



**UNIVERSITATEA TEHNICĂ
„GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI
FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICĂ
ȘI PROTECȚIA MEDIULUI**



Biol. Camelia BEȚIANU (SMARANDA)

**STUDII PRIVIND COMPORTAREA UNOR
POLUANȚI PERSISTENȚI ÎN MEDIU**

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Conducător științific:

Prof. univ. dr. ing. Maria GAVRILESCU

2011

UNIVERSITATEA TEHNICĂ „GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI
RECTORATUL

Către

.....

Vă facem cunoscut că în ziua de **31.10.2011**, la ora **10**, în Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

” STUDII PRIVIND COMPORTAREA UNOR POLUANȚI PERSISTENȚI ÎN MEDIU”
elaborată de biolog **Camelia BEȚIANU (căs. SMARANDA)**, în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|--|---------------------------------|
| 1. Prof. univ. dr. ing. Ioan MĂMĂLIȚĂ | - președinte |
| Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | |
| 2. Prof. univ. dr. ing. Maria GAVRILESCU | - conducător de doctorat |
| Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | |
| 3. Prof. univ. dr. ing. Cristina COSTACHE | - referent oficial |
| Universitatea Politehnica București | |
| 5. Prof. univ. dr. ing. Aurel PUI | - referent oficial |
| Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași | |
| 6. Conf.dr.ing. Igor CREȚESCU | - referent oficial |
| Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | |

Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica, în scris, aprecierile dumneavoastră.

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.

RECTOR,
Prof.univ.dr.ing. **ION GIURMA**



SECRETAR,
Ing. Cristina **NAGÎȚ**

Mulțumiri

Alese mulțumiri adresez doamnei prof. univ. dr. ing. Maria Gavrilescu, coordonatoarea științifică a acestei tezei de doctorat, căreia aș dori să-i mulțumesc pentru faptul că m-a atras în munca de cercetare științifică, pentru sprijinul constant oferit pe parcursul acestor ani, cât și pentru ajutorul, observațiile pertinente și recomandările pe care mi le-a oferit pe parcursul elaborării tezei.

Doresc de asemenea, să mulțumesc distinșilor membri ai comisiei prof. dr. ing. Ioan Mămăligă, prof. univ. dr. ing. Cristina Costache, prof. univ. dr. chim. Aurel Pui și conf. univ. dr. ing. Igor Crețescu, pentru amabilitatea de a accepta să facă parte din comisia de doctorat, pentru timpul alocat evaluării acestei teze, pentru sugestiile și recomandările transmise.

Sincere mulțumiri domnului prof. univ. dr. ing. Teodor Măluțan și asist. dr. ing. Adrian Puițel pentru suportul tehnic pe care mi l-au acordat în realizarea analizelor cromatografice.

Mulțumesc domnului prof. dr. ing. Ioan Mămăligă pentru discuțiile fructuoase și indicațiile oferite.

De asemenea, doresc să mulțumesc domnului conf. dr. chim. Dumitru Bulgariu de la Facultatea de Geografie a Universității Al. I. Cuza, doamnei dr. biochim. Brândușa Drăgoi de la Laboratorul de Cataliză, Departamentul de Inginerie Organică și Biochimică din cadrul Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Iași și doamnei dr. ing. Florica Doroftei de la Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" din Iași, pentru ajutorul oferit în caracterizarea și analiza solurilor.

Domnului prof. dr. Ioannis Poullos de la Universitatea Aristotel din Salonic, Grecia, doresc să-i transmit recunoștința pentru colaborarea deosebită și pentru modul în care a contribuit la formarea mea ca cercetător.

Deosebite mulțumiri distinșilor mei profesori care au contribuit la formarea mea profesională și personală.

Îmi exprim profunda recunoștință și mulțumesc familiei mele, soțului meu Tudor, surorii mele Leontina și părinților mei pentru dragostea, încurajările, susținerea și echilibrul pe care mi l-au oferit necondiționat, întotdeauna pe parcursul acestor ani de studiu.

În final, însă nu în ultimul rînd, adresez mulțumiri tuturor prietenilor și colegilor pentru suportul moral și sprijinul acordat în toată această perioadă.

*Autoarea,
Iași, Octombrie 2011*

CUPRINS

INTRODUCERE	1
CAPITOLUL 1. STADIUL CERCETĂRIILOR PRIVIND COMPORTAREA	
POLUANȚILOR PERSISTENȚI ÎN MEDIU	9
1.1. Introducere	9
1.2. Poluarea solurilor cu compuși organici persistenți.....	11
1.3. Aspecte specifice ale poluării mediului cu pesticide.....	13
1.4. Aspecte specifice ale poluării mediului cu coloranți de sinteză	17
1.5. Măsurile legislative privind utilizarea pesticidelor și a coloranților azo.....	20
1.6. Comportarea poluanților organici persistenți în mediu	21
1.6.1. Procese din mediu în care sunt implicați poluanții organici persistenți.....	21
1.6.2. Sorbția/desorbția poluanților organici persistenți în sol.....	22
1.6.1.1. Factorii care influențează procesele de sorbție în sol.....	27
1.6.3. Degradarea poluanților organici în sol.....	32
1.6.3.1. Hidroliza	33
1.6.3.2. Oxido-reducerea.....	33
1.6.3.3. Fotoliza	34
1.6.3.4. Biodegradarea	35
1.6.4. Mobilitatea și transportul poluanților organici persistenți în sol.....	38
1.6.4.1. Volatilizarea.....	41
1.6.3.2. Absorbția pesticidelor în plante	44
CAPITOLUL 2. MATERIALE, TEHNICI DE INVESTIGARE ȘI	
PROCEDURI EXPERIMENTALE	47
2.1. Obiective	47
2.2. Tehnici de investigare a solurilor	47
2.2.1. Prelevarea probelor de sol	47
2.2.2. Pregătirea probelor.....	48
2.2.3. Determinarea caracteristicilor fizico-chimice a probei de sol.....	49
2.2.4. Analiza mineralogică	51
2.2.5. Analiza chimică	52
2.2.6. Determinarea suprafeței specifice și a dimensiunii porilor.....	52
2.2.7. Analiza spectrometrică în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR).....	53
2.2.8. Analiza solului prin microscopie optică.....	53
2.2.9. Analiza solului prin microscopie electronică de baleiaj (SEM)	
cuplată cu spectroscopie de raze X (EDX)	54
2.2.10. Analiza microbiologică a solurilor.....	54
2.3. Echipamente și materiale	55
2.3.1. Echipamente	55
2.3.2. Materiale.....	56
2.3.2.1. Colorantul Acid Orange 7.....	56
2.3.2.2. Colorantul Congo red.....	57
2.3.2.3. Pentaclorfenol	58
2.4. Procedura experimentală.....	60
2.4.1. Experimente în regim discontinuu	60
2.4.2. Experimente în regim continuu	62
2.5. Metode de analiză.....	63
2.5.1. Metode spectrofotometrice.....	63
2.5.2. Metode cromatografice	65
2.6. Studii preliminare	67

2.6.1. Influența radiației solare indirecte asupra intensității culorii AO7.....	67
2.6.2. Influența radiației solare indirecte asupra intensității culorii CR	68
2.7. Metode și tehnici de prelucrare și interpretare a datelor experimentale.....	69
2.7.1. Echilibrul sorbției.....	69
2.7.2. Studii cinetice. Mecanismul de sorbție	74
2.7.3. Termodinamica proceselor de sorbție	78
2.7.4. Adsorbția în regim dinamic	79
2.7.4.1. Curba de străpungere.....	79
2.7.4.2. Cinetica sorbției în regim dinamic	81
CAPITOLUL 3. CARACTERIZAREA SOLURILOR.....	83
3.1. Obiective	83
3.2. Caracteristicile solurilor din România	83
3.3. Caracterizarea solurilor din regiunea de NE și centrală a României.....	84
3.3.1. Caracterizarea mineralogică	85
3.3.2. Caracterizarea chimică elementală	87
3.3.3. Determinarea suprafeței specifice și a mărimii porilor	88
3.3.4. Analiza solului prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) cuplată cu spectrometria de raze X (EDX)	95
3.3.5. Caracterizarea microbiologică a solurilor	98
3.4. Concluzii	99
CAPITOLUL 4. STUDIUL SORBȚIEI COLORANTULUI ACID ORANGE 7 ÎN SOL	101
4.1. Obiectivele studiului.....	101
4.2. Studiul factorilor care influențează procesul de sorbției al colorantului AO7 în sol	101
4.2.1. Influența timpului de contact.....	102
4.2.2. Influența concentrației poluantului	102
4.2.3. Influența tipului de sol	104
4.2.4. Influența dozei de sol	105
4.2.5. Influența dimensiunii particulelor de sol.....	106
4.2.6. Influența pH-ului soluției de colorant AO7.....	107
4.2.7. Influența temperaturii.....	110
4.2.8. Influența electroliților.....	111
4.3. Cinetica procesului de sorbție a AO7	112
4.3.1. Modelul cinetic de ordin pseudo-I	112
4.3.2. Modelul cinetic de ordin pseudo-II.....	113
4.3.3. Modelul Elovich	115
4.3.4. Modelul cinetic de ordin II.....	118
4.3.5. Modelul funcției putere	119
4.4. Studii de difuzie.....	120
4.4.1. Modelul difuzie intraparticule Weber-Morris	121
4.4.2. Modelul difuziei în filmul lichid.....	123
4.4.3. Modelul difuziei în pori.....	125
4.5. Echilibrul de sorbție.....	126
4.5.1. Izoterma Langmuir.....	127
4.5.2. Izoterma Freundlich	130
4.5.3. Izoterma Temkin.....	133
4.5.4. Izoterma Dubinin-Radushkevich	134
4.5.5. Izoterma Halsey	136
4.5.6. Influența pH-ului în studiile de sorbție la echilibru	137
4.6. Studii termodinamice.....	138
4.7. Mecanismul reținerii AO7 pe soluri	140
4.8. Concluzii	144

CAPITOLUL 5. STUDIUL SORBȚIEI COLORANTULUI CONGO RED ÎN SOL.....	147
5.1. Obiective	147
5.2. Studiul factorilor care influențează procesul de sorbției al colorantului CR în sol.....	147
5.2.1. Influența timpului de contact.....	147
5.2.2. Influența concentrației poluantului	148
5.2.3. Influența tipului de sol	149
5.2.4. Influența dozei de sol	150
5.2.5. Influența temperaturii.....	151
5.2.6. Influența dimensiunii particulelor de sol.....	152
5.2.7. Influența pH-ului asupra procesului de sorbție.....	153
5.2.8. Influența electroliților.....	154
5.3. Studii cinetice	155
5.3.1. Modelul cinetic de ordin pseudo-I	155
5.3.2. Modelul cinetic de ordin pseudo-II.....	156
5.3.3. Ecuația Elovich.....	159
5.3.4. Modelul cinetic de ordin II.....	160
5.3.5. Ecuația funcției puterii	161
5.4. Studii de difuzie.....	162
5.4.1. Modelul difuziei intraparticule	162
5.4.2. Modelul difuziei în filmul lichid.....	163
5.4.3. Ecuația transferului de masă.....	166
5.5. Studii de echilibru la sorbția CR în sol.....	166
5.5.1. Izoterma Langmuir.....	168
5.5.2. Izoterma Freundlich	169
5.5.3. Izoterma Temkin.....	171
5.5.4. Izoterma Dubinin – Radushkevich.....	172
5.5.5. Izoterma Halsey	173
5.5.6. Influența pH asupra procesului de sorbție la echilibru a CR în sol	174
5.6. Studiu termodinamic.....	176
5.7. Mecanismul sorbției CR pe soluri	178
5.8. Concluzii	180
CAPITOLUL 6. STUDIUL SORBȚIEI PENTACLORFENOLULUI ÎN SOL.....	183
6.1. Obiective	183
6.2. Comportarea pesticidelor în sol.....	183
6.3. Studiul factorilor care influențează procesul de sorbție a PCP în sol.....	184
6.3.1. Influența tipului de sol	185
6.3.2. Influența timpului de contact.....	185
6.3.3. Influența concentrației inițiale a poluantului.....	186
6.3.4. Influența pH-ului.....	188
6.3.5. Influența temperaturii.....	189
6.4. Studii cinetice	191
6.4.1. Modelul cinetic de ordin pseudo-I	192
6.4.2. Modelul cinetic de ordin pseudo-II.....	193
6.4.3. Ecuația Elovich.....	194
6.4.4. Modelul cinetic de ordin II.....	196
6.4.5. Ecuația funcției puterii	197
6.4.6. Modelul difuziei intraparticulă	198
6.5. Echilibrul sorbției	199
6.5.1. Izoterma Langmuir.....	201
6.5.2. Izoterma Freundlich	203
6.5.3. Izoterma Temkin.....	205
6.5.4. Izoterma Dubinin-Radushkevich	206

6.5.5. Izoterma Halsey	207
6.6. Determinarea potențialului de levigare a PCP în sol.....	208
6.6.1. Determinarea indicelui GUS	208
6.6.2. Indicele LEACH	210
6.7. Mecanismul sorbției PCP în sol	211
6.8. Concluzii	214
6.9. Analiza comparativă a comportării poluanților în solurile studiate	216
CAPITOLUL 7. STUDIUL SORBȚIEI COLORANȚILOR ÎN SOL, ÎN CONDIȚII DINAMICE	219
7.1. Scop și obiective.....	219
7.2. Protocol experimental.....	219
7.3. Studiul influenței unor factori asupra sorbției în regim dinamic a coloranților AO7 și CR.....	221
7.3.1. Influența concentrației poluantului asupra capacității de reținere în sol... 221	
7.3.2. Influența înălțimii stratului de sol din coloană asupra reținerii coloranților 223	
7.3.3. Influența debitului influent în coloană	225
7.4. Modelarea procesului de sorbției în regim dinamic a coloranților în sol	227
7.4.1. Modelul Thomas	227
7.4.2. Modelul Adams - Bohart.....	229
7.4.3. Modelul Wolborska.....	230
7.4.4. Modelul Yoon-Nelson.....	233
7.4.5. Modelul Bed Depth/Service Time	236
7.5. Desorbția coloranților din sol în regim dinamic.....	239
7.6. Concluzii	244
CONCLUZII GENERALE	245
BIBLIOGRAFIE.....	253
LISTA TABELE	271
LISTA FIGURI.....	273
ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ ÎN CADRUL PROGRAMULUI DE DOCTORAT	277

În rezumatul tezei de doctorat se prezintă o parte o parte din rezultatele cercetărilor experimentale proprii, concluziile generale și bibliografie. La redactarea rezumatului s-au păstrat aceleași notații pentru cuprins, capitole, paragrafe, figuri, tabele și ecuații utilizate în textul tezei de doctorat.

INTRODUCERE

Compușii organici sunt poluanți frecvenți ai componentelor de mediu (aer, apă, sol), provenind atât din surse naturale ca urmare a unor transformări care se produc în mediu, dar mai ales din surse antropogene, care eliberează în mediu o gamă largă de compuși din această categorie. Poluanții care ajung în mediul înconjurător pot induce un impact și riscuri majore asupra mediului și a sănătății umane. Efluenții rezultați în urma proceselor industriale de rafinare a petrolului, fabricare a solvenților, a pesticidelor și erbicidelor, celulozei și hârtiei, proceselor din industria chimică, textilă și alimentară conțin o mare varietate și cantitate de poluanți organici. Aceștia sunt foarte diferiți din punct de vedere a structurii chimice, masei moleculare și implicit a proprietăților fizico-chimice pe care le au (solubilitate în apă, rezistență la degradare, etc.), dar și a efectelor biologice (toxicitate sau transformare în metaboliți toxici). Soarta poluanților cu caracter persistent în mediu este dependentă de numeroși factori de mediu (temperatura, umiditate, pH, prezența microorganismelor), dar și de proprietăți fizico-chimice specifice ale compușilor (solubilitatea în apă, presiunea de vapori, coeficientul de partiție aer-apă).

O mare parte a poluanților organici care ajung în mediu pot migra în litosferă, atmosferă și hidrosferă prin solubilizare, volatilizare, sorbție și depozitare, rezultând fie diluția lor spre nivele de toxicitate mai scăzute, dar și concentrarea, la nivele ce depășesc concentrațiile maxime admise. În mod natural contaminanții pot fi degradați (fotodegradare, biodegradare), transformați sau mineralizați. În cazul în care contaminanții nu pot fi neutralizați în mod natural aceștia persistă în mediu un timp îndelungat și eventual se vor acumula în lanțul trofic (prin absorbția lor în microorganisme, plante sau animale) (Guieysse și Mattiasson, 2005).

Poluanții organici cu molecule mici, polare ajung ușor în hidrosferă și atmosferă prin solubilizare și volatilizare putând fi fotodegradați sau biodegradați. În contrast cu aceștia, substanțele hidrofobe, cu moleculă mare sunt adesea puternic legate de componenta organică din sol, limitând astfel posibilitățile de dispersie și biodisponibilitatea acestora și implicit neutralizarea lor pe cale naturală. Există o preocupare în creștere cu privire la poluanții polari și nepolari prezenți în mediu în concentrații foarte mici. În vederea elucidării fenomenelor și mecanismelor care stau la baza comportării poluanților în mediu au fost realizate numeroase studii asupra comportamentului acestora, studii ce au ca scop identificarea și aplicarea celor mai indicate metode de depoluare a factorilor de mediu contaminate cu poluanți persistenți.

Solul reprezintă un sistem complex, polifazic, deschis și polifuncțional, situat la interfața dintre litosferă, hidrosferă, atmosferă și biosferă. Mai mult, solul este un sistem dinamic aflat într-un schimb permanent de substanțe și energie cu mediul, la nivelul său desfășurându-se diferite procese fizice, chimice și biologice. Cuantificarea și înțelegerea mecanismelor de reținere sau imobilizare a contaminanților are o importanță fundamentală pentru predicția comportamentului poluanților într-un anumit tip de sol, la suprafața și în orizonturile profunde ale acestuia, sorbția reprezentând cel mai puternic mecanism de interacțiune ce influențează soarta poluanților în mediu. În acest context, investigarea și elucidarea proceselor ce vizează interacțiunile între diferitele componente ale solului și contaminanți este esențială în dezvoltarea unor metode eficiente pentru remedierea solurilor și a acviferelor contaminate cu poluanți persistenți.

În acest context, teza de doctorat cu titlul ***Studii privind comportarea unor poluanți persistenți în mediu*** are ca **obiectiv general** investigarea proceselor de sorbție, transport și migrare a poluanților persistenți în sol. În acest scop s-au studiat procesele de sorbție a unor substanțe test, și anume doi coloranți acizi anionici (Acid Orange 7-AO7 și Congo red-CR) și a unui pesticid (pentaclorfenol-PCP) pe trei tipuri de sol, prelevate din regiunea nord estică a României, respectiv din zona Iași (IS-65 - Dancu, IS-T - Splai Bahlui, Tudor Vladimirescu) și din regiunea centrală a României, respectiv din Județul Harghita, Carpații Orientali (MH-13). Cunoașterea caracteristicilor proceselor de sorbție a contaminanților persistenți în sol este necesară pentru elucidarea comportării și mobilității acestora în sol, pentru a identifica informațiile necesare elaborării și aplicării modelelor de predicție, cât și pentru alegerea opțiunilor fezabile pentru decontaminarea situ-rilor poluate cu poluanți organici persistenți de tipul celor investigați.

În scopul realizării obiectivului general al tezei de doctorat s-au elaborat și realizat următoarele **obiective specifice**:

- Realizarea unei sinteze din literatură care să evidențieze procesele și factorii care influențează sorbția și mobilitatea compușilor persistenți în medii poroase și prezentarea investigațiilor reprezentative cu privire la sorbția și transportul coloranților și pesticidelor în sisteme reale.
- Cuantificarea principalelor proprietăți ale solurilor studiate prin analiză fizico-chimică, mineralogică, determinarea suprafeței specifice, analiza distribuției și mărimii porilor, morfologică și microbiologică.
- Studiul influenței unor factori care intervin în sorbția și desorbția poluanților persistenți în sol realizat pentru o descriere cât mai fidelă și completă a mecanismelor proceselor care intervin în reținerea poluanților test în soluri. Parametrii investigați sunt: caracteristicile solului, concentrația inițială a poluantului, timpul de contact, masa de sol, dimensiunea particulelor de sol în faza lichidă, pH-ul, influența electroliților și temperatura.
- Evaluarea capacității de reținere a poluanților AO7, CR și PCP pe solurile IS-T, IS-65, MH-13 și descrierea mecanismelor proceselor prin aplicarea modelelor cinetice, modelelor de difuzie și a izotermelor de echilibru.
- Determinarea coeficienților de partiție a poluanților în solurile investigate și a indicelui de levigare
- În scopul obținerii de informații cât mai corecte și mai apropiate de cele din sistemele reale s-au realizat studii atât în regim discontinuu, cât și în regim continuu.
- Studiile în regim continuu au urmărit influența debitului de poluant influent, a înălțimii stratului de sol și a concentrației coloranților AO7 și CR asupra procesului de transport și sorbție a poluanților organici pe sol. Studiile pe coloană sunt realizate pentru a evalua capacitatea de transport a compușilor chimici în matricea solului și riscurile asociate transportului acestora în apele subterane. Datele obținute experimental au fost interpretate prin intermediul unor modele matematice.
- Studiile de desorbție în regim dinamic sunt realizate cu scopul identificării de soluții de remediere aplicabile pentru solurile poluate cu coloranți organici.

Teza de doctorat este structurată în două părți și cuprinde șapte capitole. Prima parte prezintă stadiul actual al cercetărilor privind modul de interacțiune și soarta poluanților persistenți în mediu. În primul capitol s-a realizat o amplă documentare cu privire la comportarea poluanților organici persistenți în mediu, în particular în soluri. S-au analizat aspecte legate de poluarea solurilor cu poluanți persistenți, descrierea grupelor de poluanți persistenți în mediu din care fac parte poluanții model aleși pentru studiu în prezenta teză de doctorat, căile de migrare și procesele de transformare sau transfer ale acestora în mediu, precum și aspecte referitoare la măsurile legislative privind utilizarea pesticidelor și a coloranților în particular a celor de tip azo în Uniunea Europeană și în România. De asemenea, s-au descris și subliniat principalele aspecte referitoare la comportarea lor în sol prin analiza stadiului cunoașterii în legătură cu procesele de sorbție, degradare și mobilitate.

Partea a doua a lucrării conține rezultate originale obținute în urma elaborării și realizării unui amplu program experimental, în acord cu obiectivele propuse. În capitolul al doilea al tezei sunt descrise materialele, metodele și tehnicile experimentale de analiză utilizate. Astfel, sunt prezentate tipurile de poluanți organici utilizați ca model (doi coloranți de tip azo – Acid Orange 7 (AO7) și Congo red (CR); și un pesticid – pentaclorfenol (PCP)), sunt descrise modul de prelevare și metodele de caracterizare a solurilor investigate, precum și metodele și procedurile experimentale utilizate în cadrul acestui studiu. De asemenea se prezintă modul de prelucrare și interpretare al datelor obținute experimental.

Capitolul al treilea este dedicat prezentării și caracterizării solurilor utilizate în studiu care au fost prelevate din zona nord-estică (Iași - IS-65, IS-T) și centrală (Harghita - MH-13) a României. S-a realizat caracterizarea solurilor din punct de vedere fizico-chimic, mineralogic, al analizei suprafeței, morfologic și microbiologic. De asemenea, s-a realizat încadrarea taxonomică a celor trei categorii de soluri. Caracterizarea chimică elementală a solurilor s-a realizat prin metode de caracterizare precum spectrometria de fluorescență cu raze X; spectrometrie Raman, analize termice diferențiale, spectrometria de absorbție atomică în flacără și spectrometrie de absorbție moleculară în UV-VIS. Caracterizarea solurilor din punct de vedere al porozității s-a realizat prin fizisorbția vaporilor de N₂ pe particulele de sol, iar pe baza rezultatelor obținute s-au determinat suprafețele specifice, volumul, tipul, distribuția și mărimea porilor celor trei categorii de soluri studiate. Analiza solurilor prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) cuplată cu spectroscopie de raze X (EDS) a permis caracterizarea morfologică și elementală a solurilor.

Capitolul patru al lucrării prezintă rezultatele referitoare la sorbția colorantului azo AO7 în cele trei soluri. Studiile au vizat în primul rând determinarea factorilor care influențează procesul de sorbție a poluantului în solurile IS-65, IS-T și MH-13. Rezultatele obținute indică faptul că minerale argiloase și materia organică din sol sunt componentele răspunzătoare de reținerea moleculelor de colorant în solurile IS-T și IS-65. În cazul andosolului MH-13, nu materia organică și minerale amorfe intervin în sorbția contaminatului, ci modul specific de asociere și de legare dintre acestea rezultând complecși organo-minerali care au o capacitate ridicată de sorbție. Rezultatele au arătat că pH-ul soluției solului

este unul din factorii care influențează semnificativ gradul de reținere a colorantului în sol, mediul puternic acid favorizând sorbția și limitând mobilitatea și implicit migrarea poluantului. Sorbția colorantului anionic AO7 în solurile IS-65, IS-T și MH-13 este descrisă cu acuratețe de modelul cinetic de ordin pseudo-II, rezultate care sugerează că procesul de sorbție este influențat atât de caracteristicile solului cât și de sorbit și implică procese de chemosorbție pe lângă cele de fizisorbție. Totuși și alte modele pot descrie relativ bine cinetica procesului de sorbție a CR pe soluri, ordinea în care acestea descriu procesul fiind: modelul cinetic de ordin pseudo-II > modelul cinetic Ritchie > ecuația Elovich > ecuația funcției puterii > modelul cinetic de ordin pseudo-I. În urma analizei izotermelor de sorbție s-a constatat că sorbția AO7 pe solurile IS-65, IS-T și MH-13 este descrisă cel mai bine de modelul Freundlich indicând că sorbția se realizează în multistrat, confirmând eterogenitatea suprafețelor solurilor. Determinarea indicelui de levigare GUS indică un potențial de levigare mediu a AO7 în sol IS-65, iar în cazul solului IS-T și MH-13 s-a determinat un potențial de levigare ridicat și un potențial de migrare foarte ridicat.

Capitolul cinci cuprinde rezultatele obținute în urma studiului de sorbție a colorantului Congo red pe solurile IS-65, IS-T și MH-13. Studiul a urmărit în primul rând analiza parametrilor care influențează procesul de sorbție în condiții statice. S-a considerat oportun să se analizeze influența unor factori precum tipului de sol, a timpului de contact, concentrației poluantului, masa de sol, dimensiunile particulelor de sol, influența pH-ului, a temperaturii și a electroliților asupra comportării sistemului. Analiza a permis relevarea faptului că procesul este puternic influențat de tipul de sol și natura mineralelor argiloase cât și de prezența complexilor organo-minerali de tip allophano-humici. Comparând rezultatele obținute se constată că capacitatea de reținere a solurilor scade în ordinea MH-13 > IS-T > IS-65.

În scopul identificării mecanismului cinetic al procesului de sorbție a CR pe solurile IS-65, IS-T și MH-13, s-au aplicat o serie de modele, ordinea în care acestea descriu procesul fiind: modelul cinetic de ordin pseudo-II > modelul Ritchie > modelul difuziei intraparticule > ecuația Elovich > ecuația funcției puterii > modelul cinetic de ordin pseudo-I. Viteza inițială de sorbție crește cu creșterea concentrației poluantului în soluție. Din compararea valorilor coeficienților de corelație obținute prin analiza de regresie liniară (R^2) pentru modele cinetice și a valorilor deviației standard (DS), se poate afirma cu certitudine că datele cinetice se corelează cel mai bine cu modelul cinetic de ordin pseudo-II, iar mecanismul principal este formarea unor legături chimice între centrii activi de pe suprafața solului și moleculele de colorant azo Congo red. Aplicarea modelului difuziei intra-particulă (Weber-Morris) datelor experimentale obținute la sorbția Congo red în solurile studiate evidențiază faptul că procesul se desfășoară în două etape distincte, înregistrându-se un efect mult mai pronunțat pentru concentrații mari ale poluantului. În prima etapă moleculele colorantului ocupă rapid centrii activi liberi de la suprafața solidului prin difuzie externă, iar în cea de-a doua etapă moleculele de CR intră în interiorul particulelor de sol prin difuzie intraparticule, difuzie în pori și în pereții porilor până când se atinge starea de echilibru. Treapta limitativă a vitezei procesului este reprezentată probabil de difuzia în film, fapt evidențiat clar doar pentru solul IS-T. Temperaturile ridicate facilitează sorbția colorantului în soluri deoarece determină o creștere a mobilității moleculelor de CR, având ca efect o interacțiune mai eficientă cu grupările funcționale ale solurilor.

Se constată că indicele GUS calculat pentru CR prezintă valori mai mari de 2,8 ceea ce indică un potențial de levigare ridicat. Se observă că IS-65 prezintă un potențial de levigare mai scăzut comparativ cu solurile IS-T și MH-13. De asemenea, s-a determinat că potențialul de migrare a CR în sol este moderat în cazul solului IS-65, ridicat pentru solul MH-13 și foarte ridicat pentru solul IS-T.

Studiile realizate prin difracție cu raze X și prin spectrometrie FT-IR pe proba de sol înainte și după realizarea experimentelor de sorbție și studiile microscopice SEM nu au evidențiat modificări cristalochimice ale componentilor minerali pentru nici unul din solurile studiate indicând faptul că legăturile chimice ce se formează sunt foarte slabe.

Capitolul șase al tezei analizează comportarea în sol a unui pesticid organoclorurat și anume, pentaclorfenolul. Analiza rezultatelor experimentale a arătat că proprietățile fizico-chimice ale solului influențează semnificativ reținerea și transportul pesticidelor în sol, în special cantitatea de materiale argiloase. Sorbția PCP pe cele trei soluri se realizează în următoarea ordine IS-65>IS-T>MH-13. Diferențele în ceea ce privește cantitatea de PCP sorbit sunt atribuite procentului însemnat de materiale argiloase prezente în compoziția solurilor IS-65 și IS-T, în principal smectitelor și caolinitului. Complexul allophano-humic identificat în solul MH-13 nu prezintă afinitate pentru pentaclorfenol. În ceea ce privește influența pH-ului asupra sorbției PCP pe solurile IS-65, IS-T și MH-13 rezultatele au arătat că pesticidul este puternic sorbit în condiții acide, iar în mediu neutru și alcalin mobilitatea acestuia în soluri crește. La o valoare a pH-ului de 4 se obține cea mai mare capacitate de sorbție pentru fiecare din solurile studiate, efect ce se datorează ionizării materiei organice cât și gradului mare de disociere a pesticidului la această valoare a pH-ului. Temperatura influențează procesele de sorbție în sensul creșterii capacității de sorbție cu creșterea temperaturii în domeniul 10-25°C, creșterea temperaturii sistemului lichid-solid la 50°C are ca efect reducerea semnificativă a cantității reținute indiferent de tipul de sol, fapt ce se poate datora modificării structurale a complexilor organo-minerali. Valori scăzute ale temperaturii favorizează sorbția pentaclorfenolului în solurile agricole și forestiere investigate, sugerând că mecanismul de sorbție al PCP pe solurile IS-65, IS-T și MH-13 implică existența unui proces fizic. Izotermele de sorbție la echilibru obținute la temperaturi de 10, 25 și 50°C, pentru fiecare sistem sol-pesticid au fost analizate prin intermediul diferitelor modele de izoterme de sorbție, rezultatele evidențiind că reținerea moleculelor de pesticid pe solurile IS-65, IS-T și MH-13 este cel mai bine descrisă de modelul izotermei Freundlich. De asemenea, modelul Dubinin-Radushevich oferă o descriere satisfăcătoare a datelor obținute experimental pentru cele trei sisteme studiate. Pentru evaluarea comportării în sol a PCP s-au determinat coeficientul de partiție K_d , valorile mici ale acestuia arată că pesticidul nu este puternic sorbit de particulele de sol IS-65, IS-T și MH-13. Coeficientul de partiție fiind dependent de tipul de sol și de proprietățile fizico-chimice ale acestora. Din analiza potențialului de levigare utilizând indicii GUS, LEACH și $LEACH_{modificat}$ s-a constatat că pentaclorfenolul prezintă un potențial de levigare și de migrare ridicat în cazul solului IS-T și MH-13 și scăzut în solul IS-65. În cazul solului allophanic (MH-13), studiile au relevat că, complexul allophano-humic este cel care determină reținerea pesticidului și nu materia organică. De asemenea, faptul că moleculele poluantului se rețin pe acești complecși le conferă o mare mobilitate în sol și un potențial de migrare ridicat.

În capitolul șapte al tezei de doctorat, se prezintă rezultatele obținute în urma studiilor de sorbție, în regim dinamic, a coloranților AO7 și CR pe solul IS-T. Studiile efectuate au relevat că principalii factori care influențează sorbția în regim dinamic sunt concentrația inițială a poluantului în influent, înălțimea stratului de sol din coloană, precum și debitul influentului. S-au trasat curbele de străpungere corespunzătoare fiecărui sistem poluant – sol. Curbele de străpungere obținute pentru sorbția AO7 și CR pe solul IS-T nu prezintă o alură tipică în formă de „S”, arătând că sorbția pentru sistemele investigate este nefavorabilă, fapt ce relevă că cei doi coloranți percolează rapid stratul de sol și pot pătrunde în orizonturile profunde prezentând risc de contaminare a apelor subterane. De asemenea, capacitățile de sorbție a poluanților AO7 și CR pe solul IS-T în regim dinamic sunt foarte reduse. Modelarea curbelor de străpungere obținute experimental prin intermediul modelelor Thomas, Adams-Bohart, Wolborska, Yoon – Nelson și BDST, au reliefat că modelul BDST oferă cea mai bună fitare a datelor experimentale urmat de modelul Wolborska și Adams-Bohart. Un alt obiectiv este realizarea studiilor de desorbție în regim dinamic a poluanților AO7 și CR. Testarea eficienței desorbției coloranților utilizând diferiți eluenți a înregistrat o eficiență a desorbției în următoarea ordine: etanol 70 %, etanol 20%, soluție CaCl_2 de concentrație 0,01 M și apă distilată. Valorile gradului de îndepărtare a poluantului din sol fiind de peste 80% pentru fiecare sistem testat. Aceste rezultate reconfirmând faptul că sorbția coloranților AO7 și CR pe solul IS-T se realizează prin mecanism fizic.

În final tezei sunt prezentate concluziile generale, lista figurilor și a tabelelor și referințele bibliografice studiate pentru elaborarea tezei de doctorat.

Rezultatele științifice obținute în cadrul programului de doctorat au fost diseminate până în prezent, astfel: 10 articole în reviste cotate ISI Web of Science cu factor de impact, 13 articole în reviste recenzate incluse în baze de date internaționale (BDI), acreditate CNCSIS de tip A și B+, 7 articole în volumele unor conferințe internaționale și naționale, 21 de comunicări la diferite manifestări științifice naționale și internaționale. Activitatea de cercetare în cadrul programului de doctorat s-a realizat și cu contribuția în calitate de membru în echipa de cercetare la 11 proiecte de cercetare științifică.

CAPITOLUL 2. MATERIALE, TEHNICI DE INVESTIGARE ȘI PROCEDURI EXPERIMENTALE

2.2. Tehnici de investigare a solurilor

2.2.1. Prelevarea probelor de sol

Probele de sol au fost prelevate din zona centrală și de NE a României, respectiv din județul Harghita din Munții Harghitei, (Siculeni iulie 2007) și din județul Iași, din zona Dancu (probe prelevate în perioada 1.07.2008 – 8.07.2008) și din zona Splai Bahlui - Tudor Vladimirescu (probe prelevate în perioada 10.10.2008-15.10.2008). Zonele de prelevare a probelor sunt evidențiate în Fig. 2.1. Prelevarea probelor s-a realizat din profil de sol după metodologia standard (Florea et al., 1986; Bulgariu și Rusu, 1985).

2.3.2. Materiale

Experimentele au avut în vedere studiul influenței prezenței în sol a două clase principale de poluanți proveniți în urma diverselor activități industriale și agricole, în principal, asupra proceselor de sorbție:

- Coloranți organici de tip azo;
- Pesticide organoclorurate.

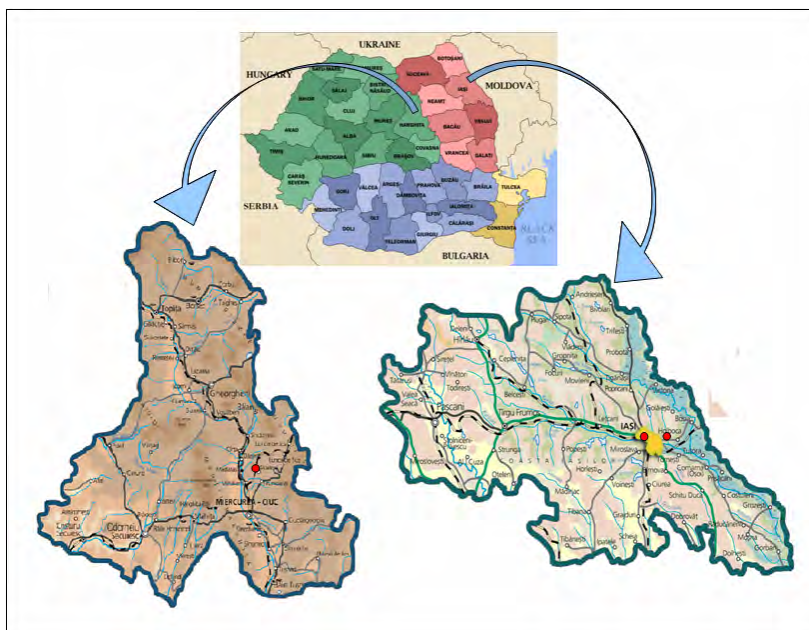


Fig. 2.1. Localizarea zonelor de prelevare a probelor de sol (zonele marcate cu roșu)

Prezența acestora acestor două categorii de poluanți în sol a fost investigată prin utilizarea unor poluanți model: *Acid Orange 7* și *Congo red* pentru simularea prezenței coloranților sintetici și *pentaclorfenolul* pentru simularea prezenței pesticidelor clorurate în sol. Structurile moleculare ale acestor substanțe sunt prezentate în Fig. 2.3., 2.4. și 2.5.

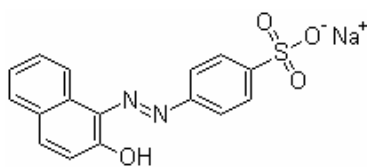


Fig. 2.3. Structura moleculară a colorantului anionic Acid Orange 7

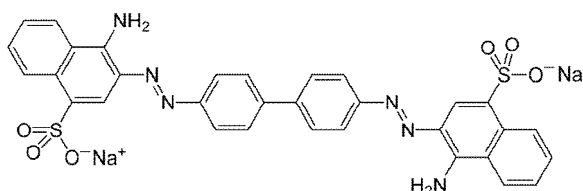


Fig. 2.4. Structura moleculară a colorantului anionic azo Congo red

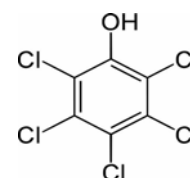


Fig. 2.5. Structura moleculară a pentaclorfenolului

CAPITOLUL 3. CARACTERIZAREA SOLURILOR

3.3 Caracterizarea solurilor din regiunea de NE și centrală a României

Solul IS-65, prelevat din zona Dancu are utilizare agricolă și este clasificat drept cernoziom cambic. Solul IS-T este –un protisol/entiantrosol urbic asociat cu aluviosol molic-gleic/pelic cu textură medie și o modificare antropică intensă. Solul IS-T este un protisol/entiantrosol urbic asociat cu aluviosol molic-gleic/pelic cu textură medie și o modificare antropică intensă. Solul MH-13 este clasificat conform SRTS-2003 ca fiind un andosol cambic-histic. Andosolurile, conform WRB-SR (1998), reprezintă o clasă de soluri cu o morfologie distinctă și proprietăți chimico-mineralogice unice. Caracteristicile generale ale solurilor IS-65, IS-T și MH-13 sunt prezentate în Tabelul 3.1.

Tabel 3.1. Caracteristicile generale ale probelor de sol prelevate

Caracteristici probă	IS-65	IS-T	MH-13
Locația	Dancu - Iași	Splai Bahlui-Iași	Munții Harghita/ Carpații Orientali
Adâncimea de prelevare (cm)	0 - 25	0 - 25	20 - 40
Tip / subtip de sol*	Cernisol / cernoziom cambic	Protisol / Entiantrosol urbic asociat cu aluviosol molic-gleic/pelic	Andosol cambic-histic
Orizontul de sol*	Am / Bv	Apk / Bvk	2Aou
Textura*	Nestructurat	Medie	Medie (lut mediu; LL)
Structura*	Glomerulară	Luto-nisipo-prăfos	Glomerular/Nestructurat
Utilizarea actuală	Sol agricol (culturi furajere alternanțe – lucernă)	Zonă verde (plante ruderales, Poaceae)	Pădure rară - molibdiș
Modificare antropică	Slabă	Intensă	Fără modificări
Poluare**	Nepoluat	Slabă - medie	Nepoluat
pH	7,11	5,88	6,38
E _h	535,21	580,13	611,81
CTSC	25,63	10,61	15,74

*Încadrare după Sistemul Român de Taxonomie a Solurilor (SRTS-2003) compatibilizat după WRB (Florea și Munteanu, 2003). **Încadrare după Adriano (2001), Kabata-Pendias și Mukherjee (2007). E_h – potențialul redox (mV). CTSC – capacitatea totală de schimb cationic (mechivalenți / 100 g sol)

3.3.1. Caracterizarea mineralogică

Analiza mineralogică și chimică a solurilor IS-65, IS-T și MH-13 s-a realizat în cadrul **Laboratorului de Analiză a Solurilor, din cadrul Facultății de Geografie și Geologie, Universitatea “Al. I. Cuza” din Iași**. Rezultatele obținute în urma analizei chimico-mineralogice a solurilor IS-65, IS-T și MH-13 sunt prezentate în Tabelul 3.2.

Tabel 3.2. Compoziția chimico-mineralogică a probelor de sol (% w/w)*

Compoziție chimico-mineralogică			IS-65	IS-T	MH-13
Minerale argiloase (%, w / w)	Smectite ⁽¹⁾		13,85	15,29	6,33
	Illite ⁽²⁾		4,20	9,87	8,86
	Caolinit		12,66	19,20	9,67
	Amorfe ⁽³⁾		1,81	3,24	18,52
	Total		32,53	47,62	43,38
Carbonați	Cristalini		4,75	3,17	3,38
	Amorfi		2,40	1,73	0,71
	Total (%, w / w)		7,15	4,86	4,10
Oxizi și oxihidroxizi de fier (%, w/w)	Cristalini		4,25	1,50	1,61
	Amorfi		3,39	2,04	4,03
	Total		7,65	3,54	5,65
Silice (SiO ₂) (%, w/w)	Cristalină		14,1	15,32	4,96
	Amorfă		7,18	13,11	2,89
	Total		21,33	28,42	7,86
Alte minerale ** (%, w/w)			8,08	6,13	4,36
Materie organică (%, w/w)	Humus	Acizi huminici	2,34	3,19	20,21
		Acizi fulvici	0,25	1,70	7,75
		Humine	0,15	0,42	1,43
		Total	2,74	5,33	29,40
	Alți compuși organici nehumici [#]		1,63	1,86	4,51
	Total		4,37	7,19	33,91
Material vegetal nedescompus, % (w / w)			0, 84	0,73	0,12
Fractiunea grosieră ^{***} , % (w / w)			1,51	1,51	0,61

*Raportat la proba de sol brută. **Sulfati, fosfati, minerale grele și relict (din materialul parental). #Compuși organici nelegați de humus.

***Fracțiunea granulometrică $\Phi > 2,00$ mm (fracțiunea grosieră; include fragmente de minerale și roci parentale nealterate).

⁽¹⁾Montmorillonit; subordonat beidelit și vermiculit (linii incerte în spectrele de RX). ⁽²⁾Illit; subordonat hidromuscovit. ⁽³⁾Allophane și imogolit; subordonat: protoimogolit, geluri aluminosilicice slab diferențiate cristalochimic asociate cu faze criptocristaline cu compoziție nestoichiometrică (nSiO₂. mAl₂O₃. yH₂O ± Fe₂O₃; n/m = 1.85; y = 3.20).

3.3.2. Caracterizarea chimică elementală

Rezultatele obținute în urma analizei chimice elementale a solurilor IS-65, IS-T și MH-13 sunt prezentate în Tabelul 3.3. Din analiza datelor obținute se constată că silica este componentul ce deține o pondere de peste 50 % din compoziția tuturor celor trei soluri, urmată de oxizii de aluminiu, calciu, potasiu și fier.

Tabel 3.3. Compoziția chimică elementală a probelor de sol IS-65, IS-T, MH-13

<i>Compoziție chimică</i>	<i>IS-65</i>	<i>IS-T</i>	<i>MH-13</i>
<i>Elemente majore (% w / w)</i>			
SiO ₂	59,67	53,95	52,06
Al ₂ O ₃	20,63	20,21	29,15
Fe ₂ O ₃	1,17	2,85	5,98
TiO ₂	0,1	0,06	0,03
Na ₂ O	2,25	1,69	1,24
K ₂ O	3,41	4,20	2,27
MgO	1,13	1,26	1,61
CaO	4,84	8,06	2,97
P ₂ O ₅	0,19	0,37	1,08
SO ₃	0,21	0,22	0,34
CO ₂	2,94	4,83	2,28
Σ	96,54	97,70	98,81
<i>Elemente minore (μg /g)</i>			
Cd	0,06	1,13	0,01
Cr*	6,44	17,02	0,02
Pb	10,59	78,05	0,14
As	0,83	1,37	0,17
Zn	57,55	93,74	0,54
Cu	20,15	48,26	0,05
Mn	72,03	217,85	0,18

*Concentrația totală.

3.3.3. Determinarea suprafeței specifice și a mărimii porilor

Analiza proprietăților de porozitate a solurilor s-a realizat în cadrul *Laboratorului de Cataliză a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Iași*. Izotermele de adsorbție-desorbție a azotului la temperatura de 77 K și presiunea relativă ($P/P_0 = 0,99$) pe suprafața celor trei eșantioane de sol analizate sunt prezentate în Fig. 3.1-3.3. Izotermele de adsorbție - desorbție obținute pentru cele trei soluri indică o formă de tip II conform clasificării IUPAC, caracteristică sistemelor neporoase sau macroporoase, cu afinități atât puternice cât și slabe.

Prezența izotermelor de tip II este rezultatul acoperirii suprafeței în monostrat, urmată de condensarea multistrat nelimitată. Izotermele de adsorbție - desorbție prezintă o buclă de histerezis de tip H3, caracteristică agregatelor cu particule plate și solidelor ce prezintă pori cu aspect de fisură. Prezența histerezisului confirmă prezența mezoporilor și sugerează că probele de sol au structură eterogenă. Analiza comparativă a izotermelor celor trei soluri relevă o asemănare clară între alurile acestora, datorată caracteristicilor de porozitate similare.

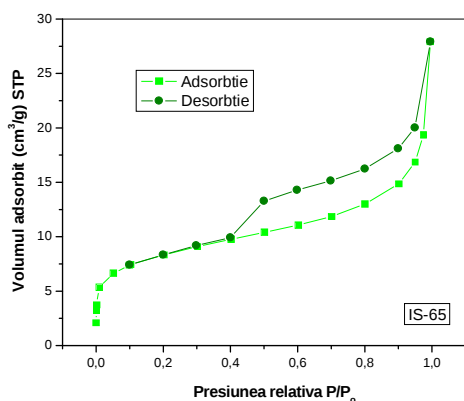


Fig. 3.1. Izoterma de adsorbție-desorbție a azotului pe sol IS-65, la 77 K

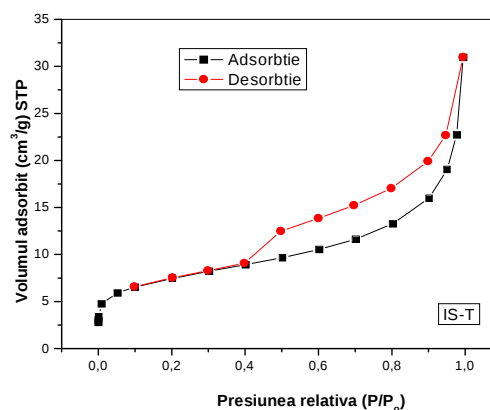


Fig. 3.2. Izoterma de adsorbție-desorbție a azotului pe sol IS-T, la 77 K

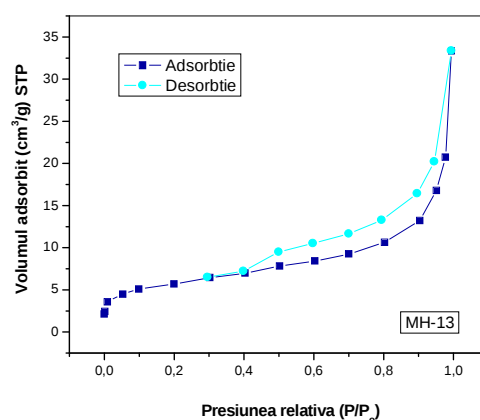


Fig. 3.3. Izoterma de adsorbție-desorbție a azotului pe sol MH-13, la 77 K

Proprietățile privind porozitatea precum suprafața specifică, volumul porilor, volumul microporilor și aria suprafeței externe, a celor trei tipuri de sol IS-65, IS-T și MH-13 determinate prin izoterma BET sunt prezentate în Tabelul 3.4.

Tabel 3.4. Caracteristicile de porozitate ale solurilor IS-65, IS-T și MH-13

Parametri BET	IS-65	IS-T	MH-13
Suprafața specifică BET (m^2/g)	29,36	26,26	19,66
Volumul total al porilor (cm^3/g)	$4,329 \times 10^{-2}$	$4,805 \times 10^{-2}$	$5,174 \times 10^{-2}$
Dimensiunea medie a porilor ($\text{\AA}$)	58,98	73,17	105,5
Volumul microporilor prin metoda t-plot (cm^3/g)	$3,996 \times 10^{-3}$	$3,087 \times 10^{-3}$	$2,353 \times 10^{-3}$
Aria microporilor prin metoda t-plot (m^2/g)	9,146	7,015	4,671
Aria suprafeței externe prin metoda t-plot (m^2/g)	20,22	19,25	14,99

Distribuția mărimii porilor

Pentru reprezentarea distribuției dimensiunii porilor solurilor IS-65, IS-T și MH-13 a fost utilizată metoda Barrett-Joyner-Halenda (BJH), care se bazează pe ecuația Kelvin și este corelată cu adsorbția multistrat. Din analiza curbelor distribuției dimensiunii porilor solurilor IS-65, IS-T și MH-13 obținută din izotermele de desorbție a azotului la 77 K prin metoda BJH, prezentate în Fig. 3.4.-3.6., se observă că porii au o distribuție preponderentă în domeniul mezo.

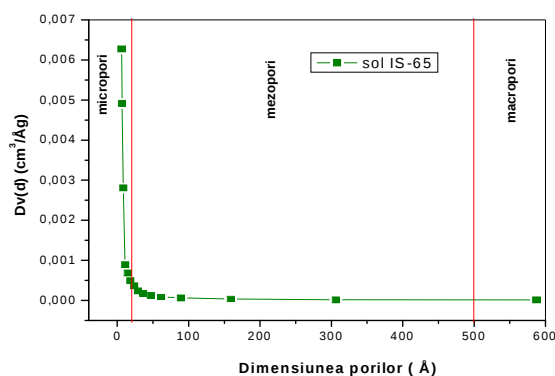


Fig. 3.4. Distribuția mărimii porilor pentru solul IS-65 determinată prin metoda BJH la desorbția azotului, la 77 K

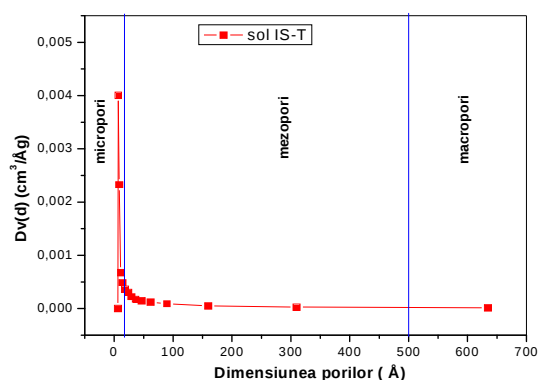


Fig. 3.5. Distribuția mărimii porilor pentru solul IS-T determinată prin metoda BJH la desorbția azotului, la 77 K

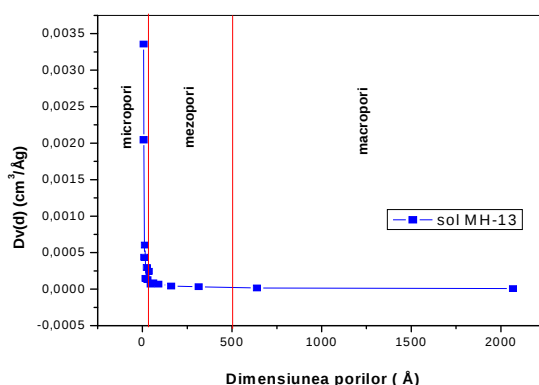


Fig. 3.6. Distribuția mărimii porilor pentru solul MH-13 determinată prin metoda BJH la desorbția azotului, la 77 K

3.3.4. Analiza solului prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) cuplată cu spectrometria de raze X (EDX)

Imaginile obținute prin microscopie electronică și microanaliza elementală prin spectroscopie de raze X (EDX) corespunzătoare celor trei tipuri de soluri IS-65, IS-T și MH-13 sunt prezentate în Fig. 3.11-3.13. Analiza proprietăților morfologice a solurilor s-a realizat în cadrul **Laboratorului de Caracterizare Fizică a Polimerilor, din cadrul Institutului de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" din Iași.**

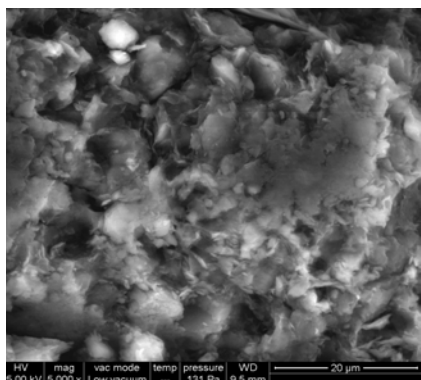


Fig. 3.11. Imaginea SEM pentru particulele de sol IS-65 la 20 μm

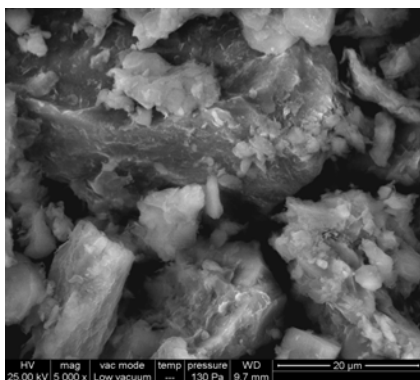


Fig. 3.12. Imaginea SEM pentru particulele de sol IS-T la 20 μm

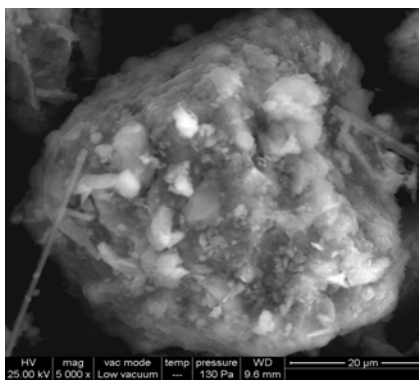


Fig. 3.13. Imaginea SEM pentru particulele de sol MH-13 la 20 μm

Morfologia probelor prezintă o structură internă relativ densă, omogenă, se prezintă sub forma unor conglomerate din particule, caracterizate prin structuri cristalite hexagonale și pseudohexagonale stratificate, o textură caracteristică mineralelor argiloase.

CAPITOLUL 4. STUDIUL SORBȚIEI COLORANTULUI ACID ORANGE 7 ÎN SOL

4.2. Studiul factorilor care influențează procesul de sorbție a colorantului Acid Orange 7 pe sol

4.2.2. Influența concentrației poluantului

Din Fig. 4.1-4.3 se poate observa că are loc o creștere a capacității maxime de sorbție a poluantului pe unitatea de masă de sol odată cu creșterea concentrației AO7 de la 10 la 100 mg L⁻¹; astfel pentru o concentrație a colorantului de 10 mg L⁻¹ capacitatea maximă de sorbție este 0,132 mg g⁻¹ și crește până la 1,6605 mg g⁻¹ pentru o concentrație inițială de 100 mg L⁻¹ în cazul solului IS-T. Tendința de creștere este evidentă și în cazul celorlalte două soluri studiate, însă cantitatea maximă reținută de sol este mult mai redusă, fiind de 0,31 mg g⁻¹ pentru solul IS-65 și de 0,22 mg g⁻¹ pentru solul MH-13.

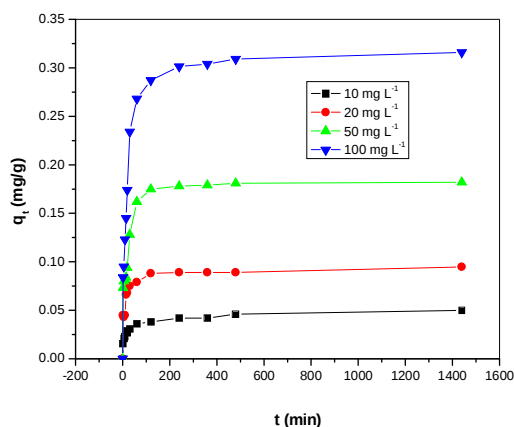


Fig. 4.1. Influența concentrației AO7 asupra sorbției pe sol IS-65 ($m_{\text{sol}} = 1\text{g}$; 10 - 100 mg L⁻¹; T=20°C, pH-natural)

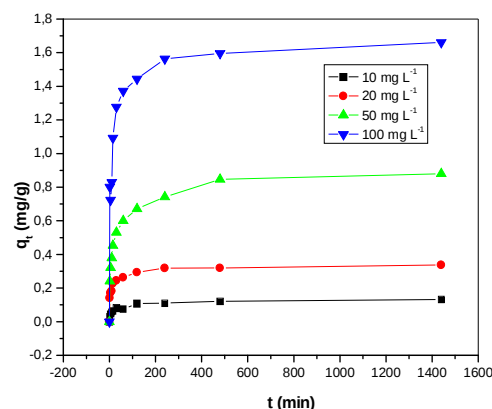


Fig. 4.2. Influența concentrației AO7 asupra sorbției pe sol IS-T ($m_{\text{sol}} = 1\text{g}$; 10 - 100 mg L⁻¹; T= 20°C, pH-natural)

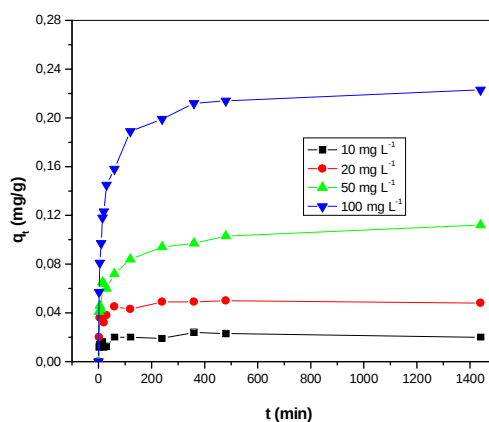


Fig. 4.3. Influența concentrației AO7 asupra sorbției pe sol MH-13 ($m_{\text{sol}} = 1\text{g}$; 10 - 100 mg L⁻¹; T=20°C, pH-natural)

4.2.3. Influența tipului de sol

Prin compararea rezultatelor experimentale s-a constatat că cele trei tipuri de soluri se comportă diferit în timpul proceselor de sorbție, la concentrație de poluant și masă de sol constante s-au înregistrat capacități de sorbție diferite, după cum se poate observa din Fig. 4.4. Este evident că sorbția AO7 este mai puternică pe solul IS-T, fapt ce se poate explica prin diferența ponderii mineralelor argiloase și a materiei organice în compoziția celor trei soluri.

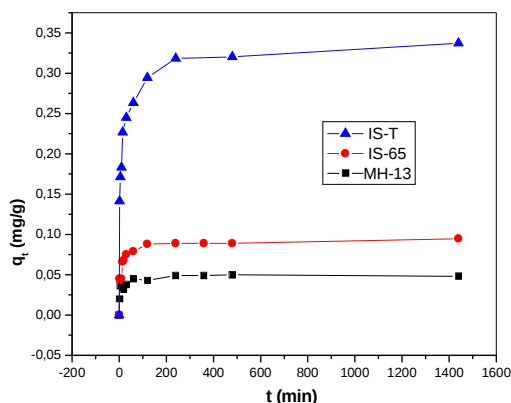
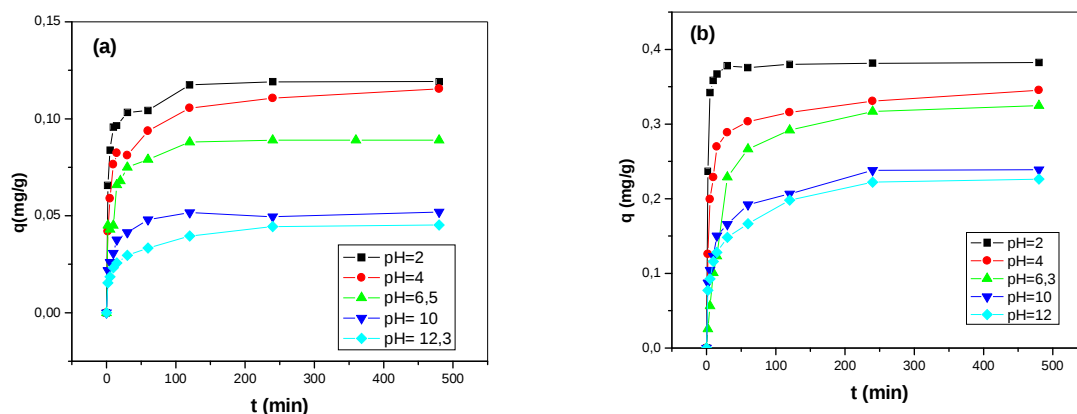


Fig. 4.4. Efectul timpului de contact la sorbția AO7 pe trei tipuri de sol ($C_0=20 \text{ mg L}^{-1}$, $m=1 \text{ g sol}$; $T=20^\circ\text{C}$)

4.2.6. Influența pH-ului soluției de colorant AO7

Influența pH-ului în procesul de sorbție a colorantului AO7 a fost investigată în domeniul 2-12. În Fig. 4.8. se poate observa că profilul concentrației colorantului AO7 diferă funcție de valoarea pH-ului inițial al soluției. Concentrația colorantului în soluție scade în domeniul acid, înregistrând un maxim la o valoare a pH-ului de 2, pentru toate cele trei soluri investigate. În mediu bazic procesul de sorbție scade drastic la o valoare a pH-ului peste 10. Odată cu creșterea pH-ului la valori mai mari de 6, suprafața solului devine încărcată negativ, numărul de centri activi liberi încărcăți negativ crește, iar numărul de centri liberi încărcăți pozitiv scade, ceea ce are ca efect scăderea reținerii moleculelor de colorant datorată forțelor de respingere electrostatică. Capacitatea redusă de sorbție a colorantului în mediu alcalin se datorează probabil și prezenței în exces a grupărilor OH^- care intră în competiție cu moleculele de AO7 pentru centrii activi încărcăți pozitiv.



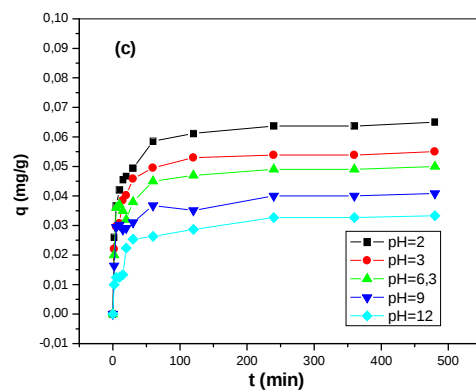


Fig. 4.8. Influența pH-ului soluției asupra procesului de sorbție a AO7 pe solurile IS-65 (a), IS-T (b) și MH-13 (c), ($C_{AO7} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $m_{sol} = 50 \text{ g L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$)

4.2.7. Influența temperaturii

Efectul temperaturii asupra capacității de sorbție în soluri a AO7 a fost investigat în domeniul $10 - 60^\circ\text{C}$, iar rezultatele obținute sunt prezentate în Fig. 4.10. Capacitatea de sorbție crește cu creșterea temperaturii de la 10 la 30°C , creșterea ulterioară a temperaturii în sistemul sol-soluție colorant AO7 peste 30°C are ca efect scăderea cantității sorbite indiferent de tipul și compoziția solului, acest efect poate fi explicat prin ipoteza că la valori mai mari ale temperaturii, crește energia totală a moleculelor sorbitului și în consecință crește tendința acestora de a rămâne libere.

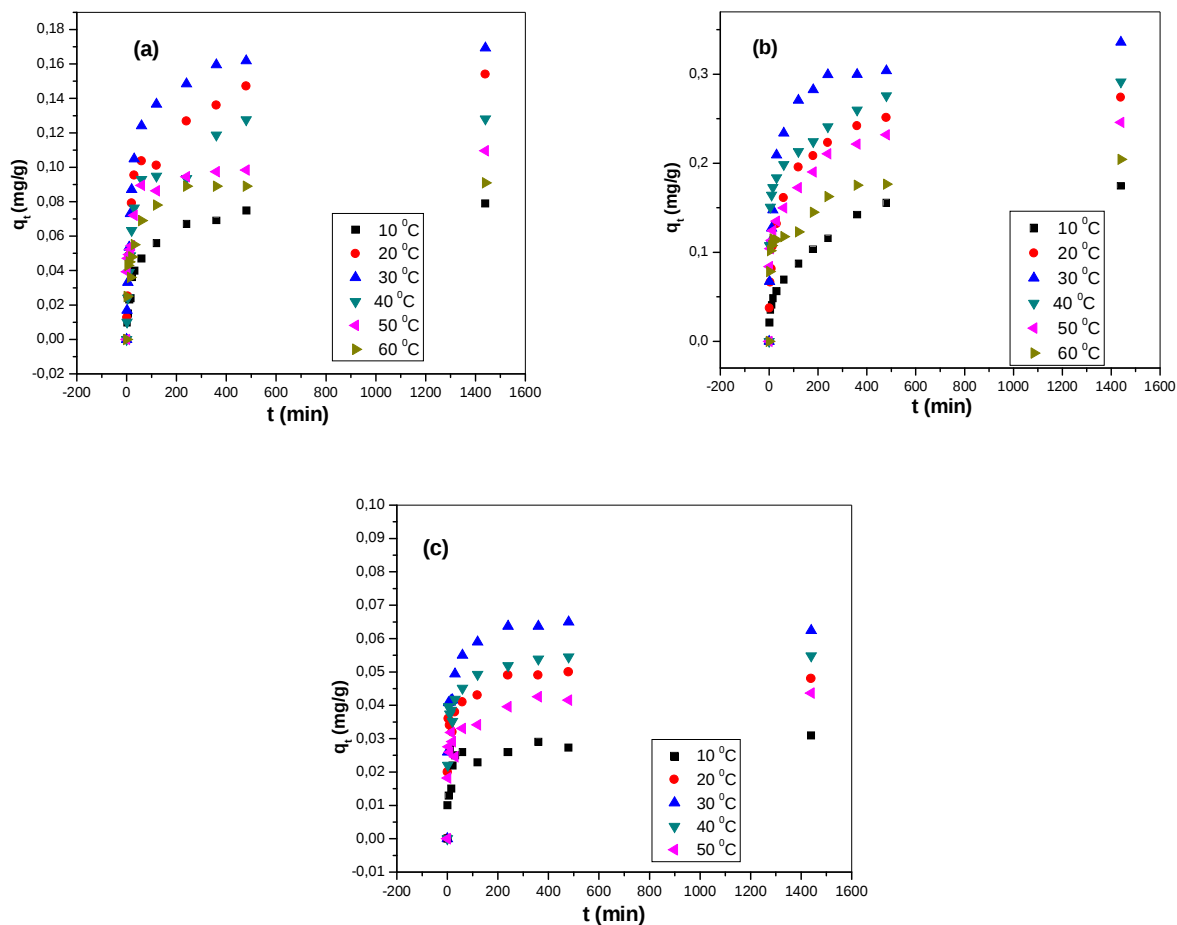


Fig. 4.10. Efectul temperaturii asupra procesului de sorbție a AO7 pe sol IS-65 (a), IS-T (b) și MH-13 (c), ($AO7 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $m_{sol} = 50 \text{ g L}^{-1}$)

4.3. Cinetica procesului de sorbție a AO7

Pentru analiza datelor experimentale obținute în urma procesului de sorbție a AO7 pe solurile IS-65, IS-T și MH-13 s-au utilizat o serie de modelele cinetice precum modelul cinetic de ordin pseudo-I (Lagergren), modelul de ordin pseudo-II (modelul Ho), modelul Elovich, modelul funcției putere și modelul Ritchie. Parametrii cinetici s-au calculat pentru fiecare din modelele aplicate și sunt prezentați în Tabelul 4.1. Rezultatele obținute arată că sorbția AO7 depinde atât de caracteristicile solurilor și prezintă o bună corelare cu modelul cinetic de ordin pseudo-II sugerând că pe lângă fenomenul de fizisorbție sunt implicate și procese de natură chimică, chemosorbția putând reprezenta pasul limitativ de viteză.

4.4. Studii de difuzie

4.4.1. Modelul difuzie intraparticule Weber-Morris

Din analiza rezultatelor experimentale modelate conform modelului difuzie intraparticulă și prezentate în Fig. 4.17 și a parametrilor cinetici determinați listați în Tabelul 4.1, rezultă că sorbția AO7 pe solurile studiate se desfășoară în trei etape, fapt ce sugerează că procesul are loc prin sorbția la suprafață urmată de difuzia intraparticule.

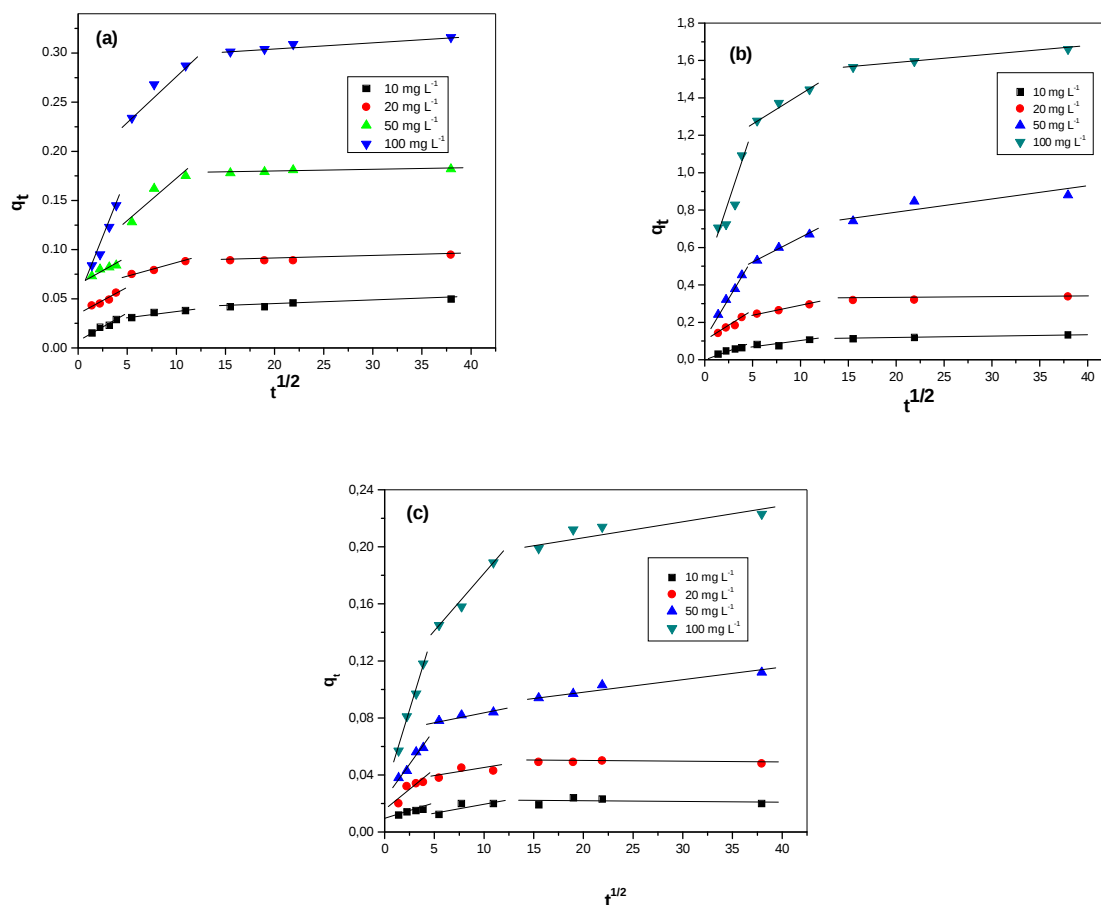


Fig. 4.17. Modelul cinetic al difuzie intraparticule pentru sorbția AO7 pe sol IS-65 (a), IS-T (b), MH-13 (c)

Tabel 4.1. Parametrii cinetici calculați pentru sorbția Acid Orange 7 pe sol IS-65, IS-T și MH-13

Model cinetic	Parametru	Concentrația inițială a AO7 (mg L ⁻¹)											
		IS-65				IS-T				MH-13			
		10	20	50	100	10	20	50	100	10	20	50	100
Experimental	q _{exp} (mg/g)	0,049	0,094	0,182	0,316	0,132	0,337	0,880	1,660	0,024	0,0492	0,112	0,223
Modelul cinetic de ordin pseudo unu	q _e (mg/g)	0,026	0,035	0,084	0,159	0,065	0,124	0,485	0,608	0,011	0,017	0,062	0,123
	k _i	0,041	0,048	0,051	0,073	0,043	0,050	0,052	0,057	0,050	0,055	0,041	0,062
	R ²	0,915	0,813	0,939	0,922	0,898	0,897	0,964	0,908	0,882	0,897	0,889	0,908
	DS	0,134	0,264	0,272	0,231	0,161	0,187	0,081	0,187	0,139	0,308	0,111	0,145
Modelul cinetic de ordin pseudo doi	q _e (mg/g)	0,049	0,094	0,183	0,319	0,133	0,338	0,889	1,667	0,022	0,048	0,112	0,225
	k ₂	0,869	0,953	0,544	0,233	0,305	0,251	0,051	0,053	5,277	5,434	0,302	0,254
	h	0,002	0,008	0,018	0,023	0,005	0,028	0,040	0,147	0,002	0,012	0,003	0,012
	R ²	0,998	0,998	1	0,999	0,999	0,998	0,999	0,999	0,996	0,999	0,997	0,999
	DS	0,041	0,097	0,027	0,011	0,021	0,003	0,012	0,013	0,001	0,002	0,001	0,001
Ecuția Elovich	α (mg/g min)	0,065	0,984	0,839	3,714	0,056	0,568	0,183	0,142	0,491	0,697	0,103	0,114
	β (mg/g min)	66,66	31,25	9,587	3,714	192,30	112,35	45,662	23,474	555,55	243,90	83,33	35,211
	R ²	0,985	0,877	0,878	0,962	0,905	0,960	0,989	0,925	0,892	0,906	0,957	0,980
	DS	0,001	0,007	0,017	0,028	0,006	0,014	0,023	0,110	0,002	0,003	0,005	0,008
Power function	a (mg/g)	0,016	0,039	0,058	0,077	0,033	0,143	0,241	0,696	0,011	0,023	0,037	0,060
	b	0,171	0,139	0,189	0,236	0,215	0,136	0,200	0,138	0,110	0,125	0,163	0,212
	R ²	0,948	0,925	0,936	0,928	0,956	0,961	0,975	0,949	0,930	0,913	0,968	0,929
	DS	0,083	0,120	0,149	0,199	0,145	0,086	0,099	0,122	0,062	0,115	0,060	0,120
Ecuția Ritchie	q _m (mg/g)	0,2538	0,4805	0,9277	2,3057	0,4802	0,9343	2,6802	4,3066	1,1606	1,8765	4,8076	9,0744
	K _R	0,3221	1,5820	1,8304	0,7434	1,8796	1,0509	0,2354	0,2648	0,2774	0,5614	0,3498	0,4198
	R ²	0,9906	0,960	0,950	0,986	0,9850	0,9880	0,9962	0,9934	0,9846	0,9747	0,9843	0,9854
	DS	3,692	1,539	1,666	0,541	1,918	0,602	0,352	0,854	6,344	3,125	3,530	1,215
Modelul difuziei intraparticule Weber -Morris	C (mg/g)	0,008	0,036	0,068	0,044	0,012	0,095	0,126	0,043	0,010	0,015	0,024	0,024
	k _{id1} (mg/g min ^{1/2})	0,005	0,005	0,004	0,025	0,014	0,031	0,083	0,149	0,001	0,005	0,009	0,023
	R ²	0,951	0,977	0,908	0,9743	0,962	0,931	0,990	0,812	0,966	0,872	0,962	0,989
	DS	0,001	0,002	0,0019	0,0054	0,0036	0,0113	0,0105	0,0105	3,78E-4	0,0040	0,0023	0,0033
	k _{id2} (mg/g min ^{1/2})	0,0004	0,0002	0,0002	0,0009	0,0009	0,0013	0,0073	0,0068	0,0004	0,0001	0,0009	0,0011
	DS	0,002	0,004	0,018	0,012	0,006	0,004	0,013	0,010	0,014	0,008	0,007	0,012

4.4.2. Modelul difuziei în filmul lichid

Reprezentările grafice a datelor experimentale obținute la sorbția Acid Orange 7 pe solurile IS-65, IS-T și MH-13, au permis calcularea valorilor coeficienților de difuzie efectivă D_i ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) a poluantului în particulele de sol, prezentate în Tabelul 4.2. Valorile lui D_i sunt cuprinse în domeniul 10^{-10} - $10^{-12} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$, ceea ce corespunde proceselor de chemosorbție (Naiya et al., 2009). Aceste rezultate fiind în concordanță cu rezultatele modelului cinetic de ordin pseudo-II, confirmând natura chimică a procesului. De asemenea, s-a constatat că valorile D_i cresc sensibil cu creșterea concentrației pentru solurile IS-65 și IS-T, în timp ce pentru solul MH-13 s-a înregistrat o scădere a coeficientului de difuzie efectivă cu creșterea concentrației AO7 de la 10 la 100 mg L^{-1} .

Tabel 4.2. Coeficienții de difuzie efectivă (D_i) pentru sorbția AO7 în solurile IS-65, IS-T și MH-13

Tipul de sol	Concentrația AO7 (mg L^{-1})	D_i ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
IS-65	10	$6,085 \times 10^{-8}$
	20	$1,032 \times 10^{-8}$
	50	$2,535 \times 10^{-8}$
	100	$6,871 \times 10^{-8}$
IS-T	10	$2,099 \times 10^{-6}$
	20	$2,428 \times 10^{-6}$
	50	$1,897 \times 10^{-6}$
	100	$2,975 \times 10^{-6}$
MH-13	10	$7,657 \times 10^{-8}$
	20	$7,660 \times 10^{-8}$
	50	$6,816 \times 10^{-8}$
	100	$6,542 \times 10^{-8}$

4.4.3. Modelul difuziei în pori

Pentru a elucida natura procesului responsabil pentru sorbția AO7 pe solurile IS-65, IS-T și MH-13 s-au determinat valorile coeficientul de difuzie în pori (D_p) și ale coeficientul de difuzie în film (D_f). Valorile D_p și D_f pentru AO7 sunt cuprinse între 10^{-8} și 10^{-10} și între 10^{-10} și 10^{-12} (cm sec^{-1}), indicând faptul că difuzia în pori nu reprezintă treapta determinantă de viteză a sorbției în solurile studiate.

4.5. Echilibrul de sorbție

Dependențele funcționale între concentrațiile la echilibru ale AO7 în soluție și pe sol, sunt reprezentate grafic prin izotermele de sorbție din Fig. 4.19 (a)-(c). Rezultatele experimentale obținute la echilibru pentru sorbția AO7 în solurile IS-65, IS-T și MH-13 au fost analizate utilizând modelele izotermelor Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich și Halsey. Valorile calculate ale constantelor izotermelor aplicate, ale coeficienților de corelare și deviației standard sunt prezentate în Tabelul 4.4.

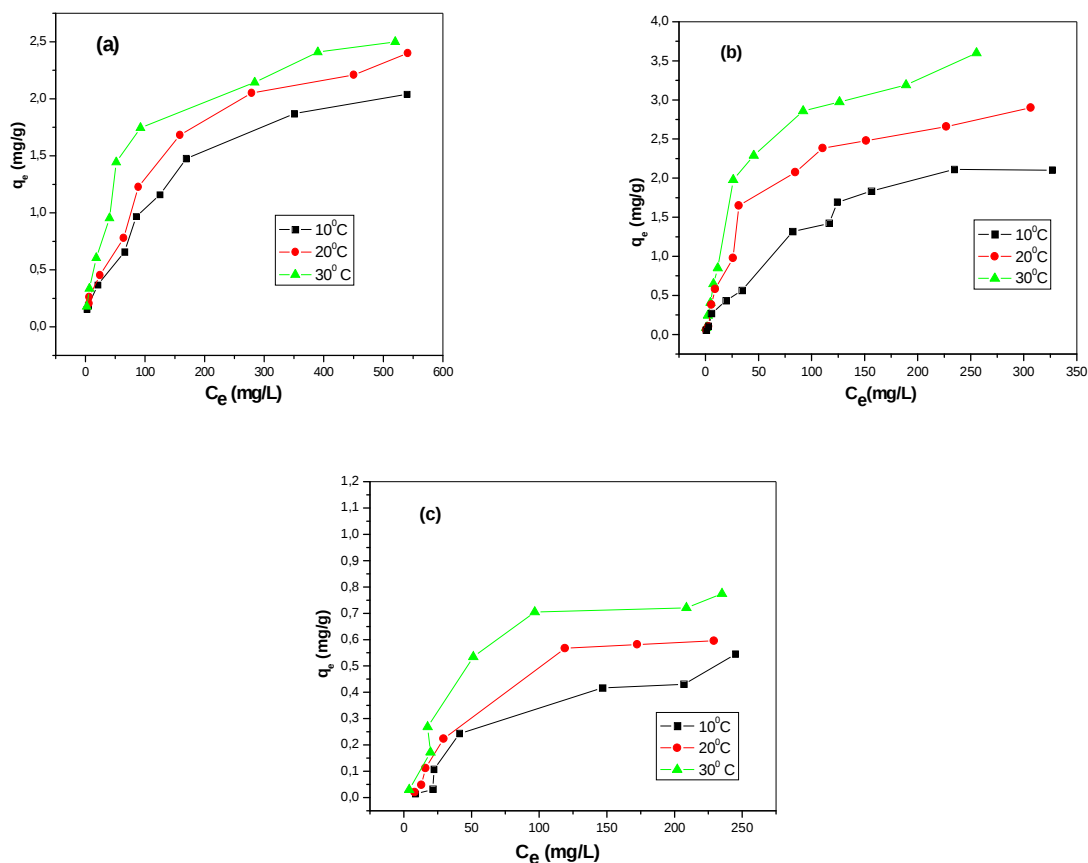


Fig. 4.19. Izotermele la echilibru pe sol pentru sorbția AO7 pe sol (a) IS-65, (b) IS-T, (c) MH-13

4.5.2. Izoterma Freundlich

Din analiza rezultatele obținute la sorbția AO7 pe solurile investigate, prezentate în Tabelul 4.4 s-a constatat că valorile coeficientului de distribuție diferă de valorile K_F , distribuția moleculelor colorantului între faza solidă și cea lichidă prezintă valori scăzute. Iar coeficientul de sorbție K_{oc} , prezintă cantitatea de poluant sorbită raportată la fracția de carbon organic din sol. Se constată că valorile K_{oc} scad în ordinea IS-T > IS-65 > MH-13.

Calculul valorilor logaritmice ale coeficientului de sorbție prezintă valori mici relevând faptul că poluantul AO7 prezintă o mare mobilitate în sol și un potențial de transport rapid în apele subterane (Blum, 2008). Indicele GUS calculat prezentat în Tabelul 4.3, pentru AO7 indică un potențial de levigare mediu în cazul solului IS-65 și potențial de levigare ridicat și de migrare foarte ridicat atât în solul IS-T cât și MH-13.

Tabel 4.3. Valorile coeficienților de partiție și a indicelui de levigare calculați pentru AO7

Sol	K_d	K_{om}	K_{oc}	Log K_{oc}	$K_{argilă}$	GUS	Risc de levigare
IS-65	0,0505	1,843	3,1825	0,502	0,1138	2,327	Mediu
IS-T	0,0358	0,671	1,1587	0,063	0,0807	4,492	ridicat
MH-13	0,0087	0,029	0,0217	-1,663	0,0350	6,229	ridicat

Tabel 4.4. Constantele izotermelor de sorbție a Acid Orange 7 pe solurile IS-65, IS-T și MH-13

Izoterma	Parametru	IS-65			IS-T			MH-13		
		10 ⁰ C	20 ⁰ C	30 ⁰ C	10 ⁰ C	20 ⁰ C	30 ⁰ C	10 ⁰ C	20 ⁰ C	30 ⁰ C
Experimental	K _d	0,0394	0,0440	0,0505	0,1056	0,0372	0,0358	0,0014	0,0037	0,0087
	K _{oc}	2,4849	2,7714	3,1825	3,4165	1,2048	1,1587	0,0084	0,0217	0,0217
Langmuir	q _m (mg g ⁻¹)	2,366	2,8011	2,7173	2,7310	3,4674	3,2786	0,192	0,224	0,222
	K _L (L mg ⁻¹)	0,0094	0,0099	0,0186	0,00314	0,0130	0,0232	0,038	0,026	0,143
	R _L	0,1121	0,1173	0,1181	0,1272	0,1947	0,1651	0,0912	0,1024	0,1120
	R ²	0,952	0,976	0,9940	0,9718	0,9783	0,9200	0,9838	0,9940	0,9960
	DS	4,845	8,118	5,759	5,91	6,50	4,25	6,787	8,952	8,101
Freundlich	K _F (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	0,020	0,023	0,077	0,099	0,083	0,130	0,034	0,023	0,731
	n	1,9432	1,8331	2,0387	1,7352	1,4451	1,5371	3,278	2,481	4,566
	R ²	0,9844	0,9781	0,9547	0,9606	0,9737	0,9914	0,939	0,984	0,878
	DS	0,055	0,064	0,092	0,204	0,073	0,081	0,066	0,027	0,084
Temkin	K _T (L mg ⁻¹)	0,290	0,179	0,358	0,1755	0,0563	0,2595	0,692	0,326	5,534
	b _T (kJ mol ⁻¹)	6,6352	4,8145	5,0436	7,4481	4,8119	5,2073	6,9201	5,2169	7,8723
	R ²	0,8796	0,9352	0,9564	0,9224	0,8766	0,8527	0,9059	0,986	0,89
	DS	0,2616	0,2352	0,1982	0,112	0,164	0,384	0,015	0,006	0,026
Dubinin - Radushkevich	q _D (mg g ⁻¹)	1,229	1,621	1,849	1,052	1,432	1,376	0,143	0,148	0,191
	B _D	1,01x10 ⁻⁴	1,38x10 ⁻⁴	6,54x10 ⁻⁴	2,5x10 ⁻³	3,1x10 ⁻³	1,6x10 ⁻³	1,26x10 ⁻⁵	1,39x10 ⁻⁵	2,64x10 ⁻⁶
	E (KJ mol ⁻¹)	0,070	0,060	0,027	0,014	0,012	0,017	-0,199	-0,189	-0,436
	R ²	0,843	0,825	0,891	0,861	0,828	0,792	0,763	0,712	0,727
	DS	0,352	0,349	0,265	0,351	0,402	0,472	0,286	0,289	0,209
Halsey	K _H	8,88x10 ⁻³	1,32x10 ⁻³	2,70x10 ⁻³	0,015	0,034	0,060	0,029	0,023	0,057
	n _H	- 1,956	- 1,677	- 1,6	-1,522	- 1,342	- 1,455	-0,346	-0,409	-0,285
	R ²	0,987	0,974	0,988	0,984	0,948	0,974	0,881	0,984	0,765
	DS	0,137	0,149	0,100	0,162	0,332	0,060	0,231	0,196	0,208

4.6. Studii termodinamice

Reprezentarea ecuației van't Hoff aplicată pentru sorbția AO7 pe sol este prezentată în Fig. 4.27. Valorile parametrilor termodinamici determinați sunt prezentați în Tabelul 4.5.

Tabel 4.5. Parametrii termodinamici pentru sorbția AO7 pe solurile IS-65, IS-T și MH-13

Tip sol	ΔG^0 (kJ/mol)			ΔS^0 (J/mol K)	ΔH^0 (kJ/mol)	R^2
	283,15(K)	293,15(K)	303,15(K)			
IS-65	11,112	10,112	10,325	39,08	22,17	0,758
IS-T	13,237	11,187	9,137	205,05	71,297	0,950
MH-13	8,001	6,406	5,017	138,92	47,131	0,986

Valorile pozitive și mici ale energiei libere ΔG^0 , pentru toate valorile de temperatură studiate indică faptul că procesul de sorbție a AO7 pe solurile IS-65, IS-T și MH-13 nu este spontan. S-a constatat că valorile ΔG^0 scad cu creșterea temperaturii. Cele mai scăzute valorile ale energiei libere (cuprinse între 8,001- 5,017 kJ mol⁻¹) s-au înregistrat pentru solul MH-13 indicând cea mai scăzută interacțiune a moleculelor de AO7 cu particulele de sol MH-13. Valorile pozitive ale ΔH^0 sugerează natura endotermă a procesului. Valoarea pozitivă a entropiei ΔS^0 este datorată creșterii dezordinii la interfața solid/lichid în timpul proceselor de sorbție a colorantului în solurile IS-65, IS-T și MH-13.

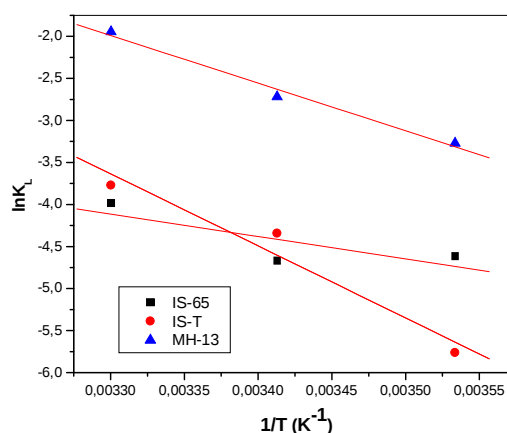


Fig. 4.27. Reprezentarea Van't Hoff pentru sorbția AO7 pe sol IS-T

4.8. Concluzii

Studiile de sorbție s-au realizat cu scopul investigării reținerii prin fenomene de sorbție a colorantului Acid Orange 7 în solurile din zona NE și centrală a României (IS-65, IS-T și MH-13). Studiile au evidențiat următoarele concluzii:

- Capacitatea de sorbție a solurilor depinde de timpul de contact, de concentrația inițială a colorantului, de masa de sol prezentă în sistem, de pH-ul soluției, de mărimea particulelor de sol, cât și de prezența și concentrația electroliților.
- Procesul este foarte rapid, astfel că un procent semnificativ din cantitatea de colorant azo AO7 sorbită este reținută în primele 100 de minute.

- Prezența electroliților influențează procesul de sorbție a colorantului în sol în sensul intensificării reținerii.
- Sorbția colorantului azo AO7 pe solurile IS-65, IS-T și MH-13 înregistrează cele mai mari valori ale capacității de reținere la pH puternic acid.
- Comparând valorile coeficienților de regresie liniară se poate afirma că sorbția colorantului anionic AO7 în solurile IS-65, IS-T și MH-13 este descrisă cu acuratețe de modelul cinetic de ordin pseudo-II.
- Evaluarea coeficienților de corelație și ai erorii standard pentru cele cinci izoterme aplicate au arătat că izoterma Freundlich oferă cea mai bună corelare cu datele experimentale. De asemenea, izoterma Temkin permite o descriere mai bună decât modele izotermelor Halsey, Langmuir sau Dubinin-Radushkevich.
- Studiul termodinamic a relevat faptul că variația energiei libere Gibbs, ΔG^0 prezintă valori pozitive, valori care scad pe măsură ce crește temperatura în sistem, sugerând că procesul este spontan, confirmând că capacitatea de sorbție crește cu temperatura pe domeniul 10-30°C.
- Indicele GUS calculat pentru AO7 indică un potențial de levigare mediu în cazul solului IS-65 și potențial de levigare ridicat și de migrare foarte ridicat atât în solul IS-T cât și MH-13.

CAPITOLUL 5. STUDIUL SORBȚIEI COLORANTULUI CONGO RED ÎN SOL

5.2. Studiul factorilor care influențează procesul de sorbției al colorantului CR pe sol

5.2.2. Influența concentrației poluantului

Efectul concentrației inițiale a poluantului a fost studiat la patru valori ale concentrației inițiale a colorantului în soluție 10 mg/L, 20 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L și este ilustrat în Fig. 5.1-5.3.

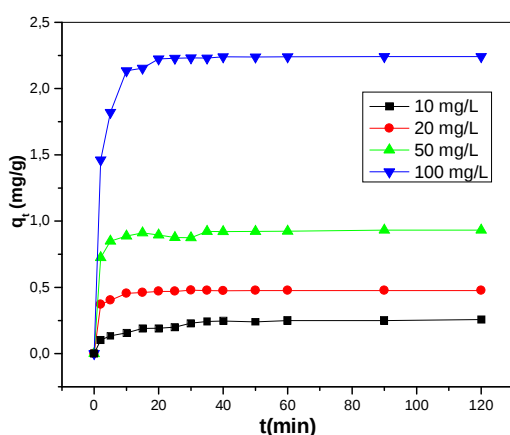


Fig. 5.1. Influența concentrației CR asupra sorbției CR pe sol IS-65 ($m_{\text{sol}} = 1\text{g}$; $C_{\text{CR}} = 10 - 100\text{ mg L}^{-1}$; temperatura 20°C, pH-natural)

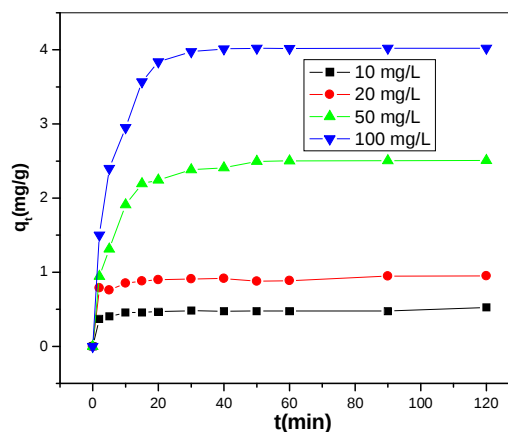


Fig. 5.2. Influența concentrației CR asupra sorbției pe sol IS-T ($m_{\text{sol}} = 1\text{g}$; $C_{\text{CR}} = 10 - 100\text{ mg L}^{-1}$; $T=20^{\circ}\text{C}$, pH-natural)

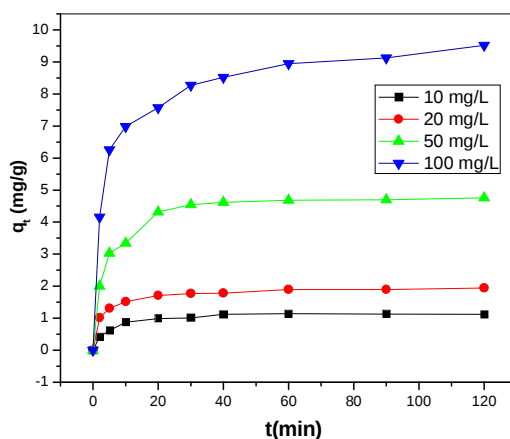


Fig. 5.3. Influența concentrației CR asupra sorbției pe sol MH-13 ($m_{\text{sol}} = 1\text{g}$; $C_{\text{CR}} = 10 - 100\text{ mg L}^{-1}$; $T = 20^{\circ}\text{C}$; 20°C , pH-natural)

Din rezultatele prezentate în figurile anterioare se poate observa că, curbele de reținere sunt distincte, netede și continue indicând o acoperire monostrat a suprafeței particulelor de sol de către colorantul Congo red (Namasivayam și Arasi, 1997; Oladoja și Akinlabi, 2009).

5.2.3. Influența tipului de sol

Prin compararea rezultatelor experimentale s-a constatat că cele trei tipuri de soluri se comportă diferit în timpul proceselor de sorbție. Fig. 5.4. evidențiază foarte clar acest lucru, când la o concentrație de 20 mg L^{-1} s-a obținut un maxim al capacității de sorbție $q_e = 1,94\text{ mg g}^{-1}$ pentru solul MH-13 fapt ce se poate explica prin diferența de compoziție procentuală a mineralelor argiloase și a materiei organice (IS-65 32,5 % minerale argiloase, 3,37 % materie organică; IS-T 47,62 % minerale argiloase, 7,19 % materie organică; MH-13 43,38 % minerale argiloase din care un procent semnificativ este reprezentat de amorfe 18,52%, 29,40 % materie organică).

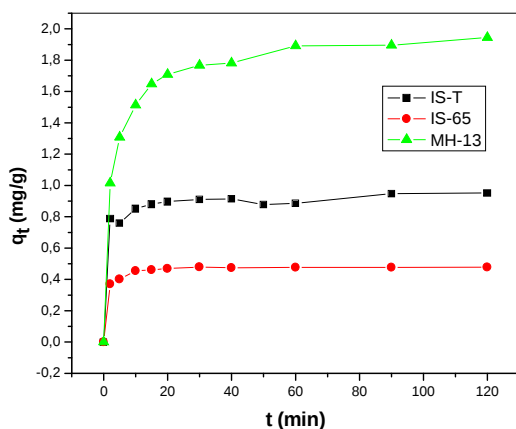


Fig. 5.4. Cinetica procesului de sorbție a CR, comparativ pe trei tipuri de sol ($C_0 = 20\text{ mg L}^{-1}$, $m = 1\text{ g sol}$; $T = 20^{\circ}\text{C}$)

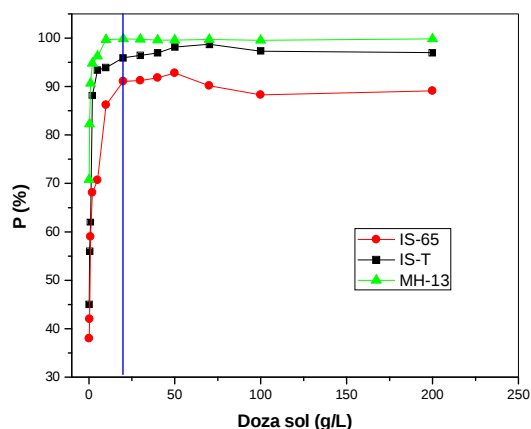


Fig. 5.5. Efectul dozei de sorbent în sorbția Congo red pe sol (doza sol 0,1-10 g/50mL; $C_0 = 50\text{ mg L}^{-1}$; $T = 20^{\circ}\text{C}$; $V = 50\text{ mL}$)

5.2.4. Influența dozei de sol

Procentul de colorant CR îndepărtat din soluție crește cu creșterea cantității de sol din sistem, efect ce se datorează creșterii ariei suprafeței totale de sorbție a microporilor particulelor de sol și

disponibilității unui număr mai mare de centri activi (Vimonses et al., 2009; Noroozi et al., 2007). Din Fig. 5.5. se observă că la o masă de sorbent de 20 g L^{-1} , procentul de Congo red sorbit este de 91% pe solul IS-65, de 95,6 % pentru solul IS-T și de 99,8 % pentru solul MH-13.

5.2.5. Influența temperaturii

Efectul acestui factor asupra procesului de sorbție a CR în sol a fost studiat la diferite temperaturi cuprinse în domeniul $10\text{-}50^\circ\text{C}$ pentru o concentrație inițială de 50 mg L^{-1} , rezultatele sunt redată în Fig. 5.6 (a)-(c). Rezultatele prezintă o creștere a cantității de colorant sorbit pe sol cu creșterea temperaturii în domeniul $10\text{-}30^\circ\text{C}$. De asemenea, s-a observat că procesul este semnificativ influențat de temperatură în intervalul de timp 0-25 minute, după această perioadă de timp nu se mai înregistrează diferențe mari ale valorilor q_t (Smaranda et al., 2011b). Creșterea cantității sorbite se datorează intensificării mobilității ionilor de colorant cu odată creșterea temperaturii. Pe lângă acesta, creșterea temperaturii poate produce un efect de umflare a structurii interne a materialelor argiloase.

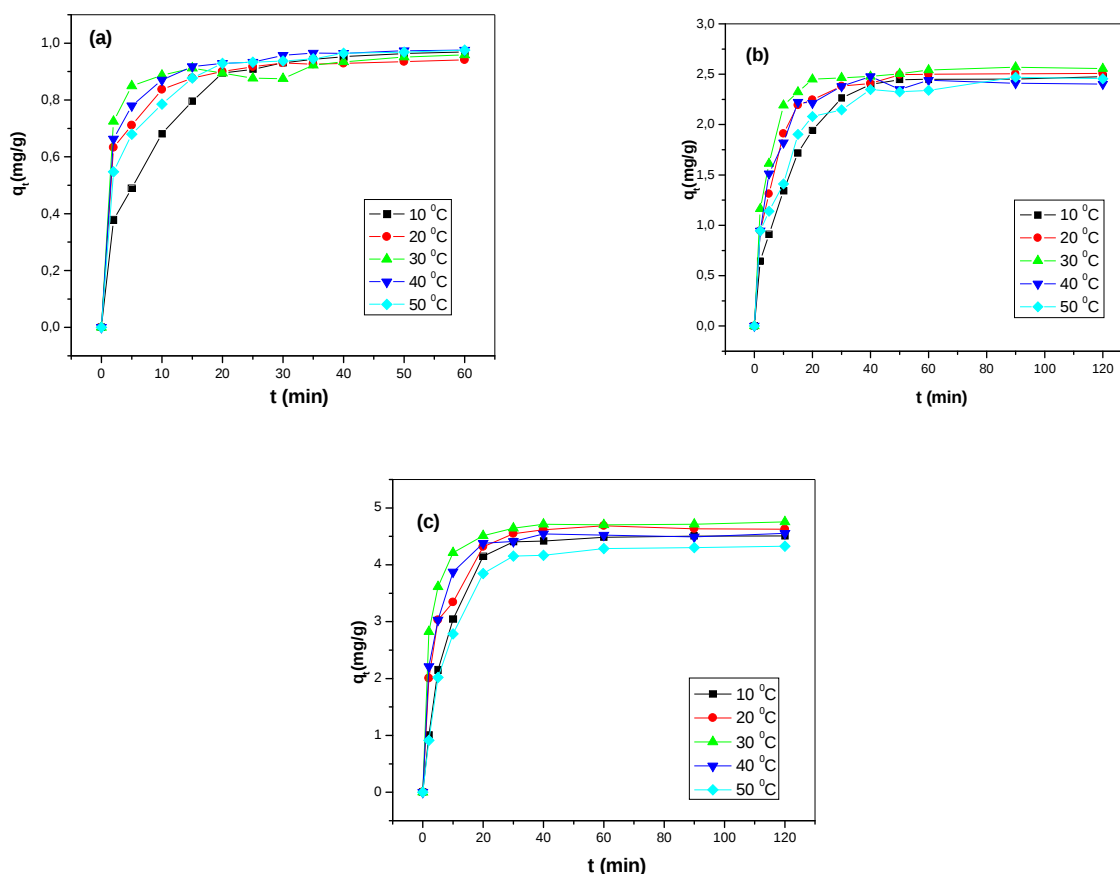


Fig. 5.6. Influența temperaturii asupra sorbției CR pe sol (a) IS-65, (b) IS-T, (c) MH-13 ($C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$, timp de contact - 1 h)

5.3. Studii cinetice

Pentru investigarea mecanismelor care controlează procesele de sorbție și în concordanță cu criteriile de selecție a modelelor cinetice propuse de Ho și colaboratorii (2000), s-au aplicat câteva modele bazate pe reacția chimică și modele bazate pe difuzie. S-au utilizat ecuațiile liniarizate ale

modelului cinetic de ordin pseudo-I, modelului cinetic de ordin pseudo-II, modelului Elovich, modelului funcției putere și modelului cinetic de ordin II. În urma aplicării acestor modele la datele obținute experimental, s-au determinat constantele vitezelor de sorbție și a capacității de sorbție cât și valorile coeficienților de corelație (R^2) care sunt prezentate în Tabelul 5.1. Din compararea valorilor coeficienților de corelație obținute prin analiza de regresie liniară (R^2) și a DS pentru diferite modele cinetice, s-a constatat că procesul poate fi descris de ecuațiile aplicate, însă se poate afirma cu certitudine că datele cinetice se corelează cel mai bine cu modelul cinetic de ordin pseudo-II, iar mecanismul principal este formarea unor legături chimice între centrii activi de pe suprafața solului și moleculele de colorant azo Congo red.

Totuși și alte modele pot descrie relativ bine cinetica procesului de sorbție a CR pe soluri, ordinea în care acestea descriu procesul fiind: modelul cinetic de ordin pseudo-II > modelul cinetic de ordin II > modelul difuziei intraparticule > ecuația Elovich > ecuația funcției puterii > modelul cinetic de ordin pseudo-I.

5.4. Studii de difuzie

5.4.2. Modelul difuziei în filmul lichid

Valorile D_i determinate conform ec. 4.18. sunt prezentate în Tabelul 5.2., s-a constatat că cele mai mari valori ale coeficientului de difuzie efectivă s-au înregistrat pe solul IS-T pentru întreg domeniul de concentrație studiat. De asemenea, s-a constatat că D_i crește cu creșterea concentrației pentru solul IS-65, în timp ce pentru solurile IS-T și MH-13 s-a înregistrat o scădere a coeficientului de difuzie efectivă cu creșterea concentrației de la 10 la 100 mg L⁻¹.

Tabel 5.2. Coeficienții de difuzie efectivă (D_i) pentru sorbția CR pe sol

Tipul de sol	Concentrația CR (mg L ⁻¹)	D_i (cm ² s ⁻¹)
IS-65	10	$1,293 \times 10^{-7}$
	20	$3,722 \times 10^{-7}$
	50	$2,548 \times 10^{-7}$
	100	$5,094 \times 10^{-7}$
IS-T	10	$8,270 \times 10^{-6}$
	20	$6,727 \times 10^{-6}$
	50	$8,904 \times 10^{-6}$
	100	$4,573 \times 10^{-6}$
MH-13	10	$1,678 \times 10^{-7}$
	20	$1,509 \times 10^{-7}$
	50	$1,767 \times 10^{-7}$
	100	$1,015 \times 10^{-7}$

Tabel 5.1. Parametrii cinetici calculați pentru sorbția Congo red pe sol IS-65, IS-T și MH-13

Model cinetic	Parametru	Concentrația inițială a CR (mg L ⁻¹)											
		IS-65				IS-T				MH-13			
		10	20	50	100	10	20	50	100	10	20	50	100
Experimental	q_{exp}	0,2565	0,4756	0,9323	2,2415	0,5231	0,9513	2,5075	4,0215	1,1230	1,9444	4,7557	9,5171
Modelul cinetic de ordin pseudo unu	q_e	0,1336	0,1228	0,1750	0,3364	0,1258	0,2344	0,5027	1,9883	0,7516	0,8057	2,0114	4,6184
	k_1	0,0421	0,0658	0,0612	0,0902	0,0175	0,0405	0,0783	0,1137	0,0785	0,0377	0,0488	0,0317
	R^2	0,8295	0,9376	0,7222	0,8275	0,7496	0,7194	0,9560	0,8828	0,9753	0,8504	0,8397	0,8749
	DS	0,875	0,687	0,952	0,231	0,461	0,587	0,081	0,387	0,139	0,327	0,321	0,246
Modelul cinetic de ordin pseudo doi	q_e	0,2636	0,4784	0,9312	2,2588	0,6397	0,9527	2,5187	4,0914	1,1764	1,9762	4,8804	9,7087
	k_2	0,9922	0,8755	0,7251	0,7181	0,6521	0,5930	0,1258	0,0581	0,2457	0,1686	0,0687	0,0232
	h	0,0689	0,2003	0,6287	0,6403	0,2668	0,5382	0,7980	0,9725	0,3400	0,6584	1,6363	2,1868
	R^2	0,9997	0,9993	0,9998	0,9998	0,9962	0,9984	0,9988	0,9984	0,9994	0,9997	0,9996	0,9984
	DS	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,0014	0,001	0,001	0,002	0,002	0,006	0,008
Ecuația Elovich	α	0,2367	7,21x10 ⁴	2,54x10 ⁶	1,58x10 ³	0,0307	0,1090	0,2424	1,6109	1,4366	15,513	10,3924	29,421
	β	23,809	39,370	23,668	5,7803	32,894	23,411	2,4975	1,5943	5,5493	4,4662	1,4600	0,8171
	R^2	0,9405	0,8812	0,8666	0,8591	0,8691	0,8421	0,8871	0,8559	0,9147	0,9588	0,9118	0,9666
	DS	0,041	0,097	0,037	0,011	0,021	0,015	0,027	0,015	0,009	0,003	0,005	0,010
Power function	a	0,0934	0,3783	0,7567	1,5788	0,3686	0,7489	0,9778	1,6452	0,4296	1,0075	2,0347	4,2619
	b	0,2382	0,0593	0,0503	0,0918	0,0693	0,0499	0,240	0,2260	0,2349	0,1515	0,2025	0,1815
	R^2	0,9335	0,8758	0,8559	0,8458	0,8634	0,8897	0,9156	0,8991	0,8691	0,9237	0,8721	0,9106
	DS	0,024	0,037	0,217	0,011	0,024	0,003	0,012	0,013	0,013	0,002	0,001	0,001
Modelul cinetic de ordin doi Ritchie	q_e	0,2538	0,4805	0,9277	2,3057	0,4802	0,9343	2,6802	4,3066	1,1606	1,8765	4,8076	9,0744
	k_R	0,3221	1,5820	1,8304	0,7434	1,8796	1,0509	0,2354	0,2648	0,2774	0,5614	0,3498	0,4198
	R^2	0,9906	0,960	0,950	0,986	0,9850	0,9880	0,9962	0,9934	0,9846	0,9747	0,9843	0,9854
	DS	0,004	0,007	0,008	0,001	0,004	0,002	0,008	0,006	0,001	0,002	0,011	0,008
Modelul difuziei intraparticule Weber -Morris	C (mg/g)	0,318	0,550	0,6508	1,1167	0,3306	0,7021	0,3418	0,5584	0,1929	0,7607	1,1646	3,4983
	k_{id1} (mg/g min ^{1/2})	0,0339	0,0390	0,0722	0,2910	0,0334	0,0441	0,4555	0,7574	0,1880	0,2218	0,7116	0,9461
	R^2	0,9506	0,9870	0,8744	0,9221	0,9271	0,8855	0,9647	0,9838	0,9436	0,9600	0,9598	0,8763
	DS	0,012	0,001	0,014	0,011	0,007	0,014	0,010	0,007	0,004	0,003	0,002	0,014
	k_{id2} (mg/g min ^{1/2})	0,0057	0,0082	0,0074	0,008	0,0024	0,0068	0,0100	0,0218	0,0143	0,0326	0,0341	0,2162
	DS	0,004	0,008	0,012	0,016	0,014	0,015	0,012	0,014	0,008	0,007	0,019	0,021

5.5. Studii de echilibru la sorbția CR în sol

Pentru descrierea comportării la echilibru a sistemului bifazic soluție colorant CR - sol, datele obținute experimental s-au analizat prin intermediul izotermelor de sorbție - Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich și Halsey. S-au calculat valorile constantelor izotermelor de sorbție și a coeficienților de corelare, valori ce sunt prezentate în Tabelul 5.6.

5.5.2. Izoterma Freundlich

Atât valorile constantei Freundlich K_F , care reprezintă un indicator al capacității de sorbție, cât și constanta n , care apreciază intensitatea sorbției, cresc cu creșterea temperaturii de la 10 la 30°C. Conform datelor prezentate în Tabelul 5.6, în cazul sorbției CR pe solurile IS-65, IS-T și MH-13 se poate concluziona că procesul este favorabil în condițiile experimentale date, deoarece prezintă valori ale $n < 1$. Rezultatele obținute la sorbția CR pe solurile IS-65, IS-T și MH-13, prezentate în Tabelul 5.5 s-a constatat că valorile coeficientului de distribuție K_d diferă de valorile K_F . Iar coeficientul de sorbție K_{oc} prezintă valori mari reflectând afinitatea colorantului azo CR pentru solurile studiate. Se constată că valorile constantei de sorbție K_{oc} scad în ordinea IS-T > MH-13 > IS-65.

Tabel 5.5. Valorile coeficienților de distribuție și ai indicelui de levigare calculați pentru CR

Sol	K_d	K_{oc}	$\text{Log } K_{oc}$	$K_{argilă}$	GUS	Risc de levigare
IS-65	0,2708	17,047	1,231	0,8820	2,829	ridicat
IS-T	2,606	84,309	1,925	5,8741	5,870	ridicat
MH-13	3,902	22,886	1,359	15,695	3,338	ridicat

Calculul valorilor logaritmice ale coeficientului de sorbție K_{oc} prezintă valori relativ mici relevând faptul că poluantul AO7 prezintă o mare mobilitate în sol și un potențial de transport rapid în pânza freatică. Se constată că indicele GUS calculat pentru CR prezintă valori mai mari de 2,8 ceea ce indică un potențial de levigare ridicat. Se observă că IS-65 prezintă un potențial de levigare mai scăzut comparativ cu solurile IS-T și MH-13. Potențialul de migrare a poluantului în sol este moderat în cazul solului IS-65, ridicat pentru solul MH-13 și foarte ridicat pentru solul IS-T.

5.5.6. Influența pH-ului asupra procesului de sorbție la echilibru a CR în sol

Efectul pH-ului în sorbția Congo red pe solurile IS-65, IS-T și MH-13 este prezentată în Fig. 5.25. Creșterea pH-ului de la 5 la 9 are ca efect o ușoară creștere a cantității sorbite pentru solurile IS-T și MH-13, în timp ce pe solul IS-65 cantitatea scade continuu și foarte lent cu creșterea pH-ului de la 5 la 12. După această valoare, cantitatea sorbită pe solurile IS-T și MH-13 scade treptat înregistrând valori mai mici decât cele obținute în cazul solului IS-65.

Tabel 5.6. Constantele izotermelor de sorbție a Congo red pe solurile IS-65, IS-T și MH-13

Izoterma	Parametru	IS-65			IS-T			MH-13		
		10 ⁰ C	20 ⁰ C	30 ⁰ C	10 ⁰ C	20 ⁰ C	30 ⁰ C	10 ⁰ C	20 ⁰ C	30 ⁰ C
Langmuir	q _{max} (mg g ⁻¹)	13,440	19,157	20,833	29,411	33,557	36,630	61,720	71,428	78,125
	K _L (L mg ⁻¹)	0,045	0,030	0,059	0,098	0,108	0,269	0,045	0,063	0,093
	R _L	0,021	0,031	0,016	0,0101	0,0091	0,0037	0,088	0,078	0,070
	R ²	0,996	0,994	0,990	0,998	0,997	0,998	0,996	0,994	0,996
	DS	0,270	0,241	0,171	0,079	0,085	0,057	0,137	0,11	0,0701
Freundlich	K _F (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	1,190	0,771	1,618	2,792	4,197	10,303	4,315	7,606	10,560
	n	1,996	1,461	2,074	1,837	2,049	3,367	1,187	2,178	2,272
	R ²	0,966	0,937	0,941	0,855	0,839	0,952	0,964	0,931	0,940
	DS	0,099	0,071	0,077	0,088	0,166	0,061	0,100	0,085	0,090
Temkin	K _T (L mg ⁻¹)	0,613	0,329	0,879	1,826	1,464	1,335	0,371	0,733	1,058
	b _T (kJ mol ⁻¹)	0,720	0,592	0,647	0,457	0,378	0,495	0,170	0,172	0,163
	R ²	0,962	0,978	0,969	0,950	0,964	0,970	0,960	0,948	0,952
	DS	0,688	0,747	1,097	2,273	2,204	1,899	3,939	5,388	5,498
Dubinin - Radushkevich	q _D	7,143	10,886	12,012	21,029	24,483	25,028	38,642	41,777	48,786
	B _D	3,69*10 ⁻⁶	1,13*10 ⁻⁵	2,31*10 ⁻⁶	1,921*10 ⁻⁶	1,633*10 ⁻⁶	2,551*10 ⁻⁷	5,167*10 ⁻⁶	2,277*10 ⁻⁶	1,289*10 ⁻⁶
	E (kJ mol ⁻¹)	368,10	210,351	465,24	510,204	553,403	1490,757	311,52	469,48	623,052
	R ²	0,782	0,921	0,783	0,797	0,901	0,730	0,702	0,712	0,739
	DS	0,354	0,228	0,315	0,307	0,255	0,282	0,424	0,463	0,396
Halsey	K _H	0,516	0,808	0,2006	0,118	0,052	0,003	0,063	0,012	0,005
	n _H	-2,079	-1,714	-2,036	-1,912	-2,049	- 3,360	-1,879	-2,178	-2,234
	R ²	0,966	0,937	0,960	0,937	0,940	0,952	0,964	0,954	0,946
	DS	0,112	0,164	0,121	0,438	0,384	0,142	0,231	0,196	0,208

Cu cât pH-ul crește numărul de centri activi încărcăți negativ crește, iar numărul de centri activi încărcăți pozitiv scade. Prezența centrilor încărcăți negativ pe suprafața particulelor de sol nu favorizează procesele de sorbție ale coloranților anionici datorită repulsiei electrostatice.

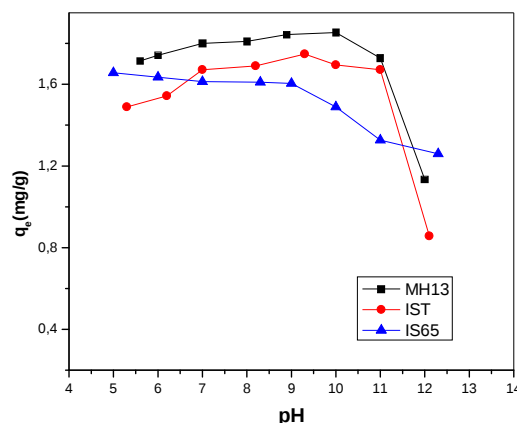


Fig. 5.25. Influenta pH-ului inițial al soluției de colorant la echilibru, ($C_0=20 \text{ mg L}^{-1}$; $t=24 \text{ h}$)

5.8. Concluzii

Studiile de sorbție a CR pe solurile IS-65, IS-T și MH-13 au relevat următoarele concluzii:

- Capacitatea de sorbție a solurilor depinde de tipul de sol, de concentrația inițială a colorantului, de masa de sol prezentă în sistem, de pH-ul mediului, cât și de prezența și concentrația electroliților.
- Din compararea valorilor coeficienților de corelație obținute prin analiza de regresie liniară (R^2) pentru diferite modele cinetice, se poate afirma cu certitudine că datele cinetice se corelează cel mai bine cu modelul cinetic de ordin pseudo-II, iar mecanismul principal este formarea unor legături chimice între centrii activi de pe suprafața solului și moleculele de colorant azo Congo red.
- Aplicarea modelului difuziei intraparticulă la sorbția Congo red în solurile studiate evidențiază faptul că procesul se desfășoară în două etape distincte, înregistrându-se un efect mult mai pronunțat pentru concentrații mari ale poluantului (50 și 100 mg L^{-1}).
- Evaluarea coeficienților de corelație (R^2) și ai deviației standard (SD) pentru fiecare din cele cinci izoterme aplicate au reliefat că izoterma Freundlich oferă cea mai bună corelare cu datele experimentale.
- Capacitatea de sorbție în multistrat crește cu creșterea temperaturii și prezintă cele mai mari valori pentru sorbția pe solul MH-13, fapt ce se datorează probabil legării moleculelor poluantului CR la complexul allophano-humic.
- Studiul termodinamic a relevat faptul că variația energiei libere Gibbs, ΔG^0 prezintă valori negative, ce cresc odată cu creșterea temperaturii în sistem, sugerând că procesul este spontan. Valorile pozitive ale entalpiei confirmă natura endotermă a procesului pe domeniul de temperatură studiat.

- Indicele GUS calculat pentru CR prezintă valori mai mari de 2,8 ceea ce indică un potențial de levigare ridicat. S-a constatat că IS-65 prezintă un potențial de levigare mai scăzut comparativ cu solurile IS-T și MH-13. De asemenea, potențialul de migrare a CR în sol este moderat în cazul solului IS-65, ridicat pentru solul MH-13 și foarte ridicat pentru solul IS-T.

CAPITOLUL 6. STUDIUL SORBȚIEI PENTACLORFENOLULUI ÎN SOL

6.1. Obiective

Studiile cu privire la comportarea pentaclorfenolului (PCP) în trei soluri diferite din zona centrală (Harghita) și nord-estică (Iași) a României au avut ca obiectiv principal evaluarea capacității de sorbție, a coeficientului de partiție și a potențialului de levigare. În acest scop s-au investigat:

- Factorii care influențează procesele de sorbție ale pesticidului în solurile IS-65, IS-T și MH-13. Factorii studiați sunt: tipul de sol, timpul de contact, concentrația poluantului, influența pH-ului și a temperaturii;
- Determinarea coeficientului de partiție K_d și de sorbție K_{oc} a pentaclorfenolului în solurile IS-T, IS-65 și MH-13;
- Determinarea potențialului de levigare (*GUS*) a pentaclorfenolului în solurile IS-T, IS-65 și MH-13;
- Modelarea cinetică a datelor obținute la sorbția PCP utilizând modelul cinetic de ordin pseudo-I, modelul cinetic de ordin pseudo-II, ecuația Elovich, modelul funcției puterii și modelul Ritchie;
- Determinarea echilibrului de sorbție a PCP pe solurile IS-65, IS-T și MH-13 și Modelarea izotermelor de sorbție la echilibru utilizând modelul Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Raduschievich și Halsey.

6.3. Studiul factorilor care influențează procesul de sorbție a PCP în sol

6.3.1. Influența tipului de sol

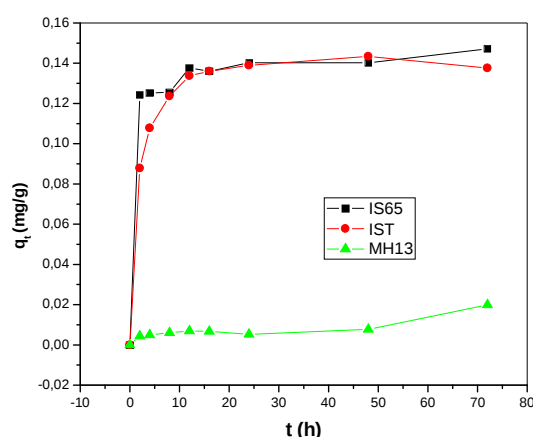


Fig. 6.1. Sorbția comparativă a PCP pe sol IS-65, IS-T și MH-13, ($C_0 = 10 \text{ mgL}^{-1}$; $t = 10^\circ\text{C}$; doza de sorbent 1 g/20 mL)

Proprietățile fizico-chimice ale solului influențează semnificativ reținerea și transportul pesticidelor în sol. Rezultatele privind influența tipului de sol asupra procesului de sorbție a PCP sunt ilustrate în Fig. 6.1. Diferențele în ceea ce privește cantitatea de PCP sorbit pot fi atribuite diferențelor cu privire la compoziția procentuală a solurilor. În cazul solului IS-65 conținutul de materiale argiloase este de 32,53%, pentru solul IS-T procentul de argile este de 47,62 %, iar în solul MH-13 cantitatea de materiale argiloase fiind de 43,38 %, însă ponderea principală este deținută de amorse – 18 %.

6.3.3. Influența concentrației inițiale a poluantului

Rezultate obținute la sorbția PCP pe cele trei soluri sunt prezentate în Fig. 6.2-6.4. Se observă că procesul este rapid în primele 5 ore când se soarbe cea mai mare cantitate de pesticid după care procesul este lent și atinge starea de echilibru aparent după 24 h. Pentru concentrații inițiale mici viteza de sorbție a pesticidului este rapidă, în timp ce pentru concentrații mai mari numărul de centri activi liberi scade având ca efect scăderea vitezei de sorbție a poluantului (Dercova et al., 2006).

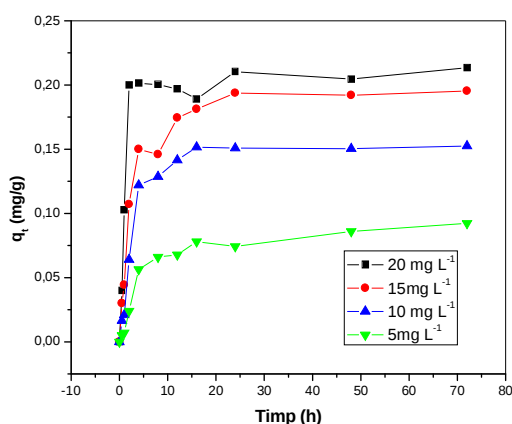


Fig. 6.2. Efectul timpului de contact și al concentrației inițiale a PCP în procesul de sorbție pe IS-65 ($m_{\text{sol}} = 1 \text{ g}$; $C_{\text{PCP}} = 5 - 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T=25^{\circ}\text{C}$)

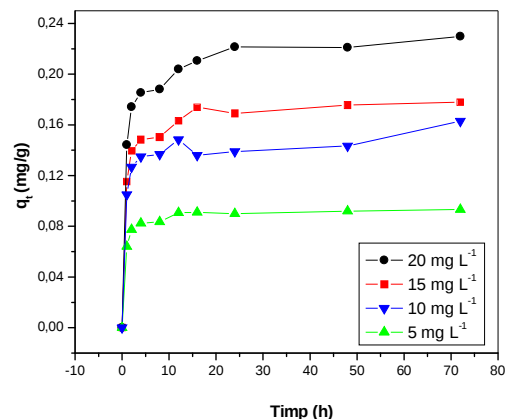


Fig. 6.3. Efectul timpului de contact și al concentrației inițiale a PCP în procesul de sorbție pe IS-T ($m_{\text{sol}} = 1 \text{ g}$; $C_{\text{PCP}} = 5 - 20 \text{ mg L}^{-1}$; $T=25^{\circ}\text{C}$)

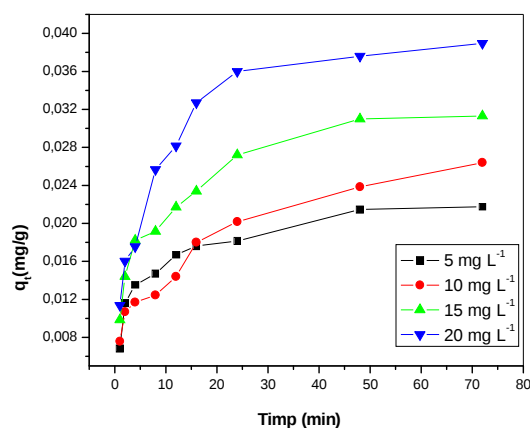


Fig. 6.4. Efectul timpului de contact și al concentrației inițiale a PCP în procesul de sorbție pe MH-13 ($m_{\text{sol}} = 1 \text{ g}$; $C_{\text{PCP}} = 5 - 20 \text{ mg L}^{-1}$; $T=25^{\circ}\text{C}$)

6.3.4. Influența pH-ului

Analiza efectului pH-ului asupra sorbției PCP pe solurile IS-65, IS-T și MH-13 s-a realizat prin modificarea pH-ului soluției, în domeniul 4-8. Rezultatele obținute la studiul influenței pH-ului în procesele de sorbția a PCP în soluri sunt prezentate în Fig. 6.5 - 6.7. Cantitatea maximă sorbită s-a obținut la valoarea pH-ului în jur de 4 pentru toate cele trei soluri IS-65, IS-T și MH-13. La pH = 4,7 PCP este 50% în forma ionizată, în timp ce la pH de 6,7 compusul este 99% ionizat, fiind încărcat negativ. La pH mai mic decât valoarea constantei de disociere, PCP se află în soluție în formă protonată. În general, clorfenolii au un slab caracter acid, valoarea constantei de disociere descrescând cu creșterea numărului de atomi de clor substituiți.

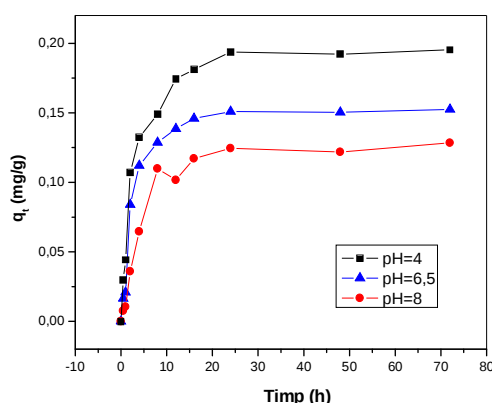


Fig. 6.5. Efectul pH-ului la sorbția PCP pe sol IS-65 ($C_{PCP}=10 \text{ mg L}^{-1}$; $m_{sol} = 1 \text{ g}$)

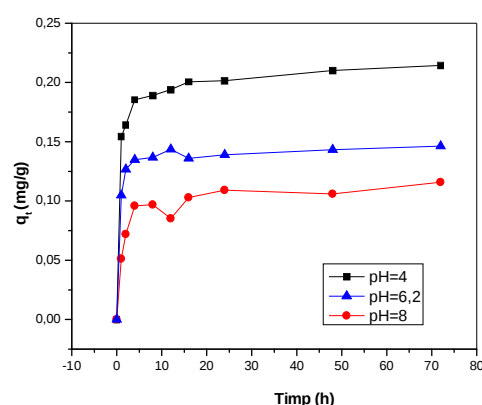


Fig. 6.6. Efectul pH-ului la sorbția PCP pe sol IS-T ($C_{PCP}=10 \text{ mg L}^{-1}$; $m_{sol} = 1 \text{ g}$)

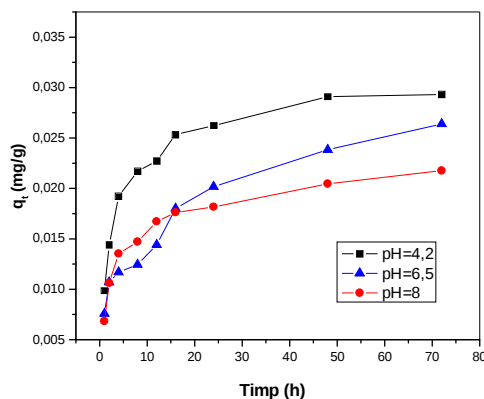


Fig. 6.7. Efectul pH-ului la sorbția PCP pe sol MH-13 ($C_{PCP}=10 \text{ mg L}^{-1}$; $m_{sol} = 1 \text{ g}$)

6.4. Studii cinetice

Dinamica sorbției PCP în sol a fost testată utilizând ecuația cinetică de ordin pseudo-I a lui Lagergren, modelul cinetic de ordin pseudo-II a lui Ho, ecuația Elovich, modelul funcției puterii, ecuația Ritchie și modelul difuziei intraparticule. Rezultatele obținute în urma modelării datelor experimentale folosind aceste ecuații sunt prezentate în Tabelul 6.1. Din analiza rezultatelor obținute s-a constatat că modelul cinetic de ordin pseudo-II descrie cel mai bine cinetica procesului de sorbție a PCP pe solurile IS-65, IS-T și MH-13.

6.5. Echilibrul sorbției

Izotermele de sorbție a PCP pe cele 3 tipuri de soluri, la echilibru s-au realizat în domeniul de concentrație cuprins între 2 - 20 mg L⁻¹ și temperatura de 10, 25 și 50°C. Izotermele experimentale obținute la studiul de echilibru a PCP pe solul IS-65, IS-T și MH-13 sunt prezentate în Fig. 6.17. (a)-(c). Izotermele obținute experimental în acest studiu sunt clasificate conform clasificării Gilles ca fiind tipul S. Partea inițială a curbei S indică o interacțiune redusă între moleculele de PCP și particulele de sol la concentrații mici, creșterea concentrației în faza lichidă are ca efect intensificarea procesului de sorbție (Fig. 6.17).

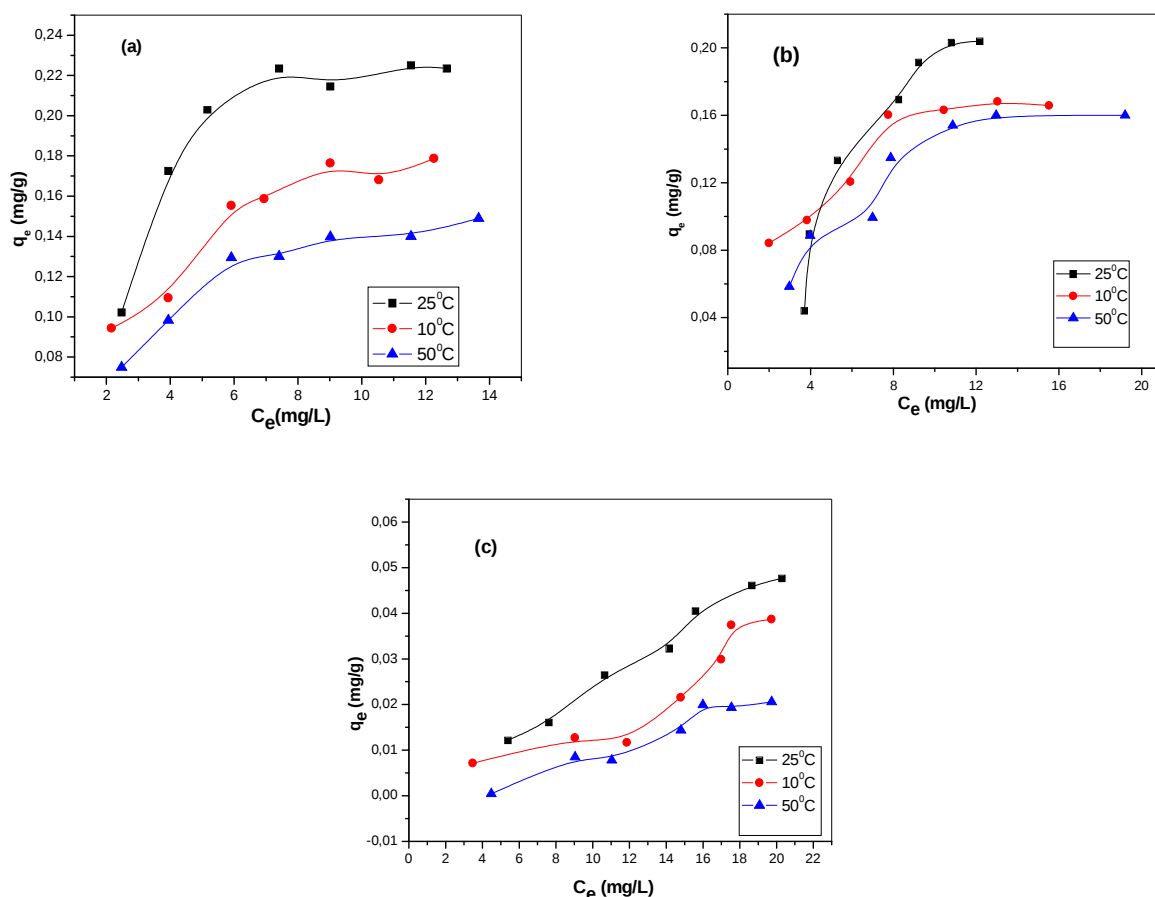


Fig. 6.17. Izoterma la echilibru a PCP pe sol IS-65 (a), IS-T (b) și MH-13 (c) la diferite temperaturi ($t = 10, 25, 50^\circ\text{C}$; timp de contact 72 h; $m_{\text{sol}}=1$ g)

Totuși, din studiile prezentate se constată că materia organică nu este singura componentă care determină sorbția PCP pe solurile reale din zona NE și centrală a României, această ipoteză este susținută de faptul că solul MH-13 care prezintă cea mai mare cantitate de materie organică respectiv 29,40 % (acid humic, acid fulvic și humine), prezintă o capacitate de sorbție extrem de redusă, q_{max} determinat experimental este de 0,047 mg g⁻¹. În timp ce pentru solul IS-T care conține 5,33% materie organică și IS-65 cu 2,74% materie organică capacitatea maximă de sorbție q determinată în aceleași condiții este de 0,20 mg g⁻¹ și respectiv 0,22 mg g⁻¹.

Tabel 6.1. Parametrii cinetici determinați pentru sorbția pentaclorfenolului pe solurile IS-65, IS-T și MH-13

Model cinetic	Parametru	Concentrația inițială a PCP (mg L ⁻¹)											
		IS-65				IS-T				MH-13			
		5	10	15	20	5	10	15	20	5	10	15	20
Experimental	q_{exp} (mg/g)	0,0923	0,1725	0,1954	0,2135	0,093	0,149	0,178	0,229	0,0217	0,0264	0,0313	0,0389
Modelul cinetic de ordin pseudo-I	q_e^I (mg/g)	0,0629	0,1114	0,0989	0,0398	0,019	0,026	0,051	0,072	0,013	0,018	0,0236	0,0237
	k_1	2,3267	2,3453	2,3443	2,3578	0,071	0,243	0,073	0,057	0,073	0,041	0,082	0,066
	R^2	0,8295	0,887	0,743	0,737	0,795	0,752	0,854	0,831	0,962	0,986	0,0976	0,935
	DS	3,164	9,500	4,15	4,24	2,94	5,056	2,433	2,819	62,44	20,9	52,60	25,83
	q_e^2 (mg/g)	0,1012	0,1845	0,2023	0,2143	0,089	0,139	0,179	0,231	0,022	0,027	0,033	0,041
Modelul cinetic de ordin pseudo-II	k_2 (g/mg min)	1,3724	1,3344	2,1777	4,4782	18,181	6,578	5,913	3,570	12,658	5,060	6,920	5,917
	h (mg/g min)	0,0140	0,0454	0,0891	0,2644	0,0162	0,127	0,189	0,190	6,98 x10 ⁻³	3,68 x10 ⁻³	7,53 x10 ⁻³	9,94 x10 ⁻³
	R^2	0,9838	0,9950	0,9988	0,9986	0,9998	0,9992	0,9996	0,9998	0,997	0,983	0,995	0,998
	DS	0,175	0,239	0,385	0,44	0,394	0,625	0,325	0,275	0,107	0,036	0,096	0,125
	a	0,038	0,127	0,257	0,434	5,833	13,833	125,71	93,02	0,402	0,019	0,038	0,033
Ecuția Elovich	b	52,63	28,57	28,24	37,03	166,66	166,66	76,923	55,555	303,03	232,55	200	142,85
	R^2	0,970	0,961	0,947	0,786	0,840	0,755	0,906	0,940	0,972	0,931	0,980	0,967
	DS	0,0082	0,0176	0,0208	0,037	0,004	0,008	0,006	0,007	0,0008	0,0017	0,001	0,001
	a	3,81 x10 ⁻⁵	4,17 x10 ⁻⁴	1,46 x10 ⁻³	4,85 x10 ⁻³	0,070	0,118	0,125	0,155	8,64 x10 ⁻³	7,83 x10 ⁻³	11,3 x10 ⁻³	12,8 x10 ⁻³
Ecuția power function	b	0,594	0,481	0,363	0,241	0,076	0,053	0,093	0,099	0,240	0,282	0,259	0,298
	R^2	0,824	0,815	0,795	0,744	0,808	0,753	0,879	0,915	0,899	0,966	0,956	0,944
	DS	0,475	0,402	0,318	0,377	0,024	0,030	0,022	0,019	0,053	0,034	0,035	0,047
	q_e^R	0,165	0,213	0,224	0,281	0,092	0,143	0,172	0,217	0,020	0,019	0,027	0,015
Modelul cinetic de ordin II Ritchie	k_R	0,059	0,154	0,300	0,374	2,309	2,915	1,988	1,923	0,522	0,612	0,558	1,004
	R^2	0,954	0,937	0,974	0,906	0,974	0,894	0,942	0,931	0,970	0,857	0,960	0,937
	DS	14,93	5,278	1,614	2,057	0,263	0,254	0,246	0,226	5,62	12,02	4,60	5,69
	C_1	0,011	0,010	0,012	0,066	0,062	0,107	0,108	0,138	0,005	0,005	0,007	0,005
Modelul difuziei intraparticule Weber -Morris	k_{id}^1 (mg/g min ^{1/2})	0,033	0,0063	0,0065	0,006	0,001	0,001	0,002	0,002	4,02 x10 ⁻⁴	4,02 x 0 ⁻⁴	4,02 x10 ⁻⁴	4,02 x10 ⁻⁴
	R^2	0,894	0,877	0,840	0,737	0,837	0,620	0,891	0,868	0,881	0,908	0,913	0,982
	DS	0,010	0,021	0,026	0,052	0,004	0,010	0,007	0,009	0,001	0,001	0,001	0,001
	C_2	0,060	0,143	0,176	0,181	0,085	0,141	0,156	0,209	0,013	0,011	0,021	0,031
	k_{id}^2 (mg/gmin ^{1/2})	4,79 x10 ⁻⁴	4,84 x10 ⁻⁴	3,0x10 ⁻⁴	4,93x10 ⁻⁴	1,16 x10 ⁻⁴	3,31x 10 ⁻⁴	3,28x 10 ⁻⁴	2,80 x10 ⁻⁴	1,33x10 ⁻⁴	2,24x10 ⁻⁴	1,52x10 ⁻⁴	1,06x10 ⁻⁴
	R^2	0,863	0,788	0,538	0,506	0,996	0,745	0,964	0,799	0,866	0,998	0,864	0,998
	DS	0,003	0,007	0,005	0,009	0,0001	0,004	0,001	0,004	0,001	0,0001	0,001	0,00006

Aceste rezultate nu pot fi nici consecința reținerii pesticidului pe materialul argilos, deoarece solul MH-13 prezintă un procent ridicat de materiale argiloase în compoziție 43,3% (6,3% - smectite, 8,8% - illite, 9,6% - caolinit, 18% - amorfe).

6.6. Determinarea potențialului de levigare a PCP în sol

6.6.1. Determinarea indicelui GUS

Importanța sorbției și persistenței pesticidelor în sol este evaluată prin Scorul de prezență sau indicele de levigare în apele subterane (GUS). Coeficientul de partiție s-a evaluat din izotermele experimentale prezentate în Fig. 6.17 coeficientul de partiție K_d determinându-se prin divizarea cantității de PCP sorbită (mg g^{-1}) la concentrația PCP în soluție la echilibru (mg L^{-1}), conform ec. (6.2). Valorile determinate pentru coeficientul de partiție K_d pentru solul IS-65 sunt prezentate în Tabelul 6.3 și arată că pesticidul nu este puternic sorbit de particulele de sol. Coeficientul de partiție este dependent de tipul de sol și de proprietățile fizico-chimice ale solurilor.

Tabel 6.3. Valorile coeficienților de partiție și a indicilor de levigare calculați pentru PCP

Sol	K_d	K_{om}	K_{oc}	$\text{Log } K_{oc}$	DT_{50} (zile)	GUS	LEACH	$\text{LEACH}_{\text{modif}}$	Risc de levigare
IS-65	0,0182	0,056	1,145	0,0588	1,853	1,055	-1,096	-6,42	Scăzut
IS-T	0,0169	0,035	0,546	-0,263	12,157	4,621	2,41	-1,65	Ridicat
MH-13	$2,34 \times 10^{-3}$	$5,39 \times 10^{-3}$	0,013	-1,863	10,5	5,986	6,881	-0,092	Ridicat

De asemenea, valorile indicelui GUS oferă informații cu privire la potențialul de mobilitate a pesticidelor. Din datele obținute prezentate în Tabelul 6.3. se constată că pentaclorfenolul prezintă un potențial de levigare și de migrare foarte ridicat în cazul solului IS-T și MH-13 în timp ce pentru în solul IS-65 prezintă un indice GUS scăzut. Aceste rezultate ne permit să concluzionăm că PCP va fi reținut o perioadă mai îndelungată de timp în solul IS-65 probabil intercalat în structurile argiloase ale solului.

6.6.2. Indicele LEACH

Valorile indicelui de levigare (LEACH) calculate pentru cele trei sisteme investigate sunt prezentate în Tabelul 7.3. Valorile LEACH sunt exprimate pe scară logaritmică. Valorile scăzute ale LEACH obținute în cazul solului IS-65 indică un risc scăzut de contaminare, iar valorile mari ale LEACH obținute pentru solurile IS-T și MH-13 indică un risc de contaminare ridicat.

6.7. Mecanismul sorbției

Studiile realizate prin difracție cu raze X pe proba de sol MH-13 înainte și după realizarea experimentelor de sorbție (Fig. 6.23), studiile microscopice (microscopie optică în lumină naturală și lumină polarizată cu scanare prin reflexie și scanare prin transmisie) (Fig.6.24. –proba 1-6), precum și studiile prin spectrometrie FT-IR (Fig.6.25), nu au evidențiat modificări cristalochimice ale componentelor minerali (mineralele argiloase - illite/clorite, smectite, caolinit, allophan), polimorfilor silicei cristalin și criptocristalin (cuarț), feldspaților, carbonaților (calcit), mineralelor grele (granați, piroxeni, hornblendă etc.).

Tabel 6.2. Constantele izotermelor de sorbție a PCP pe solurile IS-65, IS-T și MH-13

Izoterma	Parametru	IS-65			IS-T			MH-13		
		10°C	25°C	50°C	10°C	25°C	50°C	10°C	25°C	50°C
Langmuir	$q_{exp} (mg\ g^{-1})$	0,178	0,223	0,148	0,165	0,203	0,161	0,038	0,047	0,020
	$q_{max} (mg\ g^{-1})$	0,226	0,287	0,184	0,210	0,496	0,235	5,40x10 ⁻³	6,13x10 ⁻³	0,018
	$K_L (L\ mg^{-1})$	0,304	0,342	0,310	0,284	0,262	0,135	0,293	0,352	0,038
	R^2	0,968	0,968	0,988	0,974	0,913	0,831	0,577	0,525	0,653
Freundlich	DS	3,331	2,461	2,467	4,160	3,211	7,958	71,06	28,01	34,41
	$K_F (mg^{1-1/n} L^{1/n} g^{-1})$	0,069	0,085	0,057	0,063	0,017	0,037	3,86x10 ⁻³	1,84x10 ⁻³	6,26 x10 ⁻⁴
	n	2,544	2,314	2,524	2,638	0,946	1,828	0,648	0,926	0,843
	R^2	0,897	0,917	0,910	0,919	0,902	0,876	0,946	0,986	0,856
Temkin	DS	0,043	0,054	0,035	0,038	0,116	0,063	0,057	0,027	0,158
	$K_T (L\ mg^{-1})$	2,602	2,642	2,650	2,701	0,477	1,032	0,170	0,256	0,219
	$b_T (kJ\ mol^{-1})$	44,816	35,906	62,890	50,274	20,142	45,904	82,556	87,546	189,114
	R^2	0,879	0,879	0,938	0,908	0,937	0,902	0,984	0,962	0,886
Dubinin – Radushke vich	DS	0,012	0,016	0,007	0,011	0,016	0,013	0,170	0,256	0,219
	q_D	0,178	0,234	0,146	0,212	0,251	0,158	0,027	0,046	0,023
	B_D	1,019x10 ⁻⁶	9,37x10 ⁻⁷	8,45x10 ⁻⁷	7,06x10 ⁻⁷	4,12x10 ⁻⁶	1,68x10 ⁻⁶	3,94x10 ⁻⁶	8,36x10 ⁻⁶	1,39x10 ⁻⁶
	$E (kJ\ mol^{-1})$	68,027	73,529	24,271	26,737	34,843	54,644	35,842	77,519	60,240
Halsey	R^2	0,885	0,990	0,966	0,872	0,906	0,912	0,750	0,891	0,982
	DS	0,093	0,028	0,049	0,153	0,189	0,123	0,471	0,190	0,198
	K_H	1,12x10 ⁻³	3,32x10 ⁻³	6,56x10 ⁻⁴	6,99x10 ⁻⁴	2,18x10 ⁻²	2,46x10 ⁻³	6,12x10 ⁻³	3,05x10 ⁻³	1,97x10 ⁻³
	n_H	2,544	2,314	2,557	2,638	0,946	1,828	0,649	0,926	0,843
Halsey	R^2	0,868	0,840	0,910	0,919	0,813	0,876	0,946	0,980	0,832
	DS	0,1	0,124	0,080	0,088	0,277	0,146	0,132	0,064	0,365

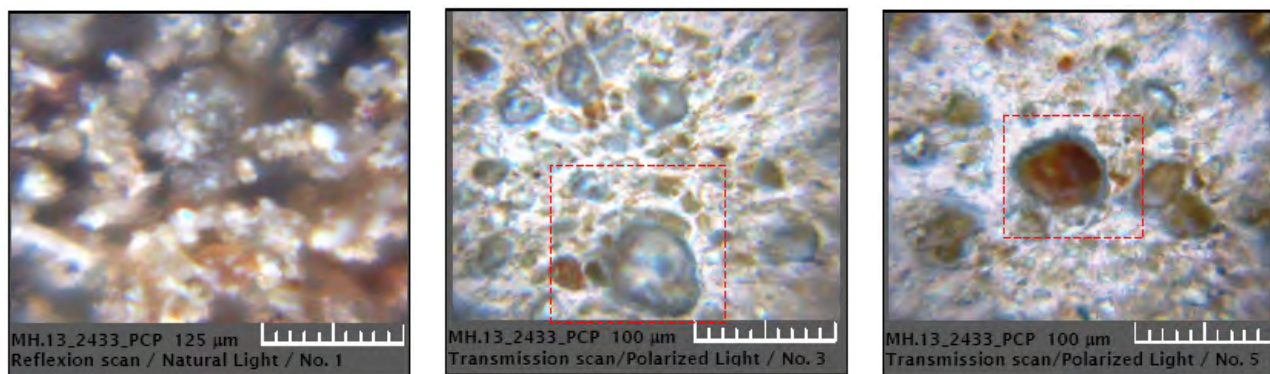


Fig. 6.24. Microgramele obținute la sorbția PCP pe solul MH-13 prin microscopie optică în lumină naturală și lumină polarizată

6.8. Concluzii

În urma studiilor experimentale, a analizei și modelării rezultatelor obținute la sorbția PCP pe solurile IS-65, IS-T și MH-13 s-au evidențiat următoarele concluzii:

- Proprietățile fizico-chimice ale solului influențează semnificativ reținerea și transportul pesticidelor în sol, în special cantitatea de materiale argiloase. Sorbția PCP pe cele trei soluri se realizează în următoarea ordine IS-65>IS-T>MH-13.
- Cantitatea de poluant reținută în sol crește cu creșterea timpului de contact între cele două faze, procesul fiind intens în primele 5 ore, sorbția rapidă a poluantului la începutul procesului fiind un fenomen de suprafață.
- PCP este puternic sorbit pe solurile IS-65, IS-T și MH-13 în condiții acide, iar în condiții neutre și alcaline mobilitatea acestuia în soluri crește.
- Temperatura influențează procesele de sorbție în sensul creșterii capacității de sorbție cu creșterea temperaturii în domeniul 10-25⁰C, creșterea temperaturii sistemului lichid-solid la 50⁰C are ca efect reducerea semnificativă a cantității reținute indiferent de tipul de sol.
- Sorbția moleculelor de pesticid pe sol se realizează în două etape: prima este determinată prin mecanismul difuziei externe a moleculelor pesticidului din filmul de lichid de la suprafața particulelor de sol, în cea de-a doua etapă procesul este controlat prin difuzia intraparticule când are loc transferul de masă al PCP în mezoporii solurilor și în pereții acestora.
- Izotermele obținute la sorbția pesticidului pe solurile IS-65, IS-T și MH-13 sunt clasificate conform clasificării Gilles ca fiind de tipul S; Datele experimentale obținute la studiul de echilibru pentru cele trei sisteme studiate sunt cel mai bine descrise de modelul izotermei Freundlich.
- Valorile determinate pentru coeficientul de partiție K_d arată că pesticidul nu este puternic sorbit de particulele de sol IS-65, IS-T și MH-13. Coeficientul de partiție fiind dependent de tipul de sol și de proprietățile fizico-chimice ale acestora.
- Din analiza potențialului de levigare utilizând indicii GUS, LEACH și LEACH_{modificat} se constată că pentaclorfenolul prezintă un potențial de levigare și de migrare ridicat în cazul solului IS-T și MH-13 și scăzut în solul IS-65.

CAPITOLUL 7. STUDIUL SORBȚIEI COLORANȚILOR ÎN SOL, ÎN CONDIȚII DINAMICE

7.1. Scop și obiective

În scopul evaluării și obținerii de informații cât mai exacte cu privire la procesele de reținere, de transport și migrare a poluanților în soluri s-au realizat studii de sorbție și desorbție în regim dinamic. Principalele obiective ale studiilor de sorbție a poluanților pe sol, efectuate în condiții dinamice au vizat:

- determinarea curbelor experimentale de străpungere pentru fiecare sistem studiat;
- evaluarea factorilor care influențează procesul de sorbție în strat fix, respectiv, concentrația inițială a poluantului, înălțimea stratului de sol din coloană, precum și a debitului de lichid influent în coloană;
- modelarea curbelor de străpungere obținute experimental prin intermediul modelelor Adams-Bohart, Wolborska, Thomas, Yoon – Nelson și BDST;
- analiza profilului curbelor de desorbție a coloranților AO7 și CR din sol IS-T;
- testarea eficienței de desorbției a coloranților din sol utilizând diferiți eluenți precum: apa distilată, soluție CaCl_2 de concentrație 0,01 M, etanol 20% și etanol 70 %.

7.3. Influenței parametrilor asupra sorbției în regim dinamic a coloranților AO7 și CR

7.3.1. Influența concentrației poluantului asupra capacității de reținere în sol

Din datele experimentale obținute prin teste în regim dinamic s-au obținut curbele de străpungere, care descriu dependența dintre concentrația colorantului AO7 și respectiv CR în efluent la diferite momente de timp. Curbele de străpungere sunt prezentate în Fig. 7.2. și Fig. 7.3.

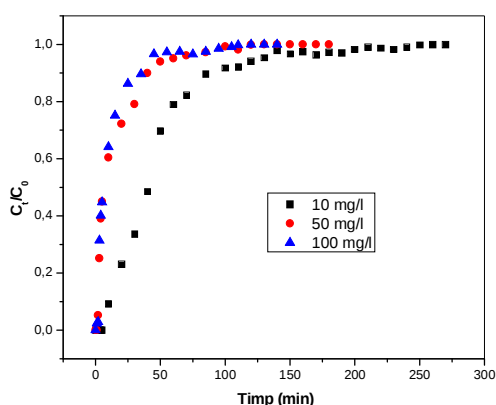


Fig. 7.2. Curba de străpungere obținută la sorbția AO7 pe sol IS-T la diferite concentrații inițiale ale poluantului ($H=10$ cm; $Q=5$ ml min^{-1} ; $T=22\pm 2$ °C; $\varphi=0,8-2$ mm)

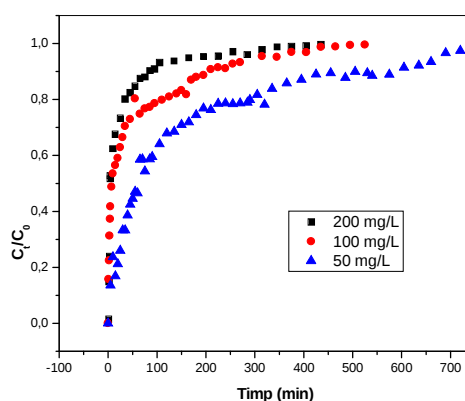


Fig. 7.3. Curba de străpungere obținută la sorbția CR pe sol IS-T la diferite concentrații inițiale ale poluantului, ($H=10$ cm; $Q=7$ ml min^{-1} ; $T=22\pm 2$ °C, $\varphi=0,8-2$ mm)

Din datele experimentale s-a calculat capacitatea de sorbție în regim dinamic și procentul de reținere a coloranților în coloana de sol, parametri ce sunt sintetizați în Tabelul 7.1. S-a constatat că în regim dinamic, capacitatea de reținere a AO7 și CR pe solul IS-T are valori cu unul până la două ordine de mărime mai mici decât capacitatea de sorbție în regim static.

Tabel 7.1. Parametrii obținuți la sorbția în regim dinamic a AO7 și CR în diferite condiții experimentale

Poluant	C (mg L ⁻¹)	Q (mL min ⁻¹)	Z (cm)	q (mg g ⁻¹)	P%	t _b (min)	t _s (min)	m _t (mg)
AO7	10	5	10	0,0529	5,80	7	130	7,29
	50	5	10	0,0280	1,49	2,5	55	13,75
	100	5	10	0,0179	0,76	1,5	40	18,95
	50	7	5	0,0056	1,34	0,05	5	1,66
	50	7	10	0,0063	1,65	0,3	10	3,05
	50	7	20	0,0101	1,72	2	30	9,37
	50	2,5	10	0,127	1,59	7	530	63,99
CR	50	7	10	0,425	1,57	2	625	229,20
	100	7	10	0,215	0,85	0,5	315	211,50
	200	7	10	0,135	0,38	1,5	195	304,73
	50	7	20	0,546	3,22	10	830	271,15
	50	7	5	0,379	0,79	1	270	210,79
	100	2,5	10	0,137	0,56	5	800	196,50
	100	5	10	0,212	0,73	2,5	485	238,62

7.3.2. Influența înălțimii stratului de sol din coloană

Studiile privind influența înălțimii stratului de sol din coloană s-au desfășurat la trei înălțimi ale stratului de sol: 5 cm, 10 cm și respectiv 20 cm. Experimentele de sorbție ale coloranților AO7, respectiv CR la diferite înălțimi ale stratului de sol din coloană nu conduc la curbe de străpungere tipice, în formă de „S”. Curbele de străpungere generate la utilizarea coloanelor cu înălțimi diferite ale stratului de sol sunt ilustrate în Fig. 7.4. și Fig. 7.5. De asemenea, s-a constatat că o creștere a înălțimii stratului de sol IS-T are ca efect atât creșterea timpului de străpungere (t_b), cât și a timpului de saturare (t_s) pentru ambii poluanți studiați. Timpul de saturare prezintă valori mult mai mari la sorbția Congo red pentru aceleași valori de concentrație și debit ale influentului, astfel că timpul de saturare este de 270 minute pentru o înălțime a stratului de sol din coloană de 5 cm, apoi t_s crește la 625 min odată cu creșterea stratului de sol la o înălțime de 10 cm și ajunge la 830 min pentru o înălțime de 20 cm a stratului de sol IS-T în coloană. Comparând rezultatele obținute la sorbția celor doi coloranți de tip azo pe solul IS-T, s-a constatat că procesul de sorbție în regim dinamic se desfășoară mult mai rapid în cazul colorantului AO7.

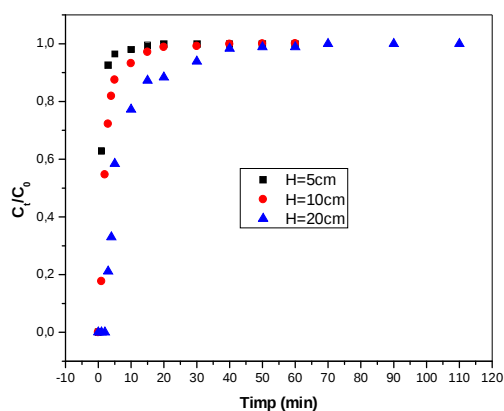


Fig. 7.4. Curbele de străpungere obținute la sorbția AO7 pe sol IS-T pentru diferite înălțimii ale stratului de sol ($C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$; $Q= 7 \text{ mL min}^{-1}$)

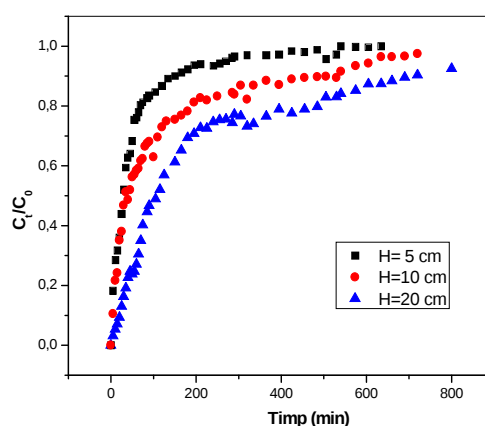


Fig. 7.5. Curbele de străpungere obținute la sorbția CR pe sol IS-T, la diferite înălțimii ale stratului de sol ($C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$; $Q= 7 \text{ mL min}^{-1}$)

7.3.3. Influența debitului influent în coloană

Rezultatele obținute la diferite debite influente ale poluanților AO7 și CR, în condițiile menținerii constante a concentrației și înălțimii stratului de sol din coloană sunt prezentate în Fig. 7.6. și Fig. 7.7. Creșterea debitului influent de la 2,5 la 7 mL min⁻¹ are ca efect generarea mai rapidă a curbei de străpungere, iar timpul de saturare se reduce foarte mult. Această dependență de debit se poate explica prin faptul că la debite mici, timpul de contact este mai mare ceea ce permite o interacțiune mai bună între moleculele de colorant și particulele de sol IS-T.

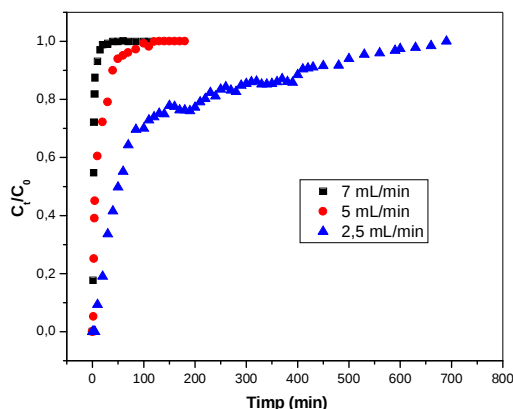


Fig. 7.6. Curbele de străpungere obținute la sorbția AO7 pe sol IS-T la diferite debite ale influentului ($C_{AO7} = 50 \text{ mg L}^{-1}$; $H = 10 \text{ cm}$, $Q = 2,5; 5; 7 \text{ mL min}^{-1}$)

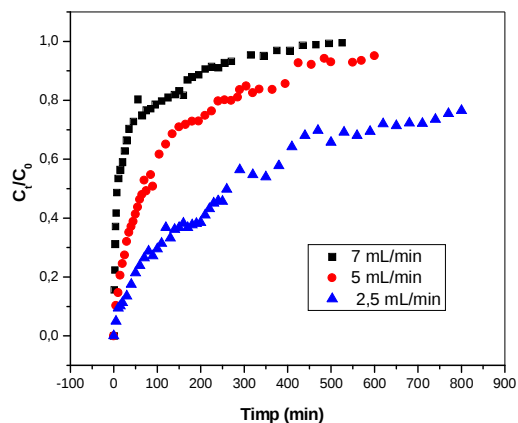


Fig. 7.7. Curbele de străpungere obținute la sorbția CR pe sol IS-T, la diferite debite ale influentului ($C_{CR} = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $H = 10 \text{ cm}$, $Q = 2,5; 5; 7 \text{ mL min}^{-1}$)

7.4. Modelarea procesului de sorbției în regim dinamic a coloranților în sol

Pentru descrierea comportamentului poluanților în regim dinamic pe coloane cu strat fix s-au dezvoltat diferite modele matematice. Pentru studierea sorbției coloranților Acid Orange 7 și Congo red pe solul IS-T s-a realizat modelarea datelor experimentale utilizând următoarele modele: Thomas, Adam-Bohart, Wolborska, Yoon-Nelson și Bed Depth Service Time (BDST).

7.4.5. Modelul Bed Depth/Service Time

În ceea ce privește relația dintre înălțimea unui strat fix de sorbție și timpul necesar parcurgerii acestuia, au fost elaborate mai multe modele, cel mai aplicat fiind modelul Bed-Depth-Service-Time (BDST). Curbele de străpungere au evidențiat faptul că, cu cât înălțimea stratului de sol IS-T din coloană este mai mare cu atât crește timpul necesar străpungerii, având ca efect creșterea cantității reținute. Coeficienții de corelație obținuți au valori mari, cuprinse între 0,96 și 0,99 pentru CR și peste de 0,99 pentru AO7, iar valorile DS sunt foarte mici, fapt ce demonstrează că modelul BDST poate fi utilizat cu succes pentru evaluarea caracteristicilor procesului de sorbție în regim dinamic a coloranților AO7 și CR pe solul urban IS-T.

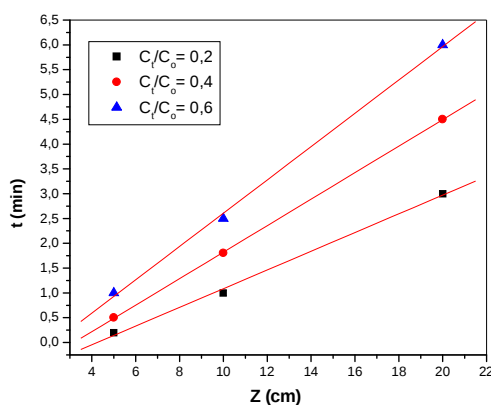


Fig. 7.14. Modelul BDST pentru AO7 la diferite înălțimi ale stratului de sol IS-T ($C_{AO7}=50 \text{ mg L}^{-1}$; $Q=7 \text{ mL min}^{-1}$)

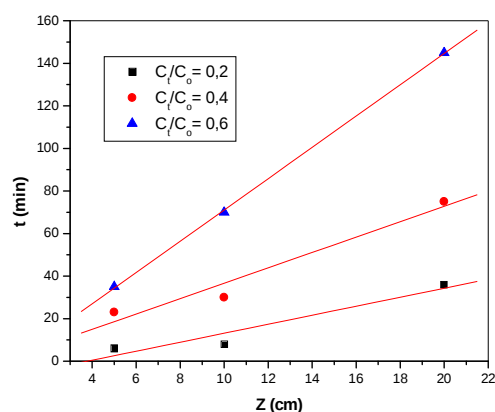


Fig. 7.15. Modelul BDST aplicat pentru CR la diferite înălțimi ale stratului de sol IS-T ($C_{CR}=50 \text{ mg L}^{-1}$; $Q=7 \text{ mL min}^{-1}$)

7.5. Desorbția coloranților din sol în regim dinamic

Procesele de desorbție a poluanților au o mare importanță în ceea ce privește soarta poluanților în soluri, deoarece acest proces controlează eliberarea poluanților sorbiți pe particulele de sol. Ținând cont de aceste considerente studiile ulterioare au avut ca obiectiv desorbția poluanților AO7 și CR sorbiți pe coloana de sol IS-T. Scopul acestor studii l-a reprezentat evaluarea posibilităților de desorbție a compușilor organici din soluri ca alternativă de remediere a solurilor poluate. Pentru studiile de desorbție s-au testat proprietățile diferiților eluenți precum: apa distilată, soluție CaCl_2 de concentrație 0,01 M, etanol 20%, etanol 70%.

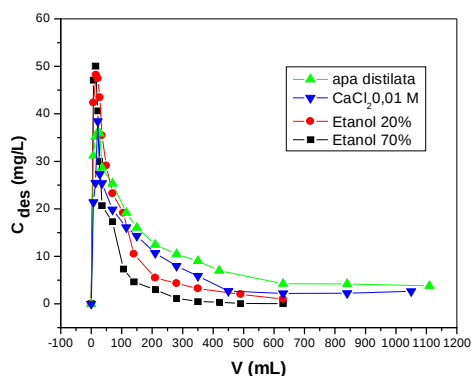


Fig. 7.18. Profilul curbelor de desorbție a colorantului anionic AO7 din solul IS-T ($C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$; $H_{col}=20 \text{ cm}$; $Q=7 \text{ mL min}^{-1}$)

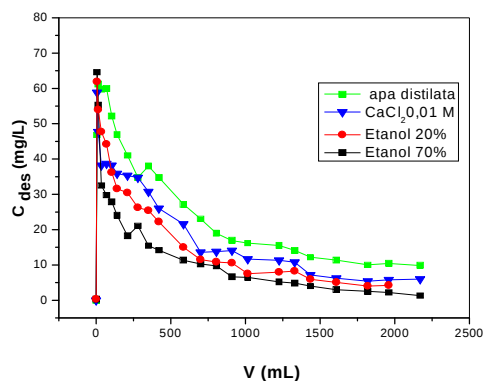


Fig. 7.20. Profilul curbelor de desorbție a colorantului anionic CR din solul IS-T ($C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$; $H_{col}=10 \text{ cm}$; $Q=7 \text{ mL min}^{-1}$)

Comparând rezultatele obținute în procesele de desorbție a celor doi coloranți studiați s-a observat că pentru Acid Orange 7 procesul se desfășoară foarte rapid, ca și în cazul sorbției, în timp ce în cazul desorbției CR pentru același debit de alimentare și aceeași masă de sol din coloană și la concentrație de 100 mg L^{-1} , desorbția se desfășoară mai lent, indicând că interacțiunile intermoleculare dintre CR și solul IS-T sunt mai puternice decât interacțiunile dintre AO7 și sol.

Valorile principalilor parametri de desorbție sunt prezentate în Tabelul 7.10. Eficiența de desorbție a diferiților eluenți este descrisă în următoarea ordine: etanol 70 %, etanol 20 %, soluție CaCl_2 și apă distilată. Se constată că viteza de desorbție este mai mare în condițiile utilizării alcoolilor ca și eluenți, fapt ce se datorează creșterii solubilității coloranților și reducerii tensiunii la suprafața particulelor de sol.

Tabel 7.10. Parametrii de desorbție ai AO7 și CR din solul IS-T

Poluant	Parametru	Agent de eluție			
		A.d.	CaCl_2	Etanol 20%	Etanol 70%
AO7	$m_{\text{des}} (\text{mg g}^{-1})$	0,0082	0,0104	0,0098	0,0115
	$E_{\text{des}} \%$	81,25	86,53	92,17	96,24
	V (mL)	1100	1050	630	630
	t (min)	158	150	90	90
CR	$m_{\text{des}} (\text{mg g}^{-1})$	0,2014	0,1978	0,2009	0,2018
	$E_{\text{des}} \%$	82,45	86,74	90,75	93,89
	V (mL)	2170	2170	1960	2170
	t (min)	310	310	310	310

7.6. Concluzii

Studiile experimentale privind investigarea sorbției coloranților azo AO7 și CR în regim dinamic pe strat fix de sol IS-T au condus la următoarele concluzii:

- Curbele de străpungere obținute la sorbția în regim dinamic a AO7 și CR pe solul IS-T, nu prezintă o formă tipică de „S” caracteristică curbelor de străpungere, arătând faptul că poluanții testați prezintă potențial ridicat de levigare a stratului de sol;
- Cantitatea de poluant sorbită pe solul IS-T depinde de structura și caracteristicile chimice ale poluantului, cantitatea sorbită de CR este mai mare decât cantitatea de AO7 sorbită; s-a observat că pentru AO7 timpii de saturare au valori mult mai reduse comparativ cu timpii de saturare ai coloanei de sol în cazul CR;
- Capacitatea de sorbție a poluanților în regim dinamic este dependentă de concentrația inițială a poluantului, înălțimea stratului de sol din coloană și debitul influent;
- Modificarea debitului influent în sensul creșterii valorilor acestuia conduce la deplasarea curbelor de rupere spre stânga și generarea unor pante mai mari; valorile timpilor ce caracterizează curbele de străpungere descresc cu creșterea debitului influent în coloană;
- Modelarea curbelor de străpungere obținute experimental prin intermediul modelelor Thomas, Adams-Bohart, Wolborska, Yoon – Nelson și BDST au reliefat că modelul BDST oferă cea mai bună fitare a datele experimentale urmat de modelul Wolborska și Adams-Bohart;
- Profilurile curbelor de desorbție a coloranților din sol IS-T prezintă un maxim în primele minute ale procesului după care descresc, evidențiind interacțiunea de natură fizică dintre poluant și componentele solului și capacitate eluenților de a mobiliza moleculele de colorant de pe sol;
- Testarea eficienței desorbției coloranților utilizând diferiți eluenți a înregistrat o eficiență a desorbției în următoarea ordine: etanol 70 %, etanol 20%, soluție CaCl_2 de concentrație 0,01 M și apă distilată. Valorile gradului de îndepărtare a poluantului din sol fiind de peste 80% pentru fiecare sistem testat, cel mai eficient eluent fiind etanolul.

CONCLUZII GENERALE

Teza de doctorat cu titlul *Studii privind comportarea unor poluanți persistenți în mediu* este structurată în două părți distincte: stadiul actual al cunoașterii și contribuții personale. Cercetarea desfășurată în cadrul tezei de doctorat a avut ca obiectiv principal investigarea comportamentului unor poluanți persistenți în soluri cu scopul de a descrie mecanismele care intervin în sorbția, transportul și mobilitatea poluanților în mediile poroase.

Rezultatele experimentale prezentate în partea de contribuții originale a tezei de doctorat, au pus în evidență următoarele aspecte importante:

- Solurile prelevate din Iași și Harghita prezintă compoziție și caracteristici chimice, microbiologice și de porozitate diferite. Determinările experimentale au arătat că suprafețele specifice ale particulelor constituente au valori mici. Se poate observa că suprafața specifică BET (m^2g^{-1}) a solurilor investigate scade în ordinea $\text{IS-65} > \text{IS-T} > \text{MH-13}$;
- Cantitatea de poluanți organici sorbiți în sol crește cu mărirea timpului de contact între faza lichidă și cea solidă până se atinge valoarea de echilibru. După acest moment de timp cantitatea de poluant sorbit se menține la o valoare constantă. Cantitatea de colorant AO7 și CR sorbită la timpul de echilibru reflectă capacitatea maximă de sorbție a solului în condițiile de operare date. O mare cantitate de poluant se reține pe sol după un timp de contact relativ scurt: astfel s-a constatat că peste 50% din moleculele coloranților se sorb în primele minute de contact între particulele de sol și faza lichidă. Capacitatea de sorbție a solului este mai mare la începutul experimentului, datorită existenței unui număr mai mare de centri activi liberi pe suprafața solului, centri ce sunt ocupați de moleculele de poluanților în timpul primei etape de sorbție.
- Procentul de colorant reținut din soluția apoasă descrește odată cu creșterea concentrației coloranților, fapt ce se datorează creșterii competiției pentru ocuparea centrilor activi liberi.
- Procentul de colorant sorbit crește cu creșterea cantității de sol din sistem, ca o consecință a unei mari disponibilități a siturilor libere combinată cu o mare suprafață de sorbție la o concentrație mare a solului. Astfel, reținerea coloranților crește odată cu creșterea masei de sol, însă cantitatea sorbită pe unitatea de masă de sorbent scade cu creșterea cantității de sol din sistem.
- Tipul și compoziția solului influențează semnificativ cantitatea de poluant reținută în sol. Astfel, solurile cu o cantitate de materiale argiloase mai mare prezintă o capacitate de sorbție a coloranților anionici mare.
- Capacitatea de sorbție a solurilor depinde de natura poluantului, astfel încât, capacitatea de reținere a AO7 se prezintă astfel $\text{IS-T} > \text{IS-65} > \text{MH-13}$. Capacitatea maximă de sorbție a colorantului CR pe solurile investigate se prezintă în ordinea $\text{MH-13} > \text{IS-T} > \text{IS-65}$.
- pH-ul soluției solului este unul din factorii esențiali care influențează procesul de sorbție a poluanților organici persistenți în soluri. Rezultatele experimentale au pus în evidență faptul că cei doi coloranți azo sunt puternic sorbiți în mediu acid; pentru colorantul CR capacitatea maximă de sorbție s-a înregistrat în jurul valorii pH 4, pentru fiecare sistem sol-poluant studiat. Pentru colorantul AO7 s-a constatat că, la o valoare a pH-ului de 2, gradul de reținere a

colorantului pe particulele de sol este maxim. De asemenea, s-a observat că, pe măsura creșterii pH-ului se reduce intensitatea legăturilor dintre poluant și componentele solului, acesta determinând intensificarea desorbției, migrarea și transportul poluanților.

- În acest context, în situații accidentale în care poluanți anionici sunt dispersați în sol se recomandă modificarea pH-ului cu scopul stabilizării și fixării moleculelor de poluant în stratul superior de sol și evitării riscului de contaminare a straturilor profunde a solului și a acviferelor.
- Prezența electrolitilor are ca efect creșterea capacității de sorbție a solurilor. Studiul influenței prezenței sărurilor a dus la constatarea că, la concentrații mari ale NaCl mai mulți ioni de Na^+ pot reacționa cu centrii activi încărcăți negativ, având ca efect reducerea repulsiei electrostatice între anionii RSO_3^- și suprafața solului încărcată negativ. Cantitatea de colorant sorbită de cele trei soluri crește cu creșterea salinității mediului de la 0,001 M la 0,5 M, atât în cazul AO7 cât și pentru CR, efectul fiind mult mai vizibil pentru AO7.
- Rezultatele experimentale modelate prin intermediul modelelor cinetice au arătat că sorbția celor doi coloranți pe solurile IS-65, IS-T și MH-13 urmează o cinetică de ordin pseudo-II. Totuși și alte modele descriu relativ bine cinetica procesului de sorbție a CR pe soluri, ordinea în care acestea descriu procesul fiind: modelul cinetic de ordin pseudo-II > modelul cinetic Ritchie > ecuația Elovich > ecuația funcției puterii > modelul cinetic de ordin pseudo-I.
- Analiza izotermelor de sorbție ne permite să concluzionăm că valoarea capacității de sorbției a coloranților anionici pe sol crește odată cu creșterea temperaturii în intervalul 10-30°C.
- Evaluarea coeficienților de corelație (R^2) și a deviației standard (SD) pentru cele cinci izoterme aplicate au arătat că izoterma Freundlich oferă cea mai bună corelare cu datele experimentale pentru sorbția ambilor coloranți pe solurile IS-65, IS-T și MH-13.
- Aplicarea modelului difuziei intraparticule la sorbția Congo red în solurile studiate evidențiază faptul că procesul se desfășoară în două etape distincte, înregistrându-se un efect mult mai pronunțat pentru concentrații mari ale poluantului. Prima etapă este controlată de mecanismul difuziei externe, în care are loc transferul de masă al moleculelor de CR, iar în cea de-a doua etapă are loc difuzia intraparticule de la suprafața sorbentului în interiorul porilor acestuia.
- Valorile coeficienților de difuzie în pori D_p și în film D_f pentru AO7 sunt cuprinse între 10^{-8} și 10^{-10} și între 10^{-10} și 10^{-12} (cm sec^{-1}), indicând faptul că difuzia în pori nu reprezintă treapta determinantă de viteză a sorbției. Se poate observa că, în cazul particulelor cu diametru mai mare (IS-T) coeficienții de difuzie în film și în pori au valori cu două ordine de mărime mai mari.
- Pentru CR studiile termodinamice au evidențiat valori negative ale energiei libere ΔG^0 pentru toate valorile de temperatură studiate ceea ce indică natura spontană a procesului de sorbție a CR pe solurile studiate IS-T, IS-65, MH-13. Valorile pozitive ale entalpiei ΔH^0 sugerează natura endotermă procesului. Natura endotermică este de asemenea indicată de creșterea cantității sorbite odată cu creșterea temperaturii în intervalul 10-30°C.
- Valorile pozitive ale variației entropiei ΔS^0 pentru toate solurile, reflectă un caracter aleatoriu mai pronunțat la interfața solid-lichid în timpul sorbției CR pe particulele de sol, fapt ce se

poate datora eliberării unor molecule de apă sorbite anterior sau interacțiunilor electrostatice dintre speciile cu sarcini opuse. De asemenea, valorile pozitive sugerează o afinitate a solurilor pentru colorantul CR.

- Pentru colorantul AO7, rezultatele studiilor termodinamice au arătat valori pozitive și mici ale energiei libere Gibbs ΔG^0 pentru toate valorile de temperatură studiate indicând faptul că procesul de sorbție a AO7 pe solurile IS-65, IS-T și MH-13 nu este spontan. S-a constatat că valorile ΔG^0 scad cu creșterea temperaturii. Cele mai scăzute valori ale energiei libere (cuprinse între 8,001- 5,017 kJ mol⁻¹) s-au înregistrat pentru solul MH-13 indicând cea mai scăzută interacțiune a moleculelor de AO7 cu particulele de sol MH-13. Pentru entalpie ΔH^0 și entropie ΔS^0 s-au obținut valorile pozitive ca și în cazul sorbției colorantului CR.
- Studiile de echilibru au evidențiat că în cazul sorbției AO7 și CR pe solurile IS-65, IS-T și MH-13 se obțin izoterme de tip I conform clasificării IUPAC.
- Analiza izotermelor de sorbție a reliefat faptul că izoterma Freundlich este cea care descrie cel mai fidel procesul de sorbție a coloranților în sol.
- Indicele GUS calculat pentru AO7 indică un potențial de levigare mediu în cazul solului IS-65 și potențial de levigare ridicat și de migrare foarte ridicat atât în solul IS-T cât și în MH-13.
- Rezultatele obținute la sorbția PCP în soluri au arătat că capacitățile de reținere a pesticidului în sol sunt mult mai mici comparativ cu capacitățile de reținere a coloranților. Afinitatea PCP pentru solurile investigate se manifestă în ordinea IS-65>IS-T>MH-13.
- Cantitatea de poluant reținută în sol crește cu creșterea timpului de contact între cele două faze, procesul fiind intens în primele 5 ore, atingând starea de echilibru aparent după 24 h. Sorbția rapidă a poluantului la începutul procesului fiind un fenomen de suprafață, urmată de migrarea lentă și difuzia compușilor în matricea solului.
- Sorbția pentaclorfenolului este dependentă atât de pH-ul solului cât și de cantitatea de materie organică și conținutul de argilă din sol. Analiza efectului pH-ului asupra sorbției PCP pe solurile IS-65, IS-T și MH-13 a relevat faptul că pesticidul este puternic sorbit în condiții acide, iar în condiții neutre și alcaline mobilitatea acestuia în soluri crește. Capacitatea maximă de sorbție a PCP pentru fiecare din solurile studiate se înregistrează la pH 4,5 și acest efect se datorează atât materiei organice care conține grupe ionizate, cât și gradului mare de disociere a pesticidului la această valoare a pH-lui.
- Dinamica sorbției PCP în sol a fost testată utilizând ecuația cinetică de ordin pseudo-I a lui Lagergren, modelul cinetic de ordin pseudo-II a lui Ho, ecuația Elovich, modelul funcției puterii, ecuația Ritchie și modelul difuziei intraparticule. În urma analizei și comparării rezultatelor obținute s-a constatat că modelul cinetic de ordin pseudo-II descrie cel mai bine cinetica procesului de sorbție a PCP pe solurile IS-65, IS-T și MH-13, confirmând faptul că în sorbția pesticidului pe solurile investigate sunt implicate și procese de natură chimică.
- Valorile constantei de viteză scad cu creșterea concentrației poluantului în sistem pentru solurile IS-T și MH-13, în timp ce pentru solul IS-65 valorile k_2 cresc cu creșterea concentrației inițiale. Constanta de viteză de ordin pseudo-II k_2 prezintă cele mai mari valori pentru solul IS-T comparativ cu valorile obținute pentru solurile MH-13 și IS-65.

- Viteza inițială de sorbție h crește cu creșterea concentrației inițiale a PCP pentru toate sistemele sol-soluție pesticid studiate. De asemenea, se constată că viteza inițială de sorbție a PCP în componentele solului MH-13 prezintă valori foarte reduse.
- Studiile experimentale de echilibru au condus la obținerea izotermelor de sorbție a pesticidului organoclorurat – PCP pe solurile IS-65, IS-T și MH-13 în domeniul de temperatură 10-50°C. Conform clasificării Gilles izotermele obținute în acest studiu sunt de tipul S. Partea inițială a curbei S indică o interacțiune redusă între moleculele de PCP și particulele de sol la concentrații mici ale poluantului, creșterea concentrației în faza lichidă având ca efect intensificarea procesului de sorbție.
- Analiza datelor de echilibru prin aplicarea diferitelor modele de izoterme de sorbție a evidențiat faptul că reținerea moleculelor de pesticid pe solurile IS-65, IS-T și MH-13 este cel mai bine descrisă de modelul izotermei Freundlich, care caracterizează procese de sorbție eterogene. De asemenea, modelul Dubinin-Radushevich oferă o descriere satisfăcătoare a datelor obținute experimental pentru cele trei sisteme studiate.
- Prezența argilelor de tip smectite are ca efect imobilizarea pesticidelor în sol, astfel că pe solul MH-13, care are cel mai redus conținut de smectite s-a sorbit cea mai mică cantitate de PCP. Prin urmare creșterea cantității de materie organică în zonele contaminate poate fi o alternativă în prevenirea dispersiei și mobilității pesticidului - PCP.
- Temperatura are ca efect creșterea capacității de sorbție în solurile IS-65, IS-T și MH-13 până la temperatura de 25 °C; peste această temperatură cantitatea de pesticid reținut pe particulele de sol scade.
- Valorile mici ale coeficientului de partiție K_d indică faptul că PCP nu este puternic sorbit de particulele de sol IS-65, IS-T și MH-13, coeficientul de partiție fiind dependent de tipul de sol și de proprietățile fizico-chimice ale acestora. De altfel și coeficientul de sorbție K_{oc} înregistrează valori mici.
- Din analiza potențialului de levigare utilizând indicii GUS, LEACH și $LEACH_{modificat}$ se constată că pentaclorfenolul prezintă un potențial de levigare și de migrare ridicat în cazul solului IS-T și MH-13 și scăzut în solul IS-65.
- Studiile în regim dinamic au evidențiat faptul că, în cazul coloranților anionici AO7 și CR se observă că aceștia parcurg rapid coloana de sol și difuzează în straturile profunde, prezentând un risc ridicat de poluare a apelor subterane. Ca și în regim discontinuu, procesul se desfășoară rapid la început, după care se reduce în intensitate odată cu creșterea timpului de contact dintre sorbit și sorbent. Curbele de rupere au evidențiat faptul că sorbția coloranților este puternic dependentă de procesele cinetice de sorbție. Debitul influentului nu influențează semnificativ cantitatea de poluant sorbită de coloana de sol. Cantitatea reținută este mai mare la un debit mai mic și scade cu creșterea debitului.
- Curbele de străpungere obținute la sorbția în regim dinamic a AO7 și CR pe solul IS-T, nu prezintă o formă tipică de „S” caracteristică curbilor de străpungere, demonstrând faptul că poluanții testați prezintă potențial de levigare prin stratul de sol;

- Cantitatea de poluant sorbită pe solul IS-T depinde de structura și caracteristicile chimice ale poluantului: cantitatea de CR sorbită este mai mare decât cantitatea de AO7 sorbită, fapt evidențiat și în studiile în regim static;
- S-a constatat că, pentru AO7 timpii de saturare au valori mult mai reduse comparativ cu timpii de saturare ai coloanei de sol în cazul CR;
- Capacitățile de sorbție a poluanților în regim dinamic sunt extrem de reduse indicând faptul că în sisteme reale poluanții de această natură percolează în straturile geologice profunde;
- Creșterea înălțimii stratului de sol din coloană are ca efect creșterea cantității de poluant sorbită pe sol, precum și creșterea valorilor timpilor de străpungere în paralel cu creșterea semnificativă a timpului saturare a coloanei.
- Modificarea debitului influent în sensul creșterii valorilor acestuia conduce la deplasarea curbelor de rupere spre stânga și generarea unor pante mai abrupte; valorile timpilor ce caracterizează curbele de străpungere descresc cu creșterea debitului influent în coloană;
- Modelarea curbelor de străpungere obținute experimental s-a realizat prin intermediul modelelor Thomas, Adams-Bohart, Wolborska, Yoon – Nelson și BDST. Analiza a demonstrat că modelul BDST oferă cea mai bună corelare cu datele experimentale urmat de modelul Wolborska și Adams-Bohart;
- Profilurile curbelor de desorbție a coloranților din solul IS-T prezintă un maxim în primele minute ale procesului, după care descresc și tind spre zero, fapt ce confirmă legătura slabă a poluanților AO7 și CR pe particulele de sol IS-T și faptul că sorbția poluanților investigați este un fenomen de suprafață;
- Testarea eficienței desorbției coloranților AO7 și CR utilizând diferiți eluenți a condus la concluzia că se poate obține o eficiență a desorbției în următoarea ordine: etanol 70 %, etanol 20%, soluție CaCl_2 de concentrație 0,01 M și apă distilată, valorile gradului de îndepărtare a poluantului din sol fiind de peste 80% pentru fiecare sistem testat.
- În cazul solului MH-13, după sorbția fiecăruia din cei trei poluanți s-au pus în evidență modificări minore ale morfologiei suprafeței determinate de complexii allphano-humici care interacționează cu moleculele de poluanți. Este posibil ca unii complecși allphano-humici să fie răspunzători de reținerea poluanților în sol.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- Aber S., Daneshvar N., Soroureddin S. M., Chabok A., Asadpour-Zeynali K., Study of acid orange 7 removal from aqueous solutions by powdered activated carbon and modeling of experimental results by artificial neural network, *Desalination*, 211, 87–95, 2007.
- Arias-Estevez M., López-Periago E., Martínez-Carballo E., Simal-Gándara J., Mejuto J.C., García-Río L., The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources, *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 123, 247-260, 2008.
- Barron-Zambrano J., Szygula A., Ruiza M., Sastre A. M., Guibal E., Biosorption of Reactive Black 5 from aqueous solutions by chitosan: Column studies, *Journal of Environmental Management*, 91(12), 2669-2675, 2010.
- Bețianu C.**, Gavrilescu M., Persistent Organic Pollutants in Environment: Inventory Procedures and Management in the Context of the Stockholm Convention, *Environmental Engineering and Management Journal*, 5(5), 1011-1028, 2006a.
- Bețianu C.**, Gavrilescu M., Environmental behaviour and assessment of persistent organic pollutants, *Environmental Engineering and Management Journal*, 5(2), 213-241, 2006b.
- Blum W.H.E, (Im)mobilization of organic pollutants by soil constituents in the soil/ground water system – Strategies for innovative management. Final Research Report, Project No. SN-01/19, IOPSIM, 2008.
- Bulgariu D., Rusu C. (coord.), *Metode instrumentale de analiză în geostiințe*, Vol. 1, Prelevarea probelor. Sampling, Casa Editorială Demiurg, Iași, 2005.
- Bulgariu D., Bulgariu L., Buzgar N., Filipov F. Applications of Raman and FT-IR spectrometry at differentiation of organic-minerals complexes from horticultural soils, International Conference GeoRaman, 2-6 June 2008, Ghent, Belgium, 2008b.
- Căliman F.A., Robu B., **Smaranda Camelia**, Pavel V.L., Gavrilescu M. (Ed.), *Poluanți persistenți în mediu, Vol.II. Poluanți organici persistenți și coloranți*, Editura Politehnică, Iași, 2009.
- Chiou C.T., *Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2002.
- Chrysikou L., Gemenetzi P., Kouras A., Manoli E., Terzi E., Samara C., Distribution of persistent organic pollutants, polycyclic aromatic hydrocarbons and trace elements in soil and vegetation following a large scale landfill fire in northern Greece, *Environment International*, 34 (2), 210-225, 2008.
- Căliman F.A., Robu B., **Smaranda Camelia**, Pavel V.L., Gavrilescu M., Soil and groundwater cleanup: benefits and limits of emerging technologies, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 13, 241–268, 2011.
- Cea M., Seaman J.C., Jara A., Fuentes B., Mora M.L., Diez M.C., Adsorption behavior of 2,4-dichlorophenol and pentachlorophenol in an allophanic soil, *Chemosphere*, 67, 1354–1360, 2007.
- Chiou C.T., *Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2002.
- DiVincenzo, J., Sparks, D.L., Sorption of the neutral and charged forms of pentachlorophenol on soil: evidence for different mechanisms, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 40, 445–450, 2001.
- Qiu H., Lu LV, Pan B., Zhang Q., Zhang W., Zhang Q., Critical review in adsorption kinetic models, *Journal of Zhejiang University Science A*, 10(5), 716-724, 2009.
- Foo K.Y., Hameed B.H., Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Systems*, 156, 2-10, 2010.
- Gavrilescu M., Fate of pesticides in the environment and its bioremediation, *Engineering in Life Sciences*, 5, 497–526, 2005.
- Hamdaoui O., Dynamic sorption of methylene blue by cedar sawdust and crushed brick in fixed bed columns, *Journal of Hazardous Materials*, B138, 293–303, 2006.
- Ho Y.S., McKay G., Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34, 451–465, 1998a.
- Rouliat M., Vassiliadis A.A., Sorption characterization of a cationic dye retained by clays and perlite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 116, 732–740, 2008.
- Smaranda C.**, Apostol L.C., Gavrilescu M., Evaluation of the sorption process for Acid Orange 7 and Erythrosine B in soil using various kinetic models, *Buletinul Institutului Politehnic din Iasi*, Tom LVII (LXI), Fasc.1, Chemistry and Chemical Engineering Section, 65 – 78, 2011a.

- Smaranda C.**, Gavrilesu M., Bulgariu D., Studies on sorption of Congo red from aqueous solution onto soil, *International Journal of Environmental Research*, 5(1), 177-188, 2011b.
- Smaranda C.**, Gavrilesu M., Bulgariu D., Sorption and desorption characteristics of Acid Orange 7 on soil, *Buletinul Institutului Politehnic din Iași, Chimie și Inginerie Chimică*, Tomul LV (LX), Fasc.2, 183-191, 2010a.
- Smaranda C.**, Apostol L. C., Petraru M., Caliman F. A., Gavrilesu M., Comparative studies concerning the behaviour of organic pollutants in Iasi area soil, *Lucrări Științifice*, 53(2), seria Agronomie, 2010b.
- Smaranda C.**, Bulgariu D., Gavrilesu M., Equilibrium and kinetic studies on acid dye adsorption onto soils from Iasi area, *Environmental Engineering and Management Journal*, 9(1), 57-66, 2010c.
- Smaranda C.**, Puițel A., Măluțan Th., Gavrilesu M., The environmental behavior of pentachlorophenol in Iasi area soil, The 14th International Symposium on Cellulose Chemistry and Technology, Iași, 8-10 septembrie, ISBN 978-973-621-306-9. 2010d.
- Smaranda C.**, Bulgariu D., Gavrilesu M., An investigation of the sorption of Acid Orange 7 from aqueous solution onto soil, *Environmental Engineering and Management Journal*, 8(6), 391-1402, 2009.
- Smaranda C.**, Apostol L.C., Pavel L.V., Căliman F.A., Gavrilesu M., Studiul sorbției colorantului textil azoic Orange II pe particule de sol, *Materiale și Procese Inovative*, *Lucrările celei de-a V-a ediții a Conferinței Naționale a Zilelor Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului*, Noiembrie 19-21, ISBN 978-973-621-255-0, 461-466, 2008a.
- Smaranda C.**, Gavrilesu M., Migration and fate of persistent organic pollutants in the atmosphere - A modelling approach, *Environmental Engineering and Management Journal*, 7(6), 743-761, 2008b.
- Smaranda C.**, Apostol L.C., Gavrilesu M., Căliman F.A., Biodegradation of chlorophenols: a review, *Buletinul Institutului Politehnic Iași, Chimie și Inginerie Chimică*, LIII(LVIII), (3), 37-48, 2008c.
- Sparks D.L., *Environmental soil chemistry*, WCH Verlag, 2003.
- Tam S.C., Johnson S.A., Graham A., The effect of organic structures on pentachlorophenol adsorption on soil, *Water, Air, and Soil Pollution*, 115, 337-346, 1999.
- Vimonses V., Lei S., Jin B., Chow C.W.K., Saint C., Adsorption of Congo red by three Australian kaolins, *Applied Clay Science*, 43, 465-472, 2009.
- Wauchope R.D., Yeh S., Linders B.H.J., Kolskowski R., Tanaka K., Rubin B., Katayama A., Kördel W., Gerstel Z., Lane M., Unsworth J.B., Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability, *Pest Management Science*, 58, 419-445, 2002.
- Wu D., Diao G., Yuan P., Peng J., Adsorption of pentachlorophenol onto oxide and clay minerals: surface reaction model and environmental implications, *Acta Geologica Sinica*, 80(2), 192-199, 2006.
- Zhou Q., Wang M., Adsorption-desorption characteristics and pollution behavior of reactive X-3B red dye in four Chinese typical soils, *Journal of Soils Sediments*, 10, 1324-1334, 2010.

ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ ÎN CADRUL PROGRAMULUI DE DOCTORAT

1. LUCRĂRI PUBLICATE ÎN REVISTE COTATE ISI (10)

1. **Smaranda Camelia**, Maria Gavrilesu, Dumitru Bulgariu, *Studies on sorption of Congo red from aqueous solution onto soil*, *International Journal of Environmental Research*, 5(1), 177-188, 2011.
2. Caliman Florentina Anca, Brindusa Mihaela Robu, **Smaranda Camelia**, Vasile Lucian Pavel, Maria Gavrilesu, *Soil and groundwater cleanup: benefits and limits of emerging technologies*, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 13, 241-268, 2011.
3. **Smaranda Camelia**, Bulgariu Dumitru, Gavrilesu Maria, *Equilibrium and kinetic studies on acid dye adsorption onto soils from Iasi area*, *Environmental Engineering and Management Journal*, 9(1), 57-66, 2010.
4. **Smaranda Camelia**, Gavrilesu Maria, *An investigation of the sorption of Acid Orange 7 from aqueous solution onto soil*, *Environmental Engineering and Management Journal*, 8(6), 1391-1402, 2009.
5. Raluca Maria Hlihor, Laura Carmen Apostol, **Smaranda Camelia**, Lucian Vasile Pavel, Florentina Anca Căliman, Brîndușa Mihaela Robu, Maria Gavrilesu, *Bioavailability processes for contaminants in soils and their use in risk assessment*, *Environmental Engineering and Management Journal*, 8(5), 1199-1206, 2009.
6. **Smaranda Camelia**, Gavrilesu Maria, *Migration and fate of persistent organic pollutants in the atmosphere - A modelling approach*, *Environmental Engineering and Management Journal*, 7(6), 743-761, 2008.

7. **Bețianu Camelia**, Căliman F.A., Gavrilescu M., Crețescu I., Cojocaru C., Poullos I., *Response surface methodology applied for Orange II photocatalytic degradation in TiO₂ aqueous suspensions*, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 83(11), 1454-1465, 2008.
8. Căliman F.A., Curteanu S., **Bețianu Camelia**, Gavrilescu M., Poullos I., *Neural networks and genetic algorithms optimization of the photocatalytic degradation of Alcian Blue 8 GX*, Journal of Advanced Oxidation Technologies, 11(2), 316-326, 2008.
9. Robu B., Căliman F.A., **Bețianu Camelia**, Gavrilescu M., *Methods and procedures generally used for environmental risk assessment*, Environmental Engineering and Management Journal 6(6), 573-592, 2007.
10. Căliman A.F., **Bețianu Camelia**, Robu B.M., Gavrilescu M., Poullos I., *Study concerning the influence of oxidizing agents on heterogeneous photocatalytic degradation of organic pollutants*, Environmental Engineering and Management Journal, 6(6), 483-489, 2007.

2. LUCRĂRI PUBLICATE ÎN REVISTE NAȚIONALE RECUNOSCUTE CNCSIS SAU INDEXATE ÎN BAZE DE DATE INTERNAȚIONALE (13)

1. **Smaranda Camelia**, Laura Carmen Apostol, Maria Gavrilescu, *Evaluation of the sorption process for Acid orange 7 and Erythrosine B in soil using various kinetic models*, Buletinul Institutului Politehnic din Iași, Chimie și Inginerie Chimică, Tomul LV (LXI), Fasc.1, 18-28, 2011.
2. **Smaranda Camelia**, Laura Carmen Apostol, Mădălina Petraru, Florentina Anca Căliman, Maria Gavrilescu, *Comparative studies concerning the behaviour of organic pollutants in Iasi area soil*, Analele USAMV, vol. 53, seria Agronomie, Editura „Ion Ionescu de la Brad”, Iași, 2010, ISSN 1454-7414.
3. **Smaranda Camelia**, Maria Gavrilescu, Dumitru Bulgariu, *Sorption and desorption characteristics of Acid Orange 7 on soil*, Buletinul Institutului Politehnic din Iași, Chimie și Inginerie Chimică, Tomul LV (LX), Fasc.2, 183-191, 2010.
4. Raluca Maria Hlihor, Laura Carmen Apostol, Vasile Lucian Pavel, **Camelia Smaranda**, Brîndușa Mihaela Robu, Florentina Anca Căliman, Maria Gavrilescu, *Overview on Chromium occurrence in the environment and its remediation*, Buletinul Institutului Politehnic din Iași, Chimie și Inginerie Chimică, Tomul LV (LIX), Fasc.2, 67-83, 2009.
5. Laura Carmen Apostol, Raluca Maria Hlihor, **Camelia Smaranda**, Vasile Lucian Pavel, Brîndușa Mihaela Robu, Florentina Anca Căliman, Maria Gavrilescu, *Life Cycle Impact Assessment of Pesticides: Current Issues and Perspectives*, Buletinul Institutului Politehnic din Iași, Chimie și Inginerie Chimică, Tomul LV (LIX), Fasc.3, 19-35, 2009.
6. **Smaranda Camelia**, Apostol L.C., Gavrilescu M., Căliman F.A., *Biodegradation of chlorophenols: a review*, Buletinul Institutului Politehnic Iași, Chimie și Inginerie Chimică, LIII(LVIII), (3), 37-48, 2008.
7. **Bețianu Camelia**, Mai R., Ungureanu F., Gavrilescu M., *Simulation of transport and behaviour of some persistent organic pollutants in soil*, Analele USAMV, vol. 50, seria Agronomie, Editura „Ion Ionescu de la Brad”, Iași, 2007, ISSN 1454-7414.
8. **Bețianu Camelia**, Brînză L., Pavel V.L., Gavrilescu M., *Partition and sorption of heavy metals to soil*, Analele USAMV, vol. 50, seria Agronomie, Editura „Ion Ionescu de la Brad”, Iași, 2007, ISSN 1454-7414.
9. Pintilie S., Brînză L., **Bețianu Camelia**, Pavel L.V., Ungureanu F., Gavrilescu M., *Modelling and Simulation of Heavy Metals Transport in Water and Sediments*, Environmental Engineering and Management Journal, 6(2), 153-161, 2007.
10. Gavrilescu M., Macoveanu M., Teodosiu C., Robu B., **Bețianu Camelia**, Bârjoveanu G., Pavel V.L., *Identificarea și analiza strategiilor și tehnologiilor pentru prevenirea poluării și producție mai curată, ca instrumente ale dezvoltării durabile, în sistemele de producție și servicii*, Raport de cercetare la Grant CNCSIS A, cod 511, Revista de Politică Științei și Scientometrie, număr special, 2006, ISSN 1582-1218.
11. **Bețianu Camelia**, Gavrilescu Maria, *Persistent Organic Pollutants in Environment: Inventory Procedures and Management in the Context of the Stockholm Convention*, Environmental Engineering and Management Journal, 5(5), 1011-1028, 2006.
12. **Bețianu Camelia**, Gavrilescu Maria, *Environmental behaviour and assessment of persistent organic pollutants*, Environmental Engineering and Management Journal, 5(2), 213-241, 2006.
13. **Bețianu Camelia**, Gavrilescu Maria, *Wastewater planning and management in small communities*, Environmental Engineering and Management Journal, 3(4), 845-860, 2004.

3. LUCRĂRI ȘTIINȚIFICE PUBLICATE ÎN VOLUMELE CONFERINȚELOR (7)

1. **Smaranda Camelia**, Puițel A., Măluțan Th., Gavrilescu M., *The environmental behavior of pentachlorophenol in Iasi area soil*, The 14th International Symposium on Cellulose Chemistry and Technology, Iași, 8-10 septembrie 2010, ISBN 978-973-621-306-9.
2. Gavrilescu M., Căliman F.A., Robu B.M., **Smaranda Camelia**, Pavel V.L., Hlihor R.M., Apostol L.C., *Behaviour of persistent pollutants and risks associated with their presence in the environment*, Expoziția realizărilor cercetării românești – SALONUL CERCETĂRII – 2009, 28 – 31 octombrie 2009, Târgul Tehnic Internațional București, Complexul Expozițional ROMEXPO.
3. Gavrilescu M., Căliman F.A., Robu B.M., **Smaranda Camelia**, Pavel V.L., *Potential benefits and threats of emerging technologies for soil and groundwater cleanup*, A XIII-a Conferință Internațională de Inventică „Cercetări și Tehnologii Inovative Performante”, 4-6 Iunie 2009, Iași, România, pp. 537-555, Editura Performantica, Iași, ISBN 978-973-730-610-4.
4. **Smaranda Camelia**, Apostol L.C., Pavel V.L., Căliman F.A., Gavrilescu M., *Study concerning dye sorption on soil*, Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Materiale și procese inovative, Iași, 19-21 noiembrie 2008, 461-466, ISBN 978-973-621-255-0.
5. Apostol L.C., **Smaranda Camelia**, Căliman F.A., Crețescu I., Gavrilescu M., *Pentachlorophenol (PCP) sorption on a natural sorbent*, Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Materiale și procese inovative, Iași, 19-21 noiembrie 2008, 255-260 ISBN 978-973-621-255-0.
6. Pavel V.L., Hlihor R.M., **Smaranda Camelia**, Căliman F.A., Gavrilescu M., *Sorption studies of some heavy metals (Cr^{6+} and Cd^{2+}) on natural soil*, Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Materiale și procese inovative, Iași, 19-21 noiembrie 2008, 249-254, ISBN 978-973-621-255-0.
7. Gavrilescu M., Robu B.M., Căliman A.F., **Bețianu Camelia**, Pavel V.L., *Integrated studies on the behaviour of persistent pollutants and risks associated with their presence in the environment*, Volumul Conferinței Internaționale Jubiliare de Inventică – INVENTICA 2008, Ediția a XII-a, 12-25 mai 2008, Iași, pp. 689-692.

4. LUCRĂRI COMUNICATE / PREZENTARE POSTERE (6)

1. **Smaranda Camelia**, Mămăligă I., Bulgariu D., Gavrilescu M., *Studies concerning the mechanism of sorption of Congo red on soil*, International Conference on Environmental Engineering and Management, ICEEM/06, Balatonalmádi, Ungaria, 1-4 septembrie 2011 - prezentare orală.
2. Gavrilescu M., Robu B., Căliman A.F., **Smaranda Camelia**, Pavel V.L., Expoziția Europeană a Creativității și Inovării, EUROINVENT Iași, 7-9 mai 2010.
3. **Bețianu Camelia**, Căliman F.A., Poullos I., Gavrilescu M., *Studiu privind degradarea fotocatalitică omogenă a colorantului Orange II*, Sesiunea de comunicări științifice - Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Iași, 15-16 noiembrie 2007 - prezentare orală.
4. Căliman F.A., **Bețianu Camelia**, Poullos I., Gavrilescu M., *Studiul influenței unor parametri asupra degradării fotocatalitice eterogene a coloranților Alcian Blue 8 GX and Orange II*, Sesiunea de comunicări științifice - Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Iași, 15-16 noiembrie 2007 - prezentare orală.
5. **Bețianu Camelia**, Căliman F.A., Gavrilescu M., Poullos I., *Degradarea colorantului Orange II din soluții apoase de colorant prin procese fotocatalitice*, Sesiunea de comunicări științifice consacrată Zilelor Universității „Al.I.Cuza”, Facultatea de Chimie, 26-27 octombrie 2007 – poster.
6. Căliman F.A., **Bețianu Camelia**, Poullos I., Gavrilescu M., *Aplicarea unor procese de oxidare avansată în degradarea coloranților comerciali din soluții apoase*, Sesiunea de comunicări științifice consacrată Zilelor Universității „Al.I.Cuza”, Facultatea de Chimie, 26-27 octombrie 2007 – poster.

5. CĂRȚI (4)

1. Florentina Anca Căliman, Brîndușa Mihaela Robu, **Camelia Smaranda**, Vasile Lucian Pavel, Maria Gavrilescu (Editor), *Poluanți persistenți în mediu. I. Produse farmaceutice și de igienă*, Editura Politehnicum, Iași, 2009, ISBN 978-973-621-280-2, vol. I: ISBN 978-973-621-281-9.
2. Florentina Anca Căliman, Brîndușa Mihaela Robu, **Camelia Smaranda**, Vasile Lucian Pavel, Maria Gavrilescu (Editor), *Poluanți persistenți în mediu. II. Poluanți organici persistenți și coloranți*, Editura Politehnicum, Iași, 2009, ISBN 978-973-621-280-2, vol. II: ISBN 978-973-621-282-6.

3. Florentina Anca Căliman, Brîndușa Mihaela Robu, **Camelia Smaranda**, Vasile Lucian Pavel, Maria Gavrilăscu (Editor), *Poluanți persistenți în mediu. III. Metale grele*, Editura Politehnică, Iași, 2009, ISBN 978-973-621-280-2, vol. III: ISBN 978-973-621-283-3.
4. Florentina Anca Căliman, Brîndușa Mihaela Robu, **Camelia Smaranda**, Vasile Lucian Pavel, Maria Gavrilăscu (Editor), *Poluanți persistenți în mediu. IV. Identificarea, estimarea și managementul integrat al riscurilor asociate impacturilor induse în mediu de poluanți organici persistenți și metale grele*, Editura Politehnică, Iași, 2009, ISBN 978-973-621-280-2, vol. IV: ISBN 978-973-621-284-0.

6. PARTICIPĂRI LA PROIECTE DE CERCETARE NAȚIONALE ȘI INTERNAȚIONALE (Membru în echipa de cercetare) (11)

1. **Programul IDEI, Proiect ID_595** - *Studii integrate privind comportarea poluanților persistenți și riscurile asociate cu prezența lor în mediul înconjurător*, 2007-2010, contract 132/2007. Membru în echipa de cercetare. Director de proiect: Prof. dr. ing. Maria Gavrilăscu.
2. **Program CEEEX - Tehnologii de epurare avansată pentru recircularea efluenților industriali – RIWA-TECH**, 2005-2008, Cod MEC: PC-D06-PT25-153, nr. contract 62/03.10.2005. Coordonator: Universitatea Tehnică „Gh. Asachi” Iași. Membru în grupul de cercetare al instituției coordonatoare. Director de proiect: Prof. dr. ing. Carmen Teodosiu.
3. **Grant (B.E.N.A.) – COSMOTE/2007** - *Some effects of high-frequency electromagnetic radiations used in radio communication on the cultivated plants growing*, Beneficiar: COSMOTE Grecia, prin B.E.N.A. International. Director de proiect: Conf. dr. ing. Igor Crețescu.
4. **Grant CNCSIS tip A, cod CNCSIS 1351/2007** - *Fundamentarea unui model metodologic de analiză preliminară pentru proiectarea și implementarea sistemelor de managementul mediului și eco-audit în întreprinderile românești*. Membru în echipa de cercetare. Director de proiect: Conf. dr. ing. Marilena Mironiuc.
5. **Grant CNCSIS tip A, cod CNCSIS 288/2006** - *Eco-proiectarea proceselor, produselor și serviciilor în relație cu componentele managementului de mediu, în contextul dezvoltării durabile*. Membru în echipa de cercetare. Director de proiect: Prof. dr. ing. Matei Macoveanu.
6. **Grant CNCSIS tip A, Contract 34664/2006, Cod 511, tema 27** - *Identificarea și analiza strategiilor și tehnologiilor pentru prevenirea poluării și producție mai curată, ca instrumente ale dezvoltării durabile, în sistemele de producție și servicii*. Membru în echipa de cercetare. Director de proiect: Prof. dr. ing. Maria Gavrilăscu.
7. **Grant CNCSIS tip A, Contract 34664/2005, Cod 511, tema 27** - *Identificarea și analiza strategiilor și tehnologiilor pentru prevenirea poluării și producție mai curată, ca instrumente ale dezvoltării durabile, în sistemele de producție și servicii*. Membru în echipa de cercetare. Director de proiect: Prof. dr. ing. Maria Gavrilăscu.
8. **Grant CNCSIS tip A, Contract 33371/2004, Cod 511, tema 23 și tema 13** - *Identificarea și analiza strategiilor și tehnologiilor pentru prevenirea poluării și producție mai curată, ca instrumente ale dezvoltării durabile, în sistemele de producție și servicii*. Membru în echipa de cercetare. Director de proiect: Prof. dr. ing. Maria Gavrilăscu.
9. **Grant CNCSIS tip A, Contract 33371/2004, Cod 774, tema 35** - *Bioremedierea factorilor de mediu aplicând procese specifice ingineriei chimice și biotehnologiei*. Membru în echipa de cercetare. Director de proiect: Prof. dr.ing. Matei Macoveanu.
10. **Grant CNCSIS tip A, Contract 33371/2004, Cod 774, tema 63 și tema 23** - *Bioremedierea factorilor de mediu aplicând procese specifice ingineriei chimice și biotehnologiei*. Director de proiect: Prof. dr.ing. Matei Macoveanu.
11. **Grant CNCSIS tip A, Contract 40222/2003, Cod 316, tema 13** - *Bioremedierea factorilor de mediu aplicând procese specifice ingineriei chimice și biotehnologiei*. Membru în echipa de cercetare. Director de proiect: Prof. dr.ing. Matei Macoveanu.

7. STAGII DE CERCETARE ÎN STRĂINĂTATE

Universitatea Aristotel din Salonic, Grecia, Facultatea de Chimie, Departamentul Chimie - Fizică – prin Programul Erasmus, coordonator Prof. dr. Ioannis Poullos, iunie – septembrie 2007.