nitriților folosind metodele propuse au dezavantajul:

- La folosirea coloanei de cadmiu pentru analiza mai multor probe de apă concomitent sunt necesare multe coloane, o cantitate mare de cadmiu metalic, iar coloana cu cadmiu trece prin mai multe etape de pregătire (pregătirea cadmiului metalic, spălarea coloanei până la și după reducerea ionilor NO_3^-), cea ce durează în timp. Cadmiul este un reducător nespecific și metodele cu folosirea lui sunt inefficiente la concentrații mici de nitrat [69].
- Cadmiul este un element toxic cu o limită mică de evacuare în sistemul de epurare a apelor reziduale și în mediul înconjurător (0,1 mg/L). În unele țări, producerea și circulația transfrontalieră a cadmiului și a compușilor săi sunt interzise prin lege [70-71].
- La utilizarea vanadiului, compușii lui (formele +3 sau +4) se reduc cu magneziu metalic în mediu acid, iar soluția se păstrează sub argon în același balon, proces de asemenea complicat. Vanadiul este inclus în lista de substanțe care au efect dăunător asupra mediului acvatic [70].
- În procesul de înlăturare a nitriților cu azida de sodiu dezavantajul constă în faptul, că reactivul este toxic, inclusiv la evacuarea în mediul acvatic, iar sarea de sodiu a acidului p,p'-disulfonic hidrat 3-(2-piridil)-5,6-difenil-1,2,4-triazin este un reactiv deficitar și nu este cunoscut impactul acesteia asupra mediului înconjurător.

Pretratarea apei/soluției cu acid sulfamic (ASA) permite de asemenea înlăturarea ionilor de nitrit și a agenților de nitrozare înainte de a fi determinați ionii de nitrat, după reducerea lor până la ioni de nitrit [59, 72].

Acidul sulfamic reacționează cu nitriții, formând azot liber, apă și acid sulfuric:



Avantajul utilizării acidului sulfamic constă în economicitate, eficiență și simplitatea utilizării.

În Pașaportul de Securitate conform documentului 1907/2006/EC, art. 31 se menționează că acidul sulfamic are un efect nesemnificativ asupra apelor uzate [73].

Sunt cunoscute metode standard internaționale, preluate de Republica Moldova, pentru determinarea nitraților și nitriților din apă, în mod particular [74, 75]. Lipsește însă standardul de determinare a nitraților în prezența nitriților.

Evaluarea metodelor de îndepărtare a ionilor de nitrit din apă

În general, apele nepoluate nu conțin concentrații mari de ioni de nitrit și nitrat. Dar în cazul poluării cu concentrații mari de nitrat și nitrit, apa necesită tratare, pentru a satisface standardele naționale și internaționale pentru apa potabilă [76, 77]. Concentrația ionilor de nitrit în apa subterană crește datorită proceselor de nitrificare, care se intensifică în lunile de vară. Astfel, sporadic se atestă concentrații foarte mari de nitrit în apa subterană (fântâni) până la 7-18 mg/L [33, 39, 40].

Deoarece există o dependență între conținutul ionilor de nitrat și nitrit, 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 și electrodializa.

Schimbători de ioni. Folosirea schimbătorilor de ioni în producerea apei potabile este de cele mai multe ori considerată o metodă eficientă și economică pentru reducerea conținutului nitratului și îndepărtarea nitritului din sursele de apă de băut. Un schimbător de ioni tipic (în forma clor) folosit pentru eliminarea ionilor de $\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^-$ este:



Rășinile schimbătoare de ioni sunt caracterizate prin selectivitate, preferința de a lega unii ioni speciali. Selectivitatea, în primul rând, variază în funcție de tipul rășinii, forța ionică a soluției, cantitatea relativă a diferitor ioni și temperatura apei. Această selectivitate este o caracteristică foarte importantă în procesul de regenerare.

Selectivitatea ionilor pentru schimbătorii de ioni (pentru apă obișnuită) este în următoarea serie [78]:

pentru cationi: $\text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{H}^+ > \text{Li}^+$;

pentru anioni: $\text{CrO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{SO}_3^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{CNS}^- > \text{CNO}^- > \text{NO}_3^- > \text{NO}_2^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{CN}^- > \text{HCO}_3^- > \text{HSiO}_3^- > \text{OH}^- > \text{F}^-$.

Prezența și a altor anioni în sursa de apă reduce capacitatea rășinii de îndepărtare a ionilor de nitrat și nitrit. Conform ordinii generale a selectivității ionii de nitrat și nitrit se află într-o competiție strânsă cu ionii de sulfat din apă. Regenerarea rășinii uzate poate fi efectuată cu soluție de clorură de sodiu sau cu soluție de bicarbonat de sodiu. Pentru a reduce problemele asociate cu volumele mari de regenerant au fost înaintate mai multe modificări și inovații. Aceste măsuri includ utilizarea sistemelor complexe a schimbătorilor de ioni cuplat cu o unitate de tratare biologică, unde nitrații/ nitriții din regenerantul uzat sunt descompuși, permițând reutilizarea soluției de sare [15, 78, 79].

Electrodializa. Electrodializa este un proces foarte eficient și flexibil în ceea ce privește reducerea conținutului de nitrați și nitriți [78, 79]. Ca și proces de denitrificare, electrodializa este aproximativ comparabilă cu osmoza inversă; electrodializa convențională atinge aceleași viteze de reducere a nitratului ca și osmoza inversă. Electrodializa, este în general, considerată prea scumpă pentru reducerea nitratului, mai puțin dacă desalinizarea este de asemenea necesară pentru reducerea nivelului de suspensii sau reducerea conținutului altor poluanți.

Osmoza inversă. Osmoza inversă este o metodă foarte convenabilă pentru îndepărtarea nitratului din apă în vederea potabilizării [78, 79]. Deoarece prin osmoză inversă se obține apă de o calitate apropiată de cea a apei distilate, apa obținută trebuie să fie amestecată cu apă netratată pentru a o face potabilă. Deși foarte eficientă tehnic, osmoză inversă, la fel ca și electrodializa, este considerată prea scumpă pentru înlăturarea nitratului, în afara cazului în care este necesară și desalinizarea pentru a reduce concentrația substanțelor dizolvate totale sau pentru îndepărtarea și a altor poluanți. Osmoza inversă implică folosirea unor membrane cu o mare capacitate de respingere a nitraților. Nu toate membranele resping nitratul la fel de bine, eficiența reducerii conținutului nitratului prin osmoza inversă variază odată cu tipul membranei. De exemplu, nitrații sunt respinși în proporție de peste 65% de membranele din acetat celuloză, și cu mai mult de 94% de membranele cu peliculă compozit. Deoarece una din condițiile vizând succesul tratării apei contaminate cu nitrat prin osmoză inversă este natura membranei, numeroase cercetări au fost focalizate pe dezvoltarea și testarea membranelor potrivite [78].

În concluzie, tehnologia cu schimbători de ioni este atractivă deoarece asigură controlul procesului, și poate fi ușor automatizată. Tehnologia este avantajoasă pentru instalații de tratare a apei de volume mici și medii [15]. Prin această tehnologie apa este tratată toată sau numai o parte din ea, în funcție de concentrația nitratului/ nitritului din apa brută și de concentrația acceptabilă în apa distribuită. Schimbătorii de ioni modifică în mare măsură chimia ionică a apei tratate. O problemă potențială, care poate apărea, este creșterea atât a corozivității cât și a agresivității apei tratate, datorită înlocuirii ionilor de nitrat, sulfat și bicarbonat.

Electrodializa și osmoza inversă, sunt tehnologii eficiente tehnic, dar, în general, sunt considerate prea costisitoare pentru înlăturarea nitraților și nitriților, în afara cazului în care este necesară și desalinizarea pentru a reduce nivelul substanțelor dizolvate totale sau pentru îndepărtarea și a altor poluanți.

Tehnologiile fizico-chimice au ca principal inconvenient faptul, că deplasează poluarea și generează reziduuri foarte concentrate eliminarea cărora ridică probleme suplimentare.

Procesele de tratare a apelor contaminate cu ioni de nitrat au fost studiate mult mai intens 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 [79, 80-84], denitrificarea chimică [79, 85-90], adsorbția [91-97].

La tratarea apei potabile, o potențială alternativă la metodele fizico-chimice pentru înlăturarea poluanților organici, speciilor de azot, fierului etc. sunt procesele biologice. Înlăturarea ionilor de nitrit se poate realiza folosind atât procesul de nitrificare (oxidare până la nitrat) [81-84], cât și procesul de denitrificare biologică, reducerea ionilor de nitrit împreună cu ionii de nitrat –până oxizi ai azotului și la azot liber [79, 80, 84, 98].

La un studiu aprofundat al procesului de oxidare a ionilor de nitrit în apa din acvariu, Hovanec și echipa sa, au găsit că bacteriile *Nitrospira* sunt mult mai active în procesul de oxidare decât *Nitrobacter* [81, 99]. Rezultatele cercetării procesului de oxidare a ionilor de nitrit din apa uzată în bioreactor, de asemenea, relevă aportul bacteriilor de tipul *Nitrospira* [100]. În absența acestor bacterii procesul de oxidare a ionilor de nitrit este lent. Alți autori au studiat dependența proceselor de nitrificare/denitrificare de temperatură, timpul de retenție în biofiltru, compoziția apei etc. Rezultatele arată că procesul de nitrificare decurge cu un randament de peste 90% la temperaturi mai mari de 25°C, iar procesul de denitrificare decurge favorabil la temperaturi joase, atingând randament mai mare de 80% la temperaturi mai joase de 10°C [84]. Unii cercetători au studiat influența pulberii de cărbune activ asupra proceselor de nitrificare/denitrificare biologică [82, 83]. Rezultatele sunt contradictorii, unele rezultate arată că prezența cărbunelui activ nu influențează procesul de nitrificare, iar după altele – procesul de nitrificare se îmbunătățește în prezența cărbunilor activi, datorită adsorbției inhibitorilor (anilină, fenol etc.) [83]. Mai mult de atât, în prezența cărbunelui activ abilitatea sistemului de denitrificare se mărește. Cercetătorii au explicat, că stabilitatea sistemului de nitrificare/denitrificare poate fi atribuită concentrației mari de organisme nitrificatoare atașate de particulele de cărbune activ [83].

Procesul de denitrificare decurge cu un randament satisfăcător atunci când există surse donatoare de protoni (surse de energie). Au fost studiate diferite tipuri de surse de carbon, așa cum sunt: etanolul, metanolul, acidul acetic, acetatul, metanul, glucoza, rumegușul de lemn, hârtia de ziare, bumbacul, melasa ș.a. [79, 80, 84]. Printre acestea, cele mai utilizate în calitate de sursă de carbon în procesul de denitrificare a apelor uzate sunt etanolul, metanolul și acetatul. Majoritatea publicațiilor în domeniu, sugerează că acestea sunt cele mai convenabile surse de carbon pentru înlăturarea ionilor de nitrit și nitrat, datorită prețului de cost mic și randamentului de denitrificare mare [80].

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. Procesele post-tratare includ flocularea, aerarea, filtrarea prin nisip și/sau prin cărbune activ și dezinfecția [78, 79].

Procedeul de reducere catalitică a nitraților și nitriților a fost sugerat în literatura de specialitate ca o metodă promițătoare de îndepărtare a ionilor de nitrit și nitrat din apă. Acest proces a fost descris pentru prima dată de către Vorlop și Tacke [101] și constă în reducerea ionilor de nitrit până la azot în prezența catalizatorilor metalici și a unui agent reducător, de obicei hidrogenul. Deseori catalizatorul, în procesul catalitic de denitrificare, este compus dintr-un metal nobil, cel mai frecvent Pd și Pt, dar și Ru, Rh sau Ir și un metal de tranziție, așa cum ar fi Cu, Sn, Ag, Ni, Fe sau In, pe diferite suporturi solide (oxid de aluminiu, oxid de siliciu, oxid de titan, polimer, cărbune activ) [85, 88, 89, 102-107]. În timp, cercetările au fost extinse și au fost evaluați în procesul de denitrificare catalizatorii monometalici (Pt, Pd, Cu, Sn, Ru, Rh, Ni, Ir, Fe, și Zn) și bimetalici (Pd-Cu, Pt-Cu, Rh-Cu, Ru-Cu, Pd-Ir, Pd-Sn, Pd-Fe, Pd-Ni, Pd-Zn, Ir-Cu, Rh-Sn, Pt-Sn și Pt-Fe,) pe suport de cărbune activ [81]. Din seria de catalizatori studiați, o activitate mărită pentru reducerea nitraților o au catalizatorii bimetalici, pe când cei monometalici sunt practic inactivi [86, 88, 103]. Totodată, catalizatorii monometalici sunt eficienți în procesul de reducere a ionilor de nitrit cu hidrogen [86, 103]. Cel mai eficient și selectiv metal nobil, pentru reducerea ionilor de nitrit cu hidrogen până la azot liber, este paladiul [85, 86, 88, 103]. Deși procesul de denitrificare catalitică este studiat de peste 20 de ani încă nu au fost găsite condițiile optime de reducere selectivă a ionilor de nitrat și nitrit până la azot liber, iar în multe cazuri ca produs secundar se obține amoniacul [85, 87, 89, 102-107].

În republică se cunosc 2 brevete de invenție (cercetări efectuate de echipa acad. Gh. Duca) ce descriu tratarea apei potabile (contaminată cu nitriți) cu reducători (dihidroxifumaratul de natriu sau acid ascorbic), care timp de 30-40 min asigură micșorarea concentrației ionilor de nitrit de 10 ori. Totodată, se formează niște produși inofensivi (oxidul de azot(ii)) [108, 109]. De

asemenea, se cunoaște metoda de tratare electrochimică a soluțiilor ce conțin nitrați, pentru aplicarea acestei metode se recomandă ajustarea valorii pH-ului între 3,75-4,00 [110].

O alternativă a metodei de îndepărtare chimică a ionilor de nitrit prin reducere până la azot, este metoda de oxidare a ionilor de nitrit până la ioni de nitrat. Acest proces are loc în prezența catalizatorilor, fie electrocatalitic în prezența complexilor cu metale de tranziție (Co, Mo) [95, 111, 112], fie în prezența catalizatorilor carbonici modificați cu metale [90, 113-118]. Capacitatea catalizatorilor carbonici pentru oxidarea ionilor de nitrit în prezența oxigenului depinde de mai mulți factori: natura suportului carbonic și metoda de obținere a cărbunelui activ (prin metoda fizică cu vapori de apă, metoda chimică cu acid fosforic, cu ajutorul microundelor) [90, 113, 114]; modificarea suprafeței suportului carbonic prin oxidare și impregnare cu metale [95, 96, 119] (Figura 1.6); tipul metalului impregnat pe suprafața cărbunelui activ [113, 116, 117, 119]. În cazul catalizatorilor carbonici obținuți prin metoda cu microunde cel mai eficient în procesul de îndepărtare a ionilor de nitrit s-a dovedit a fi catalizatorul cu zirconiu, activitatea catalizatorilor descrescând în șirul $CAZr > CACu > CAFE > CAZn > CAMn \approx CACr > CA(\text{inițial})$ (Figura 1.7). Totodată, cu mărirea cantității de zirconiu depus crește și capacitatea catalizatorului carbonic [113-116, 118].

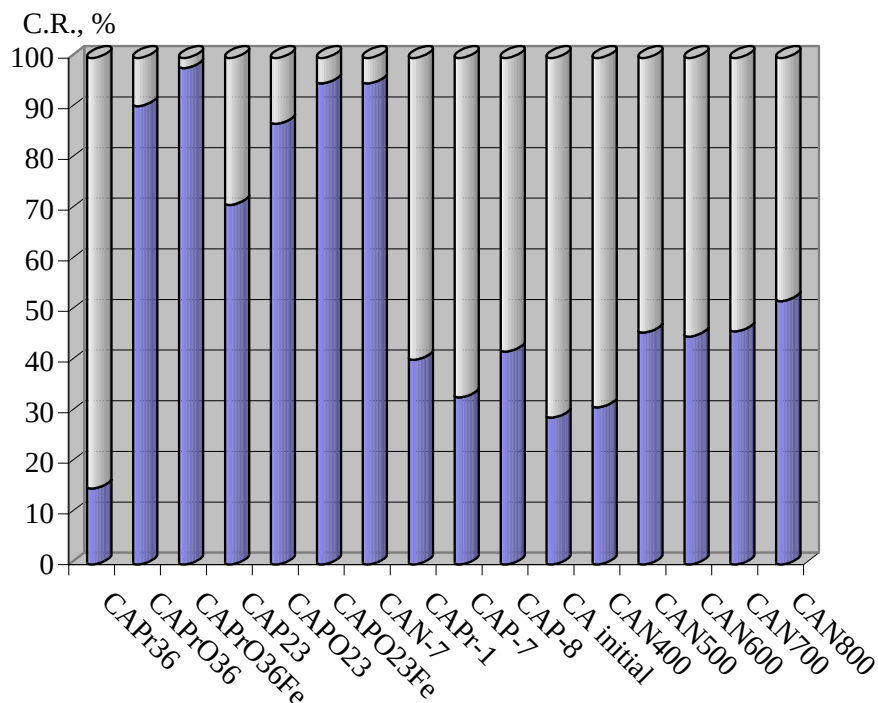


Fig. 1.6. Capacitatea relativă a adsorbanților carbonici de eliminare a ionilor de nitrit din soluție [119].

După cum s-a relatat anterior, o importanță mare are și natura suportului catalitic. Cărbunele activ obținut prin metoda de activare chimică cu acid fosforic are suprafața acidă datorită grupelor funcționale acide formate în procesul activării, de aceea și comportamentul suportului este diferit [116]. Catalizatorii pe acest suport au fost obținuți prin impregnare cu ioni de metale și, conform rezultatelor cercetărilor, eficiența acestor catalizatori pentru eliminarea ionilor de nitrit din apă descrește în șirul:

CAN-7-Fe>CAN-7-Mn>CAN-7-Cu>CAN-7-Cr>CAN-7-Co>CAN-7-Ni>CAN-7-Zn [117].

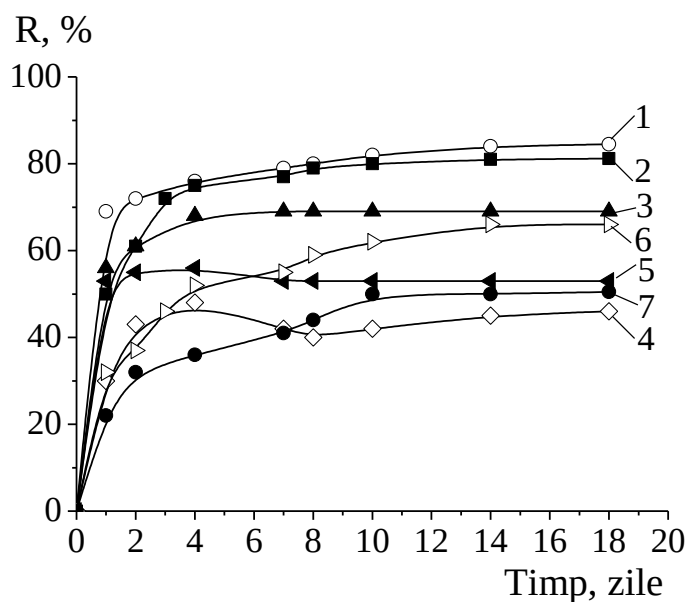


Fig. 1.7. Cinetica procesului de eliminare a ionilor de nitrit din soluție în prezența adsorbanților carbonici modificați cu metale, obținuți cu ajutorul microundelor [116].
1- CAZr, 2- CACu, 3- CAFe, 4- CACr, 5- CAZn, 6- CAMn, 7- CAinițial.

Un alt procedeu propus pentru îndepărtarea ionilor de nitrit din apă este adsorbția. În calitate de adsorbanți au fost propuși polimerii, adsorbanții minerali și cărbunii activi [91-97]. Deoarece, în apa naturală pe lângă ionii de nitrit se află și ioni de nitrat, cercetătorii sunt în căutarea condițiilor optime pentru adsorbția selectivă a ionilor de nitrit. Astfel, procesul de adsorbție a fost studiat funcție de pH-ul mediului [94, 95], efectul electroliților de suport [92], concentrația inițială și temperatură. De asemenea, s-a încercat modificarea adsorbantului, în cazul cărbunilor activi, prin oxidarea suprafeței sau tratare cu acid. Cercetările relevă importanța pH-ul suprafeței cărbunelui activ în procesul de adsorbție a ionilor de nitrit [95-97].

1.7. Concluzii la capitolul 1

1. O problemă îngrijorătoare în multe țări este prezența compușilor azotului, în special a nitratului și nitritului, în sursele de aprovizionare cu apă. Principala sursă de poluare cu nitrat este considerată agricultura, iar în ceea ce privește apa subterană - nitritul poate constitui un pericol, având tendința de a se acumula.
2. În sursele de apă subterană din Republica Moldova sezonier se înregistrează concentrații de nitrit ce depășesc de 2-9 ori CMA.
3. Prezența nitratului și a nitritului în apa potabilă, în concentrații mai mari decât cele admisibile, au efecte negative asupra sănătății consumatorilor prin apariția methemoglobinemiei în special la copii mici (până la vârsta de trei luni) și prin formarea de compuși N-nitrozo, compuși cu potențial cancerigen ridicat.
4. Analiza metodelor de îndepărtare a ionilor de nitrit din apă relevă:
 - Tehnologiile fizico-chimice (schimbătorii de ioni, osmoza inversă și electrodializa) au ca principal inconvenient, faptul că deplasează poluarea și generează reziduuri foarte concentrate, eliminarea cărora creează probleme suplimentare.
 - În tratarea apei potabile, o alternativă la metodele fizico-chimice pentru îndepărtarea ionilor de nitrit sunt procesele biologice, care se pot realiza folosind atât procesul de nitrificare (oxidare până la nitrat), cât și procesul de denitrificare biologică, împreună cu ionii de nitrat – reducere până la oxizi ai azotului și azot liber. 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.
 - Procesul de denitrificare catalitică este studiat de peste 20 de ani și rezultatele evidențiază catalizatorii ce conțin paladiu ca fiind cei mai eficienți și selectivi pentru reducerea ionilor de nitrit cu hidrogen până la azot. Totodată, încă nu au fost găsite condițiile optime de reducere selectivă a ionilor de nitrit (și nitrat) până la azot liber, în multe cazuri ca produs secundar se obține amoniacul.
 - O metodă de alternativă este metoda de oxidare a ionilor de nitrit până la ioni de nitrat. Acest proces are loc în prezența catalizatorilor cu metale de tranziție.
 - În cazul adsorbției, ca metodă de îndepărtare a ionilor de nitrit din apă, este necesar de luat în calcul mai mulți factori: valoarea pH-ului apei, temperatura, prezența electroliților de suport, chimia suprafeței adsorbanților ș.a.

5. 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. Determinarea nitraților în prezența nitriților folosind metodele cunoscute au dezavantajul:

- La folosirea coloanei de cadmiu pentru analiza mai multor probe de apă concomitent sunt necesare multe coloane, o cantitate mare de cadmiu metalic, iar coloana cu cadmiu trece prin mai multe etape de pregătire ceea ce durează în timp. Cadmiul este un reducător nespecific și metodele cu folosirea acestuia sunt neeficiente la concentrații mici de nitrat.
- Cadmiul este un element toxic cu o limită mică (0,1 mg/L) de evacuare în apele reziduale și în mediul înconjurător. În unele țări, producerea și circulația transfrontalieră a cadmiului și a compușilor săi sunt interzise prin lege.
- La utilizarea vanadiului, compușii acestuia sunt reduși cu magneziu metalic în mediu acid, iar soluția se păstrează sub argon în același balon, proces de asemenea complicat. Vanadiul este inclus în lista de substanțe cu efect dăunător asupra mediului acvatic.
- Dezavantajul procedurii de înlăturare a nitriților cu azida de sodiu constă în faptul, că reactivul este toxic, inclusiv la evacuarea acestuia în mediul acvatic, iar sarea de sodiu a acidului p,p'-disulfonic hidrat 3-(2-piridil)-5,6-difenil-1,2,4-triazin este un reactiv deficitar și nu este cunoscut impactul acestuia asupra mediului înconjurător.

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

Pentru realizarea scopului au fost formulate următoarele **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 adsorbanților carbonici prin oxidare cu acid azotic concentrat și/sau impregnare cu metale;
- ✓ Evaluarea caracteristicilor de suprafață ale adsorbanților carbonici prin metode standard;
- ✓ Studiarea proceselor de adsorbție/oxidare a ionilor de nitrit pe adsorbanți carbonici, în condiții statice și dinamice;
- ✓ Testarea adsorbanților carbonici pentru eliminarea ionilor de nitrit din ape naturale.

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 (C, H, N, S), 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 a 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 agenții reducători pe bază de cadmiu, vanadiu, mangan, etc.

Generalități

În prezenta teză de doctorat pentru cercetare au fost utilizați 2 adsorbanți carbonici: (i) cărbune activ granulat, comercial, obținut din cărbune de pământ prin metoda de activare cu vapori de apă AG-5 (Rusia) [120] și (ii) cărbune activ autohton, obținut din coji de nuci prin metoda de activare chimică cu acid fosforic CAN-7 [121].

Toți reagenții chimici folosiți în cercetare au fost de calitate “pur pentru analiză”.

Probele de apă au fost prelevate, conservate și manipulate în conformitate cu standardele naționale [122, 123].

2.1. Metode de modificare și caracterizare ale cărbunilor activi

Modificarea cărbunilor activi prin oxidare cu acid azotic

Procesul de oxidare s-a efectuat în felul următor: soluția de acid azotic concentrat (63%) a fost adăugată la 400 g de cărbune activ granulat AG-5 [120] (la un raport solid:lichid de 1:3), care a fost trecut într-un balon de sticlă pe baia de apă. La balon a fost conectat un refrigerent și un vas de captare umplut cu soluție de hidroxid de sodiu (Figura 2.1). Amestecul de acid azotic și cărbune activ a fost păstrat la 95°C timp de 8 h. Oxizii azotului (gazele evacuate) evacuați au fost captați în vasul de captare umplut cu soluție de hidroxid de sodiu. După terminarea procesului de oxidare, amestecul a fost răcit și decantat. Acizii humici formați în timpul procesului de oxidare au fost eliminați cu o soluție de 1,0 N de hidroxid de potasiu. După înlăturarea acizilor humici cărbunele activ oxidat a fost trecut în forma H^+ cu o soluție 1,0 N de acid clorhidric. Ulterior, cărbunele activ oxidat a fost spălat cu apă distilată până la reacția negativă a ionilor de clor, uscat la $110 \pm 5^\circ C$ și etichetat ca AG-5ox [124].

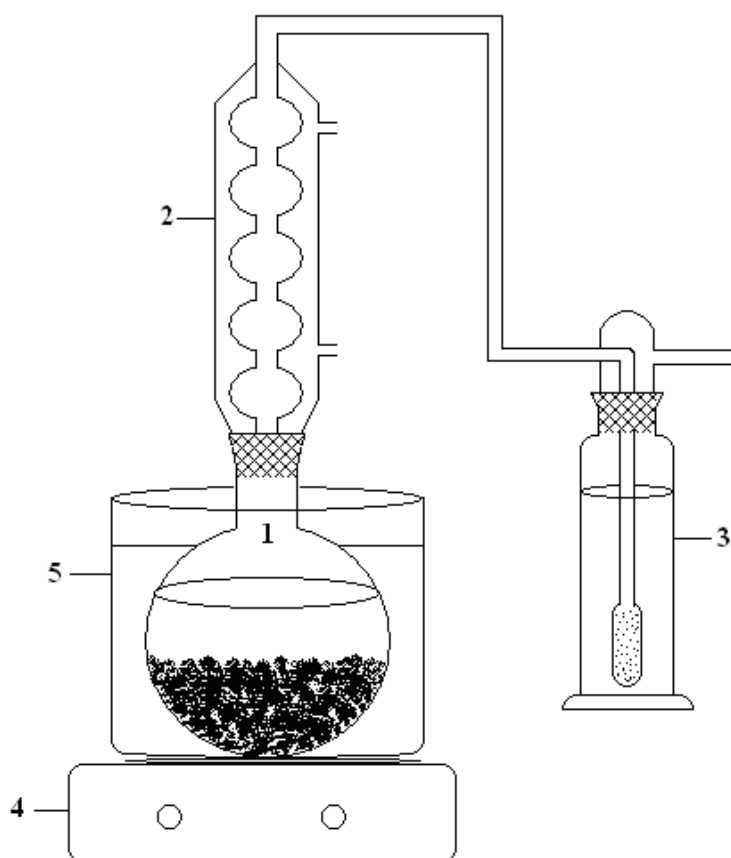


Fig. 2.1. Schema instalației de oxidare a cărbunelui activ.
1- Balon de sticlă; 2- refrigerent; 3- vas de captare a gazelor; 4- reșou electric; 5- baie de apă.

Metodele de caracterizare ale adsorbanților carbonici

Caracteristicile fizico-chimice ale adsorbanților carbonici au fost evaluate prin intermediul unui șir de indici generali, incluzând umiditatea, conținutul de cenușă, analiza elementelor (C, H, N, S), pH-ul suspensiei de cărbune activ, granulația, densitatea în stare tasată.

Determinarea granulației. Granulația (omogenitatea) probelor de cărbune activ este un factor important, care influențează un șir de caracteristici, cinetica procesului de adsorbție și compararea catalitică a straturilor de cărbune activ granular. Probele de cărbune activ granulat au fost separate în funcție de mărimea particulelor, folosind un set de site standard. Se montează sitele suprapuse peste cutie, în ordinea crescătoare a ochiurilor începând de jos în sus, se cântăresc circa 100 g (cu precizie de 0,1 g) probă uscată și se trec cantitativ pe sita de deasupra, după care se fixează capacul. Rezultatele sunt prezentate în procente pentru particulele dintre site exprimate ca dimensiunea particulelor [125].

Reziduul de pe sită și trecerea prin sită se exprimă în procente și se calculează cu formulele:

$$\text{Reziduul pe sită} = \frac{m_1}{m} \times 100\% \quad (2.1)$$

în care: m_1 - masa reziduului de pe sita respectivă, în g;

m - masa probei luate pentru determinare, în g.

$$\text{Trecerea prin sită} = \frac{m_2}{m} \times 100\% \quad (2.2)$$

în care: m_2 - masa probei care a trecut prin sita respectivă, în g;

m - masa probei luate pentru determinare, în g.

Ca rezultat final se ia media aritmetică a valorilor obținute la două determinări pentru sitele 3,15; 2; 0,8 mm și reziduul.

Determinarea umidității. Într-o fiolă de cântărire de formă joasă, adusă în prealabil la masă constantă prin încălzire în etuvă la $120 \pm 5^\circ\text{C}$, se cântărește circa 2 g probă. Fiola cu probă se ține descoperită (cu capacul alături) în etuvă, la temperatura de $120 \pm 5^\circ\text{C}$, timp de trei ore. Se acoperă apoi cu capacul, se răcește în exsicator cu clorură de calciu timp de 30 min și se cântărește. Operațiile de uscare în etuvă, răcire și cântărire se repetă până la masă constantă. Umiditatea se exprimă în procente și se calculează conform expresiei:

$$U = \frac{m - m_1}{m} \cdot 100\%, \quad (2.3)$$

în care: m reprezintă masa probei luate pentru determinare (g);

m_1 este masa probei după uscare (g).

Rezultatul final prezintă media aritmetică a valorilor obținute în determinări paralele, având diferențe nu mai mult de 0,4% în valoare absolută [125].

Determinarea densității în stare tasată. Densitatea în stare tasată este definită ca o unitate de volum de probă în aer, incluzând atât sistemul porilor cât și golurile dintre particule. Într-un cilindru se introduce proba de cărbune activ, în prealabil uscată la de $120 \pm 5^\circ\text{C}$ timp de trei ore, în porțiuni de câte circa 20 cm^3 , tasând proba prin lovirea repetată a cilindrului, după fiecare adaos de probă, pe o placă de cauciuc. Introducerea și tasarea probei în cilindru se continuă până ce suprafața probei ajunge la diviziunea de 100 cm^3 [125]. Se cântărește cilindrul cu probă, cu precizie de 0,01 g.

Densitatea în stare tasată se exprimă în g/cm^3 și se calculează după formula:

$$D_b = \frac{m_1 - m}{V} \quad (2.4)$$

în care: m_1 - masa cilindrului cu probă, în g;

m - masa cilindrului gol, în g;

V -volumul probei din cilindru, în cm^3 .

Determinarea conținutului de cenușă. Într-un creuzet de porțelan sau de platină, adus în prealabil la masă constantă prin calcinare la $850-900^\circ\text{C}$, se cântăresc circa 1 g probă, uscată în prealabil la $120 \pm 5^\circ\text{C}$ timp de trei ore. Stratul de probă trebuie să nu fie mai gros de 5 mm. Creuzetul cu probă se introduce în cuptorul electric încălzit în prealabil la maximum 150°C . Din momentul atingerii temperaturii de $875 \pm 25^\circ\text{C}$ creuzetul cu probă se ține două ore în cuptor. Se scoate creuzetul din cuptor, se răcește la aer pe o placă de azbest timp de 5 minute, se introduce în exsicator, iar după 30 minute se cântărește. Operațiile de calcinare, răcire și cântărire se repetă până la masă constantă. Conținutul de cenușă se exprimă în procente (A%) și se calculează conform expresiei:

$$A = \frac{m_1}{m} \cdot 100\%, \quad (2.5)$$

în care: m reprezintă masa probei luată pentru determinare (g);

m_1 este masa reziduului din creuzet (g).

Rezultatul final prezintă media aritmetică a valorilor obținute în determinări paralele, având diferențe nu mai mult de 0,2 % în valoare absolută [125].

Analiza metalelor în cenușă. Conținutul metalelor a fost determinat prin spectroscopia de adsorbție atomică (AAS-1N), laboratorul Chimia Apei al Institutului de Chimie al AȘM.

Analiza elementelor C, H, N, S. Analiza elementelor C, H, N, S a fost efectuată de către grupul de Analiză elementală din Institutul de Chimie al Academiei de Știință a Moldovei.

Analiza morfologică a probelor de cărbune activ. Pentru analiza morfologică a probelor s-a utilizat un microscop electronic cu scanare, SEM model VEGA II LSH, produs de firma TESCAN Cehia, cuplat cu un detector EDX tip QUANTAX QX2, produs de firma BRUKER/ROENTEC Germania (din dotarea laboratorului de Conservare a patrimoniului, Universitatea Al. I. Cuza, Iași, România).

Microscopul este controlat integral prin computer. Quantax QX2 este un detector EDX folosit pentru micro-analiza calitativă și cantitativă. Tehnica, alături de vizualizarea microfotogramei, permite redarea imaginii cu maparea (dispunerea) atomilor pe suprafața cercetată, iar în baza spectrului de raze X determinarea compoziției elementale (în procente gravimetrice sau molare), a unei microstructuri sau a unei zone selectate și evaluarea variației compoziției de-a lungul unui vector dispus în aria sau secțiunea analizată.

Analiza termogravimetrică. Analiza termogravimetrică (TGA) este o tehnică de analiză utilizată pentru determinarea stabilității termice a unui material, a fracțiunii de componente volatile din compoziția materialului prin monitorizarea variației masei probei cu modificarea controlată a temperaturii. Măsurătoarea se efectuează în mod normal în aer sau într-o atmosferă inertă, cum ar fi heliu sau argon, iar variația masei probei este înregistrată în funcție de temperatură. Proba este introdusă într-un creuzet inert, care este atașat la o microbalanță cu sensibilitate foarte mare, și un cuptor este poziționat în jurul probei, uneori, măsurătoarea este efectuată într-o atmosferă de oxigen slabă (1 la 5% O₂ în N₂ sau He) pentru a încetini procesul de oxidare.

Pentru analiza termică a probelor s-a folosit aparatul Derivatograph Q-1000 (din dotarea Institutului de Chimie AȘM). Proba (cca. 50 mg) de cărbune activ a fost plasată într-un creuzet de platină și încălzită în mediu de aer de la temperatura camerei până la 1000°C la o rată de încălzire de 10 °C/min.

Determinarea valorii pH-ului suspensiei de cărbune activ. Pentru determinarea pH-ului suspensiilor adsorbanților carbonici, 0.4 g probă uscată se contactează cu 20 mL apă bidistilată

timp de 24 ore [126]. Această metodă se folosește pentru estimarea pH-ului suprafeței adsorbanților carbonici.

Determinarea parametrilor de structură a adsorbanților carbonici. Determinarea parametrilor de structură a adsorbanților s-a efectuat din izotermele de adsorbție-desorbție a azotului, măsurătorile efectuându-se aplicând metoda volumetrică și instalația de adsorbție Autosorb 1-MP [127]. Probele au fost degazate la temperatura de 250°C și la presiunea de 10^{-5} Pa. Suprafața specifică a adsorbanților (S_{BET}) a fost determinată prin metoda BET (ecuația Brunauer-Emmet-Teller). Volumul total al porilor a fost determinat din soft-ul aparatului. Distribuirea porilor după dimensiuni a fost evaluată prin metoda *Non-Local Density Functional Theory* (NLDFT). Volumul total al porilor (V_{total}) a fost dedus din softul aparatului [127]. Volumul microporilor (V_{micro}) a fost calculat folosind metoda Dubinin Radushkevich (DR). Volumul mesoporilor (V_{meso}) a fost determinat din diferența V_{total} și V_{micro} .

Determinarea grupărilor funcționale prin metoda Boehm. Cantitățile grupărilor funcționale sunt evaluate, mai frecvent, prin metoda Boehm [128-133]. Pentru determinarea grupărilor acide, mostrele de cărbune sunt contactate cu soluții de hidroxid de sodiu, carbonat de sodiu sau bicarbonat de sodiu, iar pentru evaluarea grupărilor bazice mostrele sunt contactate cu soluții de acid clorhidric. În linii generale, soluția bazică neutralizează complet doar acele grupări acide, care sunt mai puternic disociate decât acidul conjugat al bazei utilizate [129]. Se presupune că bicarbonatul de sodiu (constanta de disociere pK 6,37) neutralizează doar grupele acide puternice, lor fiind atribuite grupările carboxilice în general, uneori se specifică doar grupările carboxilice puternic acide (schema 2.6) [132, 134].

(2.6)

Carbonatul de sodiu (constanta de disociere pK 10,25) neutralizează primele grupări și grupările acide mai slabe, fiind atribuite în general grupărilor carboxilice și lactonice, sau specificându-se ca fiind grupări carboxilice puternic acide și slab acide (schemele 2.7 și 2.8) [132, 135].

(2.7)

(2.8)

Hidroxidul de sodiu (constanta de disociere $pK_{15,74}$) neutralizează primele două grupări acide, precum și grupările acide fenolice, cele mai slabe (schemele 2.9-2.11) [132]. De rând cu acești titranți, Boehm utilizează și etilat de sodiu, determinând astfel 4 grupări acide, schematic fiind divizate în grupări carboxilice puternic acide, carboxilice moderat acide, hidroxi-fenolice și carbonilice [129].

(2.9)

(2.10)

(2.11)

Procedura determinării grupărilor funcționale acide pe suprafața cărbunilor activi prin metoda Boehm include contactarea mostrelor (0,5 g, raport solid/lichid 100) cu soluții 0,05 N de hidroxid de sodiu, carbonat de sodiu sau bicarbonat de sodiu, separarea supranatantului și titrarea lui. Grupările bazice sunt neutralizate după schema 2.12. Titrarea soluțiilor a fost efectuată la

titratorul automat Titro Line 6000 (SI Analytics) (din dotarea laboratorului Chimie ecologică al Institutului de Chimie AȘM).

(2.12)

Evaluarea proprietăților acido-bazice prin titrări electrometrice. Pentru cercetarea proprietăților acido-bazice ale cărbunilor activi s-au utilizat metode instrumentale, incluzând: titrări pH-metrice acidimetrice, pentru determinarea grupărilor funcționale bazice pe suprafața cărbunilor activi cu suprafața bazică; titrări pH-metrice alcalimetrice, pentru determinarea grupărilor funcționale acide pe suprafața cărbunilor activi cu suprafața acidă [131].

S-a utilizat instalația de titrare automată *Titrimo 848 Plus* (Metrohm), dotată cu soft de conexiune la calculator și prelucrarea datelor (din dotarea laboratorului Metode fizico-chimice de analiză, Institutul de Chimie al AȘM).

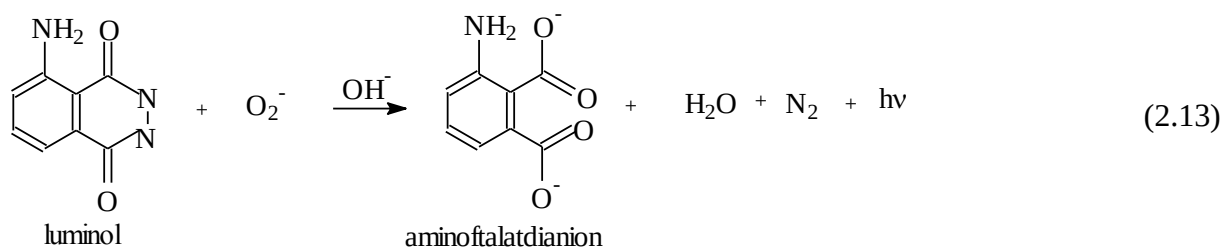
Utilizarea metodelor spectrale pentru cercetarea chimiei grupărilor funcționale pe suprafața adsorbanților carbonici. Spectrele cărbunilor activi în domeniul infraroșu au fost înregistrate la spectrometrul FT-IR Spectrum 100 (PerkinElmer, USA), din dotarea laboratorului Metode fizico-chimice de analiză, Institutul de Chimie al AȘM, folosind metoda tabletării cu pulbere de bromură de potasiu. Procedul de tabletare se bazează pe plasticitatea bromurii de potasiu la presiuni nu prea înalte și pe faptul că această substanță nu absoarbe în intervalul de frecvențe 400-4000 cm^{-1} . Înainte de analiza spectrală probele au fost uscate și folosite diluțiile în KBr (0.15%, 0,5 mg probă solidă/ 300 mg KBr) [136].

Determinarea grupelor funcționale prin aplicarea spectroscopiei de masă. Măsurătorile TDP-MS au fost efectuate cu ajutorul unui sistem de comandă, care este bazat pe un spectrometru de masă MX-7304A (Sumy, Ucraina), cu o gamă de masă de 1-120 Da, o sensibilitate de 10^{-8} g și energia de impact de electroni - 70 eV. Probele de cărbune activ (5 mg) au fost plasate într-un tub de cuarț-molibden și tubul a fost evacuat/degazat la 10^{-2} Pa și apoi atașat la orificiul de intrare în spectrometru de masă. Tubul cu probă a fost deschis în direcția

ion-sursă, la o viteză de încălzire de aproximativ $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ până la 760°C . Durata medie a experimentului a fost de 1,5 ore.

Evaluarea proprietăților redox ale adsorbanților carbonici prin metoda chemiluminiscenței. Pentru stabilirea caracteristicilor redox s-a utilizat un chemiluminometru *Glomax 20/20* (cuplat cu un calculator) prevăzut cu cuve de sticlă capsulate de 1,5 mL. Semnalul este înregistrat la fiecare 5 secunde și servește la stabilirea evoluției semnalului chemiluminescent, în timp curba fiind de tipul $\text{CL} = f(t)$.

Reactivi pentru chemiluminiscență. Cuplul generator de chemiluminiscență cel mai frecvent utilizat este luminol- apă oxigenată, din reacția cărora rezultă un compus instabil ce se va stabiliza trecând într-un di-anion, transformare însoțită de emisia unei cuante de lumină:



Solventul conține dimetilsulfoxidă, tampon cu $\text{pH}=8,2$ (conținând TRIS și HCl) și apă bidistilată. Soluțiile de peroxid de hidrogen și luminol s-au folosit la concentrația de 10^{-5} M.

2.2. Utilizarea cărbunilor activi în procese de adsorbție

Determinarea valorii adsorbției din soluții apoase. Izotermele de adsorbție din soluții apoase s-au obținut, contactând o serie de probe de adsorbant cu soluții de adsorbat în ordine crescândă a concentrației, menținând raportul solid:lichid constant [137]. Timpul necesar stabilirii echilibrului în sistem s-a determinat în prealabil din cercetarea cineticii procesului de adsorbție. După stabilirea echilibrului chimic s-a determinat concentrația de echilibru a adsorbatului în soluție. Valoarea adsorbției s-a calculat din relația:

$$a = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m} \quad (2.14)$$

unde C_o reprezintă concentrația inițială a adsorbatului (mmol/L sau mg/L);

C_e este concentrația de echilibru a adsorbatului (mmol/L sau mg/L);

V este volumul soluției pentru contactare (L), m este masa adsorbantului (g).

Relația (2.14) este valabilă pentru soluții diluate, neglijând variația concentrației soluției în funcție de adsorbția solventului.

Metodologia utilizării cărbunilor activi în procesul de eliminare (adsorbție/oxidare/aerare a ionilor nitrit

Oxidarea ionilor nitrit s-a efectuat în instalație micro-pilot, dotată cu dispozitiv de barbotare a aerului și recipient cu soluție bazică, pentru captarea gazelor NO_x aerate (Figura 2.2). Același experiment s-a repetat și în absența catalizatorilor. În calitate de catalizatori au fost testați cărbuni activi obținuți prin metode chimice, fizico-chimice, de asemenea, cărbuni activi oxidați și impregnați cu metale.

Soluțiile model au fost preparate având concentrația de 10 mg/L, iar pH-ul a fost modelat cu soluție de hidroxid de sodiu sau acid sulfuric (pentru a evita interferența ionilor de acetat, clorură și nitrat la determinarea ionilor de nitrat în soluție cu electrodul ion selectiv). Aerul a fost barbotat prin reactor cu o viteză de 1,4 L/min. Cinetica de eliminare a ionilor de nitrit a fost studiată la diferite valori ale pH-ului (2,5-8,5) și raportului solid : lichid (1 : 200). În soluțiile de echilibru s-a determinat conținutul de nitrit, nitrat, valoarea pH-ului, conductivitatea, potențialul redox. În vasul de captare s-au determinat ionii de nitrit și nitrat, care provin din aerarea oxizilor azotului.

Pentru cercetarea procesului de eliminare (adsorbție-oxidare-aerare) a ionilor de nitrit din apa naturală au fost folosite probe de apă subterană, prelevate din satul Isacova, raionul Orhei.

Rata de eliminare (R, %) a ionilor de nitrit din soluție a fost calculată din relația:

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100\% \quad (2.15)$$

în care C_0 reprezintă concentrația inițială a ionilor de nitrit în soluție (mg/L),

C_e este concentrația de echilibru a ionilor de nitrit în soluție (mg/L).

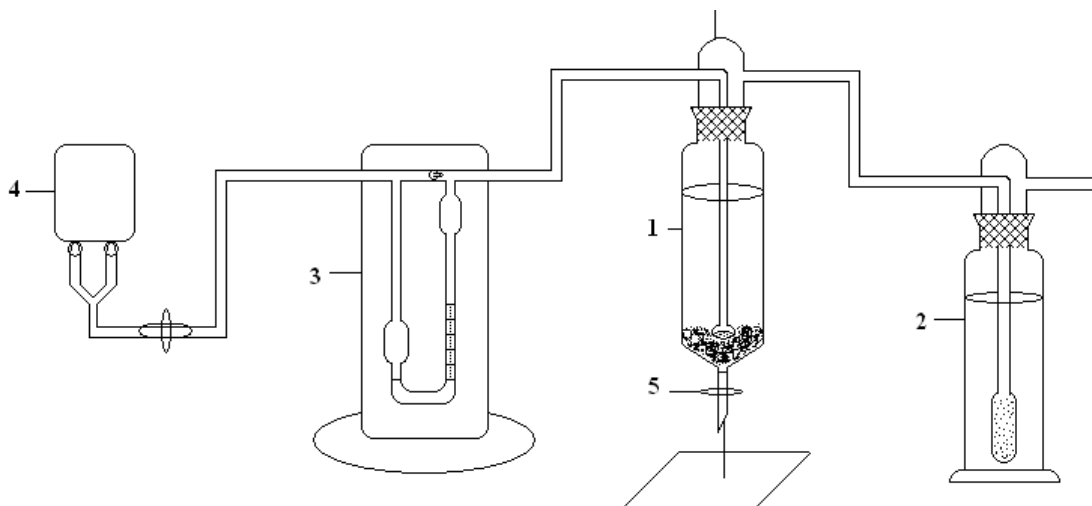


Fig. 2.2. Schema principală a instalației micro-pilot de eliminare (adsorbție/oxidare/aerare) a ionilor de nitrit. 1-Reactor; 2- recipient pentru captarea oxizilor azotului; 3- contor de aer; 4- pompă de aer; 5- robinet pentru prelevarea probelor.

Procesul de eliminare a ionilor de nitrit din apă în condiții dinamice a fost studiat la instalația prezentată în Figura 2.3.

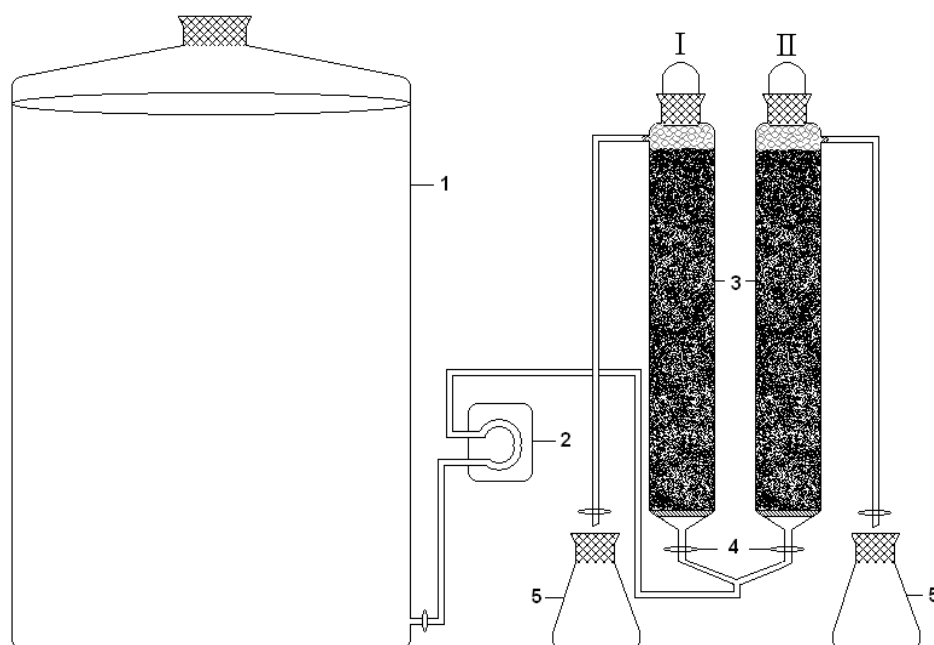


Fig. 2.3. Schema instalației de eliminare a ionilor de nitrit din apă în condiții dinamice. 1-Rezervor pentru apă ce conține ioni de nitrit; 2-pompă; 3-coloane cu cărbune activ; 4-robinete, 5-vas pentru prelevarea probelor. I – cărbune activ inițial AG-5, II – oxidat AG-5ox.

Metodele matematice utilizate pentru prelucrarea datelor experimentale

1) Modelele izotermelor teoretice Langmuir, Freundlich și Dubinin –Radushkevici

Procesul de sorbție a ionilor de nitrit (în unele cazuri de nitrat) a fost descris prin modelele izotermelor de adsorbție Langmuir, Freundlich și Dubinin-Radushkevich. Izotermele de adsorbție sunt modele matematice, care descriu modalitatea în care substanța adsorbită reacționează cu adsorbantul, și furnizează informații despre natura interacțiunilor dintre adsorbat și adsorbant.

În cazul modelului izotermei de adsorbție Langmuir se presupune că maximum de adsorbție corespunde unui monostrat saturat de molecule adsorbite pe suprafața adsorbantului. Conform acestei teorii, odată ce o moleculă a ocupat un centru activ, nici o altă sorbție nu poate avea loc pe acest centru, de asemenea sunt excluse posibilele interacțiuni moleculare dintre centrii activi ai adsorbantului. Derivata izotermei de adsorbție Langmuir se referă la adsorbția omogenă în care toți centrii activi posedă aceeași afinitate pentru adsorbat, iar moleculele adsorbatului nu migrează în planul suprafeței adsorbantului. Modelul izotermei de adsorbție Langmuir este exprimat prin următoarea expresie matematică:

$$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (2.16)$$

unde: q_e este capacitatea de adsorbție (mg/g);

C_e este concentrația adsorbatului la echilibru (mg/L);

b este constanta Langmuir a echilibrului de sorbție (L/mg);

Q_0 este capacitatea de formare a monostratului (mg/g).

Q_0 și b sunt determinate din forma liniară a ecuației modelului izotermei de adsorbție Langmuir.

Forma liniară a ecuației izotermei de adsorbție Langmuir este exprimată prin relațiile matematice prezentate în Tabelul 2.1 [138]. Mai mult ca atât, constanta Langmuir poate fi utilizată în calculul unei constante adimensionale cunoscută ca factorul de separare, R_L . Această constantă a fost definită de Webber și Chakravorti [139] și este exprimată prin ecuația matematică:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2.17)$$

unde: K_L este constanta Langmuir (L/mg);

C_0 este concentrația inițială a adsorbatului (mg/L).

Constanta R_L este utilizată pentru evaluarea procesului de adsorbție. În acest context:

- pentru $R_L > 1$ procesul de adsorbție se va considera nefavorabil;
- pentru $R_L = 1$ adsorbția este liniară;

- pentru valori ale factorului de separare $0 < R_L < 1$ procesul este favorabil;
- pentru $R_L = 0$ procesul este ireversibil.

Tabelul 2.1. Ecuatiile matematice ale expresiei liniare ale modelului izotermei de adsorbție Langmuir [138]

Expresia liniară a izotermei Langmuir		Grafic
Tipul 1	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_0} + \frac{C_e}{Q_0}$	$\frac{C_e}{q_e}$ în funcție de C_e
Tipul 2	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{bQ_0C_e}$	$\frac{1}{q_e}$ în funcție de $\frac{1}{C_e}$

Modelul izotermei de adsorbție Freundlich descrie adsorbția non-ideală și reversibilă, nerestricționată de formare a monostratului de molecule adsorbite pe suprafața adsorbantului. Modelul este utilizat pentru descrierea sorbției în sistemele eterogene ținând cont de interacțiunile moleculare dintre centrii activi precum și cele dintre moleculele adsorbatului. Acest model consideră, de asemenea, că centrii cu afinitate puternică sunt ocupați primii. Modelul izotermei de adsorbție Freundlich este exprimat prin expresia matematică exponențială:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2.18)$$

Forma liniară a ecuației izotermei de adsorbție Freundlich:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.19)$$

unde: K_f este constanta empirică ce oferă informații despre capacitatea de adsorbție a sorbatului;
 n este constanta empirică ce indică intensitatea procesului de sorbție.

Valorile acestor constante sunt calculate din graficul $\log q_e$ în funcție de $\log C_e$ al ecuației liniare Freundlich. Valorile cuprinse între zero și unu ale $\log K_f$ calculate din forma liniară a modelului Freundlich pot fi utilizate pentru a descrie intensitatea adsorbției sau eterogenitatea suprafeței: cu cât valoarea $\log K_f$ se apropie de zero cu atât sistemul studiat este mai eterogen, iar pentru $\log K_f$ mai mari decât 1 se consideră că are loc chemosorbția. Pe baza valorii constantei $1/n$ procesele de sorbție pot fi clasificate ca:

- ireversibile dacă $1/n = 0$;
- dacă se obțin valori $0 < 1/n < 1$, atunci se consideră procese favorabile;
- iar pentru valori ale $1/n > 1$ se consideră procese nefavorabile [138].

Modelul izotermei de adsorbție Dubinin-Radushkevich descrie mecanismul de adsorbție utilizând distribuția Gaussiană a energiei pe suprafețele eterogene. Modelul este aplicat pentru a diferenția adsorbția fizică de adsorbția chimică a ionilor și este descris de expresia matematică:

$$q_e = (q_s) \exp(-k_{ads} \varepsilon^2) \quad (2.20)$$

Unde parametrul ε este constanta izotermei Dubinin-Radushkevich și poate fi obținut din relația:

$$\varepsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad (2.21)$$

unde: R este constanta gazului (8,314 J/molK);

T este temperatura absolută (K);

C_e este concentrația de echilibru a adsorbatului (mg/L).

Forma liniară a ecuației este redată prin expresia:

$$\ln q_e = \ln q_s - k_{ads} \varepsilon^2 \quad (2.22)$$

unde: q_s este capacitatea de saturație a izotermei teoretice;

k_{ads} este constanta izotermei Dubinin-Radushkevich.

Relația dintre constanta izotermei Dubinin-Radushkevich și energia liberă medie per mol de adsorbat este exprimată prin ecuația matematică:

$$E = \left[\frac{1}{\sqrt{2k_{ads}}} \right] \quad (2.23)$$

Valorile parametrilor q_s și k_{ads} sunt obținute din graficul $\ln q_e$ în funcție de ε^2 . În baza energiei libere de adsorbție modelul Dubinin-Radushkevich permite identificarea tipului de sorbție ce are loc în sistemele modelate:

- adsorbție fizică (1-8 kJ/mol);
- adsorbție prin schimb ionic (9-16 kJ/mol);
- adsorbție chimică (>16 kJ/mol) [139, 140].

2) Determinarea parametrilor cinetici, difuzia intraparticulă

Pentru descrierea cineticii procesului de adsorbție a ionilor de nitrit (sau nitrat) din soluții pe cărbuni activi au fost aplicate modelele cinetice: *modelul cinetic de ordinul pseudo-unu, modelul cinetic de ordinul pseudo-doi și difuzia intraparticulă*.

Ecuația cinetică utilizată pentru adsorbția substanțelor din soluții apoase, propusă de S. Langergren este următoarea [141, 142]:

$$\frac{dq_t}{d\tau} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.24)$$

unde: q_e , q_t – capacitatea de adsorbție (mg/g) la echilibru, respectiv, la timpul t ;

k_1 – constanta vitezei de ordinul pseudo-unu (min^{-1});

t – timpul (min).

Prin integrarea ecuației 2.24 obținem:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (2.25)$$

Valoarea constantei k_1 este calculată din reprezentarea grafică $\log(q_e - q_t)$ în funcție de t .

Modelul cinetic de ordinul pseudo-doi este aplicat la procesele de separare a solutului dintr-o soluție pe un sorbant solid. Ecuația de ordinul pseudo-doi bazată pe capacitatea de adsorbție, poate fi exprimată sub următoarea formă [143, 144]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.26)$$

unde: k_2 – constanta vitezei de ordinul II ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$).

Prin integrare, se obține această formă liniară:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.27)$$

k_2 și q_e sunt rezultate din reprezentarea grafică t/q_t în funcție de t .

Adsorbția este un proces complex, ce decurge în mai multe etape, și care implică transportul moleculelor de solut din faza apoasă la suprafața particulelor solide, urmată de difuzia moleculelor de solut în interiorul porilor. Ecuația difuziei intraparticulare poate fi descrisă astfel [145, 146]:

$$q_t = k_i t^{1/2} \quad (2.28)$$

unde: k_i este rata constantă de difuzie intraparticulă ($\text{mg}/\text{g min}^{1/2}$).

Pentru determinarea coeficienților de difuzie a ionilor de nitrit în porii adsorbanților a fost folosită următoarea ecuație:

$$t_{1/2} = \frac{0,030 R_0^2}{\bar{D}} \quad (2.29)$$

unde: $t^{1/2}$ (s) este timpul de înjumătățire a valorii adsorbției;

$\bar{D}$ (m^2/s) este coeficientul de difuzie în por;

R_0 (m) este raza medie a particulei [147].

2.3. Determinarea indicilor de calitate ai apei

În lucrarea dată, în procesul de adsorbție a ionilor de nitrit pe adsorbanți carbonici, de rând cu evaluarea concentrației ionilor de nitrit în soluție a fost determinată și valoarea pH-ului și a conductivității.

Valoarea pH-ului probelor de apă a fost măsurată la pH-metrul UV420, conform standardului în vigoare SM SR ISO 10523:2011 [148].

Conductivitatea apei a fost măsurată la multiparametrul Consort 350 (Belgia). Conductivitatea electrică depinde de concentrația ionilor dizolvați în apă/ soluție, de natura ionilor, de temperatură și de vâscozitatea soluției. Apa pură are la 25⁰C o conductivitate de $k_{25}=5,483 \mu\text{S/cm}$. Determinarea conductivității apei este reglementată de ISO 7888-1983.

Concentrația oxigenului dizolvat a fost determinat cu aparatul AQUA-OXY.

Un șir de indici de calitate a apei au fost determinați în laboratorul de Chimie a apei al Institutului de Chimie al AȘM. *Duritatea totală* a fost determinată metoda titrimetrică, conform standardului [149]. *Reziduul sec* a fost determinat prin metoda gravimetrică [150]. *Fier (Fe) total* și *ionii de fluorură* au fost determinați prin metode colorimetrice [151, 152]. De asemenea, au fost determinați *ionii de sulfat* [153], *clorură* [154], *calciu* [155], *magneziu* [156], *stronțiu* [157], *crom* [158], *mangan* [159] *sodiu* și *potasiu* [160]. Determinarea conținutului de *cobalt*, *nichel*, *cupru*, *zinc*, *cadmiu* și *plumb* a fost efectuată prin metoda spectrometrie de absorbție atomică în flacără [161].

Determinarea amoniacului ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$). Analiza azotului amoniacal s-a efectuat spectrofotometric, folosind spectrofotometrul HACH DR/2500 ($\lambda=420 \text{ nm}$). Pentru realizarea cercetărilor a fost folosită metoda colorimetrică, bazată pe utilizarea reactivului Nessler. Metoda se bazează pe proprietatea amoniacului (amoniacului liber și ionilor de amoniu) de a forma cu tetraiodomercuratul de potasiu ($\text{K}_2[\text{HgI}_4]$) în mediul bazic un complex de colorație galbenă – iodura amido oxidimercurică. Limita de determinare 0,05-4 mg N/L [162]. Curba de etalonare a fost prelucrată conform standardului SM SR ISO 8466-1:2011 [163].

Determinarea este influențată de duritate, de prezența în apă a fierului, manganului, aluminiului, sulfurilor și acidului carbonic. De asemenea, de prezența aminelor, cloraminelor, aceto-aldehidelor și alcoolilor, cât și de culoarea eventuală a apei.

Determinarea ionilor nitrit. Pentru determinarea ionilor nitrit a fost folosită metoda colorimetrică cu reactivul Griess (cuva de 2 cm, $\lambda=520 \text{ nm}$) la spectrofotometrul HACH DR/2500 [74]. Curba de etalonare a fost prelucrată conform standardului SM SR ISO 8466-1:2011 [163].

Suplimentar. Verificarea influenței valorii pH-ului asupra determinării ionilor de nitrit cu reactivul Griess

Deoarece procesul de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbuni activi a fost studiat în funcție de așa factori ca temperatura, concentrația inițială și valoarea pH-ului (în intervalul de 2-10), a apărut necesitatea de a verifica, dacă la adăugarea reactivului Griess se va obține pH-ul necesar pentru reacția de diazotare, totodată, să nu influențeze valoarea concentrației ionilor de nitrit.

Nitriții din soluția inițială cu o concentrație de 0,45 mg/L și valoarea pH-ului (ajustat cu soluții de 0,1 N HCl și NaOH) între 2 și 10 au fost determinați prin metoda colorimetrică cu reactivul Griess [74]. Rezultatele obținute sunt prezentate în Figura 2.4. În toate soluțiile de nitrit cu valoarea pH-ului variabilă, după adăugarea reactivul Griess se atinge o valoare a pH-ului în intervalul 2.1-2.2, cea ce asigură decurgerea unei reacții complete de diazotare [74]. Conform rezultatelor obținute, metoda selectată pentru determinarea ionilor de nitrit în soluție pentru cercetările efectuate, asigură valori reale ale concentrației ionilor de nitrit în condițiile experimentelor.

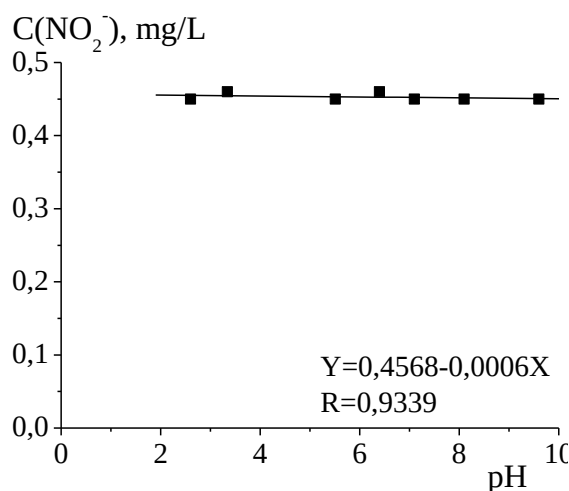


Fig. 2.4. Influența valorii pH-ului soluției inițiale asupra determinării valorii concentrației ionilor de nitrit.

Determinarea ionilor nitrat

Pentru determinarea ionilor nitrat a fost folosită metoda spectrofotometrică, bazată pe reducerea ionilor nitrat până la ioni nitrit cu ajutorul amestecului reducător ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{Zn}$) și determinarea ionilor nitrit cu reactivul Griess [164].

Elaborarea metodei de determinare a ionilor de nitrat în prezența ionilor de nitrit

Se cunosc metodele standard internaționale, preluate de Republica Moldova, pentru determinarea ionilor nitrat și nitrit din apă [74, 75]. În toate metodele existente de determinare a nitraților este menționat că nitriții influențează procesul. Lipsește însă standardul de determinare a nitraților în prezența nitriților.

Scopul prezentului studiu a fost elaborarea unui procedeu simplu de determinare a ionului nitrat în prezența nitriților în soluții apoase și ape naturale, utilizând amestecul reducător $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{:Zn}$, reactivul Griess și acidul sulfamic.

Cea mai apropiată soluție de determinare a nitraților în prezența nitriților este procedeul de înlăturare a nitriților din soluție/apă cu ajutorul acidului sulfamic (ASA) [165], reducerea nitraților până la nitriți cu amestecul reducător $\text{MnSO}_4\text{:Zn} = 100\text{:}2$ și determinarea ionilor de nitrit formați cu reactivul Griess [164]. Dezavantajul metodei constă în utilizarea sulfatului de mangan (300 mg/probă), ceea ce este mai costisitor, iar ionii de mangan au o concentrație mică admisibilă la evacuarea în sistemul de canalizare (1 mg/L) și mediul înconjurător [70, 73].

Sulfatul de sodiu, propus ca și component al amestecului reducător $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{:Zn}=100\text{:}5$ (AR), se utilizează în cantități de 2,5 ori mai mici (120 mg/probă) decât MnSO_4 , este de cca 2 ori mai ieftin și are un conținut mult mai mare la evacuarea în sistemul de canalizare și mediul înconjurător (200 mg/L), având același nivel de detecție/sensibilitate.

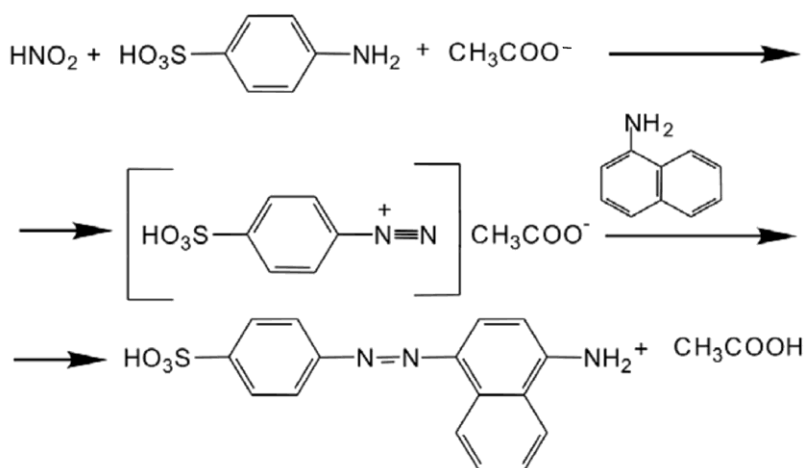
Procedeul constă în înlăturarea nitriților din soluții apoase și apele naturale până la azot liber (N_2) cu ASA prin reacția:



reducerea nitraților până la nitriți cu amestecul reducător, compus din sulfat de sodiu și praf de zinc cu raportul de masă ale componentelor $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{:Zn}=100\text{:}5$. Chimismul reacției constă în acțiunea de reducere (1 mg de NO_3^- este redus de 1,08 mg Zn metalic):



La reducerea nitraților din 10 mL soluție/apă cu concentrația de 0,2-10 mg/L se consumă cca. 0,005-0,10 mg de zinc metalic. Nitriții formați în urma reacției se determină cu reactivul Griess, larg utilizat în prezent și suficient de sensibil pentru utilizarea de rutina [166]:



2.32

Procedeu de determinare a nitraților în prezența nitriților [166]

În balon calibrat de 10 mL se toarnă alicota soluției pentru analiză (0,1-10 mg/L NO_3^- și maxim 20 mg/L NO_2^-), apoi 0,3 mL soluție de acid sulfamic cu concentrația de 10 mg/mL (3 mg/probă), se aduce volumul până la 10 mL cu apă distilată, se agită peste fiecare 5 minute timp de 30 de minute (de 6 ori). După 30 de minute se adaugă câte 120 mg de amestec reducător $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Zn}=100:5$ și se agită de 3 ori timp de 10 min.

După expirarea termenului de reducere a nitraților (10 min) în soluție se toarnă câte 1 mL de soluție de 3% a reactivului Griess, se separă faza lichidă de cea solidă (praful de Zn rămâne în primul vas) pentru a asigura doar reacția dintre NO_2^- și reactivul Griess, și se agită (o singură dată). După 20 min se măsoară absorbanta soluțiilor de culoare roz la lungimea de undă de 520 nm. În calitate de martor se folosește soluția ce conține reactivii utilizați corespunzător: pentru 9,7 mL apă distilată, 0,3 mL soluție de acid sulfamic, 120 mg AR și 1 mL de soluție de 3% a reactivului Griess cu respectarea etapelor și timpului menționat.

Rezultatul studiului și criteriul de noutate constă în următoarele:

1. În procesul de determinare a nitraților în prezența nitriților în soluții apoase și apele naturale este folosit acidul sulfamic pentru înlăturarea nitriților și crearea pH-ului necesar reacției, amestecul reducător ce constă din agenți chimici accesibili Na_2SO_4 și praf de Zn luate în raport de 100:5 pentru reducerea nitraților până la nitriți și reactivul Griess pentru determinarea nitriților formați.
2. Rezultatul cercetării constă în minimizarea costurilor pentru analize, utilizarea reactivilor eficienți și care au un efect negativ minim asupra tehnologiei de epurare a apelor uzate și asupra mediului la deversarea lor în sistemul de canalizare și în mediul înconjurător.

3. Procedul are o sensibilitate de 0,1 mg/L NO_3^- în prezența a 20 mg/L NO_2^- și permite realizarea concomitentă a unui număr mare de analize. Eroarea relativă este de la +0,21 la -1,5% și deviația standard relativă - între 0,2 și 3,0%.
4. Înlăturarea nitriților cu acidul sulfamic asigură pH-ul necesar procesului, Na_2SO_4 – forța ionică stabilă din soluție cu eficiență în determinarea nitraților în prezența nitriților pentru raportul $\text{NO}_2^-:\text{NO}_3^-=20:(0,1-10)$, folosind amestecul reducător $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Zn}=100:5$ și reactivul Griess, reactivii utilizați având un impact nesemnificativ asupra apelor de canalizare și a mediului.
5. Datorită utilizării Na_2SO_4 și a prafului de zinc se minimizează costul analizei, nivelul de poluare a apelor din sistemul de canalizare și mediul înconjurător, comparativ cu folosirea cadmiului metalic, a compușilor vanadiului, manganului, etc. ca reducător al nitraților.
6. Simplitatea desfășurării etapelor procesului permite efectuarea analizei unui număr mare de probe concomitent, inclusiv pentru evaluarea erorii și deviației standard a conținutului nitraților în prezența nitriților în concentrații mari.

Pentru a stabili condițiile de înlăturare a nitriților s-a estimat cantitatea de acid sulfamic, timpul și pH-ul necesar transformării nitriților în azot liber. În scopul elucidării condițiilor de reducere a nitraților în apă s-a evaluat cantitatea de amestec reducător, timpul de contact al AR cu ionii de nitrat și timpul de contact al nitriților formați cu reactivul Griess.

a) Timpul de contact

Soluția (10 mL) ce conține 20 mg/L ioni NO_2^- și 2 mg/L NO_3^- a fost contactată timp de 5, 10, 15, 20, 25 și 30 min cu 3 mg de acid sulfamic (agitată peste fiecare 5 min). Apoi în soluții s-au adăugat câte 120 mg de amestec reducător, s-au agitat peste fiecare 3 min timp de 10 min (de 3 ori), în continuare adăugând câte 1 mL soluție de 3% de reactivul Griess. Se separă faza solidă de cea lichidă (se asigură doar reacția dintre NO_2^- și reactivul Griess), se agită (o singură dată) și după trecerea a 30 de minute se măsoară absorbanta soluțiilor de culoare roză la lungimea de undă de 520 nm. Rezultatele obținute denotă că înlăturarea nitriților din soluție cu acidul sulfaminic are loc timp de 25-30 de minute (Figura 2.5).

b) Cantitatea de acid sulfamic

Soluția (10 mL) ce conține 0-20 mg/L ioni NO_2^- a fost contactată timp de 30 min cu 3 mg de acid sulfamic. Apoi în soluții s-au adăugat câte 120 mg de amestec reducător, s-au agitat peste fiecare 3 min timp de 10 min (de 3 ori), în continuare s-a adăugat câte 1 mL soluție de 3% de reactivul Griess. S-a separat faza solidă de cea lichidă, s-a agitat și după trecerea a 30 de minute

s-a măsurat absorbanta soluțiilor de culoare roșie la lungimea de undă de 520 nm. Din datele obținute s-a constatat că cu 3 mg de acid sulfamic se înlătură nitriții din soluția ce conține 20 mg/L NO_2^- (Figura 2.6). Astfel adăugând 3 mg de acid sulfamic la 10 mL soluție pot fi determinați nitrații (până la 10 mg/L) în prezența a 20 mg/L NO_2^- .

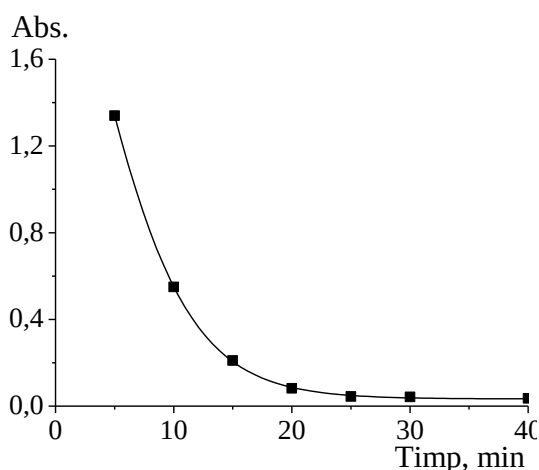


Fig. 2.5. Cinetica procesului de transformare a ionilor NO_2^- cu acid sulfamic până la adăugarea amestecului reducător $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Zn}=100:5$. (20 mg/L NO_2^- + 3 mg ASA) [166].

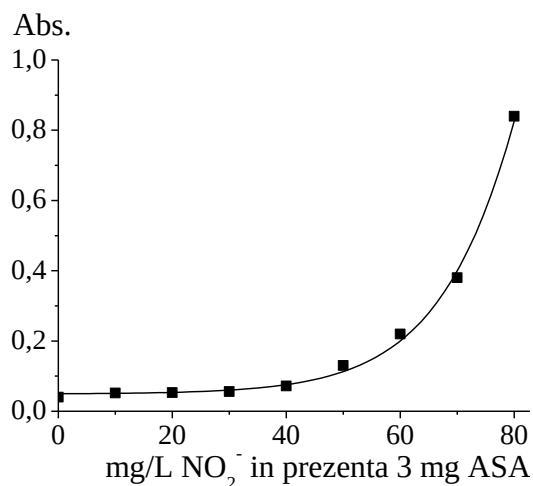


Fig. 2.6. Absorbanța soluției ce conține 20 mg/L NO_2^- în condițiile determinării ionilor NO_3^- [166].

c) *Cantitatea amestecului reducător $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Zn}=100:5$*

Soluția (10 mL) ce conține 20 mg/L ioni NO_2^- și 2 mg/L NO_3^- a fost contactată timp de 30 min (agitată peste fiecare 5 min) cu 3 mg de acid sulfamic. Apoi în soluții s-a adăugat câte 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 și 200 mg AR, s-au agitat peste fiecare 3 min timp de 10 min (de 3 ori), în continuare s-a adăugat câte 1 mL soluție de 3% de reactivul Griess. S-a separat faza solidă de cea lichidă, s-a agitat și după trecerea a 30 de minute s-a măsurat absorbanta soluțiilor la lungimea de undă de 520 nm. Efectul reducerii nitraților până la nitriți este optim la utilizarea a 120 mg de amestec reducător pentru o probă (Figura 2.7).

d) *Influența pH-ului*

În soluția ce conține 20 mg/L ioni NO_2^- și 3 mg de acid sulfamic a fost ajustat pH-ul (cu 1 N HCl și NaOH) între 1,1 și 3,5. După 30 min (agitată peste fiecare 5 min) s-a adăugat câte 1 mL soluție de 3% de reactivul Griess. S-a separat faza solidă de cea lichidă, s-a agitat și după trecerea a 30 de minute s-a măsurat absorbanta soluțiilor la lungimea de undă de 520 nm. Efectul înlăturării nitriților prezenți inițial în soluție este optim pentru pH-ul între 1,0 și 2,5 (Figura 2.8).

f) Timpul de reducere $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$

Soluția (10 mL) ce conține 20 mg/L ioni NO_2^- și 4 mg/L NO_3^- a fost contactată timp de 30 min cu 3 mg de acid sulfamic (agitată peste fiecare 5 min). Apoi în soluții s-au adăugat câte 120 mg de amestec reducător, s-au agitat peste fiecare 3 min, timp de 0-15 min, în continuare adăugând câte 1 mL soluție de 3% de reactivul Griess. S-a separat faza solidă de cea lichidă, s-a agitat și după trecerea a 30 de minute s-a măsurat absorbanta soluțiilor la lungimea de undă de 520 nm. Rezultatele obținute denotă că amestecul reducător transformă nitrații din soluție în nitriți timp de 10 min (Figura 2.9).

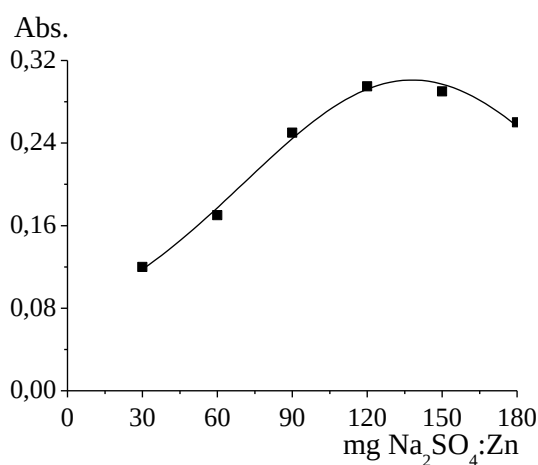


Fig. 2.7. Absorbanta soluțiilor ce conțin ioni de nitrit și nitrat contactate cu 3 mg de acid sulfamic în funcție de cantitatea amestecului reducător $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Zn}$ (100:5) [166].

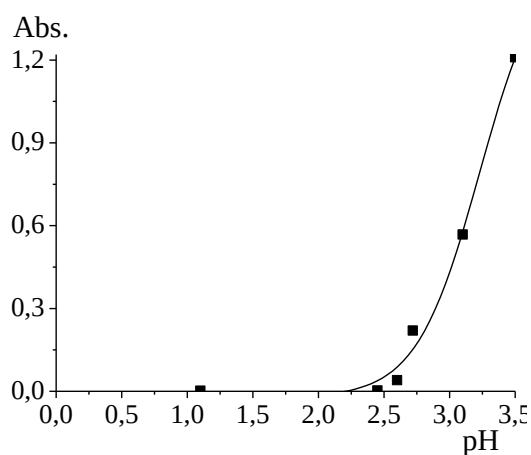


Fig. 2.8. Înlăturarea nitriților (20 mg/L) în funcție de pH-ul soluției [166].

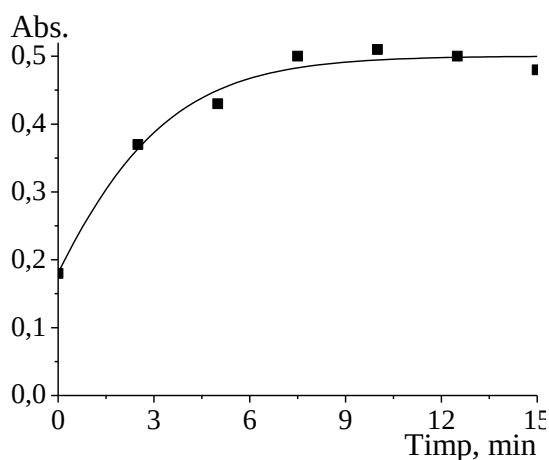


Fig. 2.9. Cinetica procesului de reducere a ionilor NO_3^- cu amestecului reducător $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Zn}=100:5$, în condițiile determinării lor în prezența nitriților [166].

Ionii ce nu influențează determinarea nitraților în prezența nitriților

Un șir de ioni, potențial prezenți în apele naturale, potabile, din gospodării piscicole și acvarii publice nu influențează determinarea nitraților în prezența nitriților conform condițiilor prezentei metode (Tabelul 2.2) [167].

Tabelul 2.2. Ionii ce nu influențează determinarea nitraților în prezența nitriților conform condițiilor prezentei metode [167]

Ionii	Limita de toleranță (mg/L)
Al ³⁺	150
Ba ²⁺	100
Ca ²⁺	300
Cd ²⁺	1000
CHCOO ⁻	>2000
citrat	100
Cu ²⁺	15
Fe ³⁺	15
K ⁺	>2000
Mg ²⁺	350
Mn ²⁺	1000
Na ⁺	>2000
oxalat	300
Pb ²⁺	20
tartrat	500

2.4. Concluzii la capitolul 2

1. 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, utilizând amestecul reducător $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Zn}$, reactivul Griess și acidul sulfamic.
2. În procesul de determinare a nitraților în prezența nitriților în soluții apoase și apele naturale este folosit acidul sulfamic pentru înlăturarea nitriților și crearea pH-ului necesar reacției, amestecul reducător ce constă din agenți chimici accesibili, Na_2SO_4 și pulbere de zinc în raport de 100:5, pentru reducerea nitraților până la nitriți și reactivul Griess pentru determinarea nitriților formați.
3. Rezultatul elaborării constă în minimizarea costurilor pentru analize, utilizarea reactivilor eficienți și cu un impact negativ minim asupra mediului ambiant și a tehnologiilor de tratare a apelor uzate.
4. Procedeu are o sensibilitate de 0,1 mg/L NO_3^- în prezența a 20 mg/L NO_2^- și permite realizarea concomitentă a unui număr mare de analize. Eroarea relativă este de la +0,21 la -1,5% și deviația standard relativă - între 0,2 și 3,0%.
5. Înlăturarea nitriților cu acidul sulfamic asigură pH-ul necesar procesului, iar folosirea Na_2SO_4 asigură forța ionică stabilă din soluție eficiență determinării nitraților în prezența nitriților, pentru raportul $\text{NO}_2^-:\text{NO}_3^-=20:(0,1-10)$, folosind amestecul reducător $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Zn}=100:5$ și reactivul Griess, reactivi cu un impact nesemnificativ asupra apelor de canalizare și a mediului.
6. În comparație cu alți reducători, utilizarea amestecului reducător $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Zn}$ minimizează costul analizei, nivelul de poluare a apelor din sistemul de canalizare și mediul înconjurător.
7. Simplitatea desfășurării etapelor procesului permite efectuarea analizei unui număr mare de probe concomitent, inclusiv pentru evaluarea erorii și deviației standard a conținutului nitraților în prezența nitriților.

3. 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 adsorbanților [79, 137, 168, 169]. Prin urmare, modificarea chimică a suprafeței cărbunilor activi este de mare interes pentru a obține materiale adsorbante cu aplicații specifice. Mai des suprafața cărbunilor activi este modificată prin metode oxidative, producând o structură mai hidrofilă cu un număr mare de grupări funcționale care conțin oxigen [135, 170, 171]. Diferiți reactivi au fost utilizați ca oxidanți: acid azotic, peroxid de hidrogen, hipoclorit de sodiu, permanganat, metale tranziționale etc. [135, 171-176]. O revizuire a literaturii referitoare la oxidarea cărbunelui activ, arată că în cazul utilizării acidului azotic ca agent de oxidare pe suprafața cărbunelui se formează grupări funcționale acide puternice [172, 177-179].

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 interne de difuzie [180]. 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 adsorbanților carbonici modificați obținute din izotermele de sorbție-desorbție a azotului; cu ajutorul analizei termice și a microscopului electronic de scanare cuplat cu un analizor de elemente (SEM-EDX);
- 2) evaluarea chimiei suprafeței adsorbanților carbonici cu ajutorul spectroscopiei în domeniul IR (FTIR), a titrărilor electrometrice etc.;
- 3) evaluarea proprietăților redox ale adsorbanților modificați prin metoda chemiluminiscenței.

3.1. Determinarea caracteristicilor fizico-chimice ale adsorbanților carbonici

În cadrul prezentei teze de doctorat au fost utilizați 2 adsorbanți carbonici: (i) cărbune activ granulat, comercial, obținut din cărbune de pământ prin metoda de activare cu vapori de apă AG-5 (Rusia) [120]. și proba modificată prin oxidare cu acid azotic AG-5ox [124], și (ii) cărbune activ autohton, obținut din coji de nuci prin metoda de activare chimică cu acid fosforic CAN-7 [121].

Caracteristicile fizico-chimice ale adsorbanților carbonici au fost evaluate prin intermediul unui șir de indici generali, incluzând: granulația; densitatea în stare tasată; umiditatea; determinarea elementelor C, H, N, S; conținutul metalelor; conținutul de cenușă. De asemenea, analiza morfologică a probelor de cărbune activ, analiza termogravimetrică, determinarea parametrilor de structură a adsorbanților carbonici din izotermele de sorbție-desorbție a azotului.

Granulația cărbunilor activi este prezentată în Figura 3.1. După cum se vede, fracția majoritară a cărbunilor activi, atât inițial AG-5 cât cel oxidat (AG-5ox), se încadrează în limitele 0,8-1,3 și 1,3-2,0 mm. Aceste 2 fracții au fost selectate pentru cercetările ulterioare. Pentru fracția de 0,8-2,0 mm a fost determinată densitatea în stare tasată (Tabelul 3.1) [124]. Pentru mostra de cărbune activ CAN-7 de asemenea a fost selectată fracțiunea de lucru de 0,8-2,0 mm.

Analiza elementelor, metalelor, umiditatea și conținutul de cenușă în probele de cărbune activ studiate sunt prezentate în Tabelele 3.1 -3.3 [124]. Analiza morfologică a probelor de cărbune activ este prezentată în Figurile 3.2-3.4.

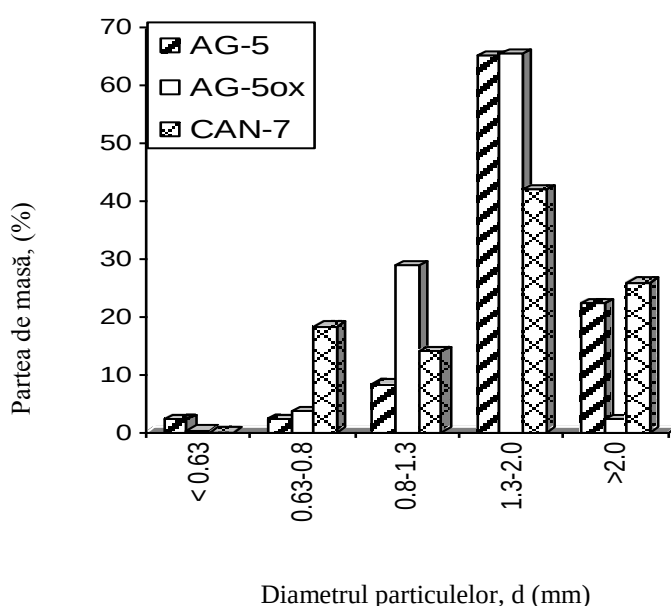


Figura 3.1. Determinarea granulației mostrelor de cărbune activ AG-5, AG-5ox și CAN-7.

Cărbunele activ inițial AG-5 conține cca. 16% cenușă în timp ce după oxidare cu acid azotic această valoare a scăzut la cca. 6% (Tabelul 3.2), rezultate similare au obținut și Jaroniec et al. [124, 181]. După procesul de oxidare, în cărbunele activ mai rămân urme de metale, dar majoritar se spală compușii fierului, calciului, magneziului și sodiului, după cum se observă și din Figurile 3.2 și 3.3. Componenta de bază a cenușii în proba oxidată (AG-5ox), se presupune, că sunt silicații, care nu se dizolvă în acid azotic [135, 173] (Figura 3.3).

Mostra de cărbune activ CAN-7, obținut din coji de nuci prin metoda de activare chimică, după cum și era de așteptat, este mai curată în ce privește metalele, dar conține cca. 0,6 % fosfor legat pe suprafață în diferite grupări funcționale (Figura 3.4, Tabelul 3.2) [170, 182].

Tabelul 3.1. Densitatea în stare tasată și valoarea umidității fracției de 0,8÷2,0 mm a mostrelor de cărbune activ

Mostra	Caracterizare	Densitatea în stare tasată D_b , g/cm ³	Umiditatea, %
AG-5	Cărbune activ granulat, comercial	<0,578> ±0,005	<15,55> ±0,18
AG-5ox	Oxidat cu acid azotic	<0,553> ±0,004	<18,68> ±0,28
CAN-7	Autohton, obținut din coji de nuci prin metoda chimică cu acid fosforic	<0,484> ±0,004	<16,25> ±0,12

Tabelul 3.2. Analiza elementelor în probele de cărbune activ [124]

Mostra	Cenușa, %	Elementele, % (daf*)				
		C	H	S	N/P	O**
AG-5	16,60	80,24	2,73	1,37-	-	15,66
AG-5ox	5,93	77,73	2,92	-	N-0,32	19,03
CAN-7	2,45	78,39	2,84	-	P-0,55	18,22

*daf (dry and ash free basis) recalculat fără cenușă și umiditate

**O determinat prin diferență

Tabelul 3.3. Conținutul metalelor în mostrele de cărbune activ [124]

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

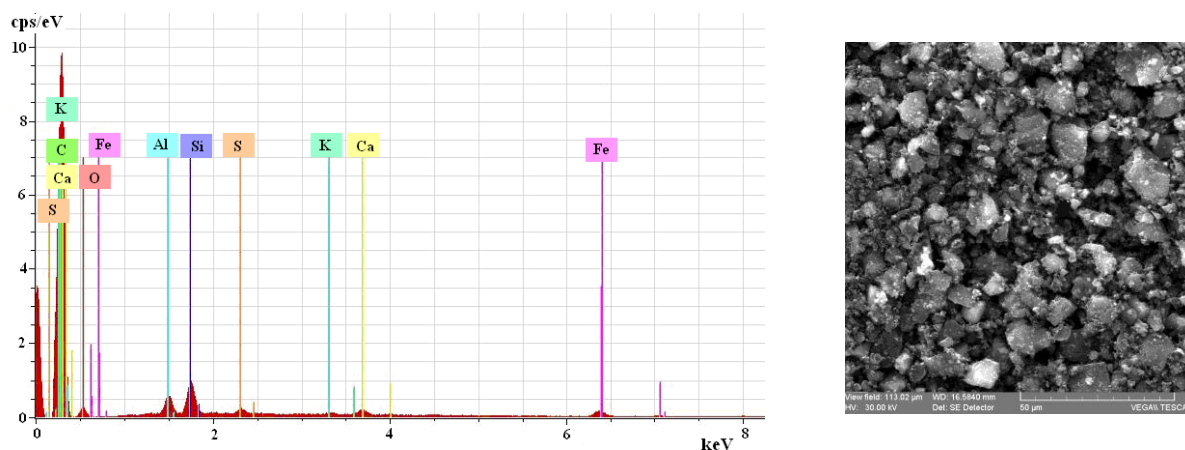


Fig. 3.2. Analiza elementelor și caracteristica morfologică a mostrei de cărbune activ AG-5, evaluate prin metoda SEM-EDX.

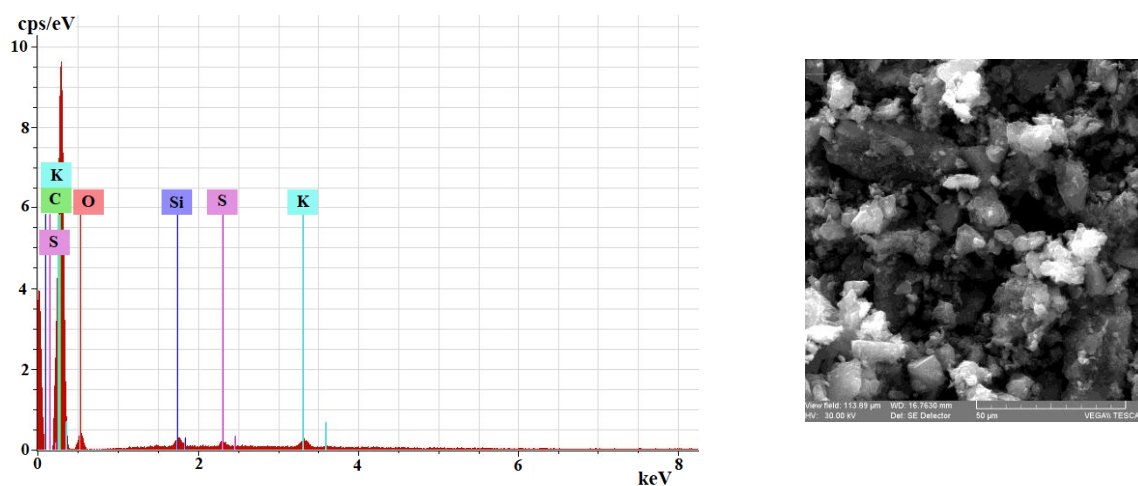


Fig. 3.3. Analiza elementelor și caracteristica morfologică a mostrei de cărbune activ AG-5ox, evaluate prin metoda SEM-EDX.

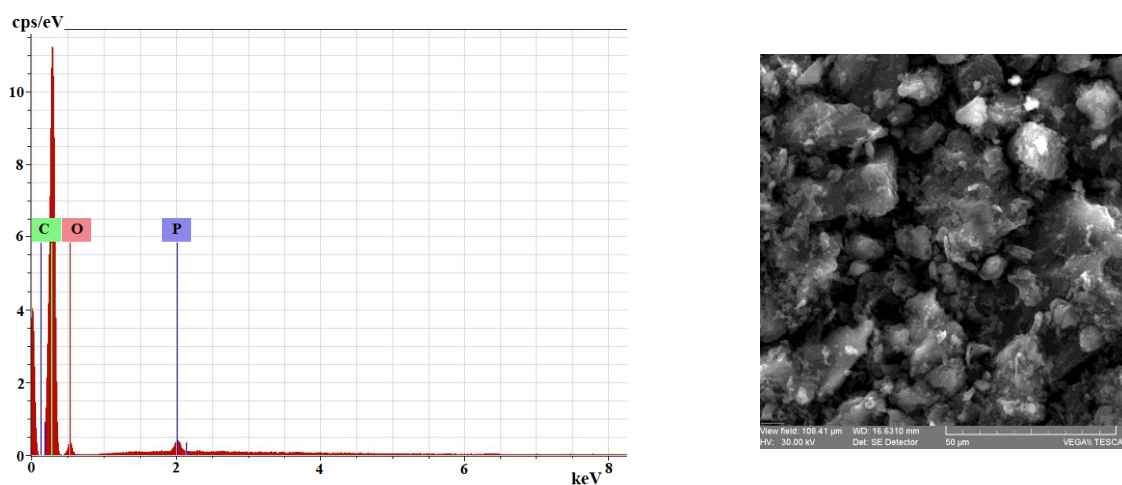


Fig. 3.4. Analiza elementelor și caracteristica morfologică a mostrei de cărbune activ CAN-7, evaluate prin metoda SEM-EDX.

Parametrii de structură ai cărbunilor activi au fost determinați din izotermele de adsorbție-desorbție a azotului (Figura 3.5) folosind aparatul Autosorb din dotarea Institutului de Chimie. Distribuirea porilor după dimensiuni utilizând metoda NLDFT (*Non Localized Density Functional Theory*) pentru probele de cărbune activ inițial AG-5 și modificat AG-5ox este prezentată în Figura 3.6. Din izotermele de adsorbție se vede că ambii cărbuni activi sunt microporoși. Din rezultatele prezentate în Tabelul 3.4, rezultă că după procesul de oxidare, suprafața (S_{BET}) cărbunelui activ, volumul total (V_{total}) și volumul microporilor (V_{micro}) cresc cu cca. 14-16% [124]. Impactul acidului azotic asupra structurii poroase a cărbunelui activ AG-5 este destul de diferit descris în literatură. Unii autori au raportat o creștere a volumului total de pori după oxidarea AG-5 cu acid azotic, în timp ce alți autori au prezentat rezultate opuse, degradarea structurii poroase și scăderea parametrilor structurali cu peste 50% [172, 178-180]. În cazul nostru, sugerăm că, creșterea ușoară a valorilor parametrilor structurali după procesul de oxidare se datorează dizolvării speciilor anorganice care pot bloca intrarea în micropori. Cărbunele activ CAN-7 este de tipul mezoporos [182].

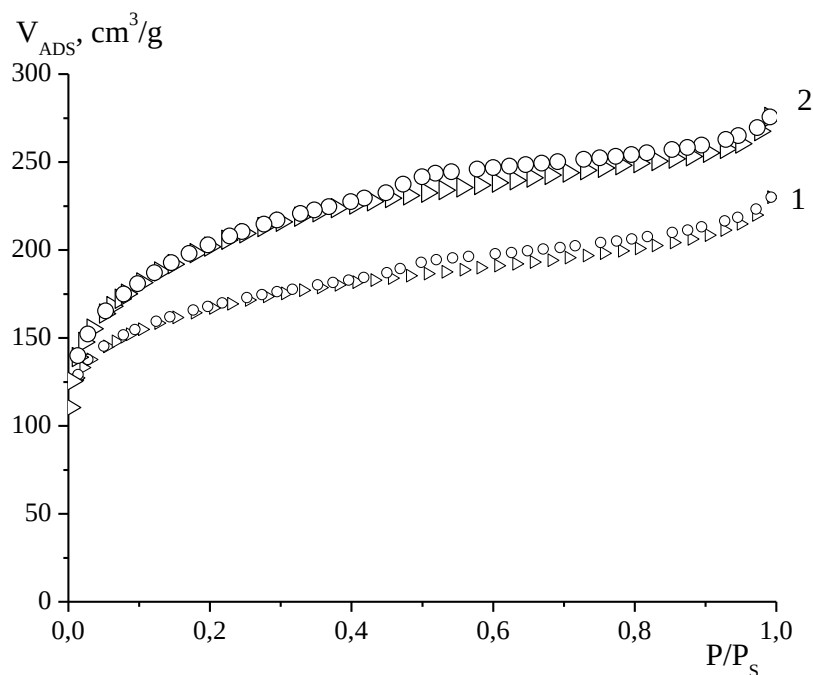


Fig. 3.5. Izotermele de sorbție a azotului pentru cărbunele activ inițial AG-5 (1) și proba oxidată AG-5ox (2) [124].

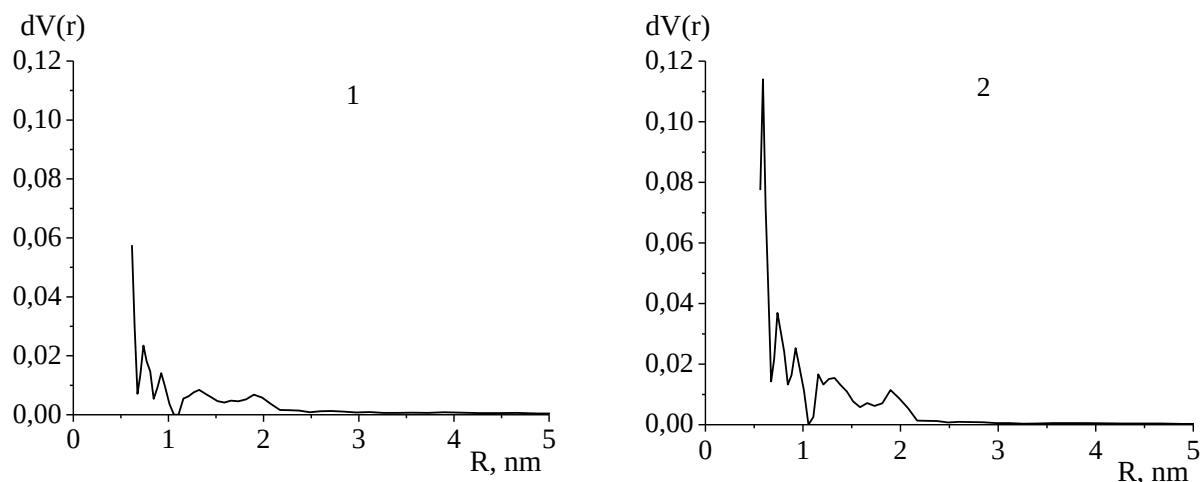


Fig. 3.6. Distribuția porilor după dimensiuni utilizând metoda NLDFT pentru probele de cărbune activ: (1)-AG-5; (2)-AG-5ox [124].

Tabelul 3.4. Parametrii de structură* ai cărbunilor activi determinați din izotermele de adsorbție a azotului [124]

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 mezopozilor;

V_{micro} – volumul micropozilor;

R_{micro} – raza micropozilor;

E_{micro} – energia de adsorbție a azotului în micropori.

Rezultatele analizei termice sunt prezentate în Figurile 3.7 și 3.8. Curba TGA a mostrei oxidate AG-5ox diferă de cea a mostrei inițiale AG-5, ceea ce indică asupra faptului că oxidarea cu acid azotic concentrat a modificat nu numai proprietățile suprafeței, dar a distrus structura cărbunelui activ [124]. Curbele TGA și DTG ale acestor două probe indică o pierdere de masă inițială la temperatura de cca. 100°C, care se datorează desorbției termice a apei absorbite fizic [179, 180, 183]. Pierdere 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 [133, 184, 185]. Până la temperatura de aproximativ 400°C are loc descompunerea grupărilor lactonice și fenolice [133, 184, 185] ulterior cărbunele activ arde (Figura 3.8). Cărbunele activ inițial (AG-5) este mult mai stabil termic în comparație cu mostra

oxidată (Figura 3.7). Profilul DTG al acestei mostre (AG-5) nu prezintă o pierdere de masă semnificativă până la 450°C. Ambele mostre prezintă un conținut de cenușă la 1000°C, mult mai mare fiind pentru AG-5, aproximativ 16% (Figura 3.7).

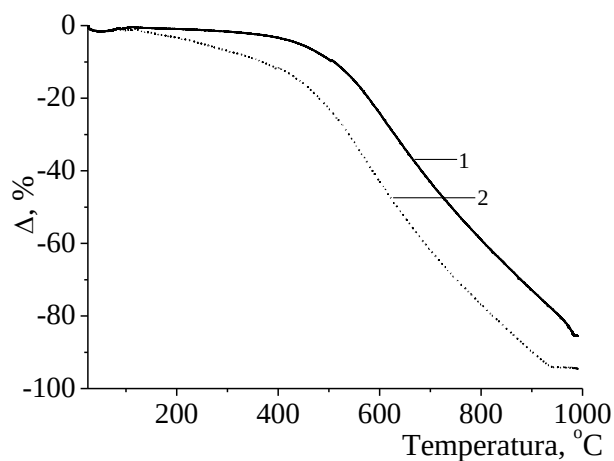


Fig. 3.7. Curbele TGA înregistrate în aer pentru mostrele de cărbune activ inițială AG-5 (1) și oxidată AG-5ox (2) [124].

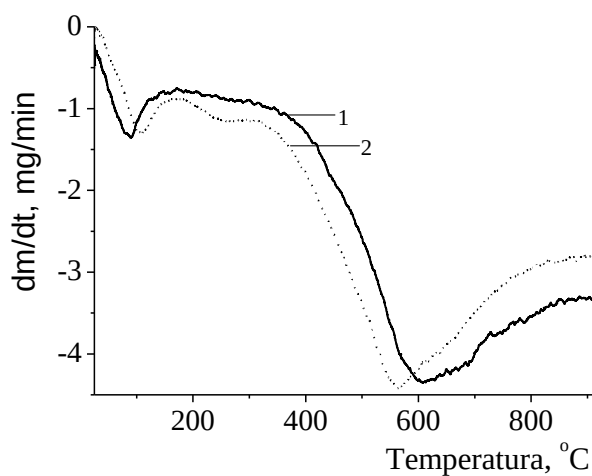


Fig. 3.8. Curbele DTG pentru mostrele de cărbune activ inițială AG-5 (1) și oxidată AG-5ox (2) [124].

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 3.5, rezultă că după procesul de oxidare cu acid azotic concentrat suprafața cărbunelui 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 a grupelor 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 [124].

Tabelul 3.5. Cantitatea și caracterul grupelor funcționale de pe suprafața cărbunilor activi determinate prin metoda Boehm [124]

Mostra	pH-ul suspensi- iei	Cantitatea de grupe funcționale, mechiv/g				Caracterul grupelor funcționale, mechiv/g			
		Titranțul				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 3.9 sunt prezentate comparativ spectrele FTIR pentru cărbuni activi AG-5 și AG-5ox. În spectrele ambilor cărbuni activi găsim o serie de benzi de absorbție comune, specifice cărbunilor activi [136]. Absorbțiile la cca. 800 cm⁻¹ sunt atribuite vibrației legăturii C-H în afara planului [133, 170, 186-188].

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) [124, 136, 170, 187].

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 3.9).

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 activi) cuplate cu grupări carbonil (C=O) puternic conjugate. În spectrul cărbunelui AG-5ox, absorbția la 1625 cm^{-1} poate fi atribuită cetonei [124, 136, 170, 185, 186].

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 [136, 185, 188].

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 [26]. Banda largă în domeniul $3300\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ este atribuită grupării OH din alcooli, fenoli și acizi carboxilici (Figura 3.9) [133, 177, 186, 187].

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 (Tabelul 3.6). În spectrul FTIR al mostrei CAN-7 se identifică absorbții specifice cărbunilor activi.

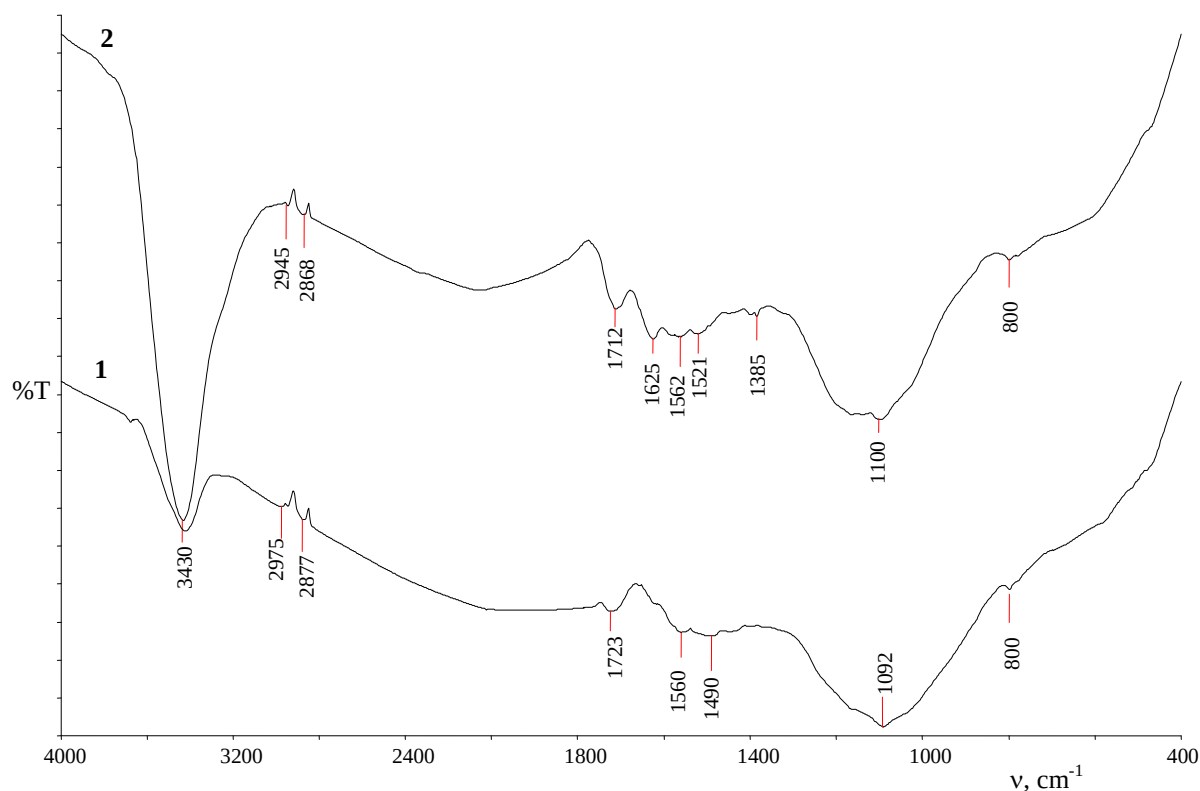


Fig. 3.9. Spectrele FTIR pentru cărbunele activ inițial AG-5 (1) și oxidat AG-5ox (2) [124].

Benzile în domeniul 1000-1200 cm^{-1} sunt dificil de interpretat deoarece este o superpoziție/ suprapunere de benzi largi. Acestea pot fi atribuite legăturii C-O din fenoli/eteri/esteri (1200 cm^{-1}). Picul la 1211 cm^{-1} împreună cu două absorbții de intensitate mică (la 1371 și 1408 cm^{-1}) confirmă prezența grupelor fenolice pe suprafața cărbunelui activ CAN-7.

Absorbțiile în domeniul 1500-1600 cm^{-1} (1572 și 1580) pot fi atribuite inelelor aromatice (legăturile C=C din scheletul cărbunilor) cuplate cu grupări carbonil (C=O) puternic conjugate. Absorbția la 1692 cm^{-1} poate fi atribuită acizilor iar 1768 – esterilor (Tabelul 3.6).

Cele două benzi de intensitate mică, prezente în domeniul 2843-2909 cm^{-1} sunt frecvent atribuite legăturii CH din grupe alifatiche CH, CH₂ și CH₃. Banda largă în domeniul 3200-3600 cm^{-1} cu picul la 3429 este atribuită grupării OH din alcooli, fenoli și acizi carboxilici.

Tabelul 3.6. Absorbțiile prezente în spectrul FTIR al cărbunelui activ CAN-7

Domenii de absorbție în spectru, cm^{-1}						
550-900	1000-1250	1300-1500	1500-1600	1600-1770	2300-3000	3200-3600
p-595	u-1103	u-1336	u-1572	u-1692	p-2343	p-3429
u-663	p-1211	u-1371	p-1580	u-1767	p-2728	
p-752	u-1243	p-1408			u-2843	
p-819		p-1435			p-2909	
p-876						

u- umăr

p- pic

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 aceasta metodă pot fi determinate atât grupele funcționale de pe suprafața cărbunilor activi cât și speciile adsorbite pe suprafață [124, 170, 189]. Prin această metodă pot fi determinați acizii carboxilici, lactonele, anhidridele, grupele fenolice, grupele carbonilice și chinonele.

Spectrele de masă a mostrelor de cărbune activ studiate sunt prezentate în Figura 3.10. 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 [190].

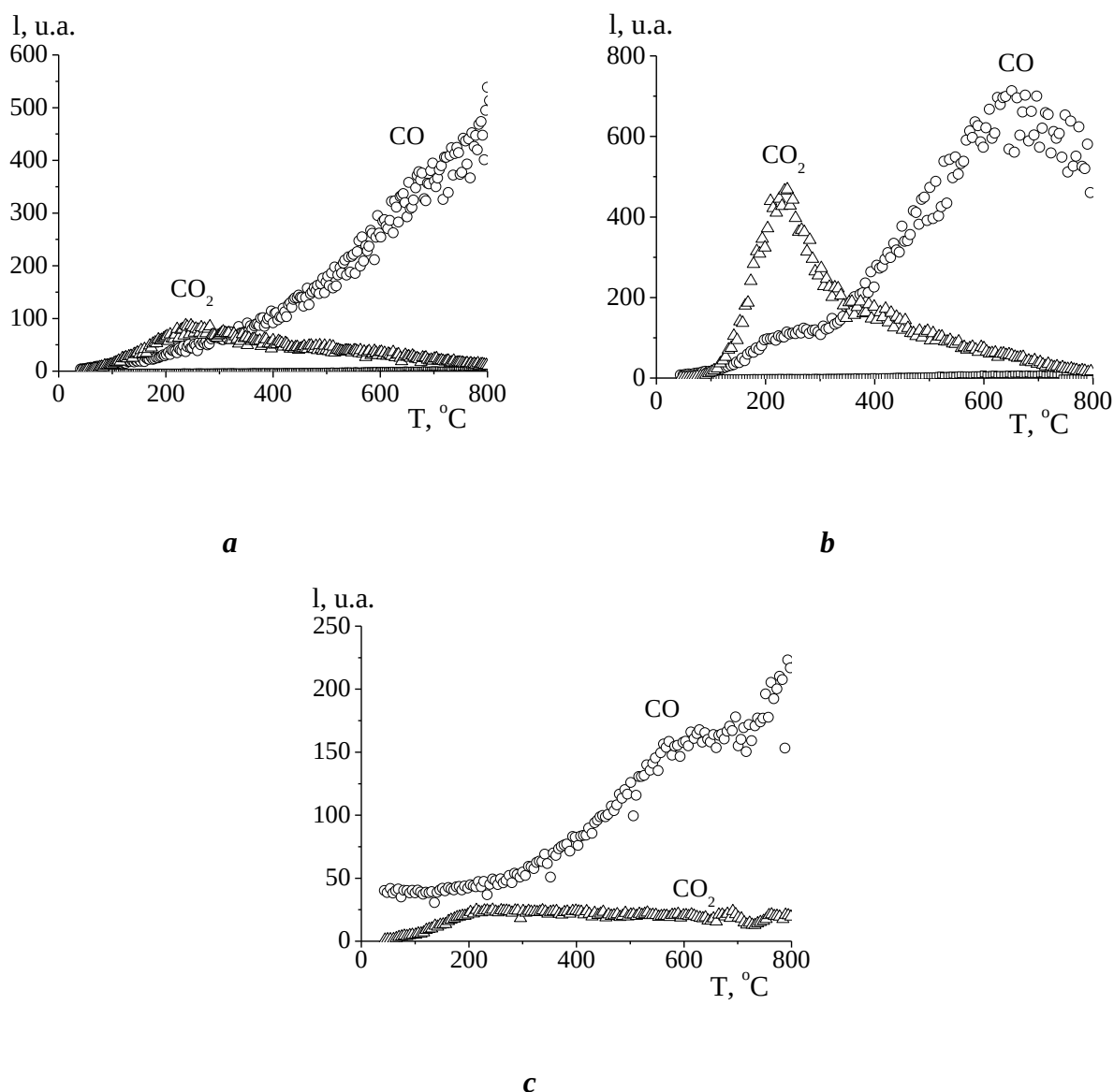


Fig. 3.10. Spectrele de masă a mostrelor de cărbune activ (a)- AG-5, (b)- AG-5ox și (c)- CAN-7 [190].

Evaluarea proprietăților acido-bazice ale adsorbanților carbonici prin titrări electrometrice

Primele încercări de evaluare a proprietăților acido-bazice ale adsorbanților carbonici prin titrări pH-metrice, în Institutul de Chimie au fost efectuate încă la începutul anilor 2000 [177]. În timp metoda a fost perfectată, totodată folosind și un titrator automat ce a facilitat lucrul experimental.

În ultimul timp metoda de titrare potențiometrică este utilizată de mulți cercetători pentru a evalua proprietățile de suprafață [191-193].

Titările au fost efectuate folosind titratorul automat Methrom 848, cu agitator cu ax de tip *propeller*. Pentru titrări alcalimetrice cu NaOH sau acidimetrice cu HCl, s-au folosit suspensii

apoase cu un conținut de 0,1-0,2 g probă. Mostrele de cărbune au fost contactate cu soluții de NaNO_3 sau NaCl (0,01; 0,05; 0,1 M) timp de 2 zile, pentru umectarea completă și stabilirea echilibrului. Titrarea s-a efectuat în atmosferă inertă, barbotând argon prin suspensie înainte de titrare (cca. 1 oră) și în timpul titrării, pentru diminuarea influenței CO_2 .

Au fost efectuate cercetări în vederea specificării unor aspecte metodologice pentru evaluarea proprietăților acido-bazice ale adsorbantilor carbonici. Pentru selectarea diferitor regimuri de titrare automată (debit titrant, concentrații titrant, raport solid lichid, regim de agitare, mediu de titrare (azot sau argon)), influența electrolitului de suport (NaCl , NaNO_3) și a concentrației electrolitului de suport, influența umectării sau echilibrării probelor de cărbune activ cu soluție de electrolit.

Proprietățile acido-bazice ale cărbunilor activi au fost studiate prin aplicarea titrărilor pH-metrice (curba integrală, curba diferențială). În Figurile 3.11 și 3.12 sunt prezentate curbele de titrare pH-metrică pentru 2 fracțiuni de lucru ale cărbunelui AG-5ox, în prezența NaCl în calitate de electrolit de suport (3 concentrații) [190]. După cum se observă din figuri, cu cât fracțiunea cărbunelui activ este mai mică, cu atât picurile sunt mai evidente. 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 $\text{pK} = 5,6; 6,9; 9,1$ [191]. 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 ($\text{pK}=10,1-10,7$) [192].

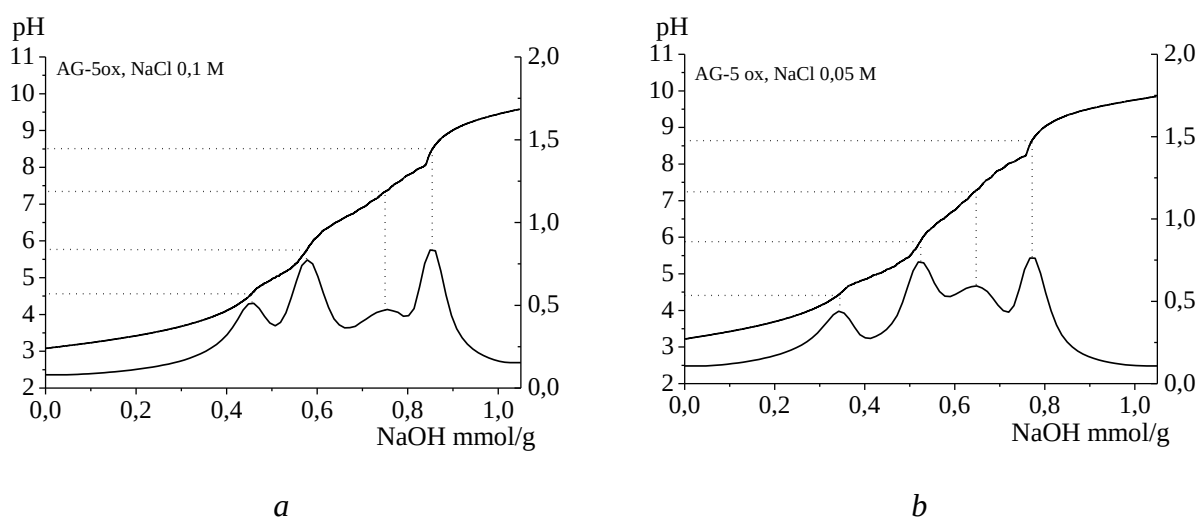


Fig. 3.11. Titrare pH-metrică cu soluție de NaOH a cărbunelui activ AG-5ox (fr. 0,8-2,0mm) în prezența electrolitului de suport NaCl : (a)- 0,1M; (b)- 0,05M [190].

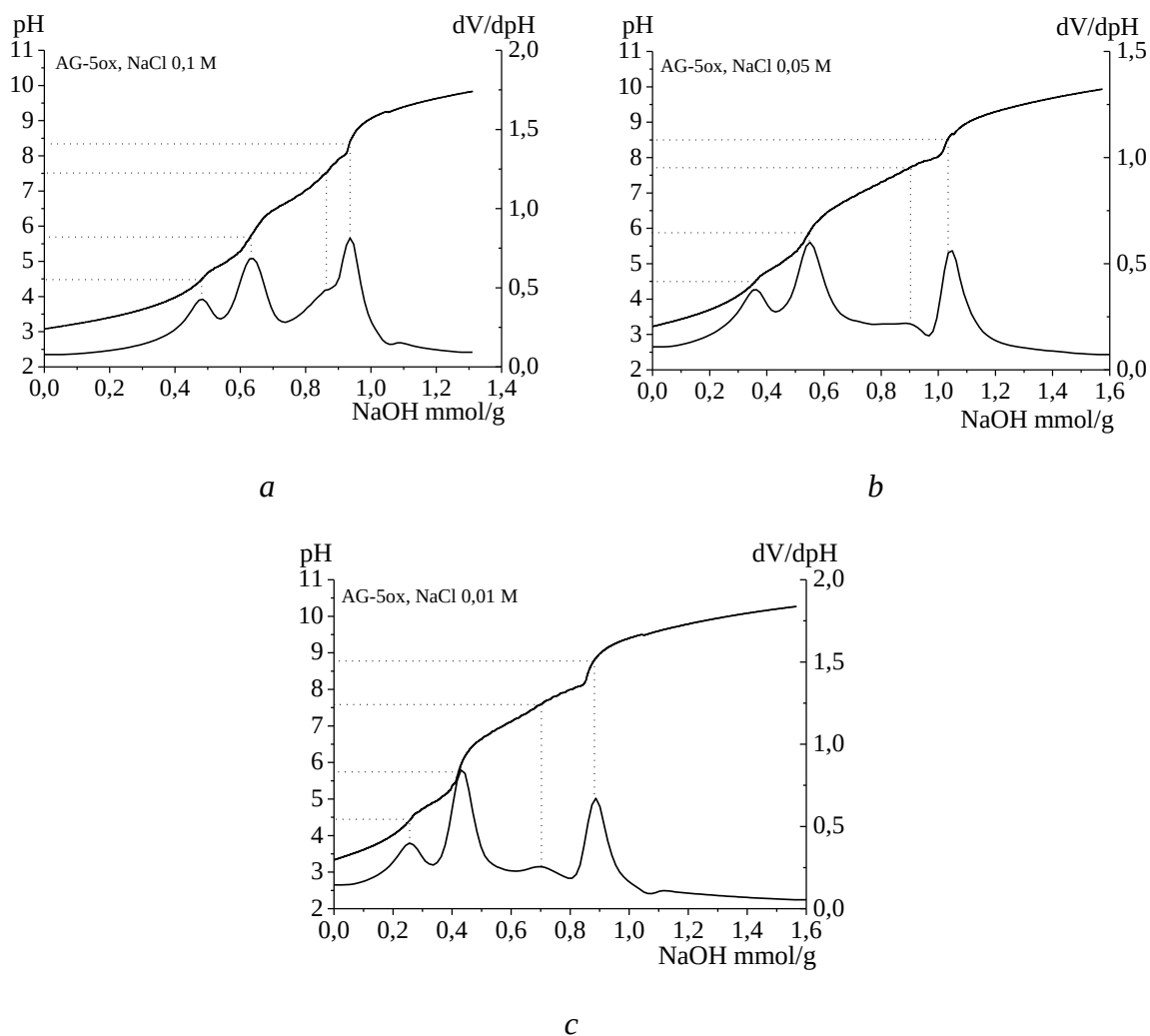


Fig. 3.12. Titrare pH-metrică cu soluție de NaOH a cărbunelui activ AG-5ox (fr. 0,8-1,3mm) în prezența electrolitului de suport NaCl: (a)- 0,1M; (b)- 0,05M; (c)- 0,01M [190].

Spre deosebire de cărbunele activ oxidat AG-5ox, pe curba de pH a căruia se găsesc 4 picuri distincte, în cazul cărbunelui activ CAN-7, pe curba de pH se găsește doar un pic, poziționat la 8,2-8,7 (Figura 3.13).

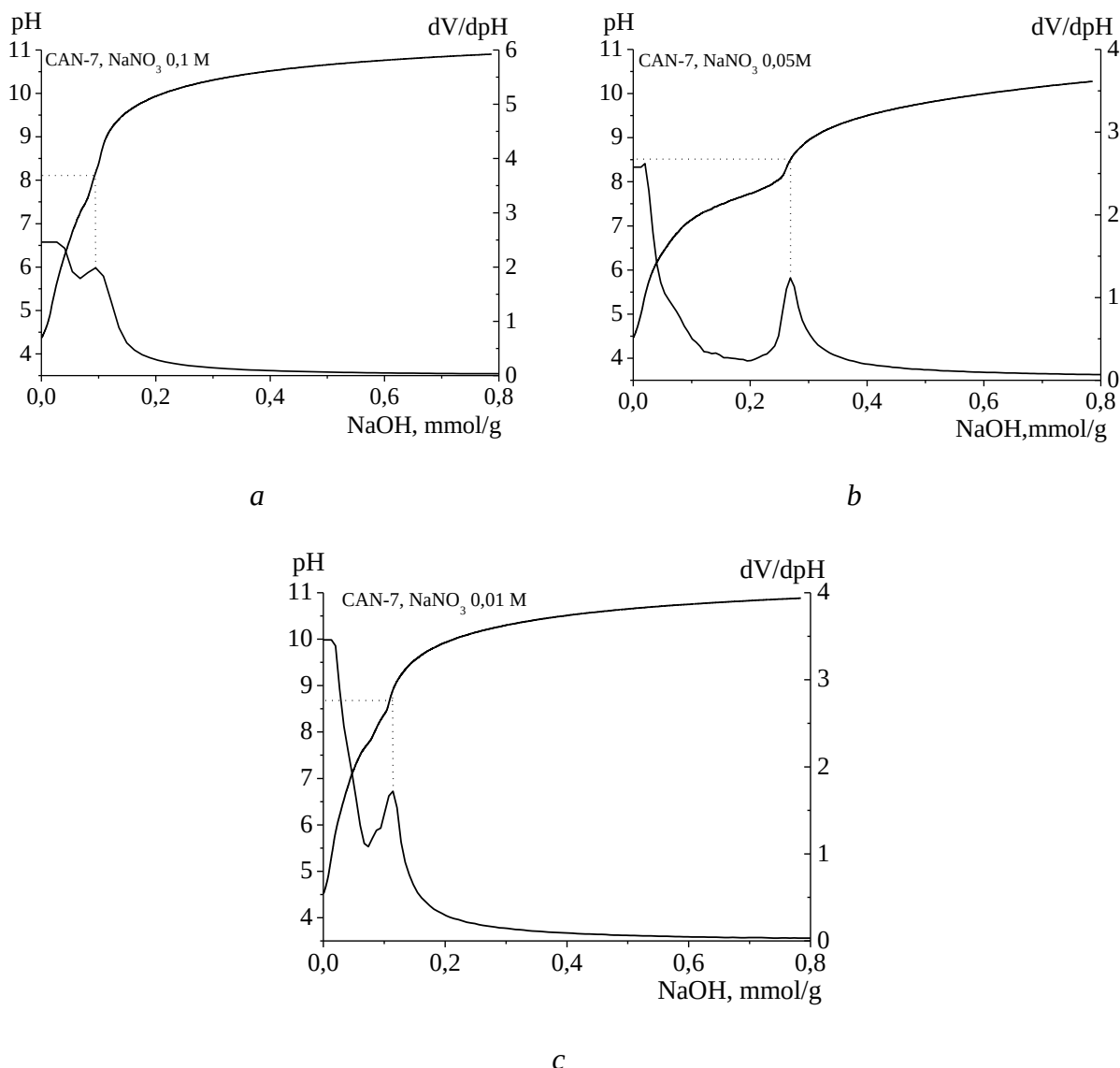


Fig. 3.13. Titrare pH-metrică cu soluție de NaOH a cărbunelui activ CAN-7 (fr. 0,8-1,3mm) în prezența electrolitului de suport NaNO₃: (a)- 0,1M; (b)- 0,05M; (c)- 0,01M.

Pentru determinarea valorii pH_{PZS} s-a analizat aplicabilitatea a 2 metode:

i) metoda titrării acido-bazice a cărbunilor activi la diferite concentrații a electrolitului de suport și determinarea pH-ului în punctul de intersecție a curbelor excesului net de protoni funcție de pH;

ii) metoda extrapolării pH-ului inițial (pH_0) al suspensiei în funcție de tăria ionică, înregistrând dinamica pH-ului.

Cantitatea totală de poziții deprotonate (Q) pe suprafața cărbunilor activi este calculată din ecuația balanței protonilor, folosind datele obținute la titrarea mostrelor. Pentru estimarea punctului zero sarcini se construiesc curbele afinității protonice în funcție de pH, pentru 3 concentrații a electrolitului de suport.

Pentru cărbunele activ oxidat AG-5ox, valoarea pH_{PZS} estimată prin 2 metode este de cca. 3,06 (Figurile 3.14 și 3.15). Situația este diferită pentru cărbunele activ inițial AG-5, prin metoda intersecției curbelor excesului net de protoni în funcție de valoarea pH-ului la diferite concentrații a electrolitului de suport, în intervalul de pH 5-9 sarcina pe suprafață este zero (Figura 3.16); metoda extrapolării pH-ului inițial (pH_0) al suspensiei în funcție de tăria ionică, valoarea pH_{PZS} se găsește între 6,59 și 6,63 (Figura 3.17).

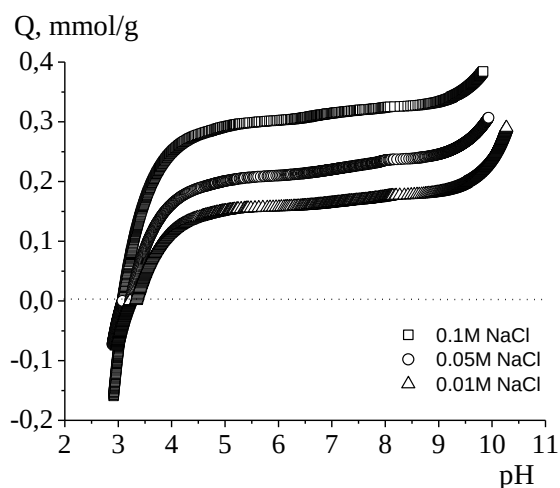


Fig. 3.14. Curbele afinității protonice pe suprafața AG-5ox (fr. 0,8-1,3mm) în funcție de pH, în prezența electrolitului de suport NaCl.

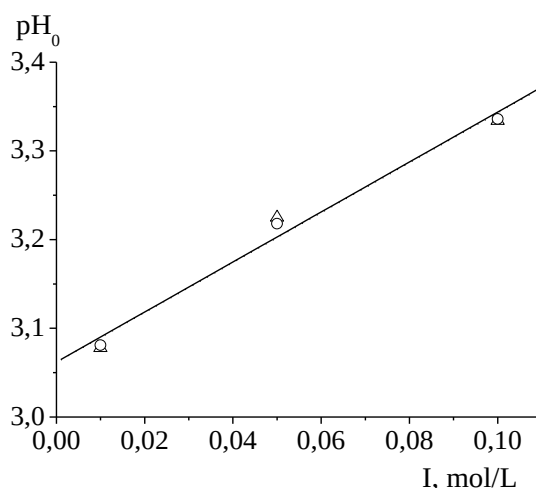


Fig. 3.15. Metoda extrapolării pH-ului inițial (pH_0) al suspensiei de cărbune activ AG-5ox (fr. 0,8-1,3mm), în funcție de tăria ionică a electrolitului de suport.

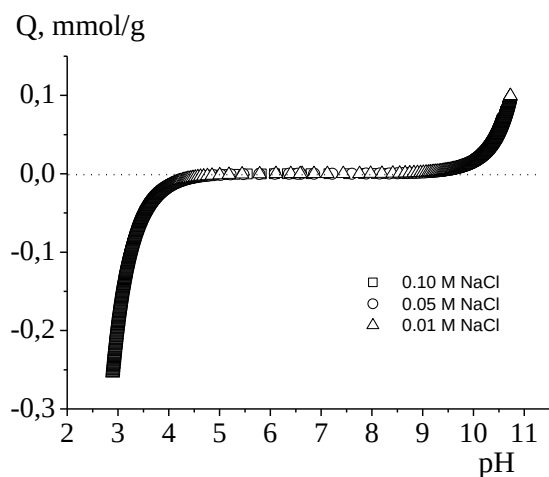


Fig. 3.16. Curbele afinității protonice pe suprafața AG-5 (fr. 0,8-1,3mm) în funcție de pH, în prezența electrolitului de suport NaCl.

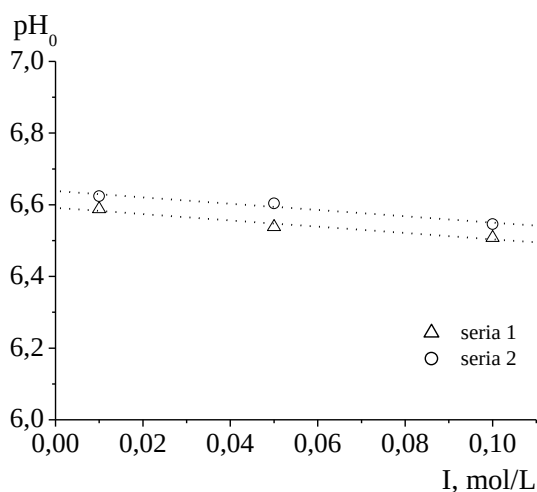


Fig. 3.17. Metoda extrapolării pH-ului inițial (pH_0) al suspensiei de cărbune activ AG-5 (fr. 0,8-1,3mm), în funcție de tăria ionică a electrolitului de suport.

Pentru cărbunele activ CAN-7 valoarea pH_{PZS} estimată este de cca. 4,2 (Figura 3.18).

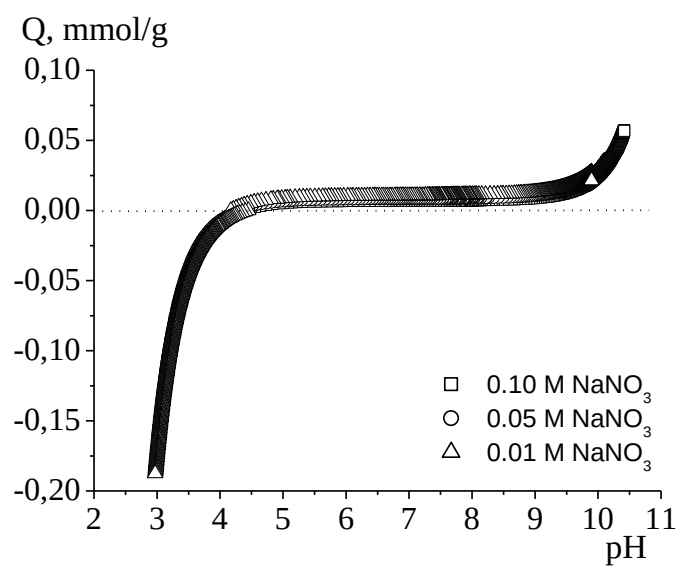


Fig. 3.18. Curbele afinității protonice pe suprafața CAN-7 (fr. 0,8-1,3mm) în funcție de pH, în prezența electrolitului de suport NaNO_3 .

3.3. Evaluarea proprietăților redox ale adsorbanților carbonici

Proprietățile redox ale adsorbanților carbonici au fost evaluate prin metoda chemiluminiscenței, în sistemul peroxid de hidrogen - luminol. Activitatea redox a cărbunilor activi AG-5 și AG-5ox este prezentată în Figura 3.19 [194]. După cum se observă, proba inițială AG-5 are proprietăți reducătoare și captează radicalii liberi generați în sistem, iar proba modificată prin oxidare cu acid azotic, AG-5ox, are proprietăți pro-oxidante. Activitatea mostre AG-5ox scade în primele cca. 75 sec. după care se menține constantă pe parcursul a cel puțin 300 sec. (Figura 3.19, curba 2). Stingerea semnalului chemiluminiscent pentru proba de cărbune activ CAN-7 este foarte asemănătoare cu cea a probei martor (Figura 3.20).

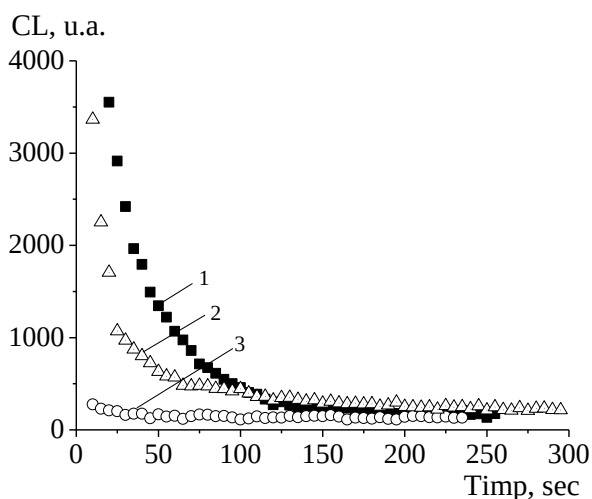


Fig. 3.19. Curbele semnalului chemiluminiscent pentru martor (1) și cărbunii activi (2)- AG-5ox și (3)- AG-5 [194].

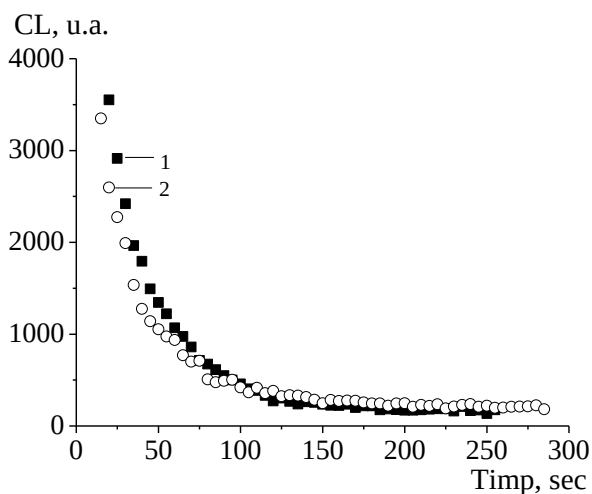


Fig. 3.20. Curbele semnalului chemiluminiscent pentru martor (1) și cărbunele activ CAN-7 (2).

3.4. Concluzii la capitolul 3

1. Determinarea structurii poroase a cărbunilor activi AG-5 și AG-5ox din izotermele de adsorbție-desorbție a azotului relevă că ambii cărbuni sunt microporoși. După procesul de oxidare suprafața cărbunelui (S_{BET}), volumul total (V_{total}) și volumul microporilor (V_{micro}) cresc cu cca. 15%, acest lucru poate fi explicat prin dizolvarea metalelor (cenușii din cărbunele activ) și astfel se deblochează câțiva pori.
2. Cărbunele activ inițial AG-5 conține cca. 16% cenușă 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).
3. Cantitatea de grupări totale acide (titrate cu soluție de NaOH, metoda Boehm) pe suprafața mostrei 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.
4. Prin folosirea tehnicii titrărilor pH-metrice pentru evaluarea caracteristicilor acido-bazice ale adsorbanților carbonici, au fost identificate pe suprafața cărbunelui activ oxidat, AG-5ox, 4 tipuri de grupe funcționale, punct de echivalență la pH cca. 4,4-4,5; 5,75-5,85; 7,30-7,65; 8,40-8,65. Iar valoarea pH-ului în punctul zero sarcini de cca. 3.
5. Pentru cărbunele activ CAN-7 din curba de pH se identifică doar un tip de grupări funcționale, punct de echivalență la pH cca. 8,5. Iar valoarea pH-ului în punctul zero sarcini este de cca. 4,2.
6. Pentru cărbunele activ AG-5 în intervalul de pH 5 și 9 sarcina pe suprafața cărbunelui activ este zero.
7. Proprietățile redox ale adsorbanților carbonici au fost evaluate prin metoda chemiluminiscentei în sistemul peroxid de hidrogen -luminol. Proba inițială AG-5 are proprietăți reducătoare și captează radicalii liberi generați în sistem, iar proba modificată prin oxidare cu acid azotic, AG-5ox, are proprietăți pro-oxidante. Activitatea acesteia scade în primele cca. 75 sec. după care se menține constantă pe parcursul a cel puțin 300 sec. Stingerea semnalului chemiluminiscent pentru proba de cărbune activ CAN-7 este foarte asemănătoare cu cea a probei martor.

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 [79-84]; denitrificarea chimică [79, 85-89]; adsorbția [90-93, 95-97]. S-a constatat că adsorbția este mai bună decât alte tehnici de purificare a apei în ceea ce privește: ușurința de aplicare, costul, simplitatea *designului* și fezabilitatea pentru tratarea *in situ* a apelor subterane și de suprafață. În plus, adsorbția nu necesită procese de întreținere calificate și procese intensive ale echipamentelor și, prin urmare, poate fi aplicată în zonele rurale [78].

Procedeele de reducere catalitică a nitraților și nitriților, sugerat în literatura de specialitate ca o metodă promițătoare de îndepărtare a ionilor de nitrit și nitrat din apă, constă în reducerea ionilor de nitrit până la azot în prezența catalizatorilor metalici și a unui agent reducător, de obicei hidrogenul. O alternativă a metodei de îndepărtare chimică a ionilor de nitrit prin reducere până la azot, este metoda de oxidare a ionilor de nitrit până la ioni de nitrat. Acest proces are loc în prezența catalizatorilor, fie electrocatalitic în prezența complexilor de metale de tranziție (Co, Mo) sau a hipocloritului de sodiu [94, 111, 112, 195], sau în prezența catalizatorilor carbonici modificați cu metale [90, 113-116].

Capacitatea catalizatorilor carbonici pentru oxidarea ionilor de nitrit în prezența oxigenului depinde de mai mulți factori: natura suportului carbonic și metoda de obținere a cărbunelui activ (prin metoda fizică cu vapori de apă, metoda chimică cu acid fosforic, cu ajutorul microundelor) [90, 113, 114]; modificarea suprafeței suportului carbonic prin oxidare și impregnare cu metale [115, 116]; tipul metalului impregnat pe suprafața cărbunelui activ [113, 116, 117].

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 procedeeului 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

4.1.1. Procesul de adsorbție a ionilor de nitrit din apă pe cărbunele activ comercial AG-5

Procesul de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ AG-5 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 cărbunele activ AG-5 este prezentată în Figura 4.1, din care rezultă că echilibrul de adsorbție se stabilește timp de cca. 1000 min.

Izoterma de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ AG-5 a fost studiată la 2 valori a pH-ului (Figurile 4.2-4.4). Odată cu micșorarea pH-ului soluției de la 6 la 3, valoarea adsorbției crește de cca. 12 ori. Acest comportament este datorat excesului de protoni la un pH mai mic, ceea ce conduce la creșterea numărului de poziții încărcate pozitiv pe suprafața cărbunelui activ, care favorizează adsorbția ionilor de nitrit datorită atracției electrostatice.

De menționat, că la valori mici a pH-ului, ionii de nitrit se află în echilibru cu forma HNO_2 , deoarece HNO_2 este un acid slab cu $K_a 5,1 \cdot 10^{-4}$ [196]:

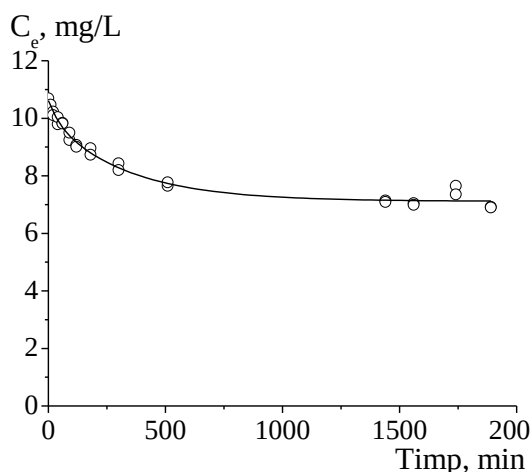


Fig. 4.1. Cinetica procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ inițial AG-5. Raport S:L=1:100, Frația CA= 0,8-2,0 mm.

Pentru prelucrarea datelor experimentale au fost aplicate modele teoretice de adsorbție Langmuir și Freundlich. Valoarea pH-ului soluției finale se mărește până la 6,7÷6,9 deoarece cărbunele activ AG-5 are suprafață bazică (capitolul 3) (Figura 4.3). Conform izotermei de adsorbție, cărbunele activ AG-5 adsoarbe circa 0,18 mg/g de nitrit (Figura 4.2).

Pentru a înțelege ce se întâmplă cu ionii de nitrit pe suprafața cărbunelui activ a fost studiată și izoterma de adsorbție a ionilor de nitrat. Ionii de nitrat au fost determinați prin metoda elaborată în cadrul tezei (capitolul 2). În soluțiile la echilibru a fost determinată și valoarea

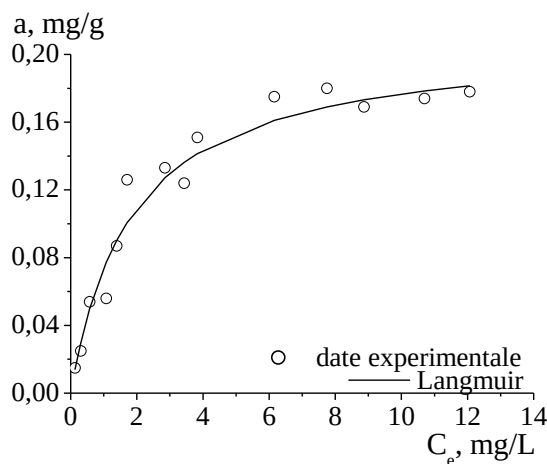


Fig. 4.2. Izoterma de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ oxidat AG-5 și verificarea modelelor izotermelor teoretice.

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

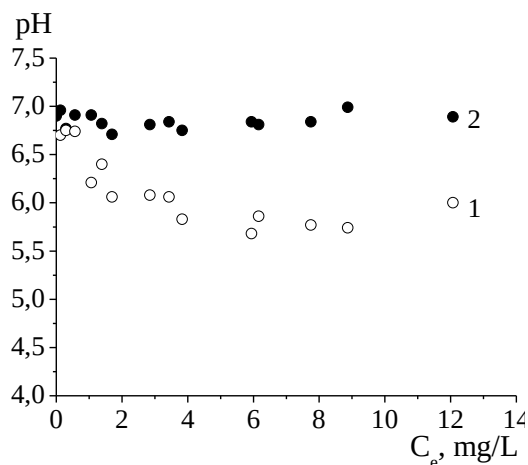


Fig. 4.3. Valoarea pH-ului soluțiilor de nitrit inițiale și după contactarea cu cărbunele activ AG-5.

(1)- soluție inițială, (2)- soluție finală.

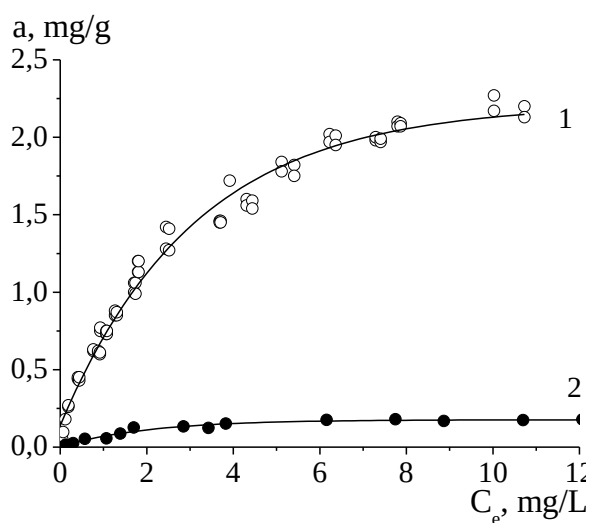


Fig. 4.4. Izoterma de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ AG-5, la pH 3 (1) și 6 (2).

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

pH-ului, totodată, nu au fost depistați ioni de amoniu în soluție. Izoterma de adsorbție a ionilor de nitrat și valoarea pH-ului soluțiilor sunt prezentate în Figurile 4.5 și 4.6. Constantele izotermelor Langmuir și Freundlich pentru adsorbția ionilor de nitrit și nitrat pe cărbunele activ AG-5 sunt prezentate în Tabelul 4.1, iar rezultate comparative privind adsorbția maximă a ionilor de nitrit pe cărbunii activi AG-5 și AG-5ox sunt prezentate în Tabelul 4.2.

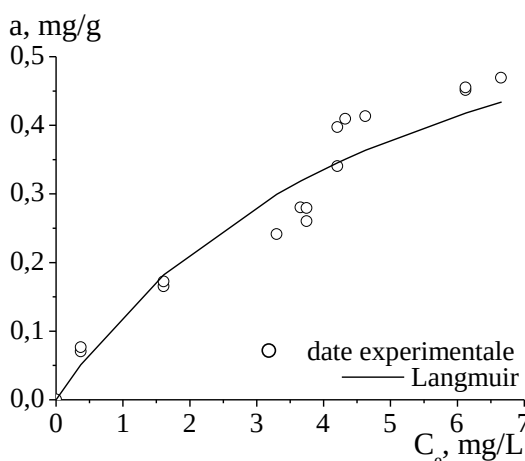


Fig. 4.5. Izotermele de adsorbție a ionilor de nitrat pe cărbunele activ AG-5 și verificarea modelelor izotermelor teoretice.
Raport S:L=1:100,
fracția CA= 0,8-2,0 mm, pH=6.

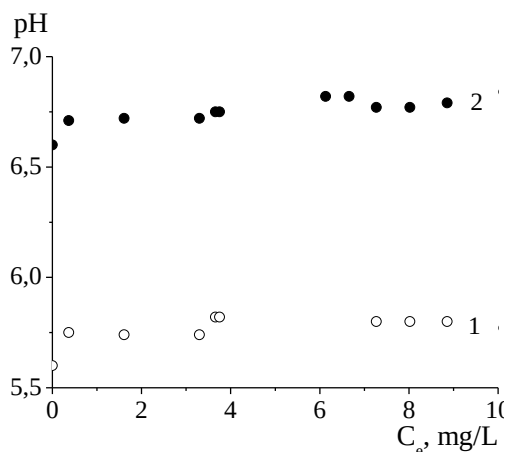


Fig. 4.6. Valoarea pH-ului soluțiilor de nitrat inițiale și după contactarea cu cărbunele activ AG-5.
(1)- soluție inițială, (2)- soluție finală.

Tabelul 4.1. Constantele izotermelor Langmuir și Freundlich pentru adsorbția ionilor de nitrit și nitrat pe cărbunele activ AG-5 [197]

Tip de ioni	Langmuir						Freundlich		
	tipul 1			tipul 2			K_f	$1/n$	R^2
	a_{max} mg/g	K L/mg	R^2	a_{max} mg/g	K L/mg	R^2			
nitrit	0,209	0,546	0,992	0,197	0,610	0,989	0,013	0,546	0,958
nitrat	0,776	0,191	0,813	0,494	0,461	0,984	0,524	0,655	0,982

Tabelul 4.2. Estimarea valorii adsorbției maxime a ionilor de nitrit pe cărbunii activi AG-5 și AG-5ox, obținute atât experimental cât și din calcule teoretice.

Adsorbția maximă a_{max} , mg/g				
Mostra	experimental	calcule teoretice		
		Langmuir		Freundlich
		tipul 1	tipul 2	
AG-5	0,174÷0,178	0,209 calc.	0,196 calc.	~0,05 izot
AG-5ox	1,4÷1,5	1,567 calc.	1,384 calc.	~0,21 izot

4.1.2. Procesul de adsorbție a ionilor de nitrit din apă pe cărbunele activ oxidat AG-5ox

Procesul de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ AG-5ox a fost studiat variind concentrația inițială a adsorbatului, 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 cărbunele activ AG-5ox este prezentată în Figurile 4.7 și 4.8. După cum se vede din figuri echilibrul de adsorbție se stabilește timp de cca. 1000 min, iar valoarea pH-ului în soluțiile după contactare cu cărbunele activ AG-5ox scade de la 6 la 4,5 (Figura 4.8) [197].

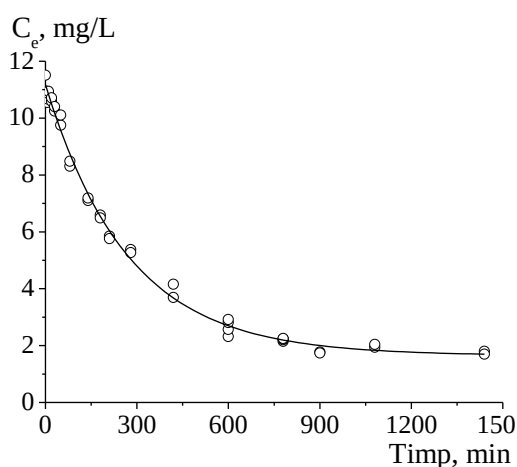


Fig. 4.7. Cinetica procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe AG-5ox.
Raport S:L=1:100,
fracția CA= 0,8-2,0 mm, pH=6.

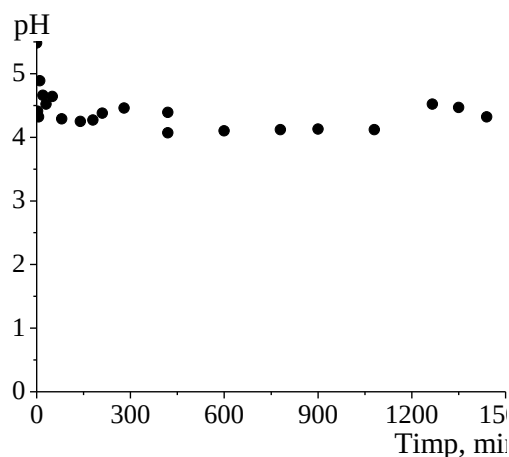
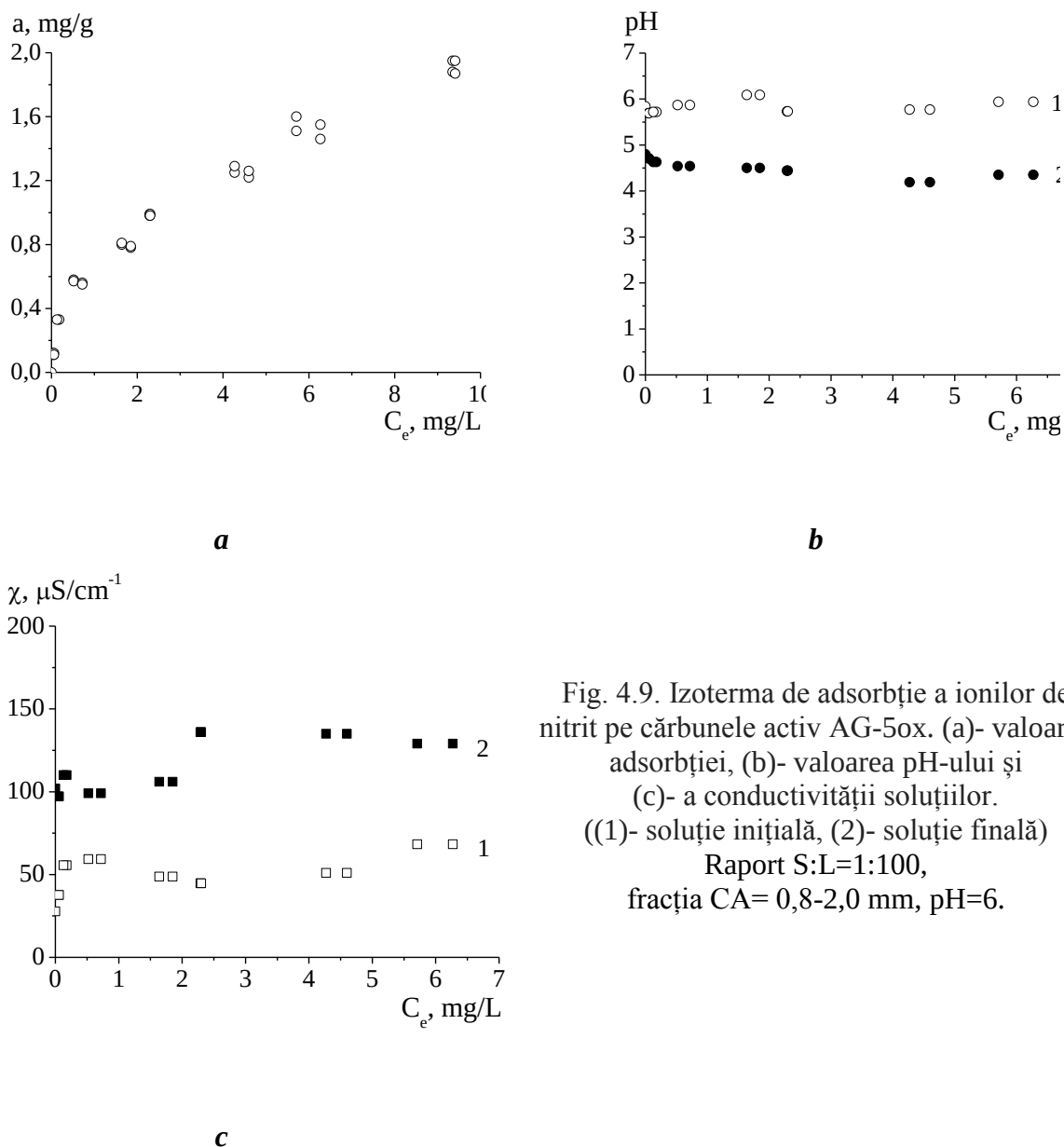


Fig. 4.8. Valoarea pH-ului soluțiilor de nitrit după contactarea cu AG-5ox.

Izotermele de adsorbție a ionilor de nitrit și nitrat pe cărbunele activ oxidat AG-5ox și valoarea pH-ului și a conductivității soluțiilor sunt prezentate în Figurile 4.9-4.11. Datele experimentale au fost verificate folosind modelele izotermelor teoretice Langmuir și Freundlich. Constantele izotermelor Langmuir și Freundlich pentru adsorbția ionilor de nitrit și nitrat pe cărbunele activ AG-5ox sunt prezentate în Tabelul 4.3. Foarte bine aproximează datele experimentale modelul de adsorbție Langmuir. După unii autori, ambele modele teoretice (Langmuir și Freundlich) descriu adecvat procesul de adsorbție a ionilor de nitrit și nitrat pe cărbuni activi [92], iar alții consideră că modelul Freundlich este cel mai adecvat [198]. După procesul de oxidare, capacitatea de adsorbție a cărbunelui activ (mostra AG-5ox) pentru ionii de nitrit crește de cca. 8 ori [197].



În cazul adsorbției ionilor de nitrat se constată o afinitate mai mare a ionilor de nitrat pentru cărbunele AG-5 (cu suprafața bazică) decât pentru AG-5ox (cu suprafața acidă). Afinitatea ionilor de nitrat pentru AG-5 este de cca. 2,5 ori mai mare decât afinitatea ionilor de nitrit [197].

Tabelul 4.3. Constantele izotermelor Langmuir și Freundlich pentru adsorbția ionilor de nitrit și nitrat pe cărbunele activ AG-5ox [197]

Tip de ioni	Langmuir						Freundlich		
	tipul 1			tipul 2			Kf	1/n	R ²
	a _{max} mg/g	K _L L/mg	R ²	a _{max} mg/g	K _L L/mg	R ²			
nitrit	1,567	0,665	0,983	1,385	0,891	0,986	0,065	0,612	0,978
nitrat	0,210	0,083	0,915	0,712	0,008	0,972	0,012	0,772	0,963

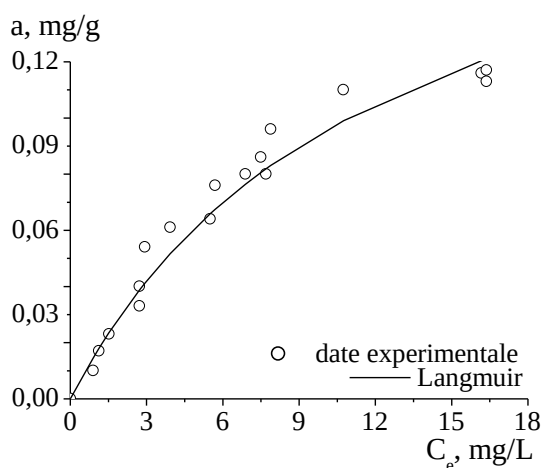


Fig. 4.10. Izoterma de adsorbție a ionilor de nitrat pe cărbunele activ oxidat AG-5ox și verificarea modelelor izotermelor teoretice.

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

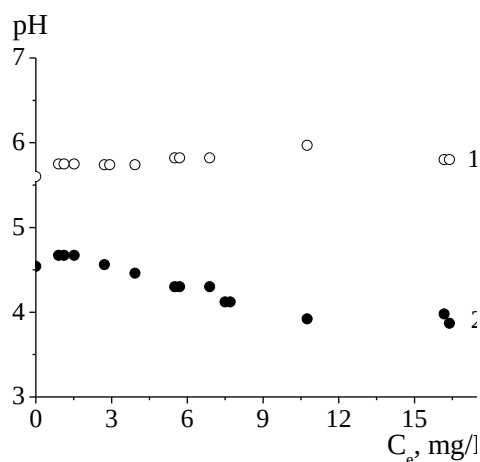
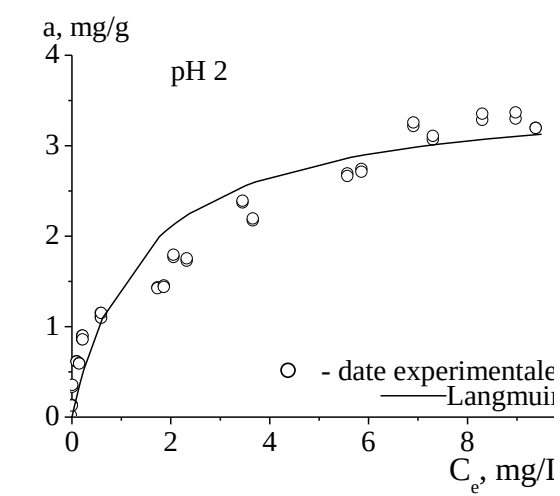


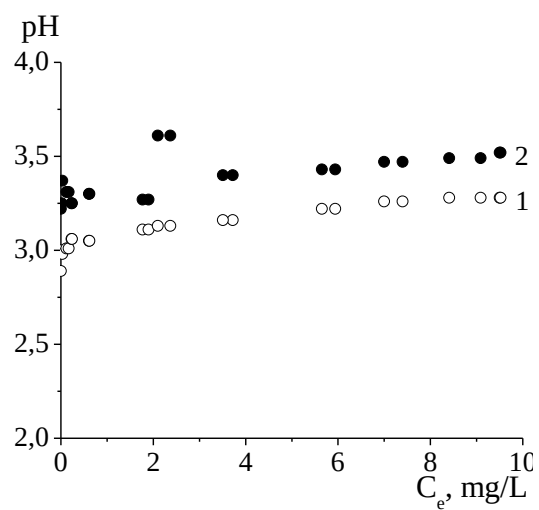
Fig. 4.11. Valoarea pH-ului soluțiilor de nitrat inițiale (1) și după contactarea cu cărbunele activ AG-5ox (2).

Procesul de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ oxidat AG-5ox a fost studiat în funcție de valoarea pH-ului soluției. În Figurile 4.9 și 4.12-4.14 sunt prezentate izotermele de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ oxidat AG-5ox obținute pentru diferite valori a pH-ului, valoarea pH-ului soluției și conductivitatea.

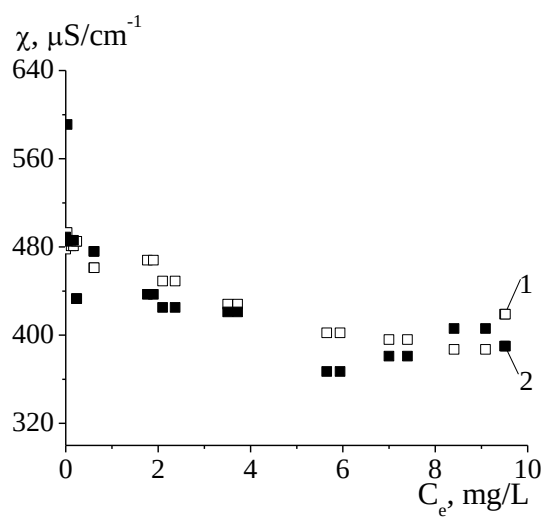
Conform valorii adsorbției maxime, rezultă că procesul de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ oxidat AG-5ox depinde de valoarea pH-ului mediului, odată cu mărirea valorii pH-ului adsorbția descrește de cca. 4 ori (de la cca. 3,2 până la 0,8 mg/g). Este evident, că adsorbția ionilor de nitrit depinde de valoarea pH-ului, mediul acid favorizează procesul de adsorbție. Rezultate similare au obținut și alți cercetători [92, 95, 198]. Se presupune că în mediul acid se formează acidul nitros (conform ecuației 4.1), care este legat pe suprafață mai eficient. De asemenea, favorizează procesul de adsorbție interacțiunile acido-bazice dintre ionii de nitrit (bazici) și suprafața acidă a cărbunelui activ AG-5ox. Modificarea valorii pH-ului schimbă densitatea de sarcină pe suprafața cărbunilor activi, care afectează procesul de adsorbție [199]. Cu toate acestea, unii autori afirmă că procesul de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ oxidat (obținut din paie de orez) nu depinde de valoarea pH-ului, și cercetătorii presupun că adsorbția are loc între electronii π delocalizați ai oxigenului liber din centrii bazici de tip Lewis și electronii liberi ai anionului [200, 201].



a



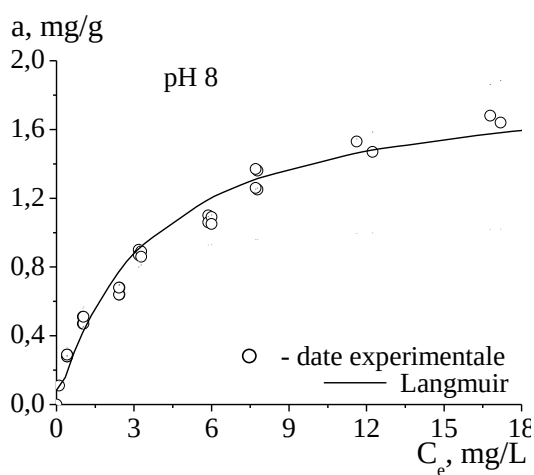
b



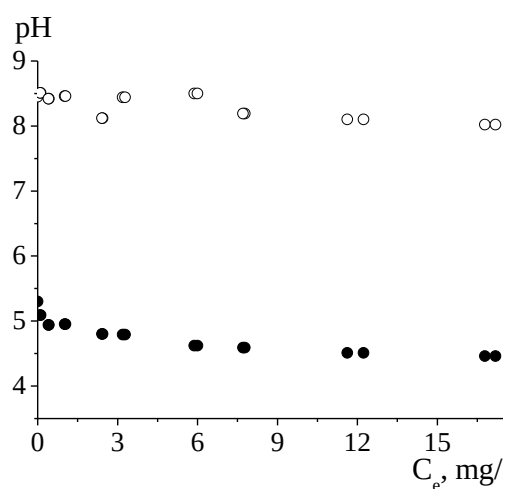
c

Fig. 4.12. Izoterma de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ AG-5ox la pH 2;
(a)- valoarea adsorbției, (b)- valoarea pH-ului
și (c)- a conductivității soluțiilor.
((1)- soluție inițială, (2)- soluție finală)

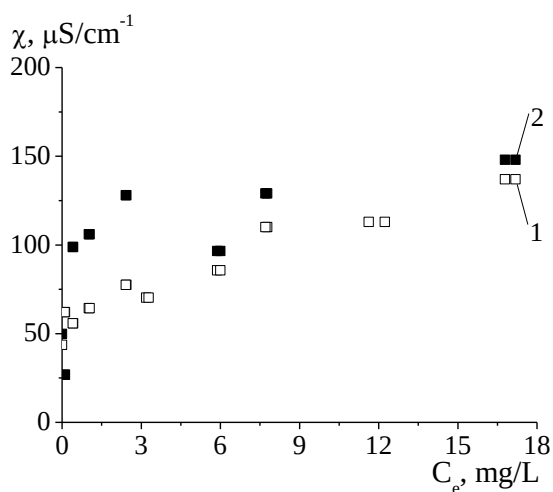
Raport S:L=1:100,
fracția CA= 0,8-2,0 mm.



a



b

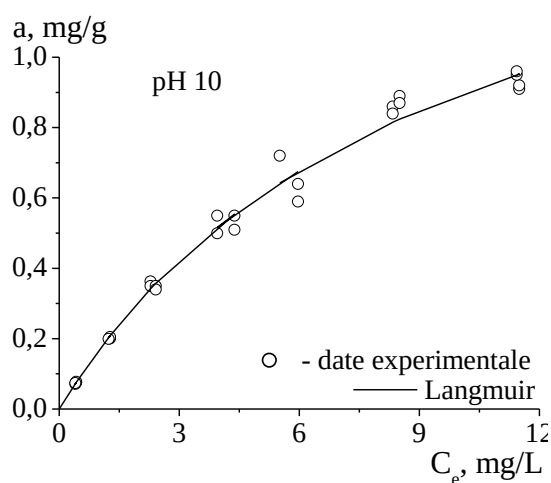


c

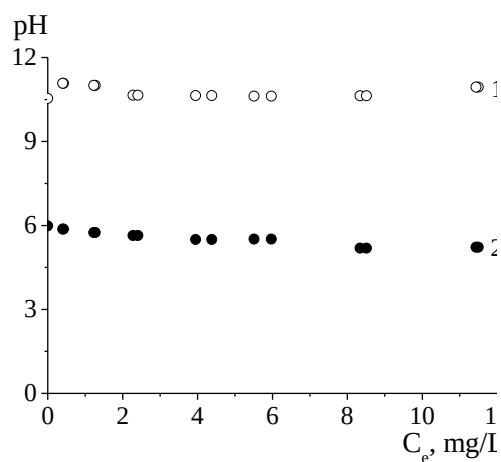
Fig. 4.13. Izoterma de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ AG-5ox la pH 8:
(a) - valoarea adsorbției,
(b) - valoarea pH-ului și
(c) - a conductivității soluțiilor.
((1)- soluție inițială, (2)- soluție finală)

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

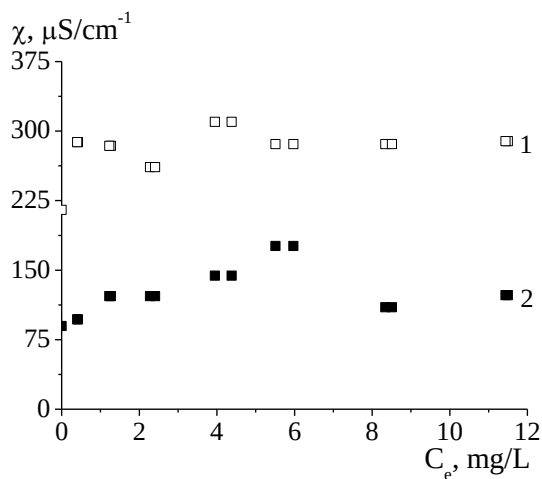
În Tabelul 4.4 sunt prezentate constantele izotermelor teoretice Langmuir și Freundlich aplicate pentru aproximarea datelor experimentale. Cel mai bine aproximează datele experimentale modelul de adsorbție Langmuir [197].



a



b



c

Fig. 4.14. Izoterma de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ AG-5ox la pH 10: (a)- valoarea adsorbției, (b)- valoarea pH-ului și (c)- a conductivității soluțiilor. ((1)- soluție inițială, (2)- soluție finală)

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

Tabelul 4.4. 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

Procesul de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ oxidat AG-5ox a fost studiat și funcție de temperatură. În Figura 4.15 sunt prezentate izotermele de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ oxidat AG-5ox obținute la diferite temperaturi. Din rezultă că procesul de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ oxidat AG-5ox depinde de temperatură, odată cu creșterea temperaturii de la 6 la 25 °C, valoarea adsorbției crește de la cca. 1,3 până la 2,5 mg/g. În Tabelul 4.5 sunt prezentate constantele izotermelor teoretice Langmuir și Freundlich aplicate pentru aproximarea datelor experimentale. Cel mai bine aproximează datele experimentale modelul de adsorbție Langmuir [197].

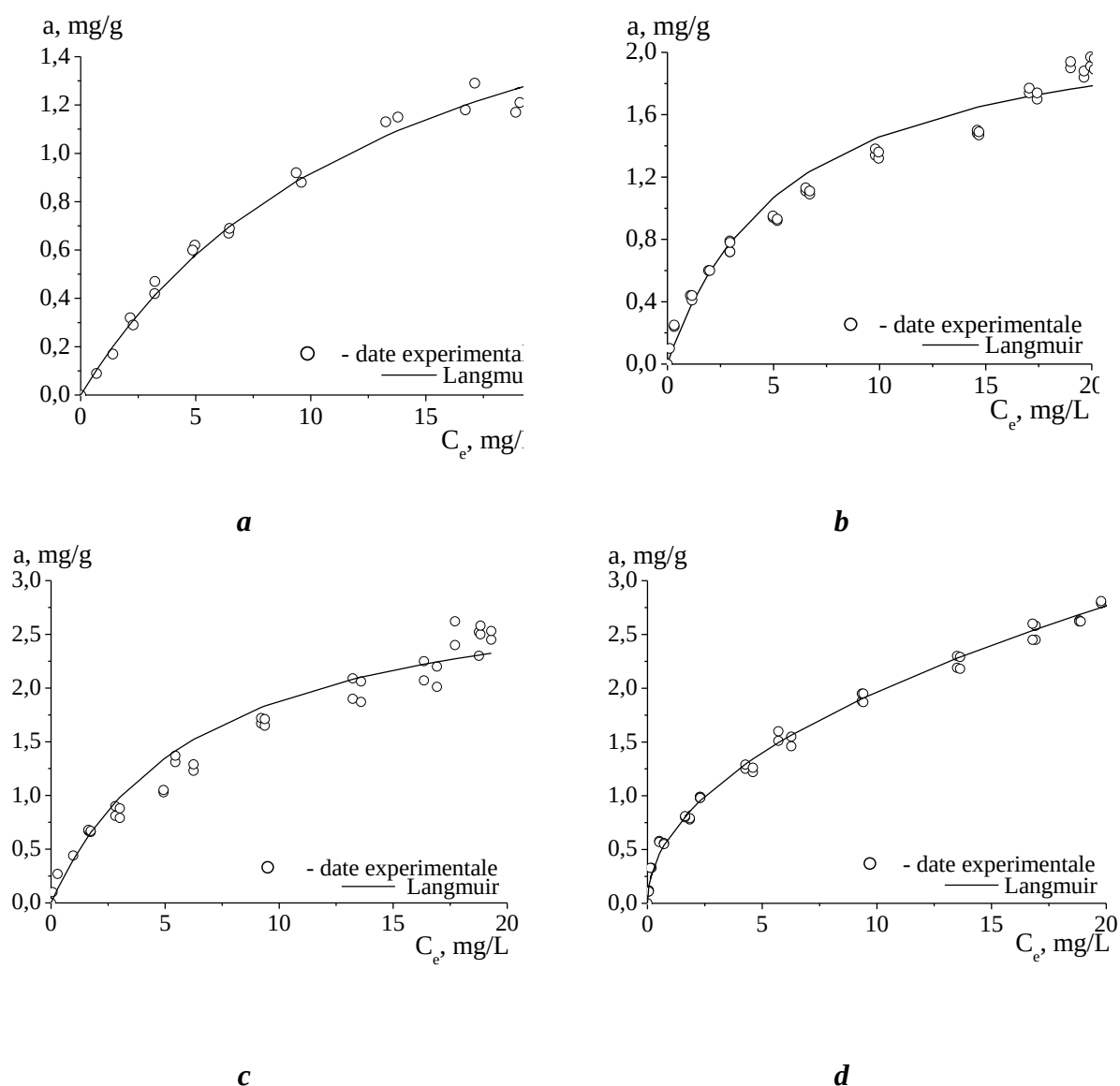


Fig. 4.15. Izotermele de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ oxidat AG-5ox, obținute la diferite temperaturi: (a)- 5°C, (b)- 12°C, (c)- 18°C, (d)- 25°C.

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

Tabelul 4.5. 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

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.

Proba de cărbune activ AG-5ox a fost neutralizată cu soluție de NaHCO_3 (0,05N) timp de 3 zile, după care a fost spălată cu apă distilată până la pH neutru (7,22-7,17) apei de spălare și uscată în etuvă la temperatura 110 ± 5 °C. În continuare se procedează ca în cazul determinării izotermelor de adsorbție.

Izoterma de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ AG-5ox (neutralizat cu NaHCO_3) este prezentată în Figura 4.16 iar valoarea pH-ului și a conductivității soluțiilor în Figura 4.17. Capacitatea de adsorbție a cărbunelui activ oxidat (AG-5ox) pentru ionii de nitrit s-a micșorat de la 2,5-2,8 mg/g (Figura 4.9(a)) 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.

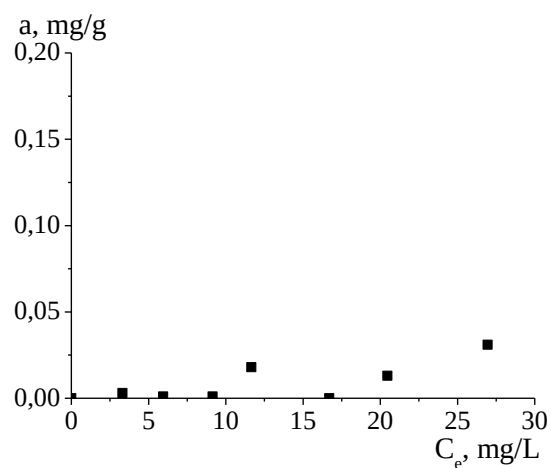


Fig. 4.16. Izoterma de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ AG-5ox (neutralizat).
Raport S:L=1:100, fracția CA= 0,8-2,0 mm, pH=5.

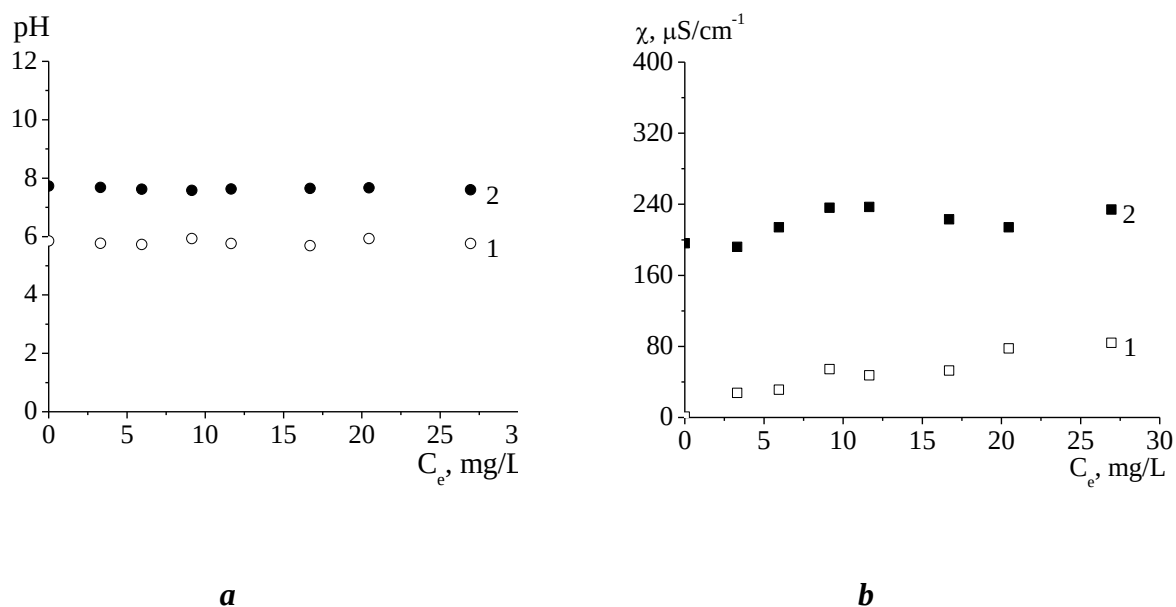


Fig. 4.17. (a)- valoarea pH-ului și (b)- a conductivității soluțiilor.
((1)- soluție inițială, (2)- soluție finală)
Detalii experimentale - Figura 4.16.

4.1.3. Procesul de adsorbție a ionilor de nitrit din apă pe cărbunele activ CAN-7

Cinetica procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN-7 (autohton, obținut din coji de nuci prin metoda de activare chimică cu acid fosforic) a fost studiată la raportul solid:lichid de 1:500, fracțiunea cărbunelui activ între 0,8÷2,0 mm. După stabilirea echilibrului, fazele au fost separate prin filtrare pe hârtie banda albastră, în filtrat s-a determinat concentrația ionilor nitrit, fosfat, valoarea pH-ului și a conductivității (Figura 4.18) [202].

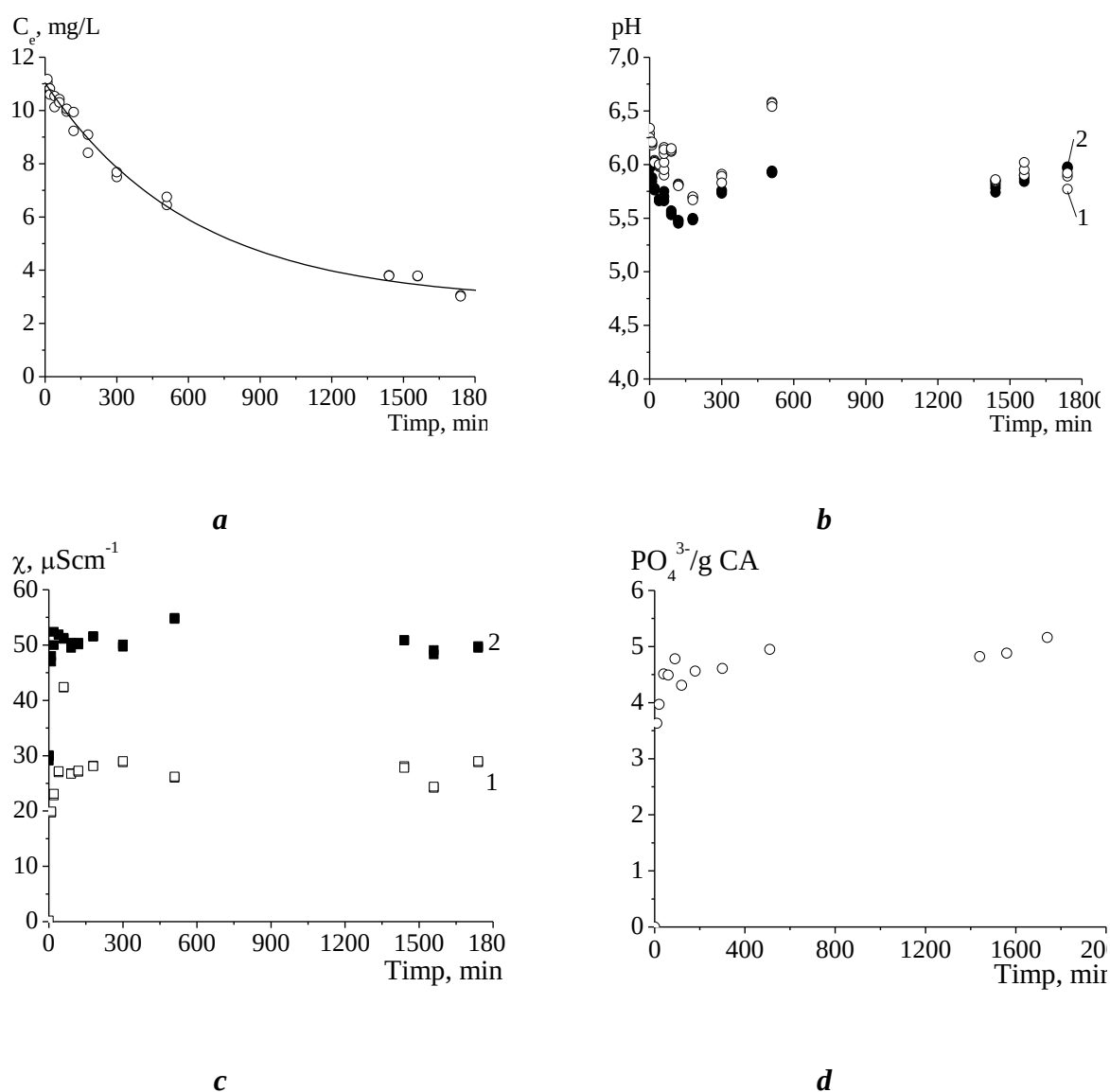


Fig. 4.18. Cinetica procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN-7.

- (a) - valoarea concentrației ionilor de nitrit;
- (b) - valoarea pH-ului soluțiilor inițiale (1) și finale (2);
- (c) - valoarea conductivității soluțiilor inițiale (1) și finale (2);
- (d) - cantitatea de ioni de fosfat determinată în soluțiile după contactarea cu cărbune activ.

Procesul de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN-7 a fost studiat la diferite temperaturi și valori a pH-ului. În Figurile 4.19 și 4.20 sunt prezentate izotermele de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN-7 obținute la diferite temperaturi și valori a pH-ului. În Tabelele 4.6 și 4.7 sunt prezentate constantele izotermelor teoretice Langmuir și Freundlich aplicate pentru aproximarea datelor experimentale. Cel mai bine aproximează datele experimentale modelul de adsorbție Langmuir [202, 203].

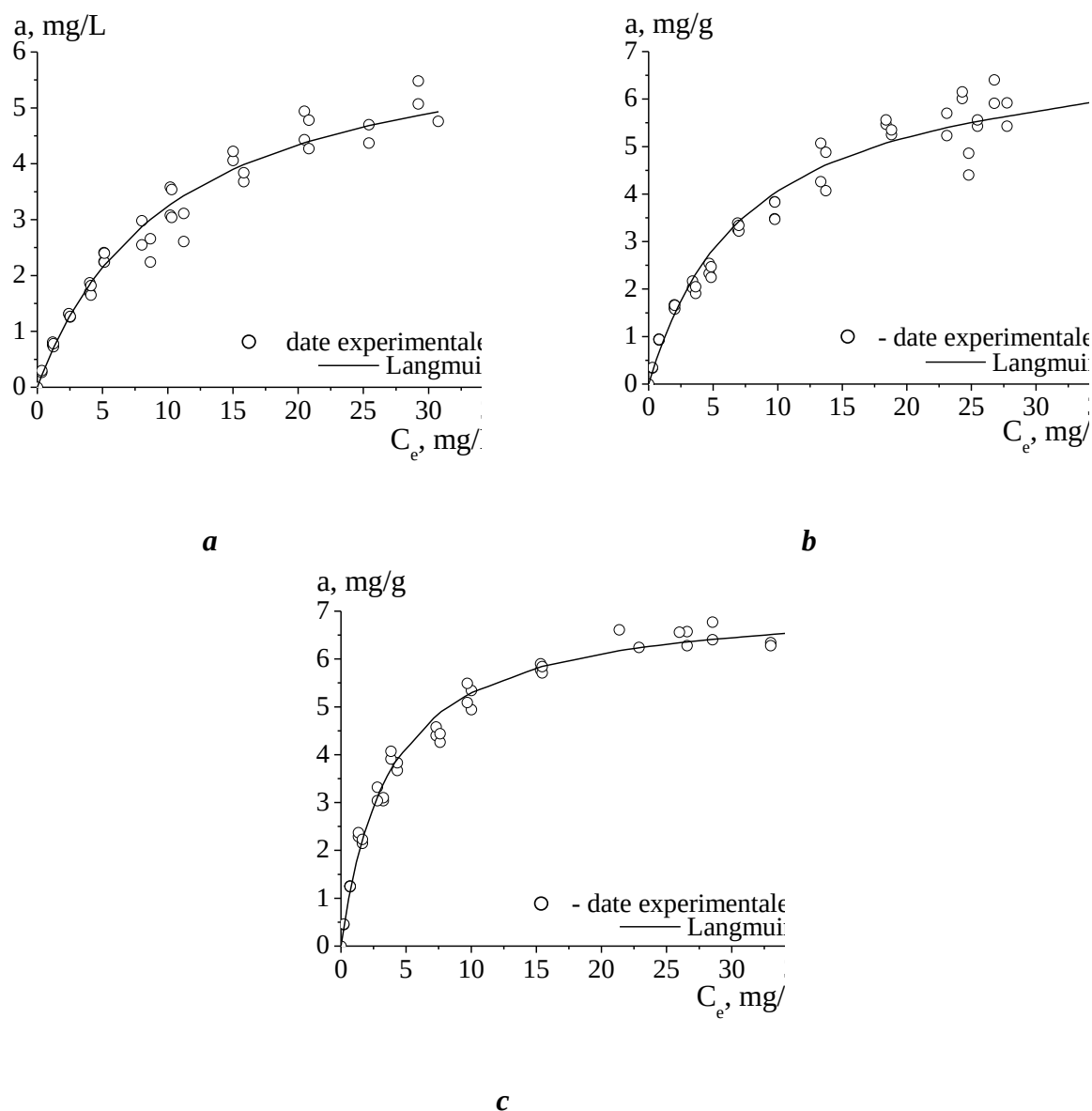


Fig. 4.19. Izotermele de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN-7, obținute la diferite temperaturi: (a)- 6°C, (b)- 18°C, (c)- 28°C.

Raport S:L=1:500, pH=5.

Tabelul 4.6. 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

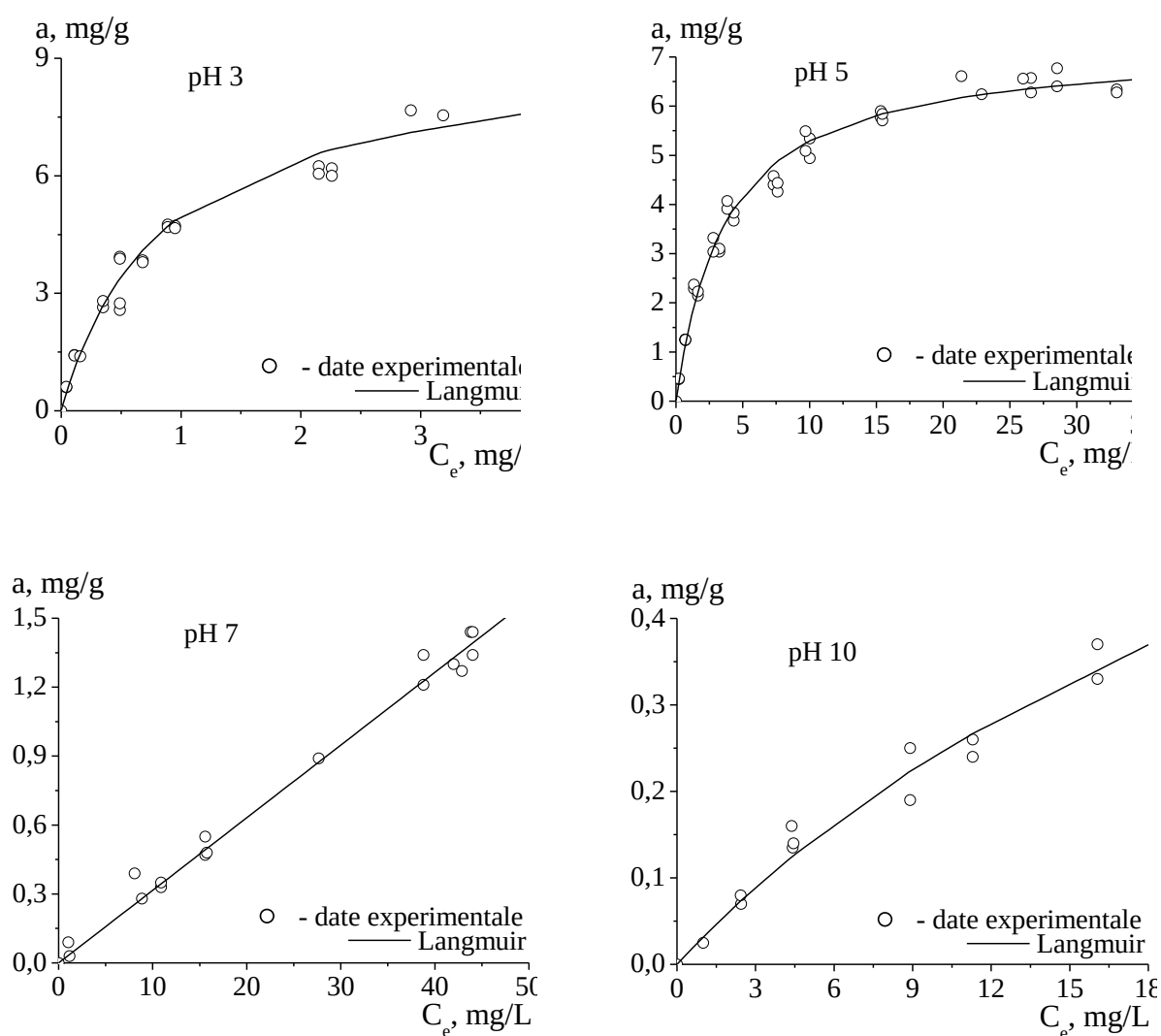


Fig. 4.20. Izotermele de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN-7 obținute pentru diferite valori a pH-ului, raport S:L=1:500.

Tabelul 4.7. 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	-	-	-

Comportamentul cărbunelui activ CAN-7, obținut din coji de nuci prin metoda de activare cu acid fosforic, în procesul de adsorbție a ionilor de nitrit din apă este similar cu cel al cărbunelui activ oxidat AG-5ox, odată cu micșorarea valorii pH-ului, valoarea adsorbției crește.

4.1.4. Prelucrarea datelor experimentale

Procesul de sorbție a ionilor de nitrit (în unele cazuri și nitrat) a fost descris prin modelele izotermelor de adsorbție Langmuir și Freundlich. Izotermele de adsorbție sunt modele matematice care descriu modalitatea în care substanța adsorbită reacționează cu adsorbantul, și furnizează informații despre natura interacțiunilor dintre adsorbat și adsorbant.

Conform rezultatelor obținute, modelul izotermei de adsorbție Langmuir descrie cel mai bine procesul de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunii activi studiați (Tabelele 4.1, 4.4-4.7). Aceasta înseamnă că procesul de adsorbție este dominat de chemosorbție pe suprafață omogenă energetic. În general, rezultatele obținute corelează bine cu datele din literatură privind adsorbția ionilor de nitrit pe cărbuni activi [92, 95].

Constanta Langmuir (K_L) a fost utilizată la 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 pe cărbunele activ oxidat AG-5ox este favorabil.

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 intraparticulă*. Parametrii cinetici ai procesului de adsorbție sunt prezentați în Tabelele 4.8-4.10. 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, ceea ce justifică mecanismul de adsorbție. Acest lucru sugerează că etapa determinantă de viteză în aceste procese de adsorbție poate fi chemosorbția, care implică forțe de valență prin intermediul schimbului de electroni între adsorbant și ionii din soluție [174, 176]. Alți autori de asemenea raportează, că *modelul cinetic de ordinul pseudo-doi* este cel mai potrivit pentru descrierea procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbune activ [93, 198, 200, 201].

Tabelul 4.8. Parametrii cinetici ai procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe mostrele AG-5, AG-5ox și CAN-7. Modelul cinetic de ordinul pseudo-unu

Mostra	Concentrația NO_2^- , mg/L	q_e (exp) mg/g	k_1 min ⁻¹	q_e (cal) mg/g	R^2
AG-5	10,69	0,358	0,00342	3,193	-0,990
AG-5ox	11,51	0,974	0,00643	2,552	-0,958
CAN-7	11,09	0,803	0,00305	2,861	-0,926

Tabelul 4.9. 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 (cal) 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

Modelul de difuzie intraparticulă 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 4.10 viteza de difuzie ($\bar{D}$) a ionilor de nitrit în pori este foarte mică, $2,9336 \times 10^{-15}$ pentru cărbunele activ oxidat AG-5ox și $9,5638 \times 10^{-16}$ pentru cărbunele activ CAN-7. Alți cercetători au găsit valori mai mari (de 10 ori) ai coeficienților de difuzie a ionilor de nitrit în porii unui cărbune activ granulat [93].

Tabelul 4.10. Parametrii cinetici ai procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe mostrele AG-5ox și CAN-7. Modelul de difuzie intraparticulă

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 intraparticulă a fost prezentat pentru a verifica influența asupra 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 intraparticulă, iar adsorbția adsorbatului variază cu rădăcina pătrată a timpului. Astfel, graficul dependenței absorbției (q_t) în funcție de rădăcina pătrată a timpului ar avea forma liniară, iar difuzia intraparticulă ar fi etapa determinantă dacă dreapta trece prin origine.

Atunci când dreapta nu trece prin origine, acest lucru indică că nu doar difuzia intraparticulă este etapa determinantă a vitezei, dar și alte procese pot controla viteza de adsorbție. Astfel de dependențe pot prezenta o multilinearitate, indicând asupra faptului că au loc două sau mai multe etape.

Prima porțiune mai clară este atribuită difuziei adsorbatului prin soluție la suprafața exterioară a adsorbantului (particulelor). A doua porțiune descrie etapa de adsorbție graduală, în care difuzia intraparticulară este determinanta vitezei. A treia parte este atribuită etapei finale de echilibru unde scade viteza difuziei intraparticulare din cauza concentrației destul de mici a adsorbatului în soluție [204].

În Figura 4.21 este prezentată dependența adsorbției (q_t) în funcție de rădăcina pătrată a timpului, conform modelului Weber-Morris [205].

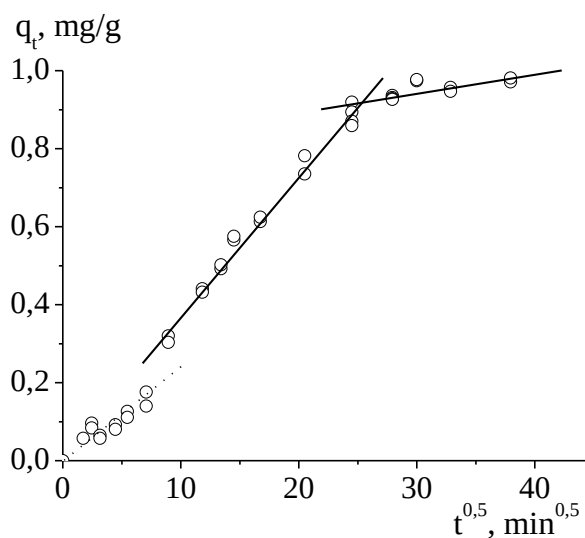


Fig. 4.21. Dependenta adsorbției ionilor de nitrit pe cărbunele activ oxidat AG-5ox în funcție de rădăcina pătrată a timpului, modelul Weber-Morris.

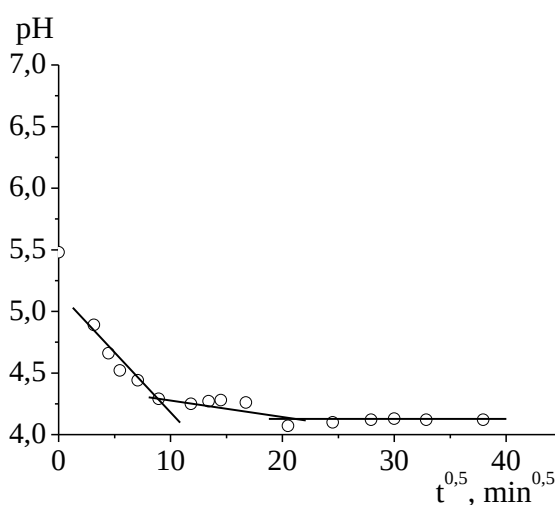


Fig. 4.22. Valoarea pH-ului soluțiilor la echilibru în procesul de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ oxidat AG-5ox în funcție de rădăcina pătrată a timpului, modelul Weber-Morris.

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 [206]. Prima regiune liniară este, probabil, datorită adsorbției în mezopori carbonului activ, în timp ce a doua secțiune liniară reprezintă, cel mai probabil, tranziția de la mezopori la micropori.

Modelul izotermei de adsorbție Dubinin-Radushkevich descrie mecanismul de adsorbție utilizând distribuția Gaussiană a energiei pe suprafețele eterogene. Modelul este aplicat pentru a diferenția adsorbția fizică de adsorbția chimică. În Figura 4.23 este reprezentată grafic izoterma Dubinin-Radushevici în forma liniară pentru adsorbția ionilor de nitrit pe AG-5ox. Din pantă și din intersecția dependenței (Figura 4.23) se determină constanta izotermei Dubinin-

Radushkevich și adsorbția de saturație. În baza energiei libere de adsorbție ($E = \left[\frac{1}{\sqrt{2k_{ads}}} \right]$), modelul Dubinin-Radushkevich permite identificarea tipului de sorbție ce are loc în sistemele modelate.

Pentru sistemul studiat, adsorbția ionilor de nitrit pe cărbunele activ AG-5ox la temperatura de 293K, valoarea energiei libere de adsorbție calculată este de 66 kJ/mol, ceea ce indică adsorbția chimică.

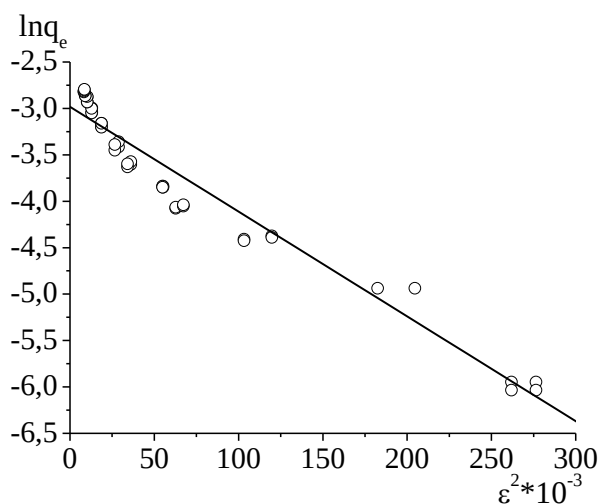


Fig. 4.23. Reprezentarea grafică a izotermei Dubinin-Radushevici în forma liniară pentru adsorbția ionilor de nitrit pe AG-5ox, la 293K.

$$R^2 = 0,974$$

$$\ln q_e = \ln q_s - k_{ads} \epsilon^2$$

Constatări

1. Pentru descrierea procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunii activi AG-5 și AG-5ox au fost aplicate modelele izotermelor teoretice de adsorbție Langmuir și Freundlich. Cel mai bine aproximează datele experimentale modelul de adsorbție Langmuir. Aceasta înseamnă 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 ($0 < R_L < 1$), ceea ce înseamnă că procesul de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ oxidat AG-5ox este favorabil.
2. Pentru descrierea cineticii procesului de adsorbție a ionilor de nitrit din soluții pe cărbuni activi au fost aplicate modelele cinetice: *modelul cinetic de ordinul pseudo-unu, modelul cinetic de ordinul pseudo-doi și difuzia intraparticulă*. Coeficienții de corelație a modelului cinetic de ordinul pseudo-doi au valori apropiate de 1, iar valorile calculate ale adsorbției sunt foarte apropiate de valorile găsite experimental. Acest lucru sugerează că etapa determinantă de viteză în aceste procese de adsorbție poate fi chemosorbția.
3. În cazul modelului cinetic de *difuzie intraparticulă*, 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 cu timpul de contact datorita faptului ca porii devin tot mai mici. 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.
4. 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. Capacitatea de adsorbție AG-5ox pentru ionii de nitrit a scăzut de la 2,5-2,8 mg/g la cca. 0,1 mg/g (pentru CA neutralizat), ceea ce demonstrează importanța grupelor funcționale carboxilice puternice în acest proces.
5. *Modelul izotermei de adsorbție Dubinin-Radushkevich* descrie mecanismul de adsorbție utilizând distribuția Gaussiană a energiei pe suprafețele eterogene. Modelul este aplicat pentru a diferenția adsorbția fizică de adsorbția chimică. Pentru sistemul studiat, adsorbția ionilor de nitrit pe cărbunele activ AG-5x la temperatura de 293K, valoarea energiei libere de adsorbție calculată este de 66 kJ/mol, ceea ce indică adsorbția chimică.

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.

Determinarea oxigenului dizolvat în apă și în soluții de nitrit

Condițiile oxice în procesul de eliminare a ionilor de nitrit din apă au fost asigurate de barbotarea aerului prin soluție. Astfel, prima etapă a cercetării a constat în determinarea concentrației oxigenului dizolvat în diferite soluții. Experimentele au fost efectuate la instalația descrisă în Figura 2.2 (capitolul 2). Prin soluție sau apă distilată se barbota aer cu un debit de 1,4 L/min. Oxigenul dizolvat era înregistrat cu un oximetru AQUA-OXY. În Figura 4.24 este prezentată determinarea oxigenului dizolvat în apă distilată și soluție de nitrit (8-10 mg/L, pH-ul 5,5-6,0). Datele experimentale au fost comparate cu datele de literatură, la temperatura de 20°C, în apă/ soluție se poate dizolva 9,42-9,61 mg O₂/L.

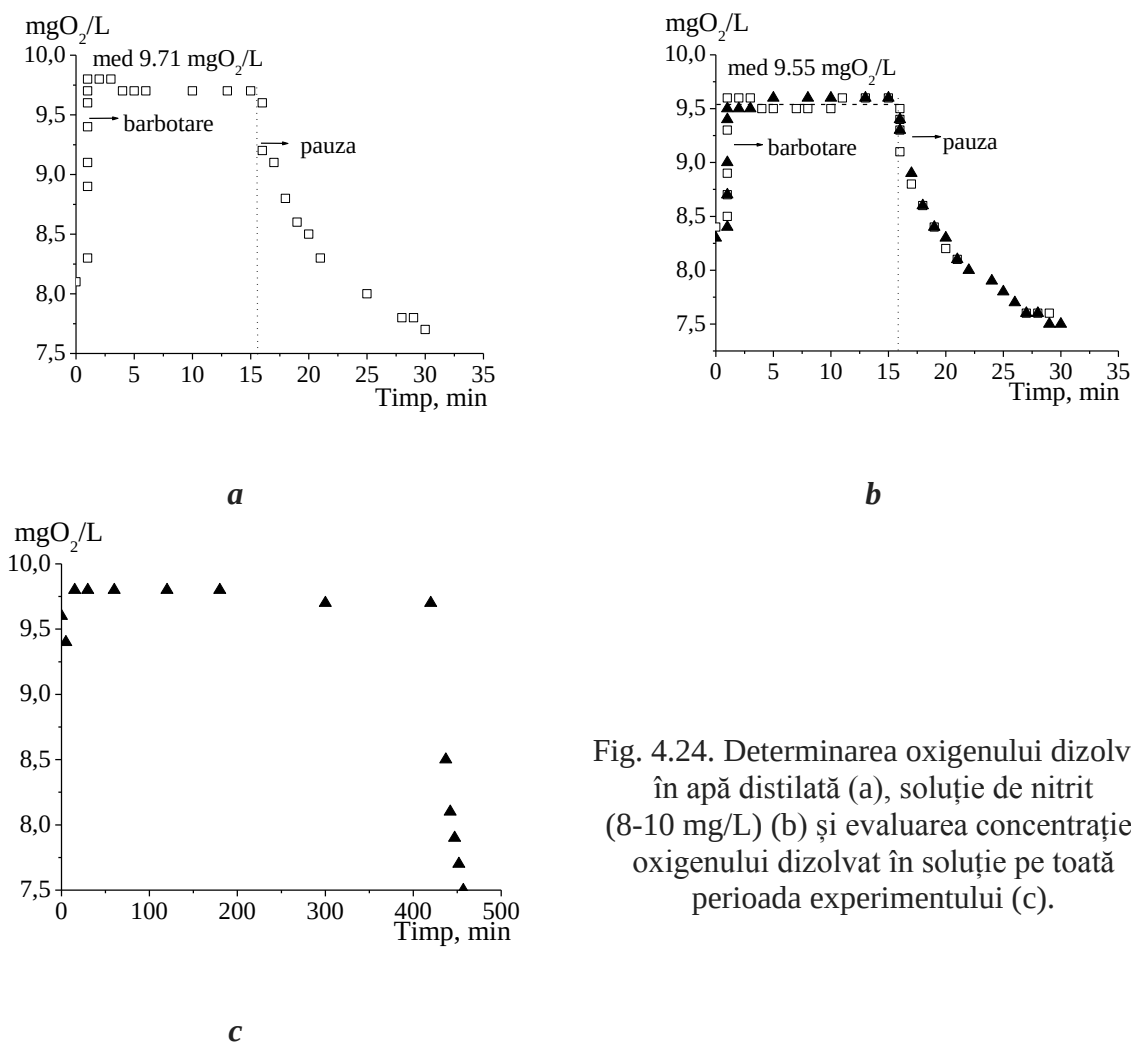


Fig. 4.24. Determinarea oxigenului dizolvat în apă distilată (a), soluție de nitrit (8-10 mg/L) (b) și evaluarea concentrației oxigenului dizolvat în soluție pe toată perioada experimentului (c).

Procesul de eliminare a ionilor de nitrit în prezența cărbunelui activ AG-5 și a oxigenului din aer

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% (Fig. 4.25 și 4.26).

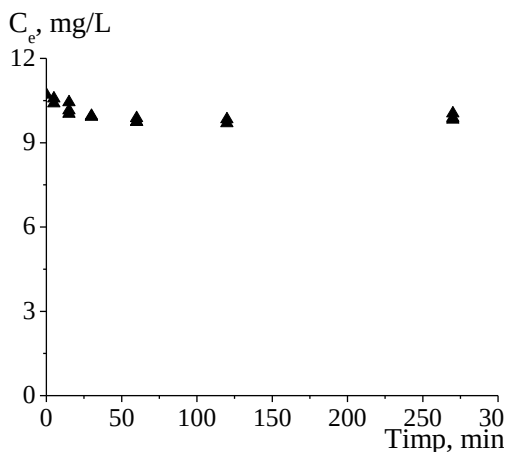


Fig. 4.25. Cinetica procesului de eliminare a ionilor de nitrit în prezența AG-5.

Raportul solid:lichid=1:200,
Frația = 0,8÷2 mm,
Debit aer= 1,4 L/min,
pH-ul soluției de nitrit 5,44.

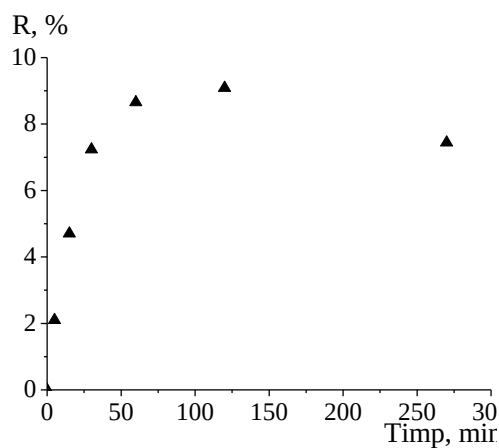


Fig. 4.26. Rata de eliminare a ionilor de nitrit în prezența AG-5 și a oxigenului din aer.

Procesul de eliminare a ionilor de nitrit în prezența cărbunelui activ oxidat AG-5ox și a oxigenului din aer

Procesul de eliminare a ionilor de nitrit a fost studiat și în prezența cărbunelui activ oxidat AG-5ox, și a oxigenului din aer. În probele prelevate a fost determinată concentrația ionilor de nitrit și nitrat, valoarea pH-ului. Concentrația ionilor de nitrat a fost determinată cu ajutorul electrodului ion selectiv, iar pentru verificare a fost aplicată și prin metoda elaborată în cadrul tezei.

Din figurile prezentate (Figurile 4.27, 4.28), a cineticii procesului de eliminare a ionilor de nitrit se vede că la cca. 6 ore de durată a experimentului, ioni de nitrit se elimină în raport de cca. 50%. Totodată, se constată că în soluție apar urme, cantități detectabile de ioni de nitrat (Figura 4.27).

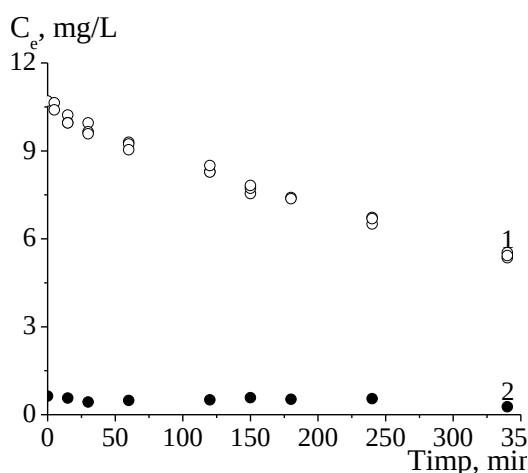


Fig. 4.27. Cinetica procesului de eliminare a ionilor de nitrit în prezența AG-5ox.

- (1) Variația concentrației ionilor de nitrit,
(2) Variația concentrației ionilor de nitrat.

Raportul solid:lichid=1:200,

Fracția = 0,8÷2 mm,

Debit aer= 1,4 L/min,

pH-ul soluției de nitrit 5,05.

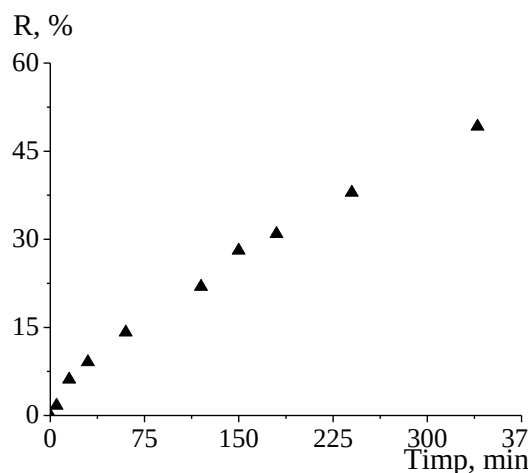


Fig. 4.28. Rata de eliminare a ionilor de nitrit în prezența AG-5ox și a oxigenului din aer.

Procesul de eliminare a ionilor de nitrit în prezența cărbunelui activ CAN-7 și a oxigenului din aer

Procesul de eliminare a ionilor de nitrit în prezența cărbunelui activ CAN-7 și a oxigenului din aer a fost repetat întocmai ca și în experimentele precedente. 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 (Figurile 4.29 și 4.30). În probele prelevate a fost determinată concentrația ionilor de nitrit și nitrat, valoarea pH-ului.

Din studii anterioare și din cercetările altor colegi se cunoaște că impregnarea cărbunilor activi cu ioni de metale conferă acestora proprietăți catalitice și pot fi folosiți în diferite procese de oxidare a poluanților. Mostrele de cărbune activ CAN-7, modificat cu diferiți ioni de metale cu proprietăți catalitice, au fost testate în procesul de eliminare a ionilor de nitrit.

Eficiența adsorbanților modificați pentru eliminarea ionilor de nitrit din apă a fost evaluată prin studierea cineticii procesului, fiind monitorizați concentrația ionilor de nitrit și nitrat, și valoarea pH-ului (Tabelul 4.11).

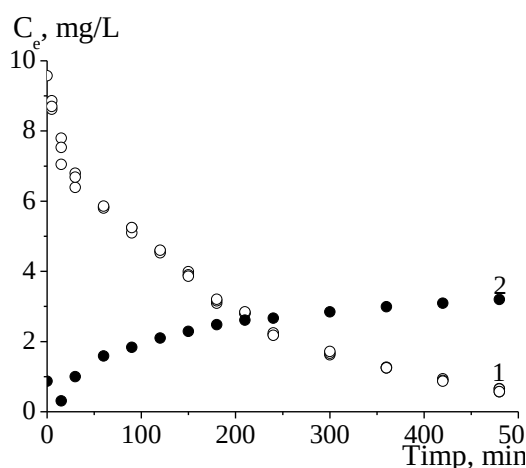


Fig. 4.29. Cinetica procesului de eliminare a ionilor de nitrit în prezența CAN-7.
(1) Variația concentrației ionilor de nitrit,
(2) Variația concentrației de nitrat în soluție.

Raportul solid:lichid=1:200,
Fracția = 0,63÷2 mm,
Debit aer= 1,4 L/min,
pH-ul soluției de nitrit 5,17.

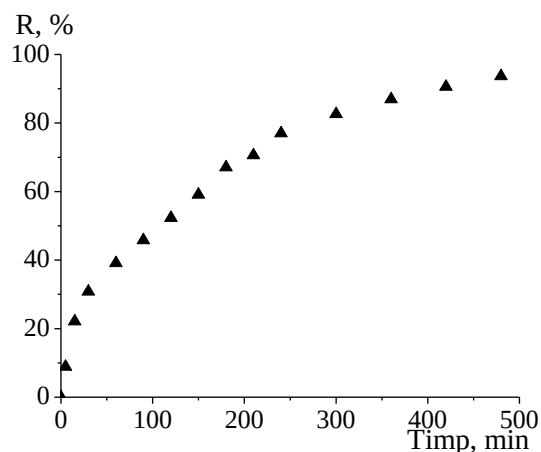


Fig. 4.30. Rata de eliminare a ionilor de nitrit în prezența cărbunelui activ CAN-7 și a oxigenului din aer.

Tabelul 4.11. Sumarizarea datelor, compararea capacității mostrelor de cărbune activ CAN-7 modificat cu ioni de metale pentru eliminarea ionilor de nitrit din apă, în prezența oxigenului din aer [207]

Mostra	Conținutul de metal		R, % (după 2 ore de contactare)	pH (soluție finală)
	%	mg echiv/g		
CAN-7 FeCl ₃	0,48	0,257	27,6 (1,5h)	3,94-4,31
CAN-7 CuCl ₂	0,3	0,094	20,7	4,02-4,93
CAN-7 MnCl ₂	0,016	0,0058	21,7	4,35-4,67
CAN-7 ZnCl ₂	0,72	0,222	7,56	5,1
CAN-7 NiCl ₂	0,039	0,013	8,3	4,66-6,07
CAN-7 CoCl ₂	0,016	0,0054	16,4	4,28-4,53
CAN-7 CrCl ₃	0,08	0,046	18,6	4,24-4,63
CAN-7	-	-	52,3	2,67-3,16

Rezultatele obținute relevă că eficiența adsorbanților modificați descrește în șirul [207]:
CAN-7>CAN-7-Fe>CAN-7-Mn>CAN-7-Cu>CAN-7-Cr>CAN-7-Co>CAN-7-Ni>CAN-7-Zn.

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) Schema instalației este prezentată în Figura 2.3 (capitolul 2). Valoarea adsorbției a fost calculată conform formulei 2.14.

Concentrația ionilor de nitrit în soluția inițială a variat între 1,5 și 10 mg/L, iar debitul soluției între 5,5 și 50 mL/min. În eluate se determina concentrația ionilor de nitrit, pH-ul și conductivitatea soluției. Rezultate selective sunt prezentate în Figurile 4.31-4.34. Deoarece cărbune activ AG-5 a prezentat capacitate mai mare de adsorbție a ionilor de nitrit în condiții dinamice, acesta a fost folosit pentru cercetări ulterioare. O echipă de cercetare din Polonia a prezentat rezultate privind adsorbția în dinamică a ionilor de nitrat, nitrit și amoniu pe cărbune activ AG-5 inițial și oxidat cu peroxid de hidrogen [208], dar scopul lucrării era de a extrage din amestec acești ioni; concentrația ionilor de nitrit era de 1 mg/L iar debitul soluției de 3 mL/min. Conform celor relatate, eficiența procesului de eliminare/ adsorbție a ionilor de nitrat în condiții dinamice nu depinde de chimia suprafeței [208].

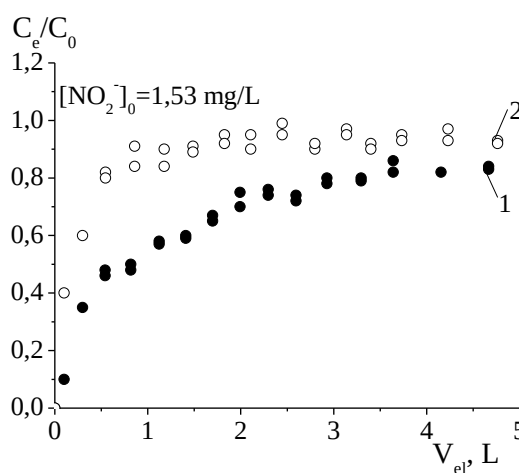


Fig. 4.31. Variația concentrației ionilor de nitrit în eluate. $C_0 = 1,53 \text{ mg/L}$
Experiment 2 coloane paralele (1)- coloana cu AG-5 și (2) – coloana cu AG-5ox.

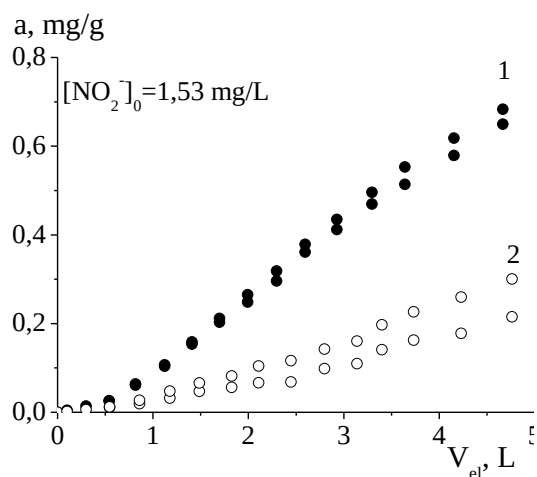


Fig. 4.32. Capacitatea (integrală după eluate) de eliminare în condiții dinamice a ionilor de nitrit, pentru (1)-AG-5 și (2)-AG-5ox.

Procesul de eliminare a ionilor de nitrit din apă în condiții dinamice, folosind cărbune activ inițial AG-5 (fracția de lucru 0,8-2,0 mm), a fost studiat la concentrația inițială de 10 mg/L și debitul soluției de 5,5 mL/min (Figurile 4.35 și 4.36) [209, 210]. Se constată, că 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, pentru cărbunele activ AG-5, constituie cca. 1 : 80. După trecerea unui volum de apă de 4700 mL, capacitatea acestuia se epuizează.

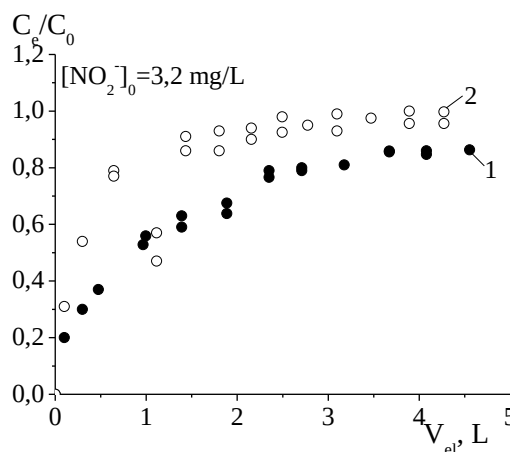


Fig. 4.33. Variația concentrației ionilor de nitrit în eluate. $C_0 = 3,2$ mg/L
Experiment 2 coloane paralele (1)- colonița cu AG-5 și (2) – colonița cu AG-5ox.

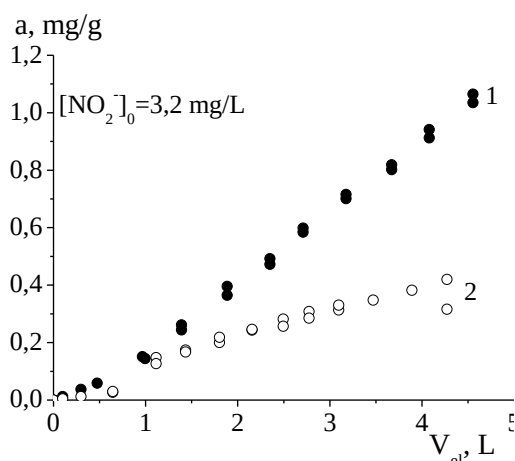


Fig. 4.34. Capacitatea (integrală după eluate) de eliminare în condiții dinamice a ionilor de nitrit, pentru (1)-AG-5 și (2)-AG-5ox.

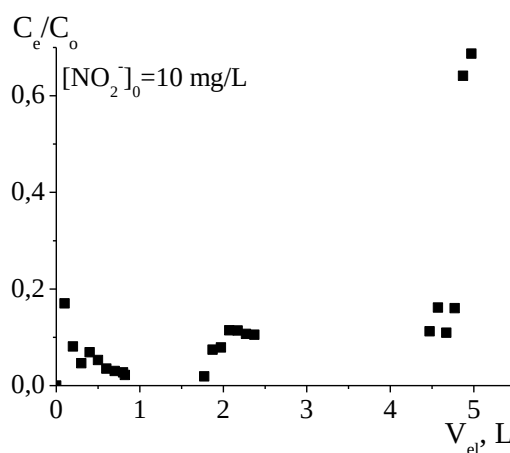


Fig. 4.35. Variația concentrației ionilor de nitrit în eluate. Experiment: coloană cu AG-5, concentrația ionilor de nitrit în soluție 10 mg/L, debitul soluției 5,5 mL/min.

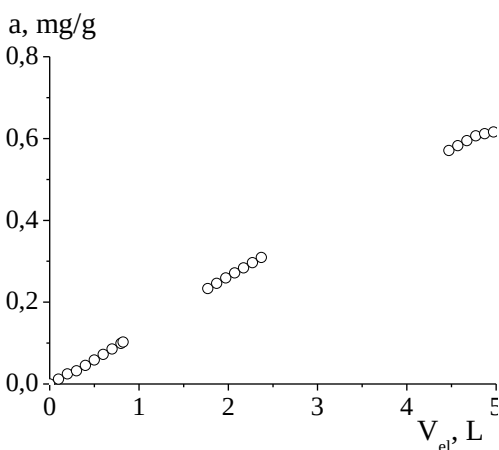


Fig. 4.36. Capacitatea (integrală după eluate) de eliminare în condiții dinamice a ionilor de nitrit din soluție, pentru AG-5.
(Descrierea experimentului în Figura 4.35)

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

Conform datelor din literatură în raionul Orhei, în apele subterane din 2 localități au fost înregistrate concentrații mărite a ionilor de nitrit (Tabelul 4.12) [211].

Tabelul 4.12. Conținutul anionilor în apa subterană din raionul Orhei [211]

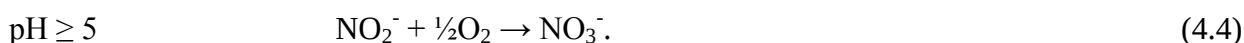
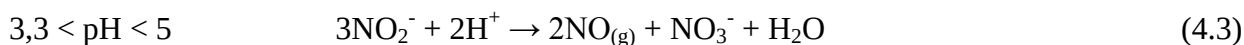
Nr.	Localizarea	mg/L					
		SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	Reziduu fix
1	s. Chiperceni, fântâna din fața bisericii	717,64	465,93	555,10	18,5	239,5	4558
2	s. Isacova, S.B. Apeduct	208,08	63,01	1022,22	7,01	5,90	1400
CMA conform Directivei 98/83/CE		250	250	-	0,5	50	-
HG RM Nr. 934 din 15.08.2007		250	250	-	0,5	50	1500

Cercetările de testare a procedului de eliminare a ionilor nitrit din apa subterană în prezența adsorbanților carbonici și a oxigenului din aer au fost efectuate la instalația micro-pilot prezentată în Figura 2.2 (capitolul 2). Rata de eliminare a ionilor de nitrit a fost calculată după formula 2.15. Proba de apă naturală subterană (Tabelul 4.13), prelevată din satul Isacova, raionul Orhei, a fost supusă procedului 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). Mir propune un mediu acid pentru denitrificarea apelor contaminate cu ioni de nitrat/nitrit [92].

Pentru cercetări au fost folosiți adsorbanții carbonici AG-5, AG-5ox și CAN-7, cu fracția de lucru 0,8-2,0 mm (Tabelul 4.14).

În funcție de pH-ul mediului, oxizii azotului pot fi formați conform reacțiilor (4.2)-(4.3) [196]. Oxizii formați sunt reținuți în vasul de captare (Figura 2.2).



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

Studiile efectuate demonstrează că aplicarea procedurii recomandată cu utilizarea adsorbantului carbonic AG-50x, asigură o eficiență de 75% în eliminarea ionilor de nitrit din apa naturală și 100% din soluția model (Tabelul 4.15) [212].

Tabelul 4.13. Caracteristica fizico-chimică a apei naturale subterane

Nr	Parametrii determinați	Valorile depistate - august 2014	Valorile admisibile***
* 1	Duritatea totală, moli/m ³ , max	0,9	7,0
2	Reziduu uscat (110° C), mg/L	1309	1500
3	Amoniac și ioni de amoniu (total) (NH ₄ ⁺), mg/L	4,10	0,50
4	Nitrați (NO ₃ ⁻), mg/L	5,90	50
5	Fier (Fe) total, mg/L	0,38	0,3
6	Cloruri (Cl ⁻), mg/L	63,01	250
7	Sulfati (SO ₄ ²⁻), mg/L	208,08	250
8	Fluoruri (F ⁻), mg/L	4,40	1,5
9	Magneziu (Mg ²⁺), mg /L	7,20	
10	Calciu (Ca ²⁺), mg /L	7,01	
11	Hidrogenocarbonați (HCO ₃ ⁻), mg/L	1022,22	
12	Sodiu (Na ⁺), mg /L	503,01	200
13	Potasiu (K ⁺), mg/L	9,10	
14	Stronțiu (Sr), mg/L	0,54	7
15	Zinc (Zn), mg/L	<0,1	5,0
16	Cupru (Cu), mg/L	<0,1	1,0
17	Crom (Cr), mg/L	<0,01	0,05
18	Nichel (Ni), mg/L	<0,01	0,02
19	Plumb (Pb), mg/L	<0,005	0,01
20	Cadmium (Cd), mg/L	<0,001	0,003
21	Nitriți (NO ₂ ⁻), mg/L	7,35	0,5
** 22	Indicele de hidrogen (pH), unit.pH	8,3	≥6,5 și ≤9,5
23	RedOx, mV	97-109	
24	O ₂ , mg O ₂ /L	0,05	
25	Conductivitate, μS	2,28	
26	Temperatura, °C	24,5	

*Parametrii (Nr 1-21) determinați în laborator conform standardelor.

**Parametrii (Nr 22-26) evaluați în condiții de câmp (la momentul prelevării probei), utilizând multiparameter C -535(CONSORT-Belgia).

***HG nr. 931 din 20.11.2013 pentru aprobarea Regulamentului cu privire la cerințele de calitate a apelor subterane. MO nr. 276-280 din 29.11.2013, art. nr. 1037.

Tabelul 4.14. Descrierea mostrelor de cărbune activ

Mostra	Descrierea mostrelor de cărbune activ	pH-ul suspensiei	Caracterul grupelor funcționale, mechiv/g	
			Acide	Bazice
AG-5	Cărbune activ comercial, obținut din cărbune de pământ.	6,65	0,38	0,48
AG-5ox	Cărbune activ comercial oxidat cu HNO ₃ concentrat.	3,30	2,33	0,13
CAN-7	Cărbune activ din coji de nuci, activat prin metoda chimică cu H ₃ PO ₄	4,00	1,87	0,16

Tabelul 4.15. 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

Constatări:

1. Analizele comparative a rezultatelor cercetării demonstrează necesitatea acidulării prealabile a apei supuse tratării pentru optimizarea procesului de eliminare a ionilor de nitrit din apă.
2. 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.

Cărbunii activi modificați prin oxidare și/sau impregnare cu ioni de metale sau oxizi de metale, sunt relativ mai scumpi în comparație cu cărbunii activi comerciali. De aceea, cercetările efectuate în această lucrare de doctorat au fost efectuate cu scopul utilizării cărbunilor activi în cartușe pentru filtrele de apă. Cercetătorii Laboratorului de Chimie ecologică au experiență în elaborarea filtrelor complexe ce conțin și cărbuni activi [213].

Eficiențizarea utilizării cărbunilor activi se realizează și prin folosirea acestora repetată în ciclul tehnologic. Sunt cunoscute mai multe procedee de regenerare a cărbunilor activi epuizați:

termice, chimice, electrochimice și biologice [78, 180, 183, 214]. O răspândire mai largă o are metoda termică de regenerare, care presupune încălzirea cărbunilor activi până la temperatura de 800-1000°C în prezența vaporilor de apă sau bioxidului de carbon [180, 183].

Laboratorul Chimie ecologică are experiență în regenerarea cărbunilor activi. Studiile recente, de regenerare a cărbunilor activi epuizați prin metoda termică clasică și tratarea cu microunde, au indicat o eficiență majoră a microundelor prin micșorarea timpului și consumului de energie. Totodată, parametrii de structură ai cărbunilor activi după regenerarea cu microunde nu suferă modificări esențiale [215].

Calculul prețului de cost a cărbunilor activi

Prețul de cost al unui produs este calculat din costurile directe, iar costurile directe sunt acele cheltuieli care se identifică pe un anumit obiect de calculație (produs, serviciu, lucrare, comandă, fază, activitate, funcție etc.), încă din momentul efectuării lor și ca atare se includ direct în costul obiectelor respective și cuprind: costul de achiziție al materiilor prime și materialelor directe consumate, energia consumată în scopuri tehnologice, manopera directă (salarii, asigurări și protecția socială etc.), alte cheltuieli directe [216, 217].

Într-o variantă simplificată, prețul de cost estimativ al unui produs poate fi calculat din costul total al materiilor prime, consumul de energie electrică și salariul angajaților ce deservește instalația, care nu depășesc 30% din costul materiilor prime [218].

Calculul prețului de cost al cărbunelui activ oxidat AG-5ox

Cantitatea și costul materiilor prime necesare pentru producerea unui kilogram de cărbune activ oxidat (AG-5ox) sunt prezentate în Tabelul 4.16.

Tabelul 4.16. Consumul de materii prime necesare pentru producerea cărbunelui activ oxidat AG-5ox

Nr.	Materii prime	Unitate de măsură	Preț/unitate, lei	Cantitatea consumată	Costul total, lei
1	Cărbune activ comercial AG-5	kg	60	1,1	66,0
2	Acidul azotic (conc.)	L	48	3,3	158,4
3	Apă distilată	L	5	300	1500
4	Hidroxid de potasiu	kg	69	0,2	13,8
5	Acid clorhidric (conc.)	L	60	0,30	18,0
6	Hidroxid de potasiu (tehnic)	kg	17	0,12	2,04
TOTAL					1758,24

Pentru calcularea consumului specific de energie necesar unui ciclu de producere a cărbunelui activ oxidat AG-5ox a fost folosită relația:

$$Q = N \cdot \tau \cdot k \quad (4.5)$$

unde: Q – consumul specific de energie, kW·h;

N – puterea motorului, kW;

τ – timpul de funcționare, h;

k – coeficientul de utilizare a energiei (valoarea acestuia a fost considerată de 0,9 sau 90%).

- a) Procesul de oxidare s-a efectuat la instalația prezentată în Figura 2.1 (capitolul 2). Apa a fost încălzită cu ajutorul unui reșou electric cu puterea 2 kW timp de 10 h:

$$Q_1 = 2 \cdot 10 \cdot 0,9 = 18 \text{ (kWh)}.$$

- b) Etuvă cu puterea de 1 kW a fost folosită la uscarea cărbunelui activ, timp de 10 h:

$$Q_2 = 1 \cdot 10 \cdot 0,9 = 9 \text{ (kWh)}.$$

Consumul total de energie electrică necesar pentru obținerea unui kilogram de cărbune activ oxidat a fost:

$$Q_t = Q_1 + Q_2 = 18 + 9 = 27 \text{ (kWh)}.$$

Costul energiei electrice consumate a fost calculat conform relației:

$$P = Q_t \cdot p \quad (4.6)$$

unde: P – costul cheltuielilor pentru energie electrică, kWh lei;

Q_t – consumul total specific de energie, kWh;

p – costul 1 kWh de energie electrică, egal cu 2,15 lei.

La producerea a unui kg de cărbune activ oxidat AG-5ox, cheltuielile pentru energie electrică au constituit 58,05 lei.

Alte cheltuieli, inclusiv salariul angajaților ce deservesc instalația, nu depășesc 30% din costul materiilor prime (527,47 lei).

Astfel, prețul de cost estimativ al unui kilogram de cărbune activ oxidat este de 2343,76 lei. În cazul producerii industriale, cheltuielile se vor micșora de 3-4 ori.

Calculul prețului de cost al cărbunelui activ CAN -7

Cantitatea și costul materiilor prime necesare producerii unui kilogram de cărbune activ CAN-7 sunt prezentate în Tabelul 4.17. Pentru calcule a fost folosită relația (4.5).

- a) Mărunțirea cojilor de nuci s-a efectuat cu ajutorul râșniței cu puterea motorului de 2 kW, timp de 0,25 h:

$$Q_1 = 2 \cdot 0,25 \cdot 0,9 = 0,45 \text{ (kWh)}.$$

Tabelul 4.17. Consumul de materii prime necesare pentru producerea cărbunelui activ CAN-7

Nr.	Materii prime	Unitate de măsură	Preț/unitate, lei	Cantitatea consumată	Costul total, lei
1	Coji de nuci (deșeuri agricole)	kg	0	2,3	0
2	Hidroxid de potasiu (tehnice)	kg	17	0,7	11,9
3	Acid fosforic	kg	100	3,2	320
4	Apă distilată	L	5	500	2500
TOTAL					2831,9

b) Uscarea s-a efectuat în etuvă cu puterea de 1 kW și durata de funcționare 14 h:

$$Q_2 = 1 \cdot 14 \cdot 0,9 = 12,6 \text{ (kWh)}.$$

c) Procesul de carbonizare –activare s-a efectuat în cuptor cu puterea de 10 kW și durata de funcționare 7 h:

$$Q_3 = 10 \cdot 7 \cdot 0,9 = 63 \text{ (kWh)}.$$

d) Spălarea cărbunelui activ de ioni de fosfat s-a efectuat prin centrifugare, în 10 cicluri a câte 5 min, folosind centrifuga Aurica-2 cu puterea motorului de 250W. Timpul total de lucru al centrifugii este $0,08 \cdot 10 = 0,8$ h:

$$Q_4 = 0,25 \cdot 0,8 \cdot 0,9 = 0,18 \text{ (kWh)}.$$

e) Pentru uscarea cărbunelui activ a fost folosită o etuvă cu puterea de 1 kW, timpul de funcționare 10 h:

$$Q_5 = 1 \cdot 10 \cdot 0,9 = 9 \text{ (kWh)}.$$

Consumul total de energie electrică necesar pentru obținerea unui kilogram de cărbune activ CAN-7 este:

$$Q_t = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 = 0,45 + 12,6 + 63 + 0,18 + 9 = 85,23 \text{ (kWh)}$$

Conform relației (4.6), la producerea unui kilogram de cărbune activ CAN-7, cheltuielile pentru energie electrică au constituit 83,24 lei.

Alte cheltuieli, inclusiv salariul angajaților ce deservesc instalația, nu depășesc 30% din costul materiilor prime (849,57 lei).

Prețul de cost estimativ al unui kilogram de cărbune activ CAN-7 este de 3864,7 lei. În cazul producerii industriale, cheltuielile se vor micșora de 3-4 ori. Cu atât mai mult, că procedeul prevede obținerea soluției de fosfat de potasiu, care poate fi utilizată în calitate de îngrășământ mineral lichid [121].

4.5. Concluzii la capitolul 4

- ✓ Procesul de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunii activi AG-5 și AG-5ox a fost studiat variind concentrația inițială a adsorbatului, valoarea pH-ului, temperatura mediului. Pentru ambele mostre de cărbune activ echilibrul de adsorbție se stabilește timp de cca. 1000 min. După procesul de oxidare (mostra AG-5ox), capacitatea de adsorbție a ionilor de nitrit crește de cca. 8ori.
- ✓ 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. Cel mai bine aproximează datele experimentale modelul de adsorbție Langmuir, ce denotă că procesul de adsorbție este dominat de chemosorbție pe suprafața omogenă energetic. Pentru cărbunele activ oxidat (AG-5ox) valoarea factorului de separare R_L s-a încadrat în limitele 0,05-0,36 ($0 < R_L < 1$), ceea ce înseamnă că procesul de adsorbție a ionilor de nitrit este favorabil.
- ✓ Pentru descrierea cineticii procesului de adsorbție a ionilor de nitrit din soluții pe cărbuni activi au fost aplicate modelele cinetice: *modelul cinetic de ordinul pseudo-unu*, *modelul cinetic de ordinul pseudo-doi și difuzia intraparticulară*. Coeficienții de corelație a modelului cinetic de ordinul pseudo-doi au valori apropiate de 1, iar valorile calculate ale adsorbției sunt foarte apropiate de valorile găsite experimental. Acest lucru sugerează că etapa determinantă de viteză în aceste procese de adsorbție poate fi chemosorbția.
- ✓ 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, pentru adsorbantul AG-5, constituie cca. 1 : 80. După trecerea unui volum de apă de 4700 mL, capacitatea acestuia se epuizează.
- ✓ Testarea procedurii de eliminare a ionilor de nitrit din ape subterane în prezența cărbunilor activi și a oxigenului din aer relevă că utilizarea adsorbantului carbonic AG-5ox, asigură o eficiență de 75% în eliminarea ionilor de nitrit din apa naturală și 100% din soluția model.

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 [124].
- Au fost stabiliți parametrii 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 parametrii de structură (S_{BET} , V_{tot} , V_{meso} , V_{micro}) cresc cu cca. 15%, datorită dizolvării componentei anorganice care blochează porii [124].
- 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 [124, 190]. 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 [124, 136].
- 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 intraparticulă*, 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 [197, 202]. 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 [212].
- Analize comparative a capacității adsorbanților 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, bogați 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

1. Gleick P.H. Water in Crisis: A Guide to the World Fresh Water Resources. New York: Oxford University Press, 1993. 320 p.
2. World Health Organization. <http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2017/water-sanitation-hygiene/en/> (vizitat 31.07.2017)
3. Agenția “Apele Moldovei”
<http://www.apemoldovei.gov.md/category.php?l=ro&idc=120&>. (vizitat 20.07.2016).
4. Starea mediului în Republica Moldova în anii 2007-2010 (Raport Național). Chișinău: Nova-Imprim SRL, 2011, 192 p.
http://www.mediu.gov.md/images/documente/starea_mediului/rapoarte/nationale/p1_Raport_RO-IEG_2007-2010.pdf (vizitat 15.03.2017)
5. Stumm W., Morgan J.J. Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, 3rd ed. New York: Wiley Interscience, 1996, 1022 p.
6. Duca Gh. ș.a. Chimie ecologică. București: Matrix-ROM, 1999, 305 p.
7. Varduca, A. Protecția calității apelor. București: *H*G*A*, 2000, 189 p.
8. Sandu M. et al. Study of springs water quality as sources of potable water and for irrigation in Rezina district. In: Chemistry Journal of Moldova. 2010, vol. 5, no. 1, p. 84-89.
9. Duca Gh. ș.a. Impactul afluenților din dreapta asupra calității apelor fluviului Nistru în perioada de primăvară a anului 2009. În: Studia Universitatis, 2010, vol. 31, nr. 1, p. 146-154.
10. Sandu M. ș.a. Impactul nitraților asupra metamorfozei tehnogene a apei izvoarelor și cișmelelor (bazinul r. Prut). În: Studia Universitatis, 2012, vol. 56, nr. 6, p. 96-102.
11. Lăcătușu R. ș.a. Încărcarea cu poluanți proveniți din îngrășăminte și pesticide a unor soluri, legume și a apei freatice din partea sudică și estică a municipiului București. În: Protecția Mediului în Agricultură (București), 2000, vol. 1, p. 279-293.
12. Pionke H.B., Shanna M.L., Hirschberg K.J.B. Impact of irrigated horticulture on nitrate concentrations in groundwater. In: Agriculture, Ecosystems and Environment, 1990, vol. 32, p. 119-132.
13. Burghilea A. ș.a. Influența emisiilor lichide ale poligonului de deșeuri menajere solide „Țânțăreni” asupra formării fluxului geochemic local și poluării apelor. Studiu de caz. 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. 403-406.
14. European Environment Agency: Groundwater quality and quantity in Europe. Data and basic information. Environmental assessment report. No. 3, EEA, Copenhagen, Denmark, 1999, 123 p. <https://www.eea.europa.eu/publications/groundwater07012000>.
15. Shrimali M., Singh KP. New methods of nitrate removal from water. In: Environmental Pollution, 2001, no 11, p. 351–359.
16. Lixandru Gh. Sisteme integrate de fertilizare în agricultură (Fertilization integrated systems in agriculture). Iași: PIM, 2006, 357 p.
17. Тютюнова Ф.И. Гидрогеохимия техногенеза. Москва: Наука, 1987. 335 с.

18. Georgieva N., Yaneva Z., Kostadinova G. Spatio-temporal distribution of nitrates, nitrites and ammonium in groundwaters. In: ECOLOGICA, 2011, vol. 18, no. 64, p. 623-630.
19. Directiva 98/83/CE a Consiliului privind calitatea apei destinate consumului uman (din 3 noiembrie 1998). <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/RO/TXT/HTML/?uri=CELEX:31998L0083&from=RO> (vizitat 31.10.16)
20. Panduru-Balint A. et al. Underground water contamination with nitrites, nitrates and ammonium – short review. In: Journal of Horticulture, Forestry and Biotechnology, 2012, vol. 16, no. 2, p. 273-275.
21. Negrea M., Rujescu C., Alexa E., Lazureanu A. Statistics analysis regarding nitrate and nitrite content in lettuce from the west side of Romania. In: Analele Universității din Oradea, Fascicula Biologie, 2009, vol. XVI, no. 1, p. 78-81.
22. Mitranescu E. et al. Researches concerning the underground water quality in Arges county. În: Lucrări științifice. Medicină Veterinară, Timișoara, 2009, vol. XLII, no. 2, p. 59-63.
23. Brânzei G. et al. Studies concerning the quality of underground water from west area of Romania. I. Nitrogen inorganic compounds. In: Chemical Bulletin "POLITEHNICA" University (Timisoara), 2005, vol. 50, nr. 1-2, p. 143-147.
24. Beles D., Cociuba C. Research on identifying contamination of drinking water sources contaminated with chemical. In: Analele Universității din Oradea, Fascicula: Protecția Mediului, 2009, vol. XIV, p. 644-653.
25. Dumitru M., Botău O. Nitrate pollution in phreatic groundwater basin Crisul Repede. In: Analele Universității din Oradea. Seria Geografie, 2011, no. 1, p. 30-38.
26. Dăscălița (Nițuc) E. Cercetarea prezenței nitriților și nitraților în unele elemente de mediu din județul Neamț. Teză de dr. în chimie, Iasi, 2010. 38 p.
27. Muntean C. ș.a. Controlul calității apei subterane. În: Buletinul AGIR, 2009, nr. 2-3, p. 38-43.
28. Muntean C. et al. Studies regarding the ground water pollution in a rural area. In: Chemical Bulletin "POLITEHNICA" University (Timisoara), 2006, vol. 51, 1-2, p. 75-78.
29. Vasilache V. et al. Monitoring of groundwater quality in some vulnerable areas in Botosani county for nitrates and nitrites based pollutants. In: Environmental Engineering and Management Journal, vol. 11, no. 2, p. 471-479.
30. The EU Nitrates Directive. http://ec.europa.eu/environment/water/water-nitrates/index_en.html. (vizitat 19.10.2016)
31. Raport al Comisiei către Consiliu și Parlamentul European cu privire la punerea în aplicare a Directivei 91/676/CEE a Consiliului privind protecția apelor împotriva poluării cu nitrați proveniți din surse agricole, întocmit pe baza rapoartelor statelor membre pentru perioada 2008-2011. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/RO/TXT/?uri=CELEX:52013DC0683> (vizitat 15.10.2017)
32. HG nr. 934 din 15.08.2007 cu privire la instituirea Sistemului informațional automatizat „Registrul de stat al apelor minerale naturale, potabile și băuturilor nealcoolice îmbuteliate”. MO nr. 131-135 din 24.08.2007, art. nr.: 970. Ultima modificare HG384 din 12.05.10, MO78-80/21.05.10 art.455. <http://lex.justice.md/md/334620/> (vizitat 31.10.16)
33. Lozan R. ș.a. Starea Geoecologică a apelor de suprafață și subterane în bazinul hidrografic al Marii Negre (în limitele Republicii Moldova). Chișinău: Eurooffset, 2015, 326 p.

34. Gladchi V. et al. The study of redox conditions in the Dniester river. In: Chemistry Journal of Moldova, 2008, vol. 3, no. 1, p. 70-76.
35. Goreaceva N. ș.a. Analiza dinamicii multianuale a compoziției ionice a apelor fluviului Nistru. În: Studia Universitatis, 2011, vol. 41, nr. 1, p. 161-166.
36. Duca Gh. et al. Estimation of the natural water self-purification capacity from the kinetic stand point. In: Chemistry Journal of Moldova, 2008, vol. 3, no. 1, p. 10-21.
37. Starea mediului în Republica Moldova în anul 2006 (Raport Național). Chișinău: Nova-Imprim SRL, 2007, 103 p.
http://www.mediu.gov.md/images/documente/starea_mediului/rapoarte/nationale/p11_Raport_2006_rom.pdf (vizitat 15.03.2017)
38. Ostrofeț Gh. ș.a. Studiul compoziției chimice a apei din fântânile de mină din zonele rurale ale Republicii Moldova. În: Analele științifice ale USMF N. Testimițanu, 2011, vol. 12, nr. 2, p. 102-107.
39. Lozan R., Tăriță A., Sandu M. Resursele de apă din zona Orheiului: Calitate și prognoze. Chișinău: Eurooffset, 2014. 54 p.
40. 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 Ambiant, 2009, vol. 47, nr. 5, p. 1-4.
41. 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.
42. 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.
43. 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. Annable M.D., Teodorescu M., Hlavinek P., Diels L. (eds.). The Netherlands: Springer, 2008, p. 137-143.
44. 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. În: Materialele Conferinței Internaționale, Chișinău, 20-21 septembrie 2013, p. 360-363.
45. Bahnarel I. et al. Supravegherea de Stat a Sănătății Publice în Republica Moldova (Raport național). Centrul Național de Sănătate Publică. Chișinău, 2014, 244 p.
46. Așevschi V. et al. Calitatea apei potabile și influența ei asupra morbidității populației autohtone. 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. 78-87.
47. Friptuleac Gr., Șalaru I., Bernic Vl. Estimarea impactului calității apei potabile asupra stării de sănătate a copiilor. Chișinău: CNSP, AȘM, 2013, 316 p.
48. Lupei-Prodan M. Impactul apei potabile asupra sănătății populației. În: Studia Universitatis, 2007, nr. 7, p. 14-18.

49. Gonța M., Duca Gh. Chimia ecologică a nitraților, nitriților și N-nitrozoaminelor. Chișinău: CEP USM, 2009, 268 p.
50. Casella L., Monzani E., Roncone R., Nicolis S., Sala A., De Riso A. Formation of reactive nitrogen species at biologic heme centers: a potential mechanism of nitric oxide-dependent toxicity. In: Environmental Health Perspectives, 2002, vol. 110(Suppl 5), p. 709-711.
51. Gonța M., Galușca A. Nitrații și nitriții ca factori de risc în incidența methemoglobinemiei. În: Materialele Conf. științifice „Chimia ecologică și estimarea riscului chimic”, 2003, Chișinău: USM, p. 36-37.
52. Popescu V. Sugarul cu cianoză în secția de terapie intensivă. În: Revista Română de Pediatrie, 2008, vol. LVII, nr. 1, p. 55-74.
53. Iacob O. ș.a. Apa de fântână: contaminarea cu nitrați și methemoglobinemia. București: Editura Universitară “Carol Davila”, 2012, 31 p.
54. Nițuc E. et al. Researches of the nitrite/nitrate presence on other chemical compounds in some water sources from rural area of Neamt county. In: Revista Medico-Chirurgicală a Societății de Medici și Naturaliști din Iași, 2010, vol. 114, nr. 1, p. 211-215.
55. Nițuc E. et al. Researches of the nitrates and nitrites in some well waters from rural area in correlation with methemoglobinemia morbidity. In: Revista Medico-Chirurgicală a Societății de Medici și Naturaliști din Iași, 2010, vol. 114, nr. 2, p. 580-586.
56. Starea resurselor acvatice. Starea mediului în Republica Moldova în anul 2004 (Raport Național). Chișinău: Institutul Național de Ecologie, 2005, 123 p.
http://www.mediul.gov.md/images/documente/starea_mediului/rapoarte/nationale/p13_Raport_2004MD.pdf (vizitat 15.03.2017)
57. Hotărâre de Guvern Nr. 934 din 15.08.2007 cu privire la instituirea Sistemului informațional automatizat „Registrul de stat al apelor minerale naturale, potabile și băuturilor nealcoolice îmbuteliate”. Publicat : 24.08.2007 în Monitorul Oficial Nr. 131-135, art. Nr. 970.
58. Griess P. Bemerkungen zu der Abhandlung der HH. Weselsky und Benedikt "Ueber einige Azoverbindungen". In: Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 1879, 12 (1), p. 426-428.
59. Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.Н. Методы исследования качества воды водоемов. Москва: Наука, 1990. 321 с.
60. Басаргин Н.Н. и др. Индивидуальное концентрирование и спектрофотометрическое определение нитрат ионов при анализе природных и сточных вод. В: Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2006, Том 72, № 7, с. 16-18.
61. Standard methods for the examination of water and wastewater. Clesceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. (eds), 20th Ed, Washington D.C.: American Public Health Association, 1998, 1108 p.
62. Cortas N.K., Wakid N.W. Determination of inorganic nitrate in serum and Urine by a kinetic cadmium-reduction method. In: Clinical Chemistry, 1990, vol. 36, no. 8, p. 1440-1443.
63. Schneider N.R., Yeary R.A. Measurement of nitrite and nitrate in blood. In: American Journal of Veterinary Research, 1973, vol. 34, p. 133-135.
64. Miranda K.M., Espey M.G., Wink D.A. A rapid, simple spectrophotometric method for simultaneous detection of nitrate and nitrite. In: Nitric Oxide, 2001, vol. 5, no. 1, p. 62-71.

65. Mir S.A. Extraction of NO_x and Determination of Nitrate by acid reduction in water, soil, excreta, feed, vegetables and plant materials. In: Journal of Applied Sciences & Environmental Management, 2009, vol. 13, no. 3, p. 57-63.
66. Лозан Р., Ропот В., Санду М. Определение нитратов и нитритов в природных водах. В: Химия и технология воды, 1989, т. 11, № 2, с. 120-122.
67. Mir S.A. An improved zinc reduction method for direct determination of nitrate in presence of nitrite. In: Asian Journal of Chemistry, 2007, vol. 19, no. 7, p. 5703-5710.
68. Bajic S.J., Jaselskis B. Spectrophotometric determination of nitrate and nitrite in natural water and sea-water. In: Talanta, 1985, vol. 32, no. 2, p. 115-118.
69. Marzinzig M. et al. Improved methods to measure end products of nitric oxide in biological fluids: Nitrite, nitrate, and S-nitrosothiols. In: Nitric oxide, 1997, vol. 1(2), p. 177-189.
70. Hotărâre de Guvern Nr. 950 din 25.11.2013, Regulamentul privind cerințele de colectare, epurare și deversare a apelor uzate în sistemul de canalizare și/sau în corpuri de apă pentru localitățile urbane și rurale. Publicat : 06.12.2013 în Monitorul Oficial Nr. 284-289, art. Nr. 1061.
71. Regulamentul (UE) 2016/217 al Comisiei din 16 februarie 2016 de modificare a anexei XVII la Regulamentul (CE) nr. 1907/2006 al Parlamentului European și al Consiliului privind înregistrarea, evaluarea, autorizarea și restricționarea substanțelor chimice (REACH) în ceea ce privește cadmiul. http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=uriserv:OJ.L_.2016.040.01.0005.01.ENG&toc=OJ:L:2016:040:TOC (vizitat 20.10.2017)
72. Mir S.A. A rapid technique for determination of nitrate and nitric acid by acid reduction and diazotization at elevated temperature. In: Analytica Chimica Acta, 2008, vol. 620, no. 1-2, p. 183-189.
73. Regulamentul (UE) 2015/830 al Comisiei din 28 mai 2015 de modificare a Regulamentului (CE) nr. 1907/2006 al Parlamentului European și al Consiliului privind înregistrarea, evaluarea, autorizarea și restricționarea substanțelor chimice (REACH) (Text cu relevanță pentru SEE) <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/RO/TXT/HTML/?uri=CELEX:32015R0830&from=EN> (vizitat 20.10.2017)
74. SM SR EN 26777:2006 Calitatea apei. Determinarea conținutului de nitriți. Metoda prin spectrometrie de absorbție moleculară. În: Catalogul standardelor naționale ale Republicii Moldova. Chișinău: Institutul Național de Standardizare, 2014. Vol. 1. 920 p.
75. SM SR ISO 7890-3:2006 Calitatea apei. Determinarea conținutului de azotați. Partea 3: Metoda spectrometrică cu acid sulfosalicilic. În: Catalogul standardelor naționale ale Republicii Moldova. Chișinău: Institutul Național de Standardizare, 2014. Vol. 1. 920 p.
76. Hotărâre de Guvern Nr. 931 din 20.11.2013 pentru aprobarea Regulamentului cu privire la cerințele de calitate a apelor subterane. Publicat: 29.11.2013 în Monitorul Oficial al Republicii Moldova, Nr. 276-280, art. Nr.: 1037.
77. World Health Organization, Guidelines for Drinking-Water Quality: Incorporating, Vol. 1, 3rd edition, New York: WHO, 2006, 675 p.
http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/43428/1/9241546964_eng.pdf
78. Kawamura S. Integrated design of water treatment facilities. USA: New York, John Wiley & Sons, Inc, 1991, 658 p.

79. Kapoor A., Viraraghavan T. Nitrate removal from drinking water-Review. In: Journal of Environmental Engineering, 1997, vol. 123, no. 4, p. 371-380.
80. Srinu N.S., Pydi S.Y. Biological denitrification of wastewater-A Mini Review on Carbon Source. In: International Conference on Chemical, Environmental Science and Engineering (ICEEBS'2012). Book of abstracts, July 28-29, 2012, Pattaya (Thailand), p. 47-51.
81. Hovanec T.A. et al. Nitrospira-Like Bacteria Associated with Nitrite Oxidation in Freshwater Aquaria. In: Applied and Environmental Microbiology, 1998, vol. 64, no. 1, p. 258-264.
82. Ng' A., Stenstrom M.K., Marrs D.R. Nitrification enhancement in the powdered activated carbon-activated sludge process for the treatment of petroleum refinery wastewaters. In: Journal Water Pollution Control Federation, 1987, vol. 59, no. 4, p. 199-211.
83. Ng' A., Stenstrom M.K. Nitrification in powdered-activated carbon-activated sludge process. In: Journal of Environmental Engineering, 1987, vol. 113, no. 6, p. 1285-1301.
84. Zubair A. et al. Nitrification and denitrification using biofilters packed with sulfur and limestone at a pilot-scale municipal wastewater treatment plant. In: Environmental Technology, 2012, vol. 33, no. 11, p. 1271-1278.
85. Ikkou M. et al. Kinetic and adsorption studies on the hydrogenation of nitrate and nitrite in water using Pd-Cu on active carbon support. In: Applied Catalysis B: Environmental, 2003, vol. 44, p. 79-86.
86. Soares O.S.G.P, Orfao J.J.M, Pereira M.F.R. Activated carbon supported metal catalysts for nitrate and nitrite reduction in water. In: Catalysis Letters, 2008, vol. 126, p. 253-260.
87. Caroa C.A., Bedioui F., Zagal J.H. Electrocatalytic oxidation of nitrite on a vitreous carbon electrode modified with cobalt phthalocyanine. In: Electrochimica Acta, 2002, vol. 47, p. 1489 - 1494.
88. Lemaiguen L. et al. Catalytic denitrification of water with palladium-based catalysts supported on activated carbons. In: Catalysis Today, 2002, vol. 75, p. 43-48.
89. Horold S., Tacke T., Vorlop K.D. Catalytical removal of nitrate and nitrite from drinking water: I: Screening for hydrogenation catalysts and influence of reaction conditions on activity and selectivity. In: Environmental Technology, 1993, vol. 14, p. 931-939.
90. **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.
91. Afkhami A. Adsorption and electrosorption of nitrate and nitrite on high-area carbon cloth: an approach to purification of water and wastewater samples, Letters to the Editor. In: Carbon, 2003, vol. 41, p. 1309-1328.
92. Mir S.A. Effect of electrolytes on the adsorption of nitrite and nitrate from aqueous solutions by activated carbon. In: Journal of Applied Sciences and Environmental Management, 2010, vol. 14, no. 3, p. 5 - 11.
93. Öztürk N., Köse T. E. A kinetic study of nitrite adsorption onto sepiolite and powdered activated carbon. In: Desalination, 2008, vol. 223, p. 174- 179.
94. Reza A., Fahim K.N., Delavar A.F. Removal of nitrite ions from aqueous solutions using conducting electroactive polymers. In: The Open Process Chemistry Journal, 2009, vol. 2, p.1-5.

95. Afkhami A., Madrakian T., Karimi Z. The effect of acid treatment of carbon cloth on the adsorption of nitrite and nitrate ions. In: Journal of Hazardous Materials, 2007, vol. 144, p. 427–431.
96. **Goreacioc T.**, Lupascu T., Sandu M. Adsorption of nitrite and nitrate ions on commercial active carbon AG-5. In: The Intern. Conf. „Ecoimpuls 2013 – Environmental Research and Technology”. Book of Abstracts. 7-8 november, 2013, Romania, p. 39.
97. Nastas R., Rusu V., **Arapu-Goreacioc, T.**, Lupașcu T., Sandu M. Adsorption of nitrite and nitrate ions on nut shells active carbons. In: The International Conference dedicated to the 55th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova. Abstracts of communications. 28 - 30 May, 2014, Chisinau, Moldova, p. 169.
98. Călin C.A. Procese și tehnologii pentru controlul conținutului de azot din apă. Teză de dr. în chimie. București 2011. 50 p.
99. Grommena R. et al. An improved nitrifying enrichment to remove ammonium and nitrite from freshwater aquaria systems. In: Aquaculture, 2002, vol. 211, p. 115-124.
100. Burrell P.C., Keller J., Blackall L.L. Microbiology of a nitrite-oxidizing bioreactor. In: Applied and Environmental Microbiology, 1998, vol. 64, no. 5, p. 1878-1883.
101. Vorlop K.-D., Tacke T. Erste Schritte auf dem Weg zur edelmetallkatalysierten Nitrat- und Nitrit-Entfernung aus Trinkwasser. In: Chemie Ingenieur Technik, 1989, vol. 61, no. 10, p. 836–837. doi:10.1002/cite.330611023
102. Shrimali M., Singh K.P. New methods of nitrate removal from water. In: Environmental Pollution, 2001, vol. 112, p. 351-359.
103. Hörold S.K.-D, Tacke T., Sell M. Development of catalysts for a selective nitrate and nitrite removal from drinking water. In: Catalysis Today, 1993, vol. 17, no. 1–2, p. 21-30.
104. Palomares A.E. et al. Denitrification of natural water on supported Pd/Cu catalysts. In: Applied Catalysis B: Environmental, 2003, vol. 41, no. 1-2, p. 3–13.
105. Strukul G. et al. Sol-gel Palladium catalyst for nitrate and nitrite removal from drinking water. In: Catalysis Today, 1996, vol. 27, no. 1-2, p. 209-214.
106. Soares O.S.G.P. et al. Photocatalytic nitrate reduction over Pd–Cu/TiO₂. In: The Chemical Engineering Journal, 2014, vol. 251, p. 123–130. DOI: 10.1016/j.cej.2014.04.030
107. Soares O.S.G.P., Órfão J.J.M., Pereira M.F.R. Nitrate reduction in water catalysed by Pd–Cu on different supports. In: Desalination, 2011, vol. 279, no. 1, p. 367-374, DOI: 10.1016/j.desal.2011.06.037
108. Brevet de invenție 456, MD, C 02 F 1/70. Procedeu de purificare a apei potabile de nitrit-ion / Duca Gh., Gonța M. (MD). Cererea depusă 31.08.1996, BOPI nr 8/1996.
109. Brevet de invenție 806, MD, C 02 F 1/70. Procedeu de purificare a apei potabile de nitriți / Duca Gh., Gonța M., Subotin I. (MD). Cererea depusă 31.08.1997, BOPI nr 8/1997.
110. Duca Gh. et al. Studies on the process of nitrates content decreasing in simulated solutions during electrochemical treatment. In: Environmental Engineering and Management Journal, 2004, vol. 3, nr. 4, p. 669-674.
111. Sparatu N. et al. Determination of Nitrite and Nitrogen Oxides by Anodic Voltammetry at Conductive Diamond Electrodes. In: Journal of the Electrochemical Society, 2001, vol. 148, p. E112-E117.

112. Rocha J.R. et al. Anodic Oxidation of Nitrite at a Molybdenum Oxide Layer. In: *Electroanalysis*, 2001, vol. 13, p. 155-160.
113. Lupașcu T., Starish L., **Arapu T.**, Sandu M. Catalytically conversion of NO_2^- to NO_3^- over Zr and Cu impregnated activated carbons. In: The 1st International Conference "Achievements and perspectives of modern chemistry". Book of abstracts. Moldova, Chisinau, October 6-8, 2003. p. 140.
114. Lupascu T., Sandu M., **Arapu T.**, Nastas R., Rusu V. 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
115. Lupascu T., Nastas R., Ciobanu M., Rusu V., **Arapu T.**, 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
116. **Goreacioc T.** Modified active carbons for removal of nitrite ions from water. In: „Geoecological and Bioecological Problems of the North Black Sea Coast”. Proceedings of the International Conference. Tiraspol: Pgu Publ. 2012, p. 83-85.
117. **Goreacioc T.**, Nastas R., Lupașcu 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.
118. **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.
119. Nastas R., Rusu V., Tcaci M., **Goreacioc T.**, Sandu M., Maftuleac A., Lupascu T. Carbonaceous adsorbents for removal of pollutants from water. In: *Geoecological and bioecological problems of the north black sea coast*. Proceedings of the International Conference. Tiraspol: PGU publ., 2012, p. 211-213.
120. Caracteristicile cărbunelui activ AG-5. <http://mtksorbent.ru/ugol-aktivnyj-aktivirovannyj/ugli-aktivnye-nakamennougolnoj-osnove/ugol-aktivnyj-ag-5-detail>. (vizitat 15.06.2016).
121. 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.
122. SM ISO 5667-11:2010. Calitatea apei. Prelevare. Partea 11: Ghid pentru prelevarea apelor subterane. În: *Catalogul standardelor naționale ale Republicii Moldova*. Chișinău: Institutul Național de Standardizare, 2014. vol. 1. 920 p.
123. SM SR EN ISO 5667-3:2011. Calitatea apei. Prelevare. Partea 3: Ghid pentru conservarea și manipularea probelor de apă. În: *Catalogul standardelor naționale ale Republicii Moldova*. Chișinău: Institutul Național de Standardizare, 2014. vol. 1. 920 p.
124. **Goreacioc T.** Oxidation and characterization of active carbon AG-5. In: *Chemistry Journal of Moldova*, 2015, vol. 10, no. 1, p. 76-83.

125. STAS 5388-80. Cărbune activ vegetal. Metode de testare. Editura Tehnică: București, 1980, 18 p.
126. Bandoz T.J. Effect of Pore Structure and Surface Chemistry of Virgin Activated Carbon on Removal of Hydrogen Sulfide. In: Carbon, 1999, vol. 37, no. 3, p. 483–491.
127. Autosorb AS-1. AS1Win. Gas sorption system. Operation manual. Firmware: ver 2.55. AS1Win Software: ver 2.0 and newer. Quantachrome Instruments, 2008.
128. Boehm H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. In: Carbon, 1994, vol. 32, no. 5, p. 759-769.
129. Boehm H.P. et al. Surface oxides of carbon. In: Angewandte Chemie International Edition, 1964, vol. 3, no. 10, p. 669-677.
130. Boehm H.P. Chemical identification of superficial groups. In: Advances in Catalysis. New York: Academic Press, 1966, vol. 16, p. 179-274.
131. Nastas R., Rusu V., Lupașcu T. Stabilirea proprietăților acido-bazice ale cărbunilor activi. În: Studia Universitatis Moldaviae, 2016, vol. 96, p. 170-177.
132. Oickle A.M. et al. Andreas H.A. Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant. In: Carbon, 2010, vol. 48, p. 3313-3322.
133. Bingzheng, L. Characterization of pore structure and surface chemistry of activated carbons – A Review. In: Salih, S. Ed. Fourier Transform - Materials Analysis. InTech, 2012, pp. 165-190.
<http://www.intechopen.com/books/fourier-transform-materials-analysis/characterization-of-porestructure-and-surface-chemistry-of-activated-carbons-a-review>.
134. Salame I.I., Bagreev A. Bandoz T.J. Revisiting the effect of surface chemistry on adsorption of water on activated carbons. In: Journal of Physical Chemistry B, 1999, vol. 103, no. 19, p. 3877-3884.
135. Тарковская И.А. Окисленный уголь. Киев: Наукова думка, 1981. 198 с.
136. 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.
137. Lupașcu T. Cărbuni activi din materii prime vegetale. Chișinău: Știința, 2004. 224 p.
138. Foo K.F., Hameed B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. In: Chemical Engineering Journal, 2010, vol. 156, p. 2–10.
139. Webber T.W., Chakkravorti R.K. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. In: AIChE Journal, 1974, vol. 20, p. 228–238.
140. Ada K. et al. Adsorption of ramazol brilliant blue R using ZnO fine powder: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies. In: Journal of Hazardous Materials, 2009, vol. 165, no. 1-3, p. 637-644.
141. Langergren S. About the theory of so called adsorption of soluble substances. In: Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, 1898, vol. 24, no. 4, p. 1-39.
142. Ho Y.S. Citation review of Langergren kinetic rate equation on adsorption reaction. In: Scientometrics, 2004, vol. 59, no. 1, p. 171-177.
143. Ho Y.S. Removal of metal ions from sodium arsenate solution using tree fern. In: Transactions of the Institution of Chemical Engineers, Part B, 2003, vol. 81, p. 352-356.
144. Ho Y.S. Review of second-order models for adsorption systems. In: Journal of Hazardous Materials, 2006, vol. B 136, p. 681-689.

145. Bhattacharyya K.G., Sharma A. Azadirachata indica leaf powder as an effective biosorbent for dyes: a case study with aqueous Congo red solutions. In: Journal of Environmental Management, 2004, vol. 71, p. 217-229.
146. Öztürk N., Köse T.E. A kinetic study of nitrite adsorption onto sepiolite and powered activated carbon. In: Desalination, 2008, vol. 223, p. 174-179.
147. Mittal A., Kaur D., Mittal J. Batch and bulk removal of a triarymethane dye, Fast Green GCG, from wastewater by adsorption over waste materials. In: Journal of Hazardous Materials, 2009, vol. 163, no. 2-3, p.568-577.
148. SM SR ISO 10523:2011. Calitatea apei. Determinarea pH-lui. În: Catalogul standardelor naționale ale Republicii Moldova. Chișinău: Institutul Național de Standardizare, 2014. Vol. 1. 920 p.
149. SM SR ISO 6059:2012. Calitatea apei. Determinarea sumei de calciu și magneziu. Metoda titrimetrică cu EDTA. În: Catalogul standardelor naționale ale Republicii Moldova. Chișinău: Institutul Național de Standardizare, 2014. Vol. 1. 920 p.
150. SM STAS 9187:2007. Ape de suprafață, ape subterane și ape uzate. Determinarea reziduuului sec. În: Catalogul standardelor naționale ale Republicii Moldova. Chișinău: Institutul Național de Standardizare, 2014. Vol. 1. 920 p.
151. SM SR ISO 6332:2001. Calitatea apei. Determinarea conținutului de fier. Metoda spectrometrică cu 1,10-fenantrolină. În: Catalogul standardelor naționale ale Republicii Moldova. Chișinău: Institutul Național de Standardizare, 2014. Vol. 1. 920 p.
152. GOST 4386-89
153. SM STAS 28601:2007. În: Catalogul standardelor naționale ale Republicii Moldova. Chișinău: Institutul Național de Standardizare, 2014. Vol. 1. 920 p.
154. SM SR ISO 9297:2012. Calitatea apei. Determinarea conținutului de cloruri. Titrare cu azotat de argint utilizând cromatul ca indicator (Metoda Mohr). În: Catalogul standardelor naționale ale Republicii Moldova. Chișinău: Institutul Național de Standardizare, 2014. Vol. 1. 920 p.
155. SM SR ISO 6058:2012. Calitatea apei. Determinarea calciului. Metoda titrimetrică cu EDTA. În: Catalogul standardelor naționale ale Republicii Moldova. Chișinău: Institutul Național de Standardizare, 2014. Vol. 1. 920 p.
156. SM SR ISO 6059:2012. Calitatea apei. Determinarea sumei de calciu și magneziu. Metoda titrimetrică cu EDTA. În: Catalogul standardelor naționale ale Republicii Moldova. Chișinău: Institutul Național de Standardizare, 2014. Vol. 1. 920 p.
157. GOST 23950- 80
158. SM SR EN ISO 18412:2012. Calitatea apei. Determinarea cromului (VI). Metoda fotometrică pentru ape slab contaminate. În: Catalogul standardelor naționale ale Republicii Moldova. Chișinău: Institutul Național de Standardizare, 2014. Vol. 1. 920 p.
159. SM SR ISO 6333:2012. Calitatea apei. Determinarea conținutului de mangan. Metoda spectrometrică cu formaldoximă. În: Catalogul standardelor naționale ale Republicii Moldova. Chișinău: Institutul Național de Standardizare, 2014. Vol. 1. 920 p.
160. Унифицированные методы исследования качества вод. Москва: Наука, 1987, т. 2, 532с.
161. SM SR ISO 8288:2006. Calitatea apei. Determinarea conținutului de cobalt, nichel, cupru, zinc, cadmiu și plumb. Metoda prin spectrometrie de absorbție atomică în flacără. În:

- Catalogul standardelor naționale ale Republicii Moldova. Chișinău: Institutul Național de Standardizare, 2014. Vol. 1. 920 p.
162. SM SR ISO 7150-1:2005. Calitatea apei. Determinarea conținutului de amoniu. Partea 1: Metoda spectrometrică manuală. În: Catalogul standardelor naționale ale Republicii Moldova. Chișinău: Institutul Național de Standardizare, 2014. Vol. 1. 920 p.
 163. SM SR ISO 8466-1:2011. Calitatea apei. Etalonarea și evaluarea metodelor de analiză și estimarea caracteristicilor de performanță. Partea 1: Evaluarea statistică a funcției liniare de etalonare. În: Catalogul standardelor naționale ale Republicii Moldova. Chișinău: Institutul Național de Standardizare, 2014. Vol. 1. 920 p.
 164. Лозан Р.М., Ропот В.М., Санду М.А. Определение NO_3^- и NO_2^- в природной воде с реактивом грисса. В: Химия и технология воды, 1989, т. 11, № 2, с. 120-122.
 165. Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.Н. Методы исследования качества воды водоемов. Москва: Медицина, 1990. 400 с.
 166. Sandu M., Lupașcu T., Tăriță A., **Goreacioc T.**, Țurcan S., Moșanu 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.
 167. **Arapu T.**, Zamă N., Revenco M., Sandu M. Interferențele unor substanțe chimice la determinarea ionilor nitrați în apele naturale. În: Culegerea Analele științifice ale Universității de Stat din Moldova, 2002, p. 65-67.
 168. Timbaliuc N., Lupascu T. The influence of the porous structure of local activated carbons on the immobilization of the congo red dye and vitamin B12. In: Chemistry Journal of Moldova, 2013, vol. 8, no. 1, p. 90-94.
 169. Lupascu T. et al. Study of hydrogen sulfide removal from groundwater. In: Chemistry Journal of Moldova, 2013, vol. 8, no. 1, p. 37-42.
 170. Bandosz T.J. Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation, 2006, Vol. 7, 1st Edition, New York: Academic Press, 588 p.
 171. Rivera-Utrilla J. et al. Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview. In: Journal of Hazardous Materials, 2011, vol. 187, no. 1-3, p. 1-23.
 172. Фарберова Е.А. Виноградова А.В., Шергина, Э.С. Разработка модифицированного углеродсодержащего адсорбента для очистки воды. В: Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология, 2010, 11, с. 22-30.
 173. Moreno-Castilla C. et al. Activated carbon surface modifications by nitric acid, hydrogen peroxide, and ammonium peroxydisulfate treatments. In: Langmuir, 1996, vol. 11, p. 4386-4392.
 174. Vivo-Vilches J.F. et al. Tailoring the surface chemistry and porosity of activated carbons: Evidence of reorganization and mobility of oxygenated surface groups. In: Carbon, 2014, vol. 68, p. 520-530.
 175. Moreno-Castilla C., Lopez-Ramon M.V., Carrasco-Marin F. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. In: Carbon, 2000, vol. 38, p. 1995-2001.
 176. Al-Qodah Z., Shawabkha 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.

177. Nastas R. ș.a. Modificarea structurii chimice a suprafeței cărbunilor activi vegetali. În: Revista de Chimie, 2008, vol. 59, nr. 2, p. 159-164.
178. Кузин И.А. и др. Окисление активных углей азотной кислотой. Ионный обмен и иониты. Наука: Ленинград, 1970, с. 178-181.
179. Choma J. et al. Structural and surface properties of active carbons oxidized with nitric acid at high temperature. In: Polish Journal of Chemistry, 1998, vol. 72, no. 5, p. 860-868.
180. Sontheimer H., Crittenden J.C., Summers R.S. Activated carbons for water treatment. DVGW-Forschungsstelle: Karlsruhe, 1988, 722 p.
181. Li Z., Jaroniec M., Choma J. Thermogravimetric and adsorption studies of oxidized active carbons by using different probe molecules. In: Thermochimica Acta, 2000, vol. 345, p. 165-72.
182. Nastas R. Proprietăți specifice de suprafață a adsorbanților carbonici. Autoref. tezei de dr. șt. Chimice. Chișinău, 2006. 30 p.
183. Maroto-Valer M.M. et al. Thermal regeneration of activated carbons saturated with ortho- and meta-chlorophenols. In: Thermochimica Acta, 2006, vol. 444, p. 32-40.
184. Figueiredo J.L. et al. Modification of the surface chemistry of activated carbons. In: Carbon, 1999, vol. 37, no. 9, p. 1379-1389.
185. Radovic L.R. (ed) Chemistry & Physics of Carbon. Boca Raton/London/New York: CRC Press, 2008, vol. 30, 264 p.
186. 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.
187. Akolekar D.B., Bhargava S.K. Influence of thermal, hydrothermal, and acid-base treatments on structural stability and surface properties of macro- meso-, and microporous carbons. In: Journal of Colloid and Interface Science, 1999, vol. 216, no. 2, p. 309-319.
188. Bohli T., Ouederni A. Improvement of oxygen-containing functional groups on olive stones activated carbon by ozone and nitric acid for heavy metals removal from aqueous phase. In: Environmental Science and Pollution Research, 2015, DOI 10.1007/s11356-015-4330-0
189. Molina-Sabio M., Gonçalves M., Rodríguez-Reinoso F. Oxidation of activated carbon with aqueous solution of sodium dichloroisocyanurate: Effect on ammonia adsorption. In: Microporous and Mesoporous Materials, 2011, vol. 142, p. 577-584.
190. 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.
191. 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.
192. 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.
193. Alves L.A. et al. Characterization of acid functional groups of carbon dots by nonlinear regression data fitting of potentiometric titration curves. In: Applied Surface Science, 2016, vol. 370, p. 486-495.

194. 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.
195. Morozov E.G. et al. Advanced wastewater treatment technology for nitrites removal. In: Chemistry Journal of Moldova, 2012, 7(1), p. 54-55.
196. Burgot J.-L. Ionic Equilibria in Analytical Chemistry. Springer: New York. 2012, DOI: 10.1007/978-1-4419-8382-4.
197. **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.
198. Nassar H.N.I. Nitrate and nitrite ions removal from aqueous solutions by activated carbon prepared from olive stones. PhD thesis, An-Najah National University, 2012, Palestine.
199. Chen J.P., Lin M. Surface charge and metal ion adsorption on an H-type activated carbon: experimental observation and modeling simulation by the surface complex formation approach. In: Carbon, 2001, vol. 39, no. 10, p. 1491-1504.
200. Yakout S.M., Mostafa A.A. Removal of nitrite from aqueous solution by active carbon: adsorption kinetics modeling. In: Journal of Animal and Veterinary Advances, 2014, vol. 13, no. 9, p. 558-563.
201. Hanafi H.A., Azeema S.M.A. Removal of Nitrate and Nitrite Anions from Wastewater Using Activated Carbon Derived from Rice Straw. Journal of Environmental Analysis and Toxicology, 2016, vol. 346, no. 6, doi:10.4172/2161-0525.1000346
202. Nastas R., Ginsari I., **Goreacioc T.**, Rusu V., Lupascu T. Adsorption of nitrite ions on nut shells active carbons. In: The 14th International conference on environmental science and technology CEST 2015. Book of Proceedings. Rhodes: Greece, 2015, Paper ID: CEST2015_00164, 5 p.
203. 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. Book of abstracts. Bucharest: Romania, 2016, p. 106.
204. Crini G. et al. Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies. In: Separation and Purification Technology, 2007, vol. 53, no. 1, p. 97–110.
205. 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.
206. 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.
207. **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.
208. Gierak A., Lazarska I. Adsorption of nitrate, nitrite, and ammonium ions on carbon adsorbents. Adsorption Science and Technology, 2017, vol. 35, no. 7, p. 721-727.

209. Brevet de invenție. Nr. 3567. Procedeu de purificare a apelor de nitriți / Lupașcu T., **Arapu T.**, Sandu M., Spătaru P., Moșanu E. (MD) Cererea depusă 30.04.2008, BOPI nr. 4/2008.
210. Brevet de invenție. Nr. 3727. Procedeu continuu de purificare a apelor de nitriți / Lupașcu T., **Arapu T.**, Sandu M., Spătaru P., Moșanu E. (MD). Cererea depusă 31.10.2008, BOPI nr. 10/2008.
211. Lozan, R., Tăriță, A., Sandu M. Resursele de apă din zona Orheiului: Calitate și prognoze. Chișinău: Eurooffset, 2014. 54 p.
212. **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. Book of abstracts. Chisinau: Republic of Moldova, 2017, p. 104.
213. Lupașcu T. ș.a. Cercetări privind stabilirea calității și elaborarea procedeelor de purificare a apelor de robinet. În: Buletinul Academiei de Științe a Moldovei, 2003, nr. 1(290), p.127-132.
214. Brevet de invenție. 2333 G2, MD. Procedeu de regenerare a cărbunelui activ epuizat în procesul de tratare a apei / Lupașcu T., Rusu V., Starîș L., Postolachi L. (MD). Cererea depusă 31.12.2003, BOPI nr. 12/2003.
215. Petuhov O. Sinteza și regenerarea cărbunilor activi prin tratare cu microunde. Teză de dr. în șt. chimice. Chișinău, 2017, 169 p.
216. Bușmachi E., Gumovschi A. Prețuri și tarife. Chișinău: Departamentul Editorial-Poligrafic al ASEM, 2005, 247 p.
217. Ceașescu A.I., Văduva C. Utilizarea metodei costurilor ținta în stabilirea preturilor. În: Analele Universității “Constantin Brâncuși” din Târgu Jiu, Seria Economie, 2010, nr. 4, p. 160-167.
218. Marchitan N. Separarea acidului tartric din produsele secundare vinicole cu utilizarea anioniților impregnați. Teză de dr. în șt. chimice. Chișinău, 2013, 150 p.

ANEXE

ANEXA 1. Calitatea apelor utilizate pentru înbăiere

Tabelul A1.1. Cerințele igienice privind componența și proprietățile apei în punctele de folosire a ei în scopuri social-culturale*

Nr. d/o	Categoria de folosire a apei	Pentru scăldat, sport, odihnă, irigare, de asemenea și bazinele de apă în hotarele centrelor populate
Indicatorii componenței și proprietățile apei obiectivului acvatic		
1.	pH	Nu trebuie să depășească limitele 6,5—8,5
2.	Componența minerală mg/L, nu mai mult	Nu trebuie să depășească după reziduu sec 1000, inclusiv: cloruri 350, sulfați 500
3.	Substanțe chimice	Nu trebuie să se conțină în concentrații care depășesc CMA sau nivelul probabil admisibil

*Hotărârea Guvernului Nr. 737 din 11.06.2002 „Privind reglementarea funcționării zonelor de recreere aferente bazinelor acvatice”,

Tabelul A1.2. Normele igienice ale conținutului maximal admisibil al substanțelor nocive în apele obiectivelor acvatice destinate scopurilor potabile, menajere și cultural-publice*

Nr. d/o	Denumirea substanței	CMA	Indicele limitant de nocivitate	CMA mg/L	Gradul de pericol
1.	Amoniac (după azot)	CMA	s. t.	2	III
2.	Nitrați (după NO ₃ ⁻)	CMA	s. t.	50	III
3.	Nitriți (după NO ₂ ⁻)	CMA	s. t.	3,3	II

NOTĂ: CMA — concentrația maximal admisibilă;

Grade: gradul II —înalt periculoase; gradul III —periculoase; gradul IV —moderat periculoase.

*Hotărârea Guvernului Nr. 737 din 11.06.2002 „Privind reglementarea funcționării zonelor de recreere aferente bazinelor acvatice”,

ANEXA 2. Calitatea apelor folosite în piscicultură

Tabelul A2.1. Parametrii fizici și chimici aplicabili apelor dulci
pentru a se întreține viața piscicolă*

Indice	Ape salmonicole		Ape ciprinicole		Metode de analiză sau control	Frecvența de măsurare	Observații
	G	I	G	I			
pH		6 – 9 (0) ¹		6 – 9 (0) ¹	Calibrarea electrometrică	Lunar	
Nitriți (mg/L NO ₂ ⁻)	≤ 0,01		≤ 0,03		Spectrofotometria prin absorbție moleculară		
Amoniac neionizat (mg/L NH ₃)	≤ 0,005	≤ 0,025	≤ 0,005	≤ 0,025	Spectrofotometria prin absorbție moleculară folosind albastrul de indofenol sau metoda Nessler	Lunar	Valorile amoniacului neionizat pot fi depășite minor în timpul zilei
Amoniu total (mg/L NH ₄ ⁺)	≤ 0,04	≤ 1 ⁴	≤ 0,2	≤ 1 ⁴			

*Directiva 78/659/CEE, Anexa 1 (selectiv)

¹Variațiile artificiale ale pH-ului față de valorile apei neafectate nu trebuie să depășească ± 0,5 dintr-o unitate de pH cu limite situându-se între 0,6 și 0,9, cu condiția ca aceste variații să nu mărească nocivitatea substanțelor prezente în apă.

⁴În anumite condiții geografice și climatice deosebite și mai ales în cazul unor temperaturi scăzute ale apei și al nitrificării reduse sau atunci când autoritatea competentă poate dovedi că nu există consecințe nocive pentru dezvoltarea echilibrată a populației piscicole, statele membre pot stabili valori mai mari de 1 mg/L.

G = orientativ,

I = obligatoriu

(0) = sunt posibile derogări în conformitate cu art. 11.

Tabelul A2.2. Caracteristicile recomandate pentru apa folosită în piscicultură*

Indicii	Optimal	Admisibil
Reacția (pH)	6,8-8,0	6,5-8,5
Duritatea totală, grade germane	10-20	până la 50
Bioxid de carbon, mg/L	10-20	până la 25
Nitriții, mg/L	0,05	0,1
Nitrații, mg/L	1,0-1,5	până la 2,0

*Lobcenco V., Toderăș I. Piscicultura: Manual ilustrat destinat elevilor școlilor medii, liceelor și colegiilor. Chișinău: „ELAN POLIGRAF”, 2007, 80 p.

ANEXA 3. Răspunsul Ministerului Mediului al R. M. privind calitatea apelor subterane
Tabelul A3. Rezultatele analizelor apei din sondele monitorizate de către Î.S. EHGeoM (selectiv)

Nr. d/o	Amplasarea prizelor de apă	Corpul de apă	Data prelevării probelor de apă		pH	NO ₂ ⁻ , mg/L	NO ₃ ⁻ , mg/L	NH ₄ ⁺ , mg/L	PO ₄ ³⁻ , mg/L	F ⁻ , mg/L	Rezidu sec, mg/L		Mineralizarea, mg/L	Durtăta tot, mg/L
			4								11	12		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13		
1	Grozești-Zbieroaia	aQ	08.12.16 19.12.16	9,2	0,06	<0,10	0,46	0,18	<0,19			17,66		
2	or. Cahul	aQ	21.10.16 26.10.16		<0,003	40,0	<0,05	0,11	0,75		2733	56,18		
3	or. Cantemir	NiSr m	06.12.16 19.12.16	7,4	<0,003	4,47	<0,05	0,76	0,59					0,56
4	or. Rîșcani, p/a	K-S				3,33	0,42			995,0	1182,5	0,18		
5	or. Lipcani, p/n	K-S	28.10.16 02.11.16	7,4	<0,003	4,29	<0,05	0,05	1,18		1297	28,70		
6	s. Stolniceni		22.06.16 24.06.16	8,73	0,319	<1,0	6,45		4,57	1105,5	1407,37	-		
7	or. Fălești, p/a	K-S	12.10.16 13.10.16	9,2	0,34	<0,10	2,92	0,19	9,40	1202	1726	1,13		
8	s. Călinești	K-S	26.10.16 02.11.16	9,3	3,00	0,94	0,98	0,6	15,70		3283	2,79		
9	or. Nisporeni, p/a	N ₁ b-s ₁	25.03.16 28.03.16	8,9	<0,003	<0,10	5,41	0,2	12,70	1612	2248	0,89		
10	or. Edineț, p/a	N ₁ b-s ₁	12.10.16 13.10.16	9,2	0,37	<0,10	2,21	0,09	1,84	900	1377	1,41		
11	or. Briceni, p/a	N ₁ b-s ₁	29.10.16 02.11.16	8,1	0,02	12,56	<0,05	0,40	1,78		1220	5,91		
12	s. Călinești	N ₁ b-s ₁	27.10.16 02.11.16	9,5	0,28	0,37	5,83	0,49	13,30		3607	1,96		

Tabelul A3. (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
13	s. Slobozia Măre	Nip	23.06.16 25.06.16	7,48	0,336	1,62	0,27	0,04	0,12	733,25	826,81	-
14	or. Cahul	Nip	23.06.16 25.06.16	8,18	0,533	<0,10	0,52		1,42	750,5	974,75	-
15	s. Baimaclia, Cantemir	Nip	21.10.16 26.10.16	7,8	<0,003	15,64	<0,05	0,13	<0,19		9,19	21,10
16	or. Ocnița, p/a	Nib-s ₁	26.10.16 02.11.16	7,8	<0,003	3,07	<0,05	0,10	0,72		802	22,08
17	or. Călărași, p/a Sipoteni	Nib-s ₁	24.03.16 25.03.16	9,1	<0,003	<0,10	4,20			1297	1713	0,89
18	s. Mitoc	Nib-s ₁	22.06.16 23.06.16	7,9	0,02	<0,10	4,18	0,18	1,18	617	934	19,74
19	or. Basarabasca, p/a	Nib-s ₁	22.10.16 26.10.16	8,7	3,77	1,03	<0,05	0,79	1,59		1479	1,40
20	or. Singerei, p/a	Nib-s ₁	21.06.16 22.06.16	8,2	0,26	<0,10	4,40	0,1	1,06	1216	1657	8,58
21	or. Ștefan Vodă, p/a	Nib-s ₁	23.06.16 24.06.16	8,6	0,01	<0,10	1,72	0,40	1,81	889	1267	4,01
22	s. Hârjăuca, p/a s. „Codru”	Nib-s ₁	24.03.16 25.03.16	8,9	1,20	<0,10	2,77	0,04	5,20	1267	1670	0,60
23	or. Orhei, p/a fabr. de conserve	Nib-s ₁	22.06.16 23.06.16	7,5	<0,003	<0,10	0,73	0,04	0,91	825	1172	31,76
24	or. Telenеști, p/a	Nib-s ₁	26.07.16 27.07.16	8,3	<0,003	<0,10	4,47		0,94	892	1221	5,17
25	or. Șoldănești, p/a	Nib-s ₁	29.10.16 02.11.16	8,3	<0,003	13,31	<0,05	0,13	0,53		776	21,66
26	or. Donușeni, p/a	Nib-s ₁	27.10.16 02.11.16	8,7	5,25	0,47	<0,05	0,16	1,00		1422	0,56
27	or. Florești, p/a	Nib-s ₁	28.10.16 02.11.16	8,1	0,25	0,40	2,47	0,06	1,06		1406	19,41
28	s. Inești	Nib-s ₁	29.10.16 02.11.16	7,5	3,76	6,54	2,14	0,08	1,34		1141	3,94

Tabelul A3. (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
29	s. Răciula	N _{1b-s1}	29.10.16 02.11.16	8,6	0,01	8,63	<0,05	1,3	<0,19		759	0,56
30	Ghidighici, p/a	N _{1s2}	22.06.16 23.03.16	7,7	<0,003	0,23	0,57	0,07	0,50	1018	1309	30,42
31	P/a a r-lui Nistru	N _{1s2}	20.06.16 21.06.16	8,4	2,45	0,45	1,36	0,05	1,84	762	1103	2,86
32	or. Cimișlia, p/a	N _{1s2}	22.03.16 23.03.16	8,5	<0,003	<0,10	2,24	0,60	0,28	645	841	6,26
33	or. Căușeni, p/a	N _{1s2}	23.03.16 24.03.16	9,0	<0,003	<0,10	1,28	0,60	1,62	894	1128	179
34	or. Criuleni, p/a	N _{1s2}	23.03.16 24.03.16	7,5	0,02	42,07	<0,05	0,01	1,00	1108	1351	31,62
35	s. Taracia, p/a	N _{1s2}	22.10.16 26.10.16	8,7	<0,003	0,23	1,57	0,91	1,50		2021	1,12
36	Comrat, Cioc-Măidan, p/a	N _{1s2}	22.10.16 26.10.16	8,3	5,65	0,19	<0,65	0,11	0,63		700	3,07
37	s. Sârcova p/a	N _{1s2}	28.10.16 02.11.16	8,3	<0,003	29,18	<0,05	0,16	1,15		665	18,85
38	s. Palanca	N _{1s2}	22.10.16 26.10.16	10,1	0,87	0,23	<0,05	0,08	1,00		948	2,80
39	s. Bălța, r. Criuleni	N _{1s2}	05.12.16 19.12.16	8,8	0,31	<0,10	0,46	0,06	0,63			27,59
40	or. Ivardița	aQ ₃	21.10.16 26.10.16	9,1	0,10	0,16	0,32	0,82	1,37		1626	2,52
43	or. Taracia	aQ ₃	22.10.16 26.10.16	8,6	0,06	0,52	1,07	0,04	<0,19		1008	21,24
44	or. Vulcănești	aQ ₃	22.10.16 26.10.16	9,3	<0,003	37,50	<0,05	0,03	1,81		1143	36,33
45	s. Tomai	N _{1s2m}	22.10.16 26.10.16	8,9	2,43	0,30	0,57	1,07	1,53		1943	0,56

Tabelul A3. (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
46	or. Hâncești	N _{33m}	22.03.16 23.03.16	7,5	<0.003	4.69	0.05	0.22	0.41	828	1206	25.21
47	or. Hâncești	N _{33m}	22.03.16 23.03.16	8,7	<0.003	<0.10	3.36	0.04	1.84	897	1258	0.89
48	or. Cimișlia, p'a	N _{1b-s1}	21.10.16 26.10.16	8,6	2.85	1.78	<0.05	0.40	0.91		837	3.91
49	or. Ceadăr-Lunga, p'a	N _{1b-s1}	21.10.16 26.10.16	9,0	0.03	0.38	3.09	3.47	1.34		2047	1.40
50	or. Tvardița	N _{2p}	21.10.16 26.10.16	7,7	0.03	65.74	<0.05	0.08	1.71	2	3890	1153

ANEXA 4. Centrul Național de Sănătate Publică. Răspuns la solicitare



**MINISTERUL SĂNĂTĂȚII AL REPUBLICII MOLDOVA
CENTRUL NAȚIONAL DE SĂNĂTATE PUBLICĂ**

MD 2028, mun. Chișinău, str. Gh. Asachi 67A, Tel. +373 22 574 501; Fax. +373 22 729 725,
<http://www.cnspl.md>, e-mail: anticamera@cnspl.md, cnspl@cnspl.md

14.10.16 Nr. *01-3/2494*

La nr. _____ din _____

Dnei dr. Raisa Vastas
Dnei Tatiana Gorecioc

Academia de Științe a Moldovei
Institutul de Chimie,
Directorul institutului, Membru
corespondent, Dr. habilitat,
profesor universitar
Dlul Tudor LUPAȘCU

Pentru informație

La solicitarea D-voastră (nr.32-05-218 din 10.10.2016) Vă informăm că în datele statistice prezentate de Asistența medicală primară, Centrele de sănătate, Centrele medicilor de familie, Serviciile medicale de urgență, Asistența spitalicească informații cu privire la evidența cazurilor de îmbolnăvire de methemoglobinemie la copii (sau „sindromul copilului albastru”) în Republica Moldova la moment nu există.

Cu deosebită considerație,

Director general al CNSP,
Dr.șt.med., conferențiar universitar

Iurie PÎNZARU



ANEXA 5. Scrisoare de mulțumire. Satul Isacova, raionul Orhei

Republica Moldova

**Raionul Orhei
Consiliul sătesc
Isacova
PRIMĂRIA**



Республика Молдова

**Орхейский район
сельский Совет
Исакова
ПРИМЭРИЯ**

s.Isacova, MD-3531, tel. (235) 40-5-36, 40-6-73

nr. 468
din 11 decembrie 2015.

Direcției Institutului de Chimie
al Academiei de Științe a Moldovei
Dlui director Dr. habilitat, profesor,
membru corespondent
Tudor LUPAȘCU

Prin prezenta, Primăria satului Isacova, raionul Orhei, ca răspuns la scrisoarea din partea Institutului de Chimie al Academiei de Științe a Moldovei, Nr. 32-05-428 din data 07.12.2015, vă mulțumește pentru implicarea în efectuarea testărilor de condiționare/purificare a apei naturale subterane contaminate cu ioni de nitrit.

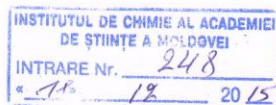
Raportul referitor la rezultatele obținute a fost prezentat Primăriei satului Isacova, raionului Orhei.

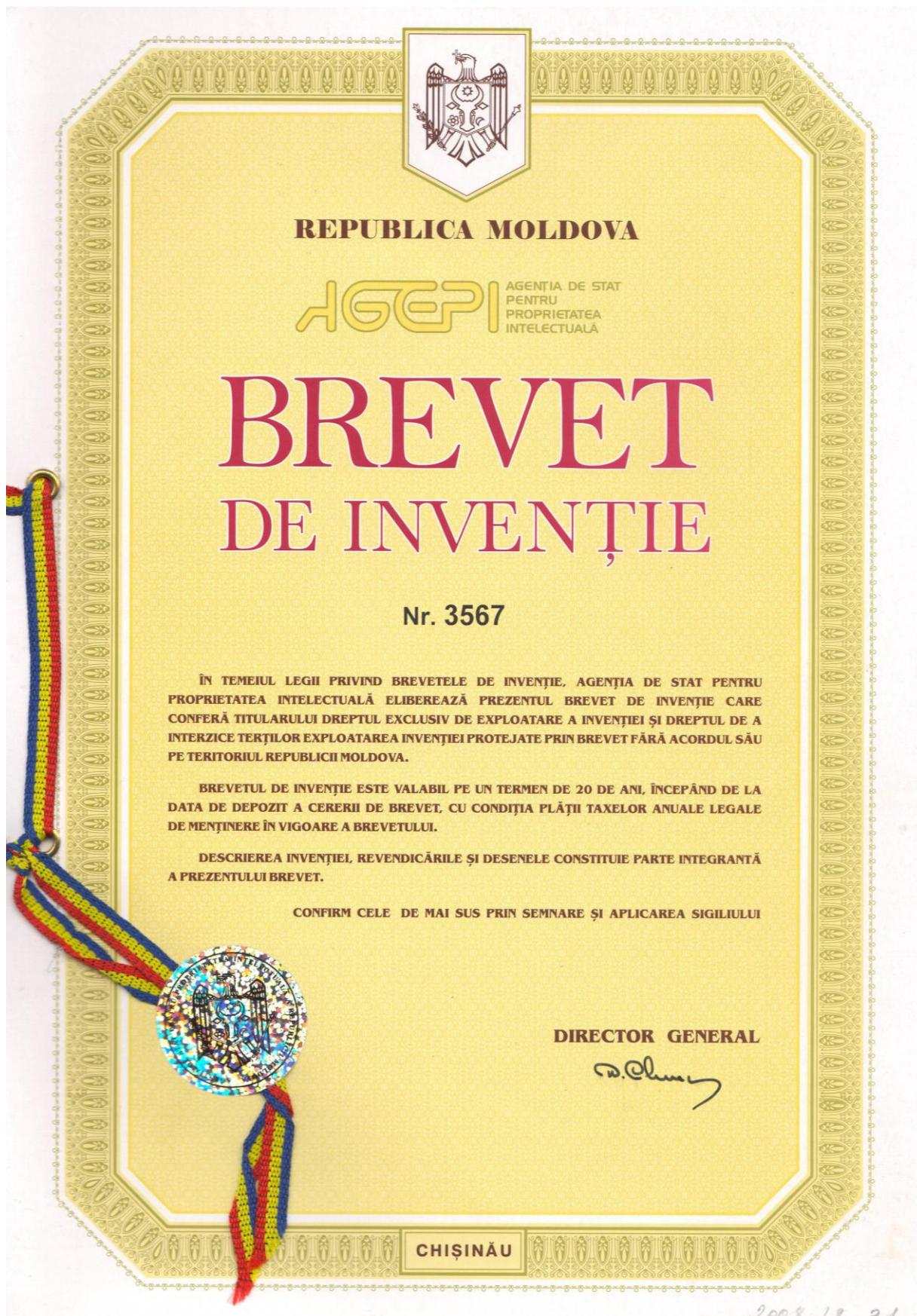
Primăria a analizat rezultatele cercetărilor efectuate de cerc. științ. stag. Goreacioc Tatiana și consideră că procedeul testat prezintă perspective reale pentru purificarea apelor naturale poluate cu ioni de nitrit.



Primar
Satul Isacova
Raionul Orhei

Gheorghe GONDUI







MD 3567 G2 2008.04.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **3567** (13) **G2**
(51) Int. Cl.: *C02F 1/74* (2006.01)
B01J 20/20 (2006.01)
B01J 8/22 (2006.01)
C01B 31/08 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. depozit: a 2007 0256 (22) Data depozit: 2007.09.20	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2008.04.30, BOPi nr. 4/2008
(71) Solicitanți: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD; INSTITUTUL DE ECOLOGIE ȘI GEOGRAFIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: LUPAȘCU Tudor, MD; ARAPU Tatiana, MD; SANDU Maria, MD; SPĂTARU Petru, MD; MOȘANU Elena, MD (73) Titulari: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD; INSTITUTUL DE ECOLOGIE ȘI GEOGRAFIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD	

(54) **Procedeu de purificare a apelor de nitriți**

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la un procedeu de purificare a apelor de nitriți și poate fi utilizată în procesul de tratare a apelor de suprafață și de mină la stațiile de epurare sau pentru purificarea apei în condiții casnice.

Procedeul constă în aerarea apei în prezența cărbunelui activ, totodată se utilizează cărbune activ granulat AF-5, aerarea apei se efectuează timp de

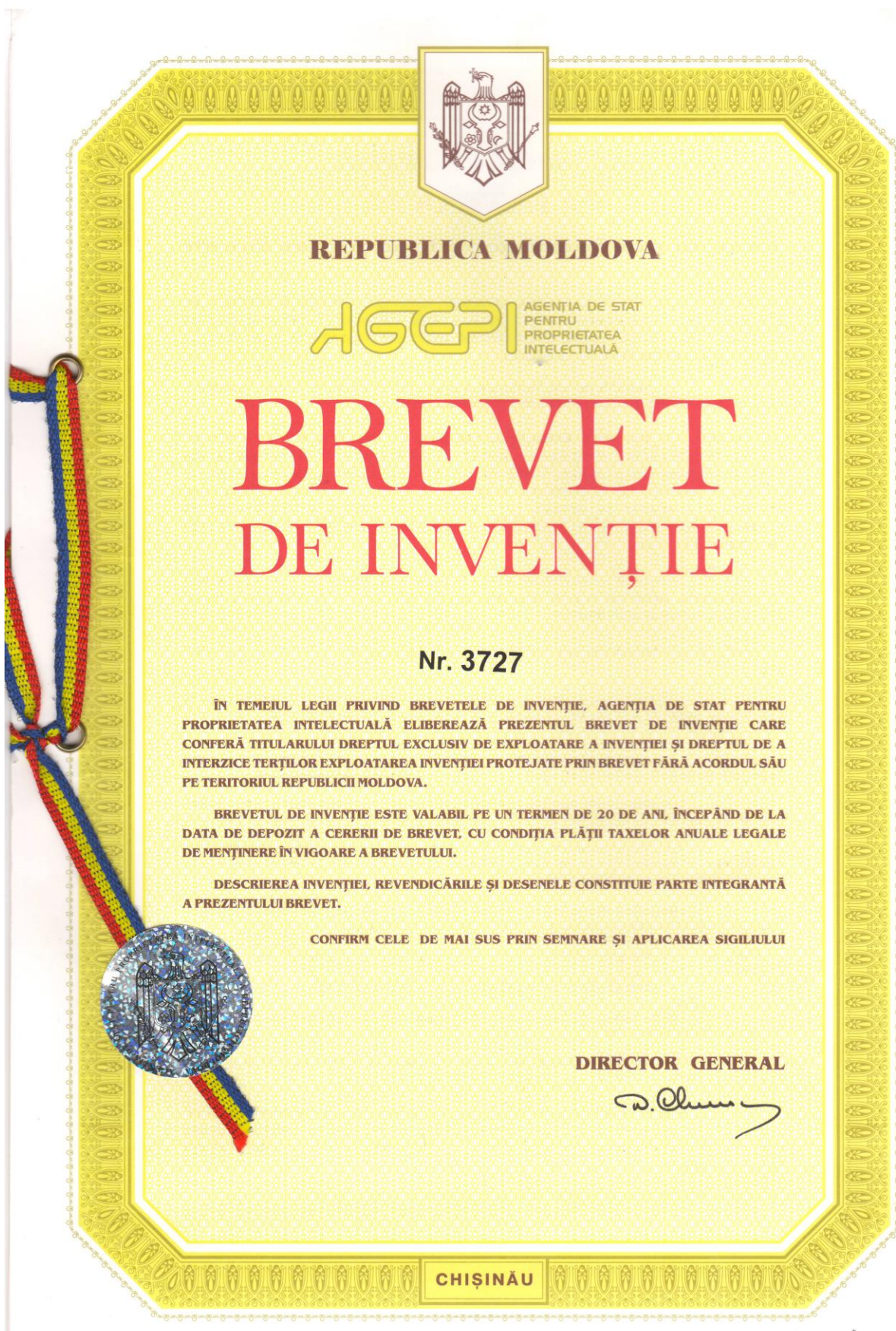
2
5 120...180 min, cu un debit de aer de 0,7...0,8 L/oră la 100 g de cărbune activ, iar raportul masic cărbune activ : apă este de 1 : (9...10).

Revendicări: 1

Figuri: 2

10

MD 3567 G2 2008.04.30





MD 3727 G2 2008.10.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) 3727 (13) G2

(51) Int. Cl.: C02F 1/42 (2006.01)

C02F 1/74 (2006.01)

C01B 31/08 (2006.01)

B01J 21/18 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. depozit: a 2008 0004 (22) Data depozit: 2008.01.09	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2008.10.31, BOPi nr. 10/2008
(71) Solicitanți: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD; INSTITUTUL DE ECOLOGIE ȘI GEOGRAFIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: LUPAȘCU Tudor, MD; ARAPU Tatiana, MD; SANDU Maria, MD; SPĂTARU Petru, MD; MOȘANU Elena, MD (73) Titulari: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD; INSTITUTUL DE ECOLOGIE ȘI GEOGRAFIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD	

(54) Procedeu continuu de purificare a apei de nitriți

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la un procedeu continuu de
purificare a apei de nitriți și poate fi utilizată în
procesul de purificare a apelor de suprafață și din
puțuri la stațiile de potabilizare sau în filtrele
individuale de tratare a apei.

Procedeul solicitat include filtrarea apei prin
cărbune activ granulat AG-5 și aerarea ei cu un
debit de aer de 0,7...0,8 L/oră la 100 g de cărbune
activ.

2
Noutatea invenției constă în aceea că filtrarea și
aerarea apei se efectuează separat. Totodată, inițial
se efectuează aerarea apei, după care urmează
filtrarea ei cu o viteză de trecere printr-un strat de
adsorbant de 50...60 mL/min.

Revendicări: 1

Figuri: 2

DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII

Subsemnata, declar pe răspundere personală că materialele prezentate în teza de doctorat sânt rezultatul propriilor cercetări și realizări științifice. Conștientizez că. În caz contrar, urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

Goreacioc Tatiana

Semnătura

Data 07 august 2018

CURRICULUM VITAE

Goreacioc Tatiana



Adresa oficială: Institutul de Ecologie și Geografie al
Academiei de Științe a Moldovei,
Str. Academiei 1, Chișinău, MD 2028, Republica Moldova

Locul și data nașterii: or. Drochia, 22.02.1980

Cetățenia: Republica Moldova

Telefon: (373 22) 72 55 42, (373) 69116098

E-mail: araputatiana@yahoo.com

Studii:

Perioada	Instituția	Diploma obținută
2003-2006	Doctorat, Universitatea Academiei de Științe, specialitatea - Protecția mediului ambiant și folosirea rațională a resurselor naturale	-
1997-2002	Universitatea de Stat din Moldova - Facultatea de Chimie	Licențiată în Chimie

Activitatea profesională:

Perioada	Organizația	Funcția
2011-prezent	Institutul de Ecologie și Geografie al AȘM	cercetător științific
2006-2011	Institutul de Ecologie și Geografie al AȘM	cercetător științific stagiar
2003 - 2006 2013 - prezent	Institutul de Chimie al AȘM	cercetător științific stagiar
2003 – 2006	Universitatea Academiei de Științe	doctorandă
22 octombrie 2001	Institutul Național de Ecologie al AȘM	inginer

Participări la proiecte științifice naționale și internaționale:

Perioada	Proiect	Titlu
2015- prezent	15.817.02.16A Proiect de cercetări aplicative	Dirijarea caracteristicilor sorbționale structurale ale adsorbanților carbonici și minerali și a materialelor polifuncționale în scopul utilizării lor în practică. (Studierea procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe adsorbanți carbonici modificați)

Perioada	Proiect	Titlu
2015-prezent	15.817.02.21A Proiect de cercetări aplicative	Evaluarea integrată a impactului antropic asupra ecosistemelor reprezentative în scopul conservării și extinderii Ariilor Naturale Protejate de Stat în contextul cerințelor Directivelor UE. (Studierea modificărilor antropice suferite de apele de suprafață din zona de studiu și elaborarea recomandărilor de protejare și conservare a calității lor conform normativelor și standardelor UE)
2015-2016	15.820.18.02.04/B Proiectului Bilateral Moldova-Belarus	Catalizatori cu oxizi de metale pentru tratarea apei: sinteză, proprietăți, utilizare.
2009-2010	09.832.08.06A În cadrul Programului de Stat: „Cercetări științifice și de management al calității apelor”	„Rolul afluenților asupra formării calității apelor fluviului Nistru și studiul calității apei izvoarelor/cișmelelor din bazinul Nistrului ca surse de alimentare cu apă și pentru irigare”
2006-2007	Fondul Ecologic Național	Izvor-Eco „Izvoarele din bazinul r. Prut”.
2005-2006	Grant individual finanțat de World Federation of Scientists	“Method of water purification of nitrite ions by using active carbons”
2003-2005	Nr ME 2-3038 CRDF-MRDA	“Ion Exchangers and catalysts from Carbon Adsorbents for Water Treatment”.

Aptitudini și competențe personale:

Limba maternă - româna.

Limbi străine cunoscute - rusa, franceza, engleza.

Competențe și aptitudini de utilizare - O bună stăpânire a programelor de birou Microsoft Office 2003, 2007 și 2010 și a web browser-ului Internet Explorer.

Permis de conducere - Categoria B

Premii, mențiuni, distincții, titluri onorifice etc.

Certificat pentru participare la simpozionul *The Environment and the Industry –SIMI 2016*, 13-14 Octombrie 2016, București.

„Medalia de Bronz” pentru participarea la expoziția „INFOINVENT 2009”, 24-27 Noiembrie 2009, Chișinău

Diplomă de merit pentru cea mai valoroasă lucrare științifică realizată de tineri savanți, 31 Ianuarie 2005, Chișinău

Publicații:

Total	53
Articole în reviste recenzate:	10
Materiale ale comunicărilor științifice	41
Brevete	2