



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
Școala Doctorală a Facultății de Inginerie
Chimică și Protecția Mediului



CERCETĂRI ÎN DOMENIUL TRATĂRII APELOR CU CONȚINUT DE AZOTAȚI

TEZĂ DE DOCTORAT
- Rezumat -

Conducător de doctorat:
Prof. univ. dr. ing. Ion Balasanian

Doctorand:
Ing. Anca Ceică

IAȘI - 2011

Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași
RECTORATUL

Către, _____

Vă facem cunoscut că în data de..... la **ora**..... ,
în,

va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat cu titlu:

„CERCETĂRI ÎN DOMENIUL TRATĂRII APELOR CU CONȚINUT DE AZOTAȚI”

elaborată de **ing. CEICĂ ANCA** în vederea obținerii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- Prof. univ.dr. ing. Nicolae HURDUC
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași

Președinte

- Prof. univ. dr. ing. Ion Balasanian
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” Iași

Conducător de
doctorat

- Conf. univ. dr. chim. Cătălina Iticescu
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați

Referent oficial

- Prof. univ.dr. ing. Lucian Gavrilă
Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău

Referent oficial

- Conf. univ.dr. ing. Igor Crețescu
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași

Referent oficial

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

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

RECTOR

SECRETAR Universitate

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

Ing. Cristina Nagîț

Teza de doctorat a fost realizată cu sprijinul financiar al proiectului „Burse Doctorale - O Investiție în Inteligență (BRAIN)”.

Proiectul „Burse Doctorale - O Investiție în Inteligență (BRAIN)”, POSDRU/6/1.5/S/9, ID 6681, este un proiect strategic care are ca obiectiv general „Îmbunătățirea formării viitorilor cercetători în cadrul ciclului 3 al învățământului superior - studiile universitare de doctorat - cu impact asupra creșterii atractivității și motivației pentru cariera în cercetare”.

Proiect finanțat în perioada 2008 - 2011.

Finanțare proiect: 14.424.856,15 RON

Beneficiar: Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași

Partener: Universitatea “Vasile Alecsandri” din Bacău

Director proiect: Prof. univ. dr. ing. Carmen TEODOSIU

Responsabil proiect partener: Prof. univ. dr. ing. Gabriel LAZĂR

Cuprins

Introducere.....	pg.1
Notății.....	pg.6
Partea I-a STADIUL CUNOAȘTERII	
Capitolul 1. Apa potabilă	pg.9
1.1. Condiții de calitate.....	pg.9
1.2. Surse de apă.....	pg.12
1.3. Poluarea apei potabile.....	pg.14
1.4. Reglementări legislative privind poluarea apei potabilă.....	pg.19
1.5. Concluzii.....	pg.21
Capitolul 2 . Eliminarea nitraților din sursele de apă potabile.....	pg.22
2.1. Poluarea apei cu nitrați.....	pg.22
2.2. Metode de tratare a apelor cu conținut de nitrați	pg.25
2.3. Analiza literaturii privind eliminarea nitraților prin schimb ionic.....	pg.31
2.4. Concluzii.....	pg.37
Capitolul 3. Modelarea proceselor de schimb ionic.....	pg.39
3.1. Schimbatori de ioni.....	pg.39
3.2. Mecanismul procesului de schimb ionic.....	pg.41
3.3. Termodinamica schimbului ionic.....	pg.45
3.4. Cinetica proceselor de schimb ionic.....	pg. 50
3.5. Concluzii.....	pg.54
Partea a II-a. CONTRIBUȚII PROPRII	
Capitolul 4. Obiectivele cercetării.....	pg.57
Capitolul 5. Materiale și metode folosite în cercetarea experimentală.....	pg.59
5.1. Schimbatori de ioni folosiți în cercetare.....	pg.59
5.2. Prepararea soluțiilor sintetice folosite în cercetare.....	pg.61
5.3. Metode de analiză.....	pg.61
5.4. Concluzii.....	pg.62

Capitolul 6. Cercetarea experimentală în condiții statice pe baza izotermelor de schimb ionic.....pg.63

6.1. Metodica cercetării experimentale.....pg.63

6.2. Studiul procesului pe schimbătorul de ioni Purolite A-100.....pg.65

6.2.1. Influența parametrilor.....pg.65

6.2.2. Analiza termodinamica si cinetică.....pg.70

6.3. Studiul procesului pe schimbătorul de ioni Purolite A-847.....pg.77

6.3.1. Influența parametrilor.....pg.77

6.2.2. Analiza termodinamica si cinetică.....pg.81

6.4. Studiul procesului pe schimbătorul de ioni Purolite A-520E.....pg.88

6.4.1. Influența parametrilor.....pg.88

6.4.2. Analiza termodinamica si cinetică.....pg.92

6.5. Studiul procesului în prezența anionilor competitivi.....pg.98

6.5.1. Studiul procesului în prezența anionilor competitivi uitlizând

rășina Purolite A-100.....pg.98

6.5.2. Studiul procesului în prezența anionilor competitivi uitlizând

rășina Purolite A-847.....pg.100

6.5.3. Studiul procesului în prezența anionilor competitivi uitlizând

rășina Purolite A-520E.....pg.101

6.6. Influența cationilor.....pg.102

6.7. Concluzii.....pg.104

Capitolul 7. Cercetări experimentale în condiții dinamice pe schimbătorul de ioni Purolite A-100 pe baza curbelor de străpungere.....pg.108

7.1. Metodica cercetării experimentale.....pg.108

7.2. Influența concentrației inițiale a soluției procesate.....pg.112

7.3. Influența formei ionice a rășinii.....pg.114

7.4. Influența debitului soluției procesate.....pg.116

7.5. Eliminarea nitrailor utilizând probe de apă naturală cu conținut ridicat de azotați.....pg.119

7.6. Concluzii.....pg.123

Capitolul 8. Cercetări experimentale privind reținerea nitrailor utilizând zeoliți modificați

în regim static și dinamic.....pg.124

8.1. Metodica cercetării experimentale	pg.124
8.2. Zeoliți modificați folosiți în cercetare.....	pg.126
8.2.1. Caracteristicile zeoliților folosiți în cercetare.....	pg.126
8.2.2. Prepararea zeoliților modificați.....	pg.131
8.3. Studii în condiții statice pe baza izotermelor de sorbție.....	pg.133
8.3.1. Influența parametrilor procesului	pg.133
8.3.2. Influența anionilor competitiv în procesul de reținere a nitraților pe zeoliți modificați.....	pg.139
8.3.3. Studiul cinetic al procesului.....	pg. 140
8.4. Studii în condiții dinamice pe baza curbelor de străpungere.....	pg.142
8.4.1. Influența concentrației inițiale a soluției procesate.....	pg.142
8.4.2. Influența debitului de curgere a soluției procesate.....	pg.144
8.4.3. Eliminarea nitratilor utilizând probe de apă naturală azotați.....	pg.145
8.5. Concluzii.....	pg.148
Concluzii generale.....	pg.150
Activitatea științifică privind subiectul tezei de doctorat.....	pg.154
Bibliografie.....	pg.157

În rezumatul tezei de doctorat se prezintă numia rezultatele cercetării experimentale proprii, concluziile generale, activitatea științifică, privind subiectul tezei de doctorat și o bibliografie selectivă.

La redactarea rezumatului s-au pastrat aceleași notații pentru capitole, paragrafe, figuri și tabele ca în textul tezei de doctorat.

Introducere

În lucrarea de doctorat *“Cercetări în domeniul tratării apelor cu conținut de azotați”* sunt prezentate rezultatele cercetării experimentale în procesul de reținere a nitraților din apă, prin schimb ionic, utilizând rășini schimbătoare tip Purolite și zeoliți modificați.

Azotații sunt propriu-zis nocivi numai la concentrații foarte mari, care sunt rareori atinse în apă. Nocivi sunt de fapt nitriții ce rezultă din nitrați în anumite condiții, în organism. Mecanismul intoxicației constă în reducerea nitraților la nitriți, reducere care poate avea loc exogen- în apă- dar mai ales endogen - în intestin – și blocare hemoglobinei sub formă de mathemoglobină.

Mathemoglobina împiedică transportul oxigenului către celulele corpului conducând astfel la mathemoglobinemie sau „sindromul copilului albastru”. Nitrații sunt incriminați și pentru cancer gastric, prin intermediul nitrozaminelor pe care le formează în anumite condiții („toxicitatea terțiară a nitraților”). Azotații pot avea efecte nocive și asupra mediului înconjurător, cum ar fi eutrofizarea apelor de suprafață datorită excesului de nutrienți.

Nitrații intră în categoria poluanților atunci când concentrația lor în ape atinge valoarea de 25 mg/L, concentrația maxim admisă fiind de 50 mg/L, în timp ce concentrația nitriților nu trebuie să depășească 0.1 mg/L. Organizația Mondială a Sănătății recomandă o concentrație maximă de 44 mg/L în apa destinată consumului uman.

Datorită acestor efecte negative în ultimii ani se acordă o importanță deosebită metodelor de eliminare a nitraților din apă, dintre care amintim: denitrificare biologică; reducere chimică; schimb ionic; osmoză inversă; electrodializă.

Denitrificare biologică utilizează bacterii denitrificatoare, în momentul de față echilibru azotului în biosferă fiind încălcat: bacteriile denitrificatoare nu mai reușesc să prelucereze cantitățile crescânde de azot care trec în mediu ambiant în urma activității umane. Reducerea chimică implică utilizarea diversilor catalizatori metodele fiind limitate datorită cantităților mari de deșeuri produse, necesitatea aplicării unor post tratamente în vederea eliminării amoniului și costuri ridicate. Osmoza inversă și electrodializa, deși pot produce apă de calitate superioară, implică utilizarea unor membrane semipermeabile și necesitatea aplicării unor post tratamente care în final conduc la costuri ridicate.

Metodele de schimb ionic par a fi cele mai avantajoase, fiind frecvent utilizate datorită costurilor reduse, posibilitatea de aplicare la scară industrială și simplitate în funcționare.

Schimbului ionic este un proces de echilibru, care presupune înlocuirea ionilor mobili din structura schimbătorului cu ionii din soluție. Reacția directă reprezintă procesul de fixare (permutare a ionilor), iar reacția inversă corespunde procesului de regenerare. Dacă alimentarea cu apă de tratat este discontinuă, permutarea ionilor încetează atunci când s-a stabilit echilibru între soluție și masa schimbătoare de ioni. Înlocuirea ionilor are loc în proporții stoechiometric, procesul fiind dependent de parametri de natură termodinamică, cinetică și dinamică. Principalul inconvenient al proceselor de schimb ionic îl constituie necesitatea eliminării sărurilor eliberate de către rășină în urma schimbului ionic. În literatură există numeroase studii în vederea eliminării nitraților utilizând diverse rășini puternic bazice (de regulă în forma clor).

Elementul de noutate al prezentei lucrări îl constituie studiul rășinilor slab bazice (forma baza liberă) în procesele de eliminarea nitraților din apă. Avantajele utilizării acestor rășini sunt strâns legate de faptul că ionul de schimb (ionul hidroxil) poate fi ușor neutralizat prin tratate cu un acid.

Pe baza acestor considerente s-au ales trei rășini anionice tip Purolite, două rășini slab bazice: Purolite A-100 cu structură macroporoasă și Purolite A-847 cu structura acrilică dar cu o capacitate mare de schimb ionic și rășina nitrat selectivă puternic bazică, Purolite A-520E.

În a doua parte a studiului experimental sunt prezentate rezultatele obținute în cercetările pe zeoliți modificați. Datorită prețului de cost scăzut al zeoliților, ei reprezintă o alternativă în procesele de eliminare a nitraților din ape.

Lucrarea este structurată în două părți: prima parte constituie un studiu de literatură în domeniu abordat iar în a doua parte sunt prezentate rezultatele cercetărilor experimentale utilizând schimbători de ioni tip Purolite și zeoliți modificați. Teza are în total opt capitole urmate de concluzii generale, lista lucrărilor publicate și prezentate la diferite manifestări științifice și referințele bibliografice.

În **Capitolul 1.** sunt prezentate probleme legate de poluarea apelor cu identificarea surselor de poluare și reglementări legislative privind poluarea apei cu nitrați. Principala sursă de contaminare a apelor cu nitrați o constituie utilizarea în exces a îngrășămintelor pe bază de azot, iar concentrația maxim admisă este de 50 mg/L.

În **Capitolul 2.** se face o prezentare a metodelor de tratare a apelor cu conținut de nitrați respectiv o analiză a literaturii privind eliminarea nitraților prin schimb ionic. Dintre metodele existente pentru eliminarea nitraților schimbul ionic pare a fi metoda cea mai avantajoasă, studiile efectuându-se cu rășini puternic bazice.

În **Capitolul 3.** se face o prezentare generală a schimbătorilor de ioni și se evidențiază termodinamica și cinetica procesului de schimb ionic. Calculul parametrilor termodinamici ai procesului de schimb – energie liberă, entalpia și entropia sunt importanți pentru descrierea comportării fizico-chimice a sistemelor de schimb ionic, iar studiile de cinetică a schimbului ionic se ocupă în special de mecanismul procesului de schimb ionic, de viteza procesului și de factorii care o influențează.

În **Capitolul 4.** se prezintă obiectivele cercetării. În primul stadiu al cercetărilor s-a efectuat un studiu al celor trei rășini în regim static. Studiul s-a realizat în vederea stabilirii performanțelor de sorbție ale fiecărei rășini. Rezultatele bune obținute în cazul rășinii Purolite A-100 au condus la studiul în regim dinamic al acesteia (influența concentrației inițiale, influența debitului, influența formei ionice a rășinii respectiv experimente utilizând probe de apă naturală).

În cazul zeoliților modificați (Evros, Grecia) s-au obținut rezultate foarte bune în regim static, capacitate de reținere a nitraților de aproximativ $5 \text{ mgNO}_3^-/\text{g}$ zeolit, ceea ce a condus la studiul acestuia în regim dinamic. În regim dinamic s-a studiat influența concentrației inițiale, influența debitului și s-au efectuat experimente utilizând probe de apă naturală.

În **Capitolul 5.** se prezintă schimbătorii de ioni folosiți în cercetare, prepararea soluțiilor sintetice și metoda de analiză.

În **Capitolul 6.** se prezintă metodica cercetării experimentale, studiul procesului în condiții statice, pe baza izotermelor de sorbție, pentru fiecare rășina în parte (Purolite A-100, Purolite A-847, Purolite A-520E) și studiul procesului în prezența aninilor competitivi. Studiile în regim static au arătat că rășina non-selectivă, macroporoasă, slab bazică Purolite A-100 prezintă rezultate comparabile cu rășina nitrat selectivă purolite A-520E, în timp ce rezultatele obținute în cazul rășinii Purolite A-847 arată că aceasta este inadecvată proceselor de eliminare a nitraților.

În **Capitolul 7.** se prezintă rezultatele experimentale în condiții dinamice utilizând rășina non-selectivă Purolite A-100 (metodica cercetării experimentale, influența concentrației inițiale a nitraților, influența debitului, influența formei ionice a rășinii și eliminarea nitraților utilizând probe de apă naturală). Rezultatele obținute arată că rășina studiată poate fi aplicată cu succes în procesele de tratare a apelor cu conținut ridicat de nitrați. Experimentele utilizând probe de apă naturală au arătat că procesul de reținere a nitraților pe rășina Purolite A-100 nu este influențat de prezența cationilor și anionilor (în cantități relativ reduse), rășina fiind selectivă față de ionul nitrat.

În **Capitolul 8.** se prezintă cercetările experimentale privind reținerea nitraților utilizând zeoliți modificați în regim static și dinamic. În regim static s-a studiat influența concentrației inițiale a nitraților, influența anionilor competitivi, influența tipului de zeolit, influența dimensiunii particulei de zeolit și studiul cinetic al procesului. Rezultatele obținute în cazul zeolitului tip-Heu, zona Evros, Grecia, arată că zeolitul modificat este selectiv față de nitrați, anionii competitivi (sulfat, clorură, carbonat) nu influențează semnificativ procesul de eliminare a nitraților. Pentru studiul comparativ s-au folosit două tipuri de heulandit, zona Metaxades, Grecia respectiv Poona, India și un chabazit italian. Rezultate similare s-au obținut pentru cele două tipuri de heulandit (Evros respectiv Metaxades) în timp ce în cazul chabazitului și a heulanditului zona Poona,

India capacitățile de reținere a nitraților au fost mult mai mici.

În regim dinamic s-a studiat influența concentrației inițiale a nitraților, influența debitului și eliminarea nitrailor utilizând probe de apă naturală cu conținut ridicat de azotați, studiile efectuându-se pe zeolitul modificat zona Evros, Grecia. Capacitatea maximă de străpungere a fost de 17.9 mgNO₃⁻/g zeolit, procesul nefiind influențat de prezența altor componenți prezenți în apă.

Contribuțiile originale s-au concretizat în studiul rășinilor non-selective slab bazice. Rezultate foarte bune obținute în cazul rășinii Purolite A-100 permit aplicarea acesteia cu succes în eliminarea nitraților din apă, avantajele utilizării ei fiind legate de ușurința neutralizării ionului hidroxil eliberat în urma procesului de schimb ionic. Studiile efectuate au arătat că structura macroporoasă este mai importantă în reținerea nitraților comparativ cu mărirea capacității maxime de schimb sau natura grupelor funcționale.

De asemenea, rezultate excepționale s-au obținut în cazul zeoliților modificați. Ținând cont de prețul de cost scăzut al acestora, zeolitul tip-Heu, Evros, Grecia reprezintă o alternativă în procesele de eliminare a nitraților din ape.

Valorificarea rezultatelor experimentale s-a realizat prin lucrări publicate și lucrări prezentate la conferințe naționale și internaționale astfel:

- opt lucrări publicate/în curs de publicare în reviste ISI;
- patru lucrări publicate/în curs de publicare în reviste CNCSIS;
- prezentarea a două lucrări în cadrul conferinței naționale “ZFICPM”- 2009 respectiv 2010;
- prezentarea a două lucrări în cadrul a două conferințe internaționale.

Prezentarea detaliată a lucrărilor publicate, în curs de publicare și a lucrărilor prezentate este făcută la finalul tezei. Lucrarea se încheie prin prezentarea referințelor bibliografice.

Capitolul 4. Obiectivele cercetării

În prima parte a lucrării s-a urmarit determinarea posibilităților de aplicare a rășinilor tip Purolite în procesul de reținere a nitraților utilizând soluții sintetice respectiv probe de apă naturală. În acest sens s-au ales trei rășini schimbătoare de ioni tip Purolite: A-100; A-847; A-520E.

În regim static s-a determinat:

- influența unor parametri (pH, concentrația inițială a nitraților, doză de rășină, timp de contact, temperatură) în procesul de reținere a nitraților utilizând rășina Purolite A-100;
- analiza termodinamică și cinetică a procesului de reținere a nitratilor utilizând rășina Purolite A-100
- influența anionilor competitivi (ionul sulfat, ionul clorură, ionul carbonat) în procesul de reținere a nitraților utilizând rășina Purolite A-100;
- influența unor parametri (pH, concentrația inițială a nitraților, doză de rășină, timp de contact, temperatură) în procesul de reținere a nitraților utilizând rășina Purolite A-847;
- analiza termodinamică și cinetică a procesului de reținere a nitratilor utilizând rășina Purolite A-847;
- influența anionilor competitivi (ionul sulfat, ionul clorură, ionul carbonat) în procesul de reținere a nitraților utilizând rășina Purolite A-847;
- influența unor parametri (pH, concentrația inițială a nitraților, doză de rășină, timp de contact, temperatură) în procesul de reținere a nitraților utilizând rășina Purolite A-520E;
- analiza termodinamică și cinetică a procesului de reținere a nitratilor utilizând rășina Purolite A-520E
- influența anionilor competitivi (ionul sulfat, ionul clorură, ionul carbonat) în procesul de reținere a nitraților utilizând rășina Purolite A-520E;
- analiza comparativa a rezultatelor obținute în regim static pentru cele trei rășini studiate.

Rezultate bune s-au obținut în cazul rășinii Purolite A-100, motiv pentru care au fost efectuate experimente în regim dinamic utilizând rășina mai sus menționată. Studiile în regim dinamic au vizat:

- influența unor parametri cum ar fi: concentrația inițială a nitraților (C_0), debitul (F_v), forma ionica a rășinii asupra capacității de străpungere;
- aspecte privind regenerarea rășinii;
- studiul rășinii Purolite A-100 în procesul de reținere a nitraților utilizând probe de apă naturală;

În a doua parte a lucrării s-a urmarit determinarea posibilităților de aplicare a zeoliților modificați în procesul de reținere a nitraților utilizând soluții sintetice respectiv probe de apă naturală. Experimentele au fost

realizate în regim static și dinamic. În regim static s-a urmărit:

- determinarea capacității maxime de schimb utilizând zeoliți modificați tip Heulandit (Evros-Grecia; Metaxades-Grecia; Poona India) și chabazit (Italia);
- influența anionilor competitivi în reținerea nitraților utilizând Zeolitul Natural Hellenic (Evros-Grecia);
- influența dimensiunii particulei de zeolit în procesul de reținere a nitraților din soluții apoase;
- studiul cinetic al procesului utilizând zeoliți modificați (Evros-Grecia);

Studiul în regim dinamic a fost realizat pe același tip de zeolit modificat (Evros-Grecia) și s-a urmărit:

- determinarea capacității maxime de străpungere;
- influența debitului asupra procesului;
- studiul procesului utilizând probe de apă naturală cu conținut ridicat de nitrați

Capitolul 5. Materiale și metode folosite în cercetarea experimentală

Pentru cercetarea experimentală a procesului de reținere a nitraților, am ales schimbătorii de ioni: Purolite A-100, Purolite A 847 – anioniți slab bazici și Purolite A 520E – anionit puternic bazic.

În toate experimentele s-au folosit numai reactivi de puritate analitică, nefiind necesară purificarea lor preliminară. Soluțiile sintetice au fost preparate prin dizolvarea sărurilor corespunzătoare în apă bidistilată. În acest sens s-au preparat soluții stoc, iar soluțiile de lucru s-au preparat prin diluție din soluția stoc utilizând apă bidistilată.

Pentru determinarea concentrației de azotați prin măsurarea absorbanțelor soluțiilor a fost trasată curba de etalonare preliminară pentru fiecare experiment. Curba de etalonare respectă legea Lambert-Beer până la concentrații ale nitraților de 11 mgN/L. Măsurarea absorbanțelor la 220 nm, în UV, permite determinarea rapidă a concentrației nitraților.

Capitolul 6. Cercetarea experimentală în condiții statice pe baza izotermelor de schimb ionic

6.2. Studiul procesului pe schimbătorul de ioni Purolite A-100

Influența pH-ului. S-a observat creșterea capacității de reținere a nitraților odată cu scăderea pH-ului inițial al soluției de nitrați. Odată cu scăderea pH-ului, crește gradul de disociere a grupelor hidroxil din structura rășinii slab bazice, crescând astfel mobilitatea ionilor de schimb. În aceste condiții, scăderea pH-ului favorizează reținerea ionilor pe rășina anionică slab bazică Purolite A-100. În cazul soluțiilor puternic acide, $\text{pH}=1$, gradul de reținere a fost de 82.4 % în timp ce la pH-ul natural al soluției sintetice, $\text{pH}=5.8$, gradul de reținere a fost de 61.4 %.

Influența dozei de schimbător. Capacitatea de reținere a ionului nitrat scade odată cu creșterea dozei de rășină, în timp ce gradul de reținere crește. Odată cu creșterea dozei de rășină, crește numărul centrilor activi de pe suprafața schimbătorului, crescând astfel gradul de reținere. În același timp capacitatea de reținere scade odată cu creșterea dozei de rășină. Scăderea capacității de reținere poate fi explicată prin scăderea raportului dintre numărul inițial de moli de NO_3^- și numărul de centri activi de pe suprafața schimbătorului de ioni. Pentru eliminarea cantitativă a nitraților din soluție apoasă, doza optimă de rășină a fost stabilită la valoarea de 6.0 g rășină/L, când gradul de reținere a fost de aproximativ 90% ($q=7.45 \text{ mg/g}$) pentru concentrația inițială a nitraților $48 \text{ mgNO}_3^-/\text{L}$, și 66 % ($q = 13.79 \text{ mg/g}$) pentru concentrații inițiale a nitraților de $125 \text{ mgNO}_3^-/\text{L}$.

Influența concentrației inițiale. În Figura 6.3. s-a reprezentat variația capacității reținere respectiv a gradului de reținere a ionului nitrat în funcție de concentrația la echilibru.

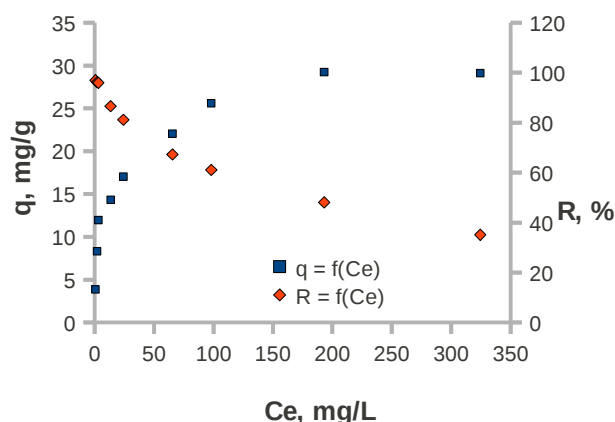


Figura 6.3. Influența concentrației inițiale în procesul de reținere a ionului nitrat pe rășina Purolite A-100 ($\text{pH} = 5.8$, doză rășină = 6 g/L , $t = 24^\circ \text{C}$, $t_{\text{ech.}} = 24 \text{ h}$)

Capacitatea de reținere crește odată cu creșterea concentrației inițiale a nitraților până la concentrația de aproximativ $372 \text{ mg NO}_3^-/\text{L}$ (corespunzătoare concentrației la echilibru de $142 \text{ mg NO}_3^-/\text{L}$), după care rămâne constantă, ceea ce sugerează atingerea echilibrului.

Creșterea capacității de reținere poate fi explicată prin creșterea raportului dintre numărul inițial de moli

de NO_3^- și numărul limitat de centri activi ai schimbătorului de ioni. Densitatea ionilor nitrat în soluție crește, astfel, schimbul ionic se poate realiza între ionii mobili din interiorul rășinii. Creșterea raportului dintre numărul inițial de moli de NO_3^- și numărul limitat de centri activi ai schimbătorului de ioni, prezintă efecte secundare asupra gradului de reținere care scade de la 97 % la 46 %, pe domeniu de concentrație studiat $24 \div 500 \text{ mg NO}_3^-/\text{L}$.

Influența timpului de contact. În Figura 6.4. este prezentată variația capacității de reținere în funcție de timpul de contact al soluției cu rășina.

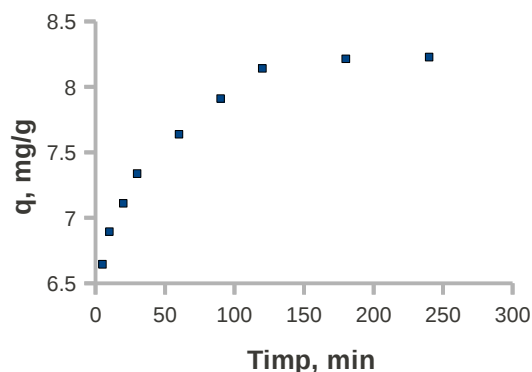


Figura 6.4. Influența timpului de contact în procesul de reținere a nitraților pe rasina Purolite A-100 (pH = 5.8, doză rășină = 6g/L, t = 24 °C, C = 50 mg NO_3^- /L)

Capacitatea de reținere a nitraților pe rășina Purolite A-100 crește cu creșterea timpului de contact în trei stadii. Procesul decurge foarte rapid în primul stadiu (I), în primele 5 minute, când valoarea capacității de reținere crește de 0 la 6.64 mg/g. În stadiul doi (II) procesul devine lent, valoarea capacității de reținere crește de la 6.64 mg/g la 8.2 mg/g, în aproximativ 180 minute. După această valoare capacitatea de reținere rămâne aproximativ constantă, (stadiul III), indicând atingerea stării de echilibru (după aproximativ 180 minute).

Influența temperaturii. Variația capacității de reținere a nitraților pe rășina Purolite A-100 în funcție de concentrația nitraților la echilibru pentru diferite temperaturi este prezentată în Figura 6.5., iar parametri caracteristici ai procesului de schimb în Tabelul 6.1.

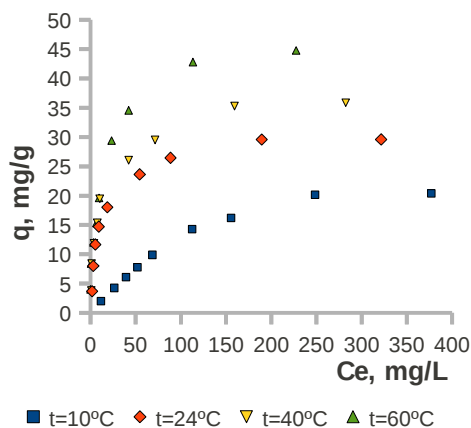


Figura 6.5. Variația capacității de reținere funcție de concentrația nitraților la echilibru pentru diferite temperaturi studiate (pH = 5.8, doză rășină = 6 g/L)

Creșterea temperaturii de la 10 °C la 60 °C determină o creștere a capacității de reținere de la 20.4 mg/g la 44.7 mg/g. Influența pozitivă a creșterii temperaturii poate fi atribuită creșterii numărului de centri activi ai schimbătorului disponibili pentru adsorbție prin creșterea porozității și a volumului total al porilor de adsorbant. Mobilitatea ionilor de schimb crește cu creșterea temperaturii ceea ce determină o îmbunătățire a procesului de adsorbție. Pentru temperaturi cuprinse între 24 – 60 °C, gradul de reținere a fost mai mare de 92 % ceea ce permite utilizarea rășinii la temperatura mediului ambiant (creșterea temperaturii nefiind rentabilă din punct de vedere economic).

Analiza termodinamică și cinetică

Procesul de adsorbție a nitraților pe rășina Purolite A-100 este descris cel mai bine de modelul izotermei Langmuir, când coeficientul liniar de regresie a fost mai mare de 0.99 pentru toate cele patru temperaturi studiate. Valorile capacităților de reținere calculate din ecuațiile de regresie liniare au fost apropiate de valorile experimentale în cazul modelului Langmuir comparativ cu modelul Dubinin-Radushkevick.

Konstanta Freundlich, K_f , care este o măsură a capacității de adsorbție a ionilor din soluție pe materialul adsorbant, crește cu creșterea temperaturii, prezentând valori apreciabile pe domeniul de temperatură 24 °C ÷ 60 °C. Constanta n , care arată afinitatea ionilor din soluție pentru materialul adsorbant (Bulut et al., 2007) prezintă valori mai mari decât 1, ceea ce indică adsorbție favorabilă a nitraților pe rășina Purolite A-100.

Valoarea energiei de adsorbție, E , este utilizată pentru a estima tipul reacției de sorbție. Valori ale energiei libere E , cuprinse între 8÷12 kJ/mol sunt caracteristice procesului de schimb ionic (Malkoc, 2006). Pentru temperaturi cuprinse între 24 ÷ 60 °C energia liberă de adsorbție a fost de aproximativ 12 kJ/mol, valoare caracteristică procesului de schimb ionic. La temperaturi scăzute, 10°C, energia liberă a fost de numai 8 kJ/mol. Acest lucru se datorează faptului că odată cu scăderea temperaturii scade mobilitatea ionilor de schimb, procesul de reținere a nitraților pe rășina studiată nefiind favorabil.

Termodinamica procesului

Valoarea energiei libere Gibbs, ΔG , constituie criteriul de apreciere a evoluției sistemului de schimb ionic. Pentru toate temperaturile studiate energia liberă Gibbs prezintă valori negative ceea ce indică proces spontan respectiv afinitate a rășinii pentru ionii din soluție (Macoveanu et al., 2002).

Valoarea pozitivă a entalpiei ($\Delta H > 0$), indică o reacție endoterma, favorizată de creșterea temperaturii. Cu cât entalpia de schimb este mai mare în valoare absolută cu atât caracterul legăturilor ce se stabilesc între ionul supus schimbului și matricea rășinii va fi mai înaintat ionic, iar procesul va decurge mai repede (Strâmbeanu et al., 1999).

Entropia este o măsură a gradului de ireversibilitate al transformărilor fizice, chimice, biochimice etc., o măsură a degradării energiei ordonate în energie dezordonată în sisteme de evoluție, în general o măsură a degradării structurilor ordonate (Bourceanu, 2009). Valori $\Delta S > 0$ reflectă creșterea dezordinii sistemului la înlocuirea ionilor de schimb (Macoveanu et al., 2002).

Cinetica procesului de reținere a nitraților pe rășina Purolite A-100

Coeficientul liniar de regresie a fost mai mare în cazul modelului cinetic de ordin pseudo-doi. De asemenea, valoarea capacității de reținere calculată cu ecuația modelului de ordin pseudo-doi a fost foarte apropiată de valoarea obținută experimental ($q_{\text{exp.}}=8.22$ mg/g), comparativ cu valoarea capacității de reținere calculată din ecuația modelului de ordin pseudo-unu care a fost mult mai mică.

Acest lucru sugerează faptul că procesul de sorbție a nitraților pe rășina Purolite A-100 este descris cel mai bine de modelul cinetic de ordin pseudo-doi, care se bazează pe faptul că etapa determinantă de viteză ar putea fi sorbția chimică sau chemosorbția, care implică forțe de valență prin intermediul schimbului de electroni între adsorbant și ionii din soluție (Ho and McKay, 1999; Kumar and Porkodi, 2008; Ho et al., 2001, b).

6.7. Concluzii

În urma studiului în regim static a procesului de reținere a nitraților utilizând rășini tip Purolite se pot formula următoarele concluzii:

- în cazul rășinii Purolite A-100 s-au obținut rezultate comparabile cu rășina nitrat selectivă, Purolite A-520E. În Figura 6.38 sunt prezentate izotermele de sorbție pentru cele trei rășini studiate.

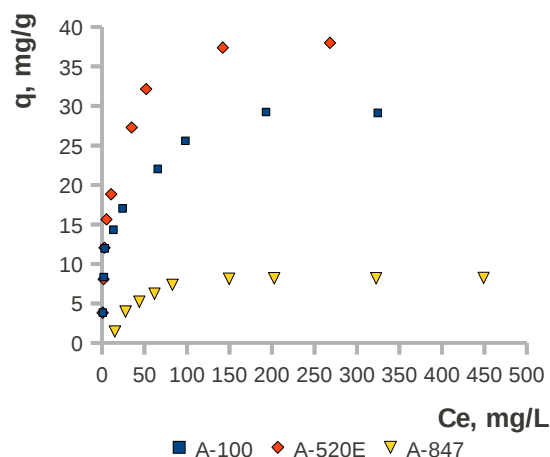


Figura 6.38. Izotermele de sorbție în procesul de reținere a nitraților pe rășini tip Purolite (pH = 5.8, doză rășină = 6g/L, t = 24 °C, $t_{\text{ech.}}=24$ h)

În cazul rășinii non selective, Purolite A-100, concentrația la echilibru a fost cuprinsă între $0.72 \text{ mgNO}_3^-/\text{L} \div 24 \text{ mgNO}_3^-/\text{L}$ pentru concentrații inițiale ale nitraților cuprinse între $24 \text{ mgNO}_3^-/\text{L} \div 128$

mgNO_3^-/L , ceea ce înseamnă că rășina studiată poate produce apă cu un conținut de nitrați sub nivelul maxim acceptat.

- Experimentele privind influența pH-ului arată o creștere a capacității de reținere cu scăderea pH ului pentru toate rășinile studiate. În cazul rășinii Purolite A-100 s-a observat o creștere logaritmică a pH-ului funcție de concentrația la echilibru, motiv pentru care rășina poate fi aplicată cu rezultate bune în cazul apelor acide. În Figura 6.39. este prezentată variația pH-ului soluției rezultate în urma procesului de adsorbție a nitraților pe rășina slab bazică Purolite A-100 (forma bază liberă) funcție de concentrația la echilibru.

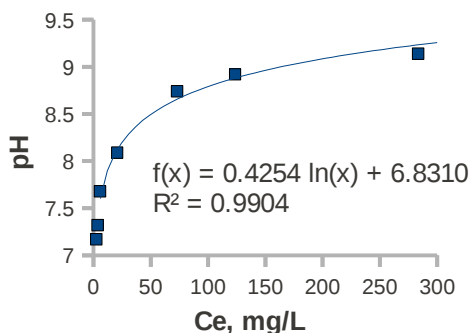


Figura 6.39. Variația pH-ului efluentului funcție de concentrația la echilibru în procesul de reținere a nitraților pe rășina Purolite A-100 (pH = 5.8, doză rășină = 6g/L, $t = 24\text{ }^\circ\text{C}$, tech.=24 h)

- Procesul de sorbție a nitraților pe rășini tip Purolite este descris cel mai bine de modelul cinetic de ordin pseudo-doi, care se bazează pe faptul că etapa determinantă de viteză ar putea fi sorbția chimică sau chemosorbția, care implică forțe de valență prin intermediul schimbului de electroni între adsorbant și ionii din soluție.
- Creșterea temperaturii influențează pozitiv procesul de reținere a nitraților pentru toate cele trei rășini studiate. Comportare similară s-a observat în cazul rășinilor macroporoase Purolite A-100 și Purolite A-520E comparativ cu rășina acrilică Purolite A-847 când capacitatea de reținere a fost mai mică (Figura 6.7) iar parametri caracteristici ai izotermelor de sorbție sugerează că adsorbția se realizează doar la suprafața rășinii. În cazul rășinilor macroporoase marimea constantelor Freundlich arată o afinitatea a rășinilor pentru ionii nitrat comparativ cu valorile obținute în cazul rășinii Purolite A-847 care au fost mult mai mici. Valorile energiei de libere de sorbție sunt caracteristice procesului de schimb ionic ($8\div 12\text{ kJ/mol}$), pentru toate rășinile studiate.
- Valorile parametrilor termodinamici arată că procesul de reținere a nitraților pe rășini tip Purolite este un proces spontan ($\Delta G < 0$), iar valoarea pozitivă a entalpiei ($\Delta H > 0$), indică o reacție endoterma, favorizată de creșterea temperaturii.

Variația capacității de reținere funcție de temperatură pentru cele trei rășini studiate este prezentată în Figura 6.40.

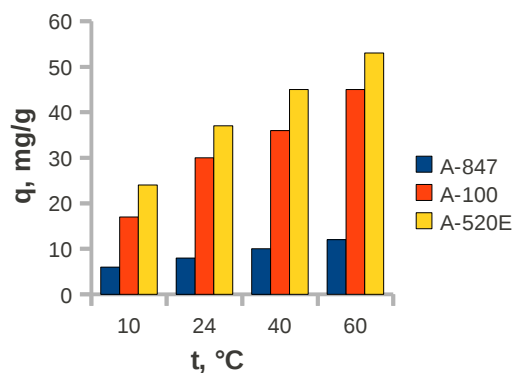


Figura 6.40 Variația capacitații de reținere funcție de temperatură în procesul de reținere a nitraților pe rășini tip Purolite (pH = 5.8, doză rășină = 6g/L, $t_{ech.}=24$ h)

Din Figura 6.7. se observă că în cazul rășinii Purolite A-100 valorile capacitații de reținere au fost foarte apropiate de valorile capacitații de reținere obținute în cazul rășinii nitrat selective Purolite A-520E. În aceste condiții se poate afirma ca procesul de reținere a nitraților pe rășini tip Purolite este influențat mai mult de structura macroporoasă a rășinilor decât de grupele functionale ale acestora.

Capitolul 7. Cercetări experimentale în condiții dinamice pe schimbătorul de ioni Purolite A-100 pe baza curbelor de străpungere

S-a studiat posibilitatea eliminării nitraților utilizând rășina anionică slab bazică, Purolite A-100. În studiile efectuate s-a urmărit influența unor parametri asupra procesului de schimb ionic și anume: concentrația inițială a nitraților, debitul soluției procesate și influența formei ionice a rășinii.

7.2. Influența concentrației inițiale a soluției procesate

Variația capacității maxime de schimb a rășinii Purolite A-100, în funcție de concentrația inițială a nitraților, este prezentată în Figura 7.5.

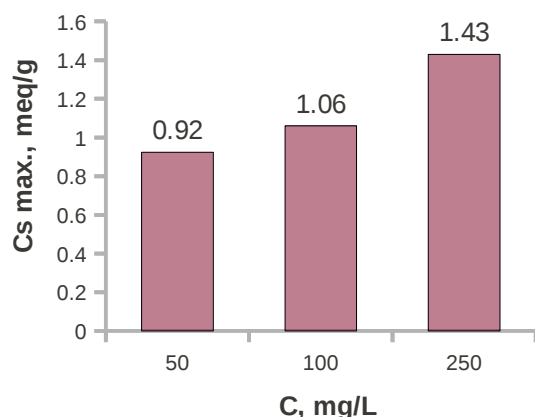


Figura 7.5. Variația capacității maxime de schimb a rășinii Purolite A-100 în funcție de concentrația inițială a nitraților ($pH_{init}=5.8$, $t=24^{\circ}C$, $m=0.5\pm0.003$ g rășină uscată)

Se observă din Figura 7.1. că odată cu creșterea concentrației inițiale a nitraților capacitatea maximă de schimb crește. Această creștere poate fi datorată faptului că odată cu creșterea concentrației inițiale a nitraților crește raportul dintre numărul de moli de azotat și numărul de centri activi de pe suprafața schimbătorului, densitatea ionilor nitrat în soluția procesată crește, astfel schimbul ionic se poate realiza între ionii mobili din interiorul rășinii (Ceică et al., 2011, b).

7.3. Influența formei ionice a rășinii

Rășina anionică slab bazică, Purolite A-100, poate fi utilizată atât în forma HO^{-} cât și în forma Cl^{-} . Modificarea rășinii din forma HO^{-} în forma Cl^{-} s-a realizat cu soluție NaCl de concentrație 40 g/L.

Variația capacității maxime de schimb pentru cele două forme ionice ale rășinii Purolite A-100, este prezentată în Figura 7.7.

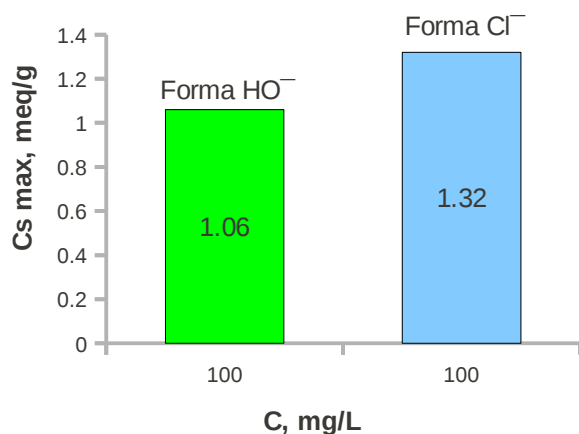


Figura 7.7. Variația capacității maxime de schimb a rășinii Purolite A-100 în forma HO⁻ respectiv în forma Cl⁻ (pH_{init}=5.8, t=24°C, m=0.5±0.003 g rășină uscată, C=100 mgNO₃⁻/L).

Capacitatea maximă de schimb a fost mai mare în cazul rășinii Purolite A-100 forma Cl⁻. Alegerea formei ionice a rășinii se face în funcție pH-ul efluentului.

S-a observat că pH-ul soluției în faza de epuizare a rășinii în forma HO⁻ crește în timp, iar în cazul rășinii în forma Cl⁻ rămâne aproximativ constant. În aceste condiții, se recomandă utilizarea rășinii în forma HO⁻ atunci când coloana anionica este cuplată cu o coloană cationică care operează în forma H⁺ (Ceică et al., 2011, b).

7.4. Influența debitului soluției procesate

Variația capacității maxime de schimb la diferite valori ale debitului soluției procesate în reținerea nitraților pe rășina Purolite A-100, (concentrația inițială a nitraților a fost de 100 mgNO₃⁻/L) este prezentată în Figura 7.10.

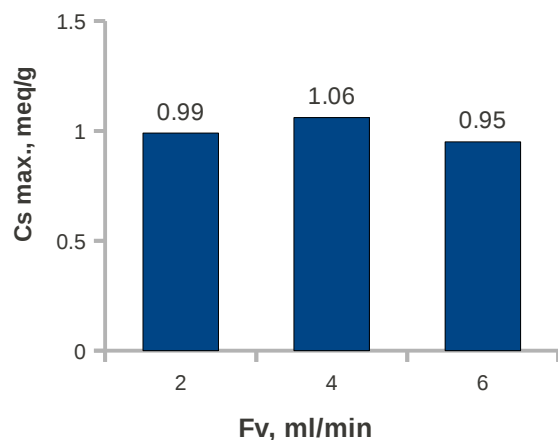


Figura 7.10. Variația capacității maxime de schimb a rășinii Purolite A-100 în funcție de debitul soluției procesate

Capacitatea maximă de schimb rămâne aproximativ constantă cu variația debitului (Figura 7.10). Din Figura 7.4. se observă însă, că la utilizarea debitelor mari timpul de contact între faza lichidă și faza solidă este mic, ceea ce duce la apariția timpurie a “timpului de rupere”, fapt care se reflectă în calitatea inferioară a apei

obținute (gradul de reținere scade odată cu creșterea debitului de curgere, pentru aceeași concentrație inițială de azotat și același “timp de rupere”) (Ceică et al., 2011, b).

Aspecte privind regenerarea rășinii. Rășina a fost complet regenerată la trecerea prin coloană a 32 BV (ml NaOH/ml rășină), în condițiile mai sus specificate.

A fost determinată capacitatea maximă de schimb după două cicluri de regenerare, utilizând concentrații inițiale ale nitratilor de $100 \text{ mgNO}_3^-/\text{L}$. În ambele situații rășina a fost complet regenerată la trecerea prin coloana a 32 BV (ml NaOH/ml rășină), în condiții similare cu experimentul precedent ($C_{\text{NaOH}} = 40 \text{ g/L}$; $m = 0.05 \pm 0.003 \text{ g}$; $h = 2.1 \text{ cm}$; $D_i = 9 \text{ mm}$; $F_v = 2 \text{ ml/min}$) (Ceică et al., 2011, b).

S-a observat că rășina anionică slab bazică, Purolite A-100, poate fi utilizată cu rezultate foarte bune atât după primul cât și după al doilea ciclu de regenerare, capacitatea de străpungere nu se modifică (Ceică et al., 2011, b).

7.5. Eliminarea nitratilor utilizând probe de apă naturală cu conținut ridicat de azotați

A fost determinată capacitatea maximă de schimb a rășinii Purolite A-100, utilizând probă de apă naturală (sursa Zagori). Experimentul s-a realizat în aceleași condiții experimentale ca și cazul soluțiilor sintetice. Concentrația azotaților a fost ajustată până la valoarea de $107 \text{ mgNO}_3^-/\text{L}$ utilizând soluție de NaNO_3 .

Ca și în cazul soluțiilor sintetice, punctul de rupere apare după trecerea prin coloana a 50 BV (ml soluție azotat/ml rășină). Valoarea capacității maxime de schimb nu se modifică în prezența altor componente prezente în apă (1.07 meq/g față de 1.06 meq/g în cazul soluțiilor sintetice) (Ceică et al., 2011, b).

7.6. Concluzii

În urma determinărilor experimentale efectuate în regim dinamic pe rășina anionică slab bazică, Purolite A-100, privind îndepărtarea nitratilor din apă se pot formula următoarele concluzii:

- capacitatea maximă de schimb crește odată cu creșterea concentrației inițiale a nitratilor, însă diferențele nu sunt semnificative, astfel încât ținând cont de valoarea gradului de reținere, care este cu atât mai mic cu cât concentrația inițială a soluției procesate este mai mare; cât și de valoarea lungimii zonei de schimb ionic care este cu atât mai mare cu cât concentrația inițială a nitratilor este mai mare. În aceste condiții concentrația optimă în procesul de reținere a nitratilor în regim dinamic este de $100 \text{ mgNO}_3^-/\text{L}$;
- capacitatea maximă de schimb rămâne aproximativ constantă cu variația debitului, însă, la utilizarea debitelor mari, timpul de contact între faza lichidă și faza solidă este mic, ceea ce duce la apariția timpurie a “timpului de rupere”, fapt care se reflectă în calitatea inferioară a apei

obținute; debitul optim de lucru este de 2 ml/min;

- capacitatea maximă de schimb a fost $>1\text{ meq/g}$ pentru cele două forme ionice ale rășinii (1.06 meq/g forma HO^- și 1.32 meq/g în forma Cl^-), ceea ce permite utilizarea rășinii în ambele forme. Alegerea formei ionice a rășinii se face în funcție pH-ul eluentului;
- rășina anionică, Purolite A-100, a fost complet regenerată la trecerea prin coloana a 32 BV (ml NaOH/ml rășină), iar capacitatea maximă de schimb rămâne aproximativ aceeași după primul și după al doilea ciclu de regenerare;
- capacitatea maximă de schimb nu se modifică în prezența cationilor și anionilor din probele de apă naturală, ceea ce permite utilizarea rășinii în aplicațiile practice de îndepărtare a nitraților din apele cu conținut ridicat de azotați.

Capitolul 8. Cercetări experimentale privind reținerea nitraților utilizând zeoliți modificați în regim static și dinamic

8.2.2. Prepararea zeoliților modificați

Modificare suprafeței tufurilor zeolitice cu HDTMABr a fost studiată de numeroși cercetători (Li and Bowman, 2001a; Wibowo et al., 2011; Li, 2003; Li et al., 1998; Li and Bowman, 2001b).

Modificare zeoliților s-a realizat după modelul descris de Schick și colab. (Schick și colab. ;2010). 5 g zeolit a fost pus în contact cu 25 ml soluție HDTMABr de concentrație 60 mmol/L. Amestecul a fost menținut sub agitare timp de 24 ore la temperatura de 60 °C, după care a fost filtrat, spălat și uscat peste noapte la temperatura de 70 °C.

8.3. Studii în condiții statice pe baza izotermelor de adsorbție

8.3.1. Influența parametrilor procesului

Influența concentrației inițiale a nitraților

Capacitatea de reținere crește odată cu creșterea concentrației inițiale a nitraților până la concentrația de aproximativ 372 mg NO₃⁻/L (corespunzătoare concentrației la echilibru de 193 mg NO₃⁻/L), după care rămâne constantă, ceea ce sugerează atingerea echilibrului.

Datele la echilibru au fost interpretate pe baza izotermelor de sorbție. Procesul de sorbție a nitraților pe zeoliți modificați este descris cel mai bine de modelul izotermei Langmuir, când coeficientul liniar de regresie a fost de 0.997, iar valoarea capacității maxime de reținere a fost foarte apropiată de valoarea obținută experimental ($q_{exp.}=4.93 \text{ mgNO}_3^-/\text{g zeolit}$).

Valoarea energiei de adsorbție, E, este utilizată pentru a estima tipul reacției de sorbție. Valori ale energiei libere E, cuprinse între 8÷12 kJ/mol sunt caracteristice procesului de schimb ionic.

Valoarea energiei libere de adsorbție (10 kJ/mol), sugerează faptul că adsorbția nitraților pe zeoliți modificați se realizează prin schimb ionic (Ceică et al., 2011, c).

8.3.2. Influența anionilor competitivi în procesul de reținere a nitraților pe zeoliți modificați

Studiul s-a realizat pe baza izotermelor de sorbție în sisteme binare: NO₃⁻+HCO₃⁻; NO₃⁻+SO₄²⁻; NO₃⁻+Cl⁻ utilizând zeolitul modificat Evros, Grecia (89% clinoptilolite).

Prezența anionilor competitivi nu influențează semnificativ procesul de reținere a nitraților pe zeolitul modificat studiat. S-a observat variații mici ale capacităților de reținere respectiv ale gradului de reținere în prezența anionilor competitivi. Concentrațiile anionilor competitivi au fost mai mari decât concentrațiile maxim admise, iar concentrația azotaților a fost variată pe domeniul 24–500 mgNO₃⁻/L. Astfel, se poate afirma că zeolitul modificat studiat este selectiv față de ionul nitrat (Ceică et al., 2011, c).

8.3.3. Studiul cinetic al procesului

Coeficientul liniar de regresie a fost mai mare în cazul modelului cinetic de ordin pseudo-doi. De asemenea, valoarea capacității de reținere calculată cu ecuația modelului de ordin pseudo-doi a fost foarte apropiată de valoarea obținută experimental ($q_{\text{exp.}} = 2.49$ mg/g), comparativ cu valoarea capacității de reținere calculată din ecuația modelului de ordin pseudo-unu.

Acest lucru sugerează faptul că procesul de sorbție a nitraților pe zeolitul modificat studiat este descris cel mai bine de modelul cinetic de ordin pseudo-doi, care se bazează pe faptul că etapa determinantă de viteză ar putea fi sorbția chimică sau chemosorbția, care implică forțe de valență prin intermediul schimbului de electroni între adsorbant și ionii din soluție (Ceică et al., 2011, c).

8.4. Studii în condiții dinamice pe baza curbelor de străpungere

Pentru studiul procesului în regim dinamic pe zeoliți modificați (heulandit, 89%cli.) s-au ales următorii factori: concentrația inițială a nitraților (C) și debitul (Fv). Modul de operare a acestor parametri influențează în special capacitatea de străpungere și gradul de reținere a ionilor nitrat pe rășina studiată, motiv pentru care analiza procesului s-a făcut pe baza acestor parametri.

Experimentele s-au realizat la temperatura mediului ambiant (24°C), pH = 5.8 pentru soluțiile sintetice și 7.4 în cazul probei de apă naturală, utilizând aceeași cantitate de zeolit (1.5 ± 0.003 g zeolit).

8.4.1. Influența concentrației inițiale a soluției procesate

S-a observat creșterea capacității maxime de schimb cu creșterea concentrației inițiale a nitraților. Această creștere este datorată faptului că odată cu creșterea concentrației inițiale a nitraților crește raportul dintre numărul de moli de azotat și numărul de centri activi de pe suprafața zeolitului, densitatea ionilor nitrat în soluția procesată crește, procesul de schimb ionic fiind astfel îmbunătățit (Ceică et al., 2011, d).

8.4.2. Influența debitului de curgere a soluției procesate

Capacitatea maximă de schimb rămâne aproximativ constantă cu variația debitului. S-a observat că la

utilizarea debitelor mari timpul de contact între faza lichidă și faza solidă este mic, ceea ce duce la apariția timpurie a “timpului de rupere”, fapt care se reflectă în calitatea inferioară a apei obținute (rezultă ape cu conținut ridicat de azotat) (Ceică et al., 2011, d).

Concluzii generale

În această lucrare sunt prezentate rezultatele experimentale în procesul de reținere a nitraților din ape utilizând rășini anionice tip Purolite și zeoliți modificați.

Studiile din literatură au arătat că schimbul ionic este o metodă avantajoasă comparativ cu celelalte metode datorită simplității în funcționare și costuri reduse. Principalul inconvenient al proceselor de schimb ionic îl reprezintă necesitatea eliminării sarurilor eliberate în cantitate stoechiometrică, în urma procesului de schimb.

Studiile prezente au urmărit posibilitățile de aplicare a rășinilor slab bazice, forma HO^- , datorită. Ionul hidroxil, eliberat în urma procesului de schimb în cantitate stoechiometrică, poate fi ușor neutralizat prin tratare cu un acid.

Studiile pe rășini anionice tip Purolite s-au condus mai întâi în regim static pentru a pune în evidență performanțele de sorbție ale fiecărei rășini.

În urma studiului în regim static a procesului de reținere a nitratilor utilizând rășini tip Purolite s-au formulat următoarele concluzii:

- Rășina non-selectivă Purolite A-100 prezintă rezultate comparabile cu rășina selectivă A-520E. În cazul rășinii non selective, concentrația la echilibru a fost cuprinsă între $0.72 \text{ mgNO}_3^-/\text{L} \div 24 \text{ mgNO}_3^-/\text{L}$ pentru concentrații inițiale ale nitraților cuprinse între $24 \text{ mgNO}_3^-/\text{L} \div 128 \text{ mgNO}_3^-/\text{L}$, ceea ce înseamnă că rășina studiată poate produce apă cu un conținut de nitrați sub nivelul maxim acceptat.
- Experimentele privind influența pH-ului arată o creștere a capacității de reținere cu scăderea pH ului pentru toate rășinile studiate. În cazul rășinii Purolite A-100 s-a observat o creștere logaritmică a pH-ului funcție de concentrația la echilibru, motiv pentru care rășina poate fi aplicată cu rezultate bune în cazul apelor acide.
- Creșterea temperaturii influențează pozitiv procesul de reținere a nitraților pe rasiile studiate. Comportare similară s-a observat în cazul rășinilor macroporoase, Purolite A-100 și Purolite A-520E, în timp ce în cazul rășinii acrilice, Purolite A-847, capacitatea de reținere a fost mult mai mica. În cazul rășinilor macropoase marimea constantelor Freundlich arată o afinitatea a rășinilor pentru ionii nitrat comparativ cu valorile obținute în cazul rășinii Purolite A-847 care au fost mult mai mici. Valorile

energiei de libere de sorbție sunt caracteristice procesului de schimb ionic ($8\div 12$ kJ/mol), pentru toate rășinile studiate.

- Valorile parametrilor termodinamici arată că procesul de reținere a nitraților pe rășini tip Purolite este un proces spontan ($\Delta G < 0$), iar valoarea pozitivă a entalpiei ($\Delta H > 0$), indică o reacție endoterma, favorizată de creșterea temperaturii.

În urma studiului comparativ, în regim static, a celor trei rășini, rezultate bune s-au obținut în cazul rășinii Purolite A-100, motiv pentru care au fost efectuate experimente în regim dinamic utilizând rășina menționată.

În urma determinărilor experimentale efectuate în regim dinamic s-au formulat următoarele concluzii:

- Capacitatea maximă de schimb crește odată cu creșterea concentrației inițiale a nitraților, însă diferențele nu sunt semnificative, astfel încât ținând cont de valoarea gradului de reținere, care este cu atât mai mic cu cât concentrația inițială a soluției procesate este mai mare; cât și de valoarea lungimii zonei de schimb ionic care este cu atât mai mare cu cât concentrația inițială a nitraților este mai mare. În aceste condiții concentrația optimă în procesul de reținere a nitraților în regim dinamic este de $100 \text{ mgNO}_3^-/\text{L}$.
- Capacitatea maximă de schimb rămâne aproximativ constantă cu variația debitului, însă, la utilizarea debitelor mari, timpul de contact între faza lichidă și faza solidă este mic, ceea ce duce la apariția timpurie a “timpului de rupere”, fapt care se reflectă în calitatea inferioară a apei obținute; debitul optim de lucru este de 2 ml/min .
- Capacitatea maximă de schimb a fost $> 1 \text{ meq/g}$ pentru cele două forme ionice ale rășinii (1.06 meq/g forma HO^- și 1.32 meq/g în forma Cl^-), ceea ce permite utilizarea rășinii în ambele forme. Alegerea formei ionice a rășinii se face în funcție de pH-ul eluentului.
- Rășina anionică, Purolite A-100, a fost complet regenerată la trecerea prin coloana a 32 BV (ml NaOH/ml rășină), iar capacitatea maximă de schimb nu se modifică după primul și după al doilea ciclu de regenerare.
- Capacitatea maximă de schimb nu se modifică în prezența cationilor și anionilor din probele de apă naturală, ceea ce permite utilizarea rășinii în aplicațiile practice de îndepărtare a nitraților din apele cu conținut ridicat de azotați.

În a doua parte a lucrării sunt prezentate rezultatele experimentale în eliminarea nitraților utilizând zeoliți modificați. Studiile s-au condus în regim static și dinamic.

Studiile în regim static au condus la următoarele concluzii:

- Pentru eliminarea excesului de HDTMABr, imediat după prepararea zeoliților modificați, nu se recomandă utilizarea cantităților mari de apă, deoarece acest lucru poate duce la eliminarea moleculelor

organice adsorbite la suprafața zeoliților și implicit la scăderea capacității de reținere.

- Capacitatea de reținere crește odată cu creșterea concentrației inițiale a nitraților prin creșterea raportului dintre numărul inițial de moli de NO_3^- și numărul limitat de centri activi de pe suprafața zeoliților;
- În studiile privind influența tipului de zeolit, rezultate bune s-au obținut în cazul zeoliților tip heulandit zona Evros, Grecia respectiv zona Metaxades, Grecia comparativ cu chabazitul italian și zeolitul din zona Poona, India.
- Valoarea energiei libere de sorbție, 10 kJ/mol, sugerează faptul că sorbția nitraților pe zeoliți modificați se realizează prin schimb ionic;
- Prezența anionilor competitivi (sulfat, clorură, carbonat) nu influențează semnificativ procesul de reținere a nitraților pe zeolitul modificat (Evros, Grecia) cu conținut de 89% clinoptilolit, ceea ce sugerează că zeolitul studiat este selectiv față de nitrați.
- Procesul de sorbție a nitraților pe zeolitul tip heulandit (89%cli.) este descris cel mai bine de modelul cinetic de ordin pseudo-doi, care se bazează pe faptul că etapa determinantă de viteză ar putea fi sorbția chimică sau chemosorbția.
- Capacitatea maximă de străpungere pentru zeolitul modificat (Evros, Grecia) a fost de 17.9 mg NO_3^- /L iar debitul de curgere a soluției prin coloană nu influențează marimea capacității de străpungere.
- Capacitatea maximă de schimb nu se modifică în prezența cationilor și anionilor din probele de apă naturală, ceea ce permite utilizarea zeoliților modificați în aplicațiile practice de îndepărtare a nitraților din apele cu conținut ridicat de azotați.

Activitatea științifică privind subiectul tezei de doctorat

Articole publicate/în curs de publicare în reviste cotate ISI:

- Tofan L., Paduraru C., Crețescu I., **Ceică A.**, Neagu V., (2010), Chelating sorbent containing two types of functional groups-hydroxamic acid and amidoxime for lead (II) ions effluent management, *Environmental Engineering and Management Journal*, Iasi, Romania; **9**, 113-118;
- Bulgariu L., **Ceică A.**, Cretescu I., Balasanian I., (2010), Equilibrium and kinetics study of removal nitrate from water by Purolite A-100 resin, *Revista de chimie*, Bucharest, Romania; **61**, 1136- 1141;
- Ceică A.**, Bulgariu L., Lazar L., Cretescu I., Balasanian I., (2011), Influence of parameters to removal nitrate from water by Purolite A-520E resin, *Environmental Engineering and Management Journal*, Iasi Romania, în curs de publicare;
- Bulgariu L., **Ceică A.**, Lazar L., Cretescu I., Balasanian I., (2011), Equilibrium and kinetics study of removal nitrate from water by Purolite A-520E resin, *Environmental Engineering and Management Journal*, Iasi, Romania, în curs de publicare;
- Ceică A.**, Bulgariu L., Lazar L., Cretescu I., Balasanian I., Research on nitrates removal from water using non-selective Purolite A-847 resin, *Journal of Environmental Protection and Ecology*; în curs de publicare;
- Ceică A.**, Misaelides P., Zamboulis D., Nitrates removal from water using the weak base anions resin Purolite A-100, *Desalination*, în curs de publicare;
- Ceică A.**, Misaelides P., Zamboulis D., Nitrates removal from aqueous solution using surfactant-modified natural zeolitic materials, *Microporous and Macroporous Materials*, în curs de publicare;
- Ceică A.**, Misaelides P., Zamboulis D., Nitrates removal from water using surfactant-modified natural zeolite. Column experiments, *Microporous and Macroporous Materials*, în curs de publicare;

Articole publicate/în curs de publicare în reviste recunoscute CNCISI:

- Bulgariu L., **Ceică A.**, Balasanian I., (2010), Spectrophotometric method for nitrate analysis, *Buletinul Institutului Politehnic din Iași*, Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi", Iași, Tomul LVI (LX), Fasc. 1., 127-131;
- Bulgariu L., **Ceică A.**, Cretescu I., Balasanian I., (2010), Influence of parameters to removal nitrate from water by Purolite A 100, *Analele Universitatii Dunarea de Jos din Galati*, Romania, **1**, 41-47,
- Ceică A.**, Bulgariu L., Lazar L., Cretescu I., Balasanian I., (2010), Removal of nitrates from water in

presence of competitors anions using Purolite resins; *Buletinul Institutului Politehnic din Iași*, Tomul LVI (LX), Fasc. 4, Secția Chimie și Inginerie Chimică, 119-131;

Ceică A., Bulgariu L., Lazar L., Cretescu I., Balasanian I., (2011), Influence of cations on Nitrate Removal Using Purolite Resins, *Buletinul Institutului Politehnic din Iași*, Tomul LVII (LXI), Fasc. 2, Secția Chimie și Inginerie Chimică, 99-107, ISSN 6254-7 104;

Comunicări prezentate la manifestări științifice naționale și internaționale :

- Bulgariu L., Ceică A., Balasanian I., Spectrophotometric method for nitrate analysis - *Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului*, Ediția a VI-a, „Noi frontiere în chimie și inginerie chimică, Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași, Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, 18-20 noiembrie 2009, Iași, România;
- **Ceică A.**, Bulgariu L., L. Lazar; Cretescu I., Balasanian I., Removal of nitrates from water in presence of competitors anions using Purolite resins - *Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului*, Ediția a VII-a, Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași, Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, 17-19 noiembrie 2010, Iași, România;
- **Ceică A.**, Bulgariu L., L. Lazar; Cretescu I., Balasanian I., Research on nitrates removal from water using non-selective Purolite A-847 resin - „*Control and Metrology of Environmental Quality Factors*”, 23-27 November 2010, Iasi, Romania;
- **A. Ceică**, P. Misaelides, D. Zamboulis; Nitrates removal from aqueous solution using surfactant-modified natural zeolitic materials; “10th Congress of the Italian Zeolite Association: Advances in Zeolite Science and Technology”, Napoli (Italy), 14-17 September 2011.

Bulgariu L., **Ceică A.**, Lazar L., Cretescu I., Balasanian I., (2011), Equilibrium and Kinetics Study on Removal Nitrate from Water by Purolite A-520E resin; 6th International Conference on Environmental Engineering and Management, 1-4 September 2011, Balatonalmádi, Hungary, 95-96;

Bibliografie selectivă

- Bourceanu G., (2009), *Fundamentele termodinamicii chimice*, Editura Tehnică, Bucuresti, România;
- Boumediene M., Achour D., (2004), Denitrification of the underground waters by specific resin exchange of ion, *Desalination*, **168**, 187–194;
- Beltrán de Heredia J., Domínguez J. R., Cano Y., Jimeénez I., (2006), Nitrate removal from groundwater using Amberlite IRN-78: Modelling the system, *Applied Surface Science*, **2**, 6031–6035;
- Chabani M., Amrane A., Bensmaili A., (2007), Kinetics of nitrates adsorption on Amberlite IRA 400 resin, *Desalination*, **206**, 560-567;
- Dziubek A., Mackiewicz J., (2009), Removal of nitrates from water by selective ion exchange, *Environment Protection Engineering*, **35**, 171-177;
- Eaton A.D., Clesceri L.S., Greenberg A.E., (1995), *Standard Methods for examination of water and wastewater*, 19th Edition;
- Filippidis A., Kantiranis N., (2007), Experimental neutralization of lake and stream waters from N. Greece using domestic HEU-type rich natural zeolitic material, *Desalination*, **213**, 47-55;
- Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G., (2001), Removal of lead(II) from effluents by biosorption on peat using second-order kinetics, *Separation Science and Technologies*, **36**, 241-261, a;
- Ho Y.S., Chiang C-C., Hsu Y-C., (2001), Sorption kinetics for dye removal from aqueous solution using activated clay, *Separation Science and Technologies*, **36**, 2473-2488, b;
- Ho Y.S., McKay G., (1999), Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, **34**, 451–465;
- Inglezakis V.J., Pouloupoulos S.G., (2006), *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis Design of Operations and Environmental Applications*, Elsevier, Amsterdam;
- Ionescu T.D., (1964), *Schimbători de ioni*, Editura Tehnică, Bucuresti, România;
- Itodo A.U., Itodo H.U., (2010), Sorption Energies Estimation Using Dubinin-Radushkevich and Temkin Adsorption Isotherms, *Life Science Journal*, **7**, 31-39;
- Itodo A.U., (2011), Derived low cost biosorbent as water decolourizer, *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Science*, **2**, 693-700;
- Kumar M., Chakraborty S., (2006), Chemical denitrification of water by zero valent magnesium powder, *Journal of Hazardous Materials*, **B135**, 112-121;

- Kumar K.V., Porkodi K., (2008), Pseudo Second Order Kinetics for the Sorption of Auramine O onto Activated Carbon, *Indian Chemical Engineer*, **50**, 227-238;
- Lee I-H., Kuan Y-C., Chern J-M., (2007), Equilibrium and kinetics of heavy metal ion exchange, *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, **38**, 71–84;
- Li Z., Bowman R.S., (2001a), Retention of inorganic anions by organo-kaolinite, *Water Research*, **35**, 3771-3776,;
- Li Z., (2003), Use of surfactant-modified zeolite as fertilizer carriers to control nitrate release, *Microporous and Mesoporous Materials*, **61**, 181–188;
- Li Z., Roy S.J., Zou Y., Bowman R.S., (1998), Long-Term Chemical and Biological Stability of Surfactant-Modified Zeolite, *Environmental Science Technology*, 32, 2628-2632,;
- Lipșa C., (2005), *Optimizarea procesului de epurare a unor ape uzate în vederea eliminării sărurilor conținute*, PhD Thesis, Universitatea Tehnică “Gh. Asachi”, Iasi, Romania;
- Malkoc E., (2006), Ni(II) removal from aqueous solutions using cone biomass of *Thuja orientalis*, *Journal of Hazardous Materials*, **B137**, 899–908;
- Macoveanu M., Bâlbă D., Bâlba N., Șoreanu G., (2002), *Procese de schimb ionic în protecția mediului*, Editura Matrix Rom, București, România;
- Macoveanu M., Bâlbă D., Bâlba N., Șoreanu G., (2002), *Procese de schimb ionic în protecția mediului*, Editura Matrix Rom, București, România;
- Primo O., Rivero M. J., Urtiaga A.M., Ortiz I., (2009), Nitrate removal from electro-oxidized landfill leachate by ion exchange, *Journal of Hazardous Materials*, **164**, 389–393;
- Ratel M-O, Debrieu C., (2000), Elimination des nitrates des eaux potables, Document Technique, FNDAE, Hors Series No 4,;
- Shams S., (2010), *Assessing inovative technologies for nitrate removal from drinking water*, MSs Thesis, Waterloo, Ontario, Canada;
- Samatya S., Kabay N., Yüksel Ü., Arda M., Yüksel M., (2006), Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resins, *Reactive & Functional Polymers*, **66**, 1206-1214;
- Singare P.U., Lokhande R. S., Prabhavalkar T.S., (2008), Thermodynamics of ion exchange equilibrium for some univalent and divalent reaction system using strongly basic anion exchange resin Indion FF-IP, *Bulletin Chemical Society of Ethiopia*, **22**, 415-421;
- Strâmbeanu N., Rus V., Ursoiu I., (1900), *Schimbul ionic – Principii teoretice și aplicații în alimentările cu apă*, Vol. 1. Editura Eurostampa, București, România;

Sabău C., (1967), *Schimbul ionic. Teoria și aplicațiile sale în chimia analitică*, Ed. Academia Republicii Socialiste Române, București, România;

Surpățeanu M., Zaharia C., (2002), *Metode de analiza afactorilor de mediu*, Editura Tehnică, Iasi, România;

Zaharia C., (2003), *Legislația pentru protecția mediului*, Editura Universității “Alexandru Ioan Cuza”, Iași, România;