

# **TEZĂ DE ABILITARE**

**Noi materiale utilizate pentru eliminarea  
arsenului din ape**

**Conf. Dr. Ing. Adina-Georgeta NEGREA**

**Timișoara  
2017**

## CUPRINS

<b>A. REZUMAT</b> .....	3
SUMMARY .....	6
<b>B. LISTA CELOR 10 LUCRĂRI REPREZENTATIVE CARE SUSȚIN CONȚINUTUL TEZEI</b> .....	9
<b>PARTEA I. PRINCIPALELE REALIZĂRI ȘTIINȚIFICE, PROFESIONALE ȘI ACADEMICE</b> .....	10
I.1. PRINCIPALELE REALIZĂRI PROFESIONALE ȘI ACADEMICE .....	10
I.2. PRINCIPALELE REALIZĂRI ȘTIINȚIFICE .....	15
I.3. CADRUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND CONȚINUTUL DE ARSEN AL APELOR PE PLAN NAȚIONAL ȘI INTERNAȚIONAL .....	23
I.3.1. Aspecte privind conținutul de arsen al apelor .....	31
I.4. UTILIZAREA UNOR NOI MATERIALE PENTRU ELIMINAREA ARSENULUI DIN APE .....	44
I.4.1. Eliminarea arsenului prin precipitare-filtrare .....	46
I.4.2. Eliminarea arsenului prin coagulare-precipitare .....	48
I.4.3. Eliminarea arsenului prin procese de adsorbție .....	55
I.4.3.1. Materiale pe bază de fier .....	56
I.4.3.2. Rășini de tip Amberlite modificate fizico-chimic .....	94
I.4.3.3. Noi tipuri de polimeri sintetizați și funcționalizați .....	104
I.4.3.4. Materiale anorganice modificate fizico-chimic.....	111
<b>PARTEA A II-A. PROPUNERE DE EVOLUȚIE ȘI DEZVOLTARE A PROPRIEI CARIERE PROFESIONALE, ȘTIINȚIFICE ȘI ACADEMICE</b> .....	115
II.1. Propunere de evoluție și dezvoltare a propriei cariere profesionale .....	115
II.2. Propunere de evoluție și dezvoltare a propriei cariere științifice .....	117
II.3. Propunere de evoluție și dezvoltare a propriei cariere academice .....	118
<b>C. REFERINȚE BIBLIOGRAFICE</b> .....	120

## A. REZUMAT

Teza de abilitare este structurată pe două părți, având la bază 31 de articole științifice personale ca autor principal (17) sau coautor (14), indexate în Thomson Reuters (18) sau în ale baze de date internaționale (12), un capitol de carte publicat într-o editură internațională și un brevet.

**În prima parte a tezei de abilitare** sunt prezentate succint principale realizări profesionale, științifice și academice din momentul susținerii tezei de doctorat, anul 2002 și până în prezent.

Domeniile de cercetare științifică abordate au vizat ingineria chimică și protecția mediului.

Sunt prezentate principalele aspecte privind conținutul de arsen în apele naturale, atât pe plan mondial, cât și în țara noastră, sursele naturale și antropice de arsen și efectele asupra sănătății oamenilor, menționându-se aportul personal. Premisa acestor studii a fost axată pe problema existentă în zona de Vest a țării, datorită prezenței arsenului în apele subterane. Riscurile utilizării apelor cu conținut de arsen m-a determinat să identific noi materiale și procese de eliminarea acestuia. Totodată s-au prezentat câteva posibile tehnologii de îndepărtare a arsenului.

Întrucât metodele tradiționale folosite pentru îndepărtarea arsenului din ape sunt în general scumpe și generează produse secundare/deșeuri, atenția s-a îndreptat spre obținerea, caracterizarea și testarea unor noi materiale și tehnologii prietenoase cu mediul, cât și implementarea de noi metode, în vederea eliminării/recuperării arsenului din ape, utilizând tehnologii curate. O astfel de metodă este adsorbția.

În cadrul acestei teze sunt prezentate și rezultatele științifice obținute în urma derulării **proiectului de cercetare-dezvoltare de tip IDEI**, câștigat în calitate de director, cu titlul: *Concept integrat asupra depoluării apelor cu conținut de arsen, prin adsorbție pe materiale oxidice, urmată de imobilizarea în matrici vitroase a deșeurii rezultat*, cod 925/2009-2011.

În cadrul proiectului a fost dezvoltat un sistem de îndepărtare a arsenului, utilizând ca material adsorbant un material ieftin, care prezintă o afinitate mare față de arsen și o bună capacitate de adsorbție. Materialele testate în acest scop au fost oxizi de fier obținuți prin diferite metode (combustie, descompunere termică), precum un nămol rezultat în procesul de zincare termică, deșeu cu un conținut ridicat de fier.

În continuare cercetările au abordat noi **materiale moderne** (polimeri comerciali sau sintetizați) modificate chimic prin funcționalizare cu grupări pendante, încărcare cu ioni de fier în vederea îndepărtării arsenului din ape.

S-au studiat doi **polimeri din seria Amberlite XAD** (Amberlite XAD7 și Amberlite XAD8) și un **schimbător de ioni Amberlite IR 120-(Na)**. Materialele au fost funcționalizate prin impregnare cu acid di-(2-etilhexil)fosforic (DEHPA), oxid tri-n-octilfosfin (TOPO) și oxid trifenilfosfin (TPPO) și încărcate cu ioni de fier.

Un alt set de studii au urmărit obținerea unei serii de **polimeri chelatați** sintetizați în laborator, ce conțin grupări aminofosfinice sau aminofosfonice, încărcate cu ioni de fier.

Ultimele studii efectuate au urmărit funcționalizarea polimerului sintetizat de tip copolimer stiren-divinilbenzen grefat cu grupări cuaternare de fosfoniu, cu **eteri coroană** de forma dibenzo-18-coroană-6-eter și apoi încărcat cu ioni de fier.

Pornind de la capacitatea eter coroanelor de a forma complecși cu ionii metalici, inclusiv cu ionii de arsen, s-a studiat posibilitatea utilizării acestora ca extractanți pe **suporturi anorganice**: silice și florisil, apoi încărcate cu ioni de fier.

Impregnarea materialelor s-a realizat preponderent în regim static, iar în unele cazuri în regim dinamic.

După funcționalizare și încărcare cu ioni de fier, toate materiale obținute au fost caracterizate fizico-chimic, utilizând diverse tehnici de analiză: microscopie electronică de scanning (SEM), dispersie de raze X (EDX), spectrometrie în Infraroșul cu transformata Fourier (FT-IR), difracție de raze X (DRX), analiză termică, suprafață specifică (BET), specifice fiecărui tip de material.

Pentru stabilirea proprietăților adsorbante ale acestor materiale, dar și a mecanismului de adsorbție s-au efectuat studii termodinamice, cinetice și de echilibru, atât în ape sintetice cât și în ape reale.

Materialele anorganice epuizate în urma procesului de reținere a arsenului au fost valorificate prin imobilizare în matrici vitroase în vederea obținerii de glazuri decorative. Materialele organice funcționalizate epuizate, din procesul de reținere a arsenului din ape, au fost supuse procesului de regenerare în mai multe cicluri.

**În urma studiilor efectuate s-a constatat că toate materialele studiate prezintă proprietăți adsorbante pentru arsen bune, putând fi utilizate la îndepărtarea acestuia din ape, fie în regim static, fie dinamic. Procesul de adsorbție decurge foarte bine după modelul cinetic de pseudo-ordin doi, este spontan, endoterm și este de natură fizică sau chimică. Deasemenea, s-a mai constatat că foarte importantă este suprafața de contact și prezența fierului pe materiale.**

În **partea a doua a tezei de abilitare** s-au prezentat obiectivele din punct de vedere al carierei didactice, de cercetare și de dezvoltarea carierei academice.

Teza de abilitare se încheie cu 306 referințe bibliografice.

## SUMMARY

Present habilitation thesis is structured in two different parts, and was written based on 31 research papers and one national patent. I am the leading author of 17 out of these 31 papers and the coauthor of 14. From these 31 papers 18 are indexed in Thompson Reuters, 12 are indexed in different other international data bases, and one is a book chapter published by an international book publisher.

The first part of habilitation thesis is briefly presenting my main professional, scientific, and academically achievements from the moment I defended my PhD thesis (2002) until now. During this period I worked into the chemical engineering and also in environmental protection areas.

In this chapter are firstly presented the main aspects regarding the arsenic content into the worldwide natural waters as also in our country, natural and antropic arsenic sources and also the effects of his presence onto the human health, emphasizing all personal contributions. All these studies were focused on arsenic presence in West Romania ground waters, which represent a real problem. High risks associated with consumption of arsenic contaminated water made me identify new extraction materials and processes. New arsenic eliminating strategies emerged. Because current technology used for arsenic removal processes are quite expensive and generate too much waste and byproducts, we focused on obtaining, describing and testing new environmental friendly materials, technologies and methods. Clean technologies, such as the adsorption would recover or eliminate the arsenic from waters.

This thesis contains also the scientifically results of the research & development project IDEI, which I coordinated, called „Integrated concept of arsenic containg waters depollution through oxidic materials adsorption, followed by immobilization of process waste material into the vitreous matrix”, project code 925/2009 – 2011.

During project implementation a new system for arsenic removal was developed using cheap adsorbent material, with high affinity for arsenic ions and also with high adsorption capacity. For this purpose were tested materials containing iron

oxide prepared using different methods (thermal decomposition, combustion), and also a hot dip galvanization processes waste mud with high content of iron.

Afterwards new modern materials (commercial and synthesized polymers) were used, chemically modified by functionalization with pendant groups containing iron ions.

Were studied two different polymers from Amberlite XAD series – Amberlite XAD 7, and Amberlite XAD 8, and also one ions exchange resin – Amberlite IR 120-(Na). All these materials were functionalized by impregnation with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (DEHPA), tri n octylphosphine oxide (TOPO), triphenylphosphine oxide (TPPO), and loaded with iron ions.

Another set of studies was focused onto the preparation of some chelating polymers containing some amino-phosphinic or amino-phosphonic groups loaded with iron ions.

Last set of studies was focused in functionalization of synthesized styrene-divinylbenzene polymer grafted with phosphonium quaternary groups with crown ethers such as dibenzo-18 crown 6 ether (dibenzo-18-coroană-6-eter) loaded after that with iron ions.

Taking into account the capacity of crown ethers to make complex with metallic ions, including here the arsenic ions, was studied the possibility to use this compounds as extractants on inorganic supports such as silica and florisil, loaded after that with iron ions.

Material impregnation was realized mainly using static regime, and only in few cases impregnation was produced using a dynamic regime.

After functionalization and iron ions loading, all produced materials were characterized using: scanning electron microscopy (SEM), X-Ray photoelectrons dispersion (EDX), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-Ray diffraction (XRD), thermal analysis, Brunauer, Emmett and Teller specific surface area (BET), specific for each used material.

In order to establish the adsorption properties for each new material, and also to establish the adsorption mechanism thermodynamic, kinetic and equilibrium studies were performed using synthetic and also real waters.

Exhausted inorganic materials due to arsenic removal were immobilized in vitreous matrix used to produce decorative glazes. Organic materials used for arsenic removal were regenerated and reused for several times.

Based on experimental studies can conclude that all studied material have good adsorption properties, and can be used for arsenic retention from waters in dynamic or also in static regime. Adsorption process is better described by the pseudo-second order kinetic model, is spontaneous, endotherm, and has a physical or chemical nature. Also, it was revealed that the contact surface and also the presence of iron ions present a high importance into the arsenic adsorption on studied materials.

In the second part of habilitation thesis are presented the further objectives regarding didactic career, research, and also further development of academic career.

Present habilitation thesis contains 306 references.



## B. LISTA CELOR 10 LUCRĂRI REPREZENTATIVE CARE SUSȚIN CONȚINUTUL TEZEI

1. **Adina Negrea**, Lavinia Lupa, Mihaela Ciopec, Cornelia Muntean, Radu Lazău, Marilena Motoc, Arsenic removal from aqueous solutions using a binary mixed oxide, *Revista de Chimie*, 61(7), pp. 691-695, 2010;  
([https://apps.webofknowledge.com/full\\_record.do?product=WOS&search\\_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=V1GDJONPKfMfWi9KZ38&page=5&doc=49](https://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=V1GDJONPKfMfWi9KZ38&page=5&doc=49))
2. **Adina Negrea**, Lupa Lavinia, Mihaela Ciopec, Radu Lazău, Cornelia Muntean, Petru Negrea, Adsorption of As(III) ions onto iron-containing waste sludge, *Adsorption Science & Technology*, 28(6), pp. 467-480, 2010;  
([https://apps.webofknowledge.com/full\\_record.do?product=WOS&search\\_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=V1GDJONPKfMfWi9KZ38&page=5&doc=50](https://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=V1GDJONPKfMfWi9KZ38&page=5&doc=50))
3. **Adina Negrea**, Mihaela Ciopec, Lavinia Lupa, Corneliu Mircea Davidescu, Adriana Popa, Petru Negrea, Marilena Motoc, Adsorption of arsenate anions from aqueous medium by using Fe(III) loaded XAD7-DEHPA impregnated resin, *Revista de Chimie*, 62(10), pp. 1008-1011, 2011;  
([https://apps.webofknowledge.com/full\\_record.do?product=WOS&search\\_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=V1GDJONPKfMfWi9KZ38&page=5&doc=44](https://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=V1GDJONPKfMfWi9KZ38&page=5&doc=44))
4. **Adina Negrea**, Mihaela Ciopec, Lupa Lavinia, Corneliu Mircea Davidescu, Adriana Popa, Gheorghe Ilia, Petru Negrea, Removal of As(V) by Fe(III) loaded XAD7 impregnated resin containing di(2-ethylhexyl) phosphoric acid DEHPA): Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic modeling studies, *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 565, pp. 3830-3838, 2011;  
([https://apps.webofknowledge.com/full\\_record.do?product=WOS&search\\_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=V1GDJONPKfMfWi9KZ38&page=5&doc=45](https://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=V1GDJONPKfMfWi9KZ38&page=5&doc=45))
5. Lavinia Lupa, Mihaela Ciopec, **Adina Negrea**, Radu Lazău, *Closed Cycle Process Investigations for Arsenic Removal from waters using adsorption on iron-containing materials followed by waste immobilization in Arsenic: Sources, environmental Impact and Human Health – A Material Geology perspective*, Nova Science Publishers, 2013, pp. 325-354-*capitol de carte*;
6. **Adina Negrea**, Cornelia Muntean, Ioana Bodnarescu, Mihaela Ciopec, Marilena Motoc, Effect of Matrix Solution on As(V) adsorption onto Iron-containing Materials, *Revista de Chimie*, 64(4), pp. 397-406, 2013;  
([https://apps.webofknowledge.com/full\\_record.do?product=WOS&search\\_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=V1GDJONPKfMfWi9KZ38&page=4&doc=35](https://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=V1GDJONPKfMfWi9KZ38&page=4&doc=35))
7. **Adina Negrea**, Lavinia Lupa, Radu Lazău, Mihaela Ciopec, Oana Pop, Marilena Motoc, Adsorption properties of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> mixtures in the removal process of As(III) from underground waters, *Revista de chimie*, 64(5), p. 487-494, 2013;  
([https://apps.webofknowledge.com/full\\_record.do?product=WOS&search\\_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=V1GDJONPKfMfWi9KZ38&page=4&doc=33](https://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=V1GDJONPKfMfWi9KZ38&page=4&doc=33))
8. **Adina Negrea**, Adriana Popa, Mihaela Ciopec, Lavinia Lupa, Petru Negrea, Corneliu Mircea Davidescu, Marilena Motoc, Vasile Minzatu, Phosphonium grafted styrene-divinylbenzene resins impregnated with iron(III) and crown ethers for arsenic removal, *Pure Appl. Chem.*, 86(11), pp. 1729-1740, 2014;  
([https://apps.webofknowledge.com/full\\_record.do?product=WOS&search\\_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=V1GDJONPKfMfWi9KZ38&page=3&doc=23](https://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=V1GDJONPKfMfWi9KZ38&page=3&doc=23))
9. Mihaela Ciopec, **Adina Negrea**, Lavinia Lupa, Corneliu Mircea Davidescu, Petru Negrea, Studies regarding As(V) adsorption from underground waters by Fe-XAD8-DEHPA impregnated resin. Equilibrium sorption and fixed-bed column tests, *Molecules*, 19, pp. 16082-16101, 2014;  
([https://apps.webofknowledge.com/full\\_record.do?product=WOS&search\\_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=V1GDJONPKfMfWi9KZ38&page=3&doc=25](https://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=V1GDJONPKfMfWi9KZ38&page=3&doc=25))
10. Andreea Gabor, Corneliu Mircea Davidescu, **Adina Negrea**, Mihaela Ciopec, Lavinia Lupa, Behaviour of silica and florasil as solid supports in the removal process of As(V) from aqueous solutions, *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, pp. 1-9, 2015;  
([https://apps.webofknowledge.com/full\\_record.do?product=WOS&search\\_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=V1GDJONPKfMfWi9KZ38&page=3&doc=22](https://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=V1GDJONPKfMfWi9KZ38&page=3&doc=22))

## PARTEA I. PRINCIPALELE REALIZĂRI ȘTIINȚIFICE, PROFESIONALE ȘI ACADEMICE

### I.1. PRINCIPALELE REALIZĂRI PROFESIONALE ȘI ACADEMICE

Am început cariera universitară în anul 1997 odată cu ocuparea prin concurs a postului de lector la Facultatea de Management Turistic și Comercial Timișoara, conținând disciplinele: Bazele merceologiei, Expertiză Merceologică și Alimentație–Catering și Management în alimentație publică.

Activitatea didactică a fost susținută prin elaborarea propriu-zisă și redactarea a 4 cărți dintre care una ca autor principal:

1. Georgeta Burtică, **Adina Negrea**, *Bazele merceologiei. Metode de analiza utilizate în aprecierea calității mărfurilor*, Editura Mirton, Timișoara, 1998, ISBN: 973–578–621–4;
2. Georgeta Burtică, **Adina Negrea**, *Tehnologie alimentara*, Editura Eurostampa, Timișoara, 2000, ISBN: 973–8027–33–0;
3. **Adina Negrea**, Luminița Pîrvulescu, *Alimentație catering*, Editura Eurobit, Timișoara, 2000, ISBN: 973–8181–18–6;
4. Georgeta Burtică, **Adina Negrea**, *Bazele merceologiei*, Editura Eurostampa, Timișoara, 2003, ISBN: 973–687–167–3.

În perioada 1997–2002, am elaborat și susținut teza de doctorat cu tema „*Studii asupra procesului de eliminare a ionului fosfat din ape provenite din industria îngreșămintelor*”, pornind de la o sistematizare a studiilor și teoriilor existente în literatura de specialitate, corelate cu direcțiile prioritare de cercetare–dezvoltare, cât și cu cercetările științifice efectuate.

Premisa acestor studii a fost faptul că, poluarea este determinată, nu numai de prezența substanțelor toxice ci și de apariția **eutrofizării** datorată prezenței unor compuși cu azot și fosfor, care este asociat cu dezvoltarea vegetației, în special a celei acvatice. Acest fenomen este determinat nu numai de prezența substanțelor nutritive ci și de alți factori fizico-chimici, cum ar fi: viteza de curgere a apei, adâncimea, prezența luminii etc.

Pentru a preveni acest proces de eutrofizare pot fi luate o serie de măsuri, dintre care amintim reducerea conținutului de substanțe nutritive, respectiv a compușilor cu fosfor.

Având în vedere importanța reducerii conținutului de ioni fosfat din ape, în teza de doctorat s-au prezentat studii referitoare la metodele de eliminare a acestor ioni din ape.

Cercetările au urmărit stabilirea condițiilor optime de desfășurare ale procesului de separare a ionului fosfat prin precipitare-coagulare, respectiv influența diferiților parametri și anume: pH-ul sistemului; doza de agent coagulant; raportul masic agent de coagulare: $P_2O_5$ ; concentrația inițială a  $P_2O_5$  din apă; natura coagulantului, asupra gradului de separare, respectiv a concentrației reziduale a  $P_2O_5$  din ape. S-au folosit ca agenți de precipitare-coagulare săruri de calciu, fier și aluminiu, iar ca neutralizanți: soluții de NaOH 1M și soluție saturată de  $Ca(OH)_2$ .

În urma studiilor efectuate s-au observat următoarele:

- parametrul de control al procesului este pH-ul sistemului;
- cel mai eficient agent de neutralizare este  $Ca(OH)_2$ , datorită faptului că el însăși reacționează cu ionul fosfat, formând un precipitat care floculează și se decantează mult mai ușor, fiind în același timp și un adjuvant de coagulare; având în același timp un preț de cost mai mic decât NaOH;
- utilizarea sărurilor ferice prezintă avantaje față de sărurile de aluminiu deoarece se obțin precipitate mai ușor de decantat, concomitent cu scăderea costurilor, deoarece sărurile de fier sunt mai ieftine;
- concentrația reziduală a ionilor fosfat în condiții optime a fost de 3 mg  $P_2O_5/L$ , fiind în limita valorilor admise pentru deversare în efluent.

Pe baza cercetărilor efectuate și a datelor din literatură privind procesele de separare a ionului fosfat s-au emis o serie de ipoteze privind chimismul procesului.

Cercetările au stabilit condițiile optime ale procesului de decantare a precipitatelor rezultate în condițiile optime de separare a ionului fosfat, stabilind faptul că procesul de decantare are loc în 3 etape:

- o primă etapă asociată cu existența unei zone în care separarea este mai mult sau mai puțin netă, fiind considerată faza de coalescență a flocoanelor;
- o a doua etapă care se caracterizează printr-o parte rectilinie care se traduce printr-o viteză de cădere constantă;
- a treia etapă care corespunde încetării progresive a vitezei de cădere a precipitatului format.

Studiile asupra precipitatelor formate în timpul procesului au avut drept scop stabilirea compoziției chimice și a stabilității termice, în vederea valorificării ulterioare a acestora.

Modelarea matematică a procesului de separare a ionilor fosfat a avut drept scop determinarea ecuației de dependență a concentrației reziduale a  $P_2O_5$  funcție de pH cât și de doza de coagulant în vederea automatizării întregului proces. Totodată pe baza datelor obținute s-a propus o schemă de automatizare a procesului de eliminare a ionilor fosfat din ape reziduale, prin reacții de precipitare - coagulare.

*În concluzie*, studiile efectuate au permis să se stabilească condițiile optime de desfășurare ale procesului de eliminare a ionilor fosfat din ape sintetice, cât și ape similare cu cele rezultate de la fabricarea îngrășămintelor complexe prin precipitare-coagulare, utilizând ca agenți de precipitare-coagulare  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $FeSO_4$  și  $CaCl_2$ .

Începând cu anul 2004 am ocupat prin concurs postul de șef de lucrări la Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului din cadrul Universității Politehnica Timișoara. M-am preocupat continuu de perfecționarea activității didactice și asigurarea desfășurării în bune condiții a procesului didactic. Astfel, de la angajare până în prezent am predat o serie de cursuri: *Protecția mediului* (anul IV ISAPM), *Poluarea mediului și tehnologii de combatere* (anul III IM), *Chimia solului* (anul III IM), *Controlul poluării solului* (anul IV IPMI), *Colectarea, sortarea și depozitarea deșeurilor industriale și menajere* (anul IV IM), *Gestionarea deșeurilor* (anul III IM), *Dezvoltare durabilă și protecția mediului* (anul II Comunicare), *Management și protecția mediului* (anul IV MPT) și *Analiza de mediu și ciclul de viață al proceselor industriale* (anul II Master–TPN, IMMI și ICAPM).

Începând cu anul universitar 1997/1998 am fost implicată în realizarea a două granturi finanțate de Guvernul României și Banca Mondială „*Perfecționarea învățământului de ingineria mediului și adaptarea sa la nivelul cerințelor internaționale*„ cod CNFIS 139/2000–2001 și „*Tehnologii ecologice: Ameliorarea proceselor tehnologice în vederea reducerii poluării, recuperării și revalorificării unor subproduse*”, cod CNCSIS 44/2007. Aceste două proiecte au permis schimburi de experiență cu universități europene, dezvoltarea învățământului de ingineria mediului

și a studiilor în cadrul programului de doctorat, respectiv modernizarea bazei materiale și achiziții de carte.

Am contribuit la dezvoltarea celor două specializări în cadrul ciclului de studii universitare de licență: „*Ingineria Substanțelor Anorganice și Protecția Mediului*” și „*Ingineria și Protecția Mediului în Industrie*”, respectiv a specializărilor „*Tehnologii de Proces Nepoluante*” și „*Ingineria și Managementul Mediului în Industrie*” din cadrul ciclului de studii universitare de master.

În perioada 2008 – 2009 am contribuit la întocmirea dosarelor de autoevaluare pentru acreditarea studiilor universitare de licență: „*Ingineria Substanțelor Anorganice și Protecția Mediului*”, domeniul Inginerie Chimică și „*Ingineria și Protecția Mediului în Industrie și Ingineria Sistemelor Biotehnice și Ecologice*”, domeniul Ingineria Mediului. De asemenea am participat la întocmirea dosarelor de autoevaluare pentru acreditarea specializărilor de master: „*Tehnologii de Proces Nepoluante*” (master complementar), „*Ingineria Substanțelor Anorganice și Protecția Mediului*” și „*Ingineria și Managementul Mediului în Industrie*” (master de aprofundare).

De asemenea, în perioada 2014 - 2015, am contribuit la întocmirea dosarelor pentru evaluarea periodică a programului de studii universitare de licență „*Ingineria Substanțelor Anorganice și Protecția Mediului - ISAPM*”, domeniul de studii universitare de licență: Inginerie Chimică, învățământ cu frecvență și „*Ingineria și Protecția Mediului în Industrie- IPM*”, domeniul de studii universitare de licență: *Ingineria Mediului*, învățământ cu frecvență.

Toate aceste specializări sunt atractive pentru studenți, fiind printre primele opțiuni alese în timpul concursului de admitere în facultate.

Activitatea didactică a fost susținută prin publicarea a 7 cărți și 2 îndrumătoare, în Edituri recunoscute de CNCSIS, din care 3 cărți ca autor principal:

1. Georgeta Burtică, Ilie Vlaicu, Rodica Pode, Vasile Pode, **Adina Negrea**, Daniela Micu, *Tehnologii de tratare a efluenților reziduali*, Editura Politehnica Timișoara, 2000, ISBN: 973–9389–75–9.
2. Georgeta Burtică, Ilie Vlaicu, **Adina Negrea**, *Tratarea cu clor a apei în scop potabil*, Editura „Politehnica” Timișoara, 2002, ISBN: 973–8247–70–5.
3. Georgeta Burtică, **Adina Negrea**, Daniela Micu, Corina Orha, *Poluanții și mediul înconjurător*, Editura „Politehnica”, Timișoara, 2005, ISBN: 973–625–262–0.
4. Giannin Moșoarcă, **Adina Negrea**, *Chimia solului. Aplicații*, Editura Politehnica, Timișoara, 2006, ISBN: 973–625–284–1.
5. **Adina Negrea**, Laura Cocheci, Rodica Pode, *Managementul integrat al deșeurilor*, Editura „Politehnica”, Timișoara, 2007, ISBN: 978–973–625–476–5.

6. Cornelia Muntean, **Adina Negrea**, Lavinia Lupa, Mihaela Ciopec, *Analiză chimică și fizico-chimică cu aplicații în protecția mediului*, Editura Politehnica Timișoara, 2009, ISBN: 978-973-625-973-9.
7. **Adina Negrea** și Cristina Costache, *Chimia și protecția mediului*, Editura Academiei Oamenilor de Știință din România (AOSR), 2011, București, ISBN: 978-606-8371-06-1;
8. **Adina Negrea**, Mihaela Ciopec, *Protecția mediului*, Editura Politehnica, Timișoara, 2013, ISBN: 978-606-554-697-4.
9. Mihaela Ciopec, **Adina Negrea**, *Protecția mediului. Lucrări practice*, Editura Politehnica Timișoara, 2016, ISBN: 978-973-625-964-7.

De asemenea, în anul 2008, am participat la o competiție de proiecte organizată de Universitatea Politehnica Timișoara pentru dotarea laboratoarelor de licență, obținând suma 133.100 RON, cu ajutorul căreia am dezvoltat laboratorul de „Protecția mediului”, achiziționând o serie de echipamente (Multiparametru: pH-metru, conductometru-WTW Multi197i, sistem de măsurare BOD-WTW OxiTop IS6, turbidimetru-WTW-Turb 555, balanță analitică KERN-Alt 310, centrifugă de laborator-ROTINA 420, aparat de analiză a emisiilor RAE Plus IR cu detectoare pentru CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>-MultiRAE Plus PGM-50/4, aparat de măsurare a zgomotului – EXTECH HD 600 și aparat de măsurare a radiațiilor gamma – ORTEC DigiBASE).

În perioada 2010-2013 am fost membru în echipa de implementare a proiectului POSDRU cu titlul „*Elaborarea și implementarea programelor de master în domeniul Micro și Nanomaterialelor-MASTERMAT-ID 58146*”. În cadrul acestui proiect am participat la elaborarea fișelor disciplinelor asociate acestui master, cât și la coordonarea a 2 studenți în vederea elaborării lucrării de disertație.

În aceeași perioadă am fost consultant formare și responsabil domeniu Promediu II în cadrul proiectului POSDRU, cu titlul „*Rețea Națională de Formare Continuă a Cadrelor Didactice din Învățământul Preuniversitar Profesional și Tehnic-CONCORD-ID 61397*”. Am participat la dezvoltarea programelor de formare, prin elaborarea de materiale de lucru pentru activitățile alocate, la realizarea rapoartelor periodice cât și la evaluările finale ale cursanților în calitate de responsabil de domeniu. În cadrul acestui proiect am elaborat împreună cu responsabilul de la Universitatea Politehnica București-prof. dr. ing. Cristina Costache, cartea: *Chimia și protecția mediului*, Editura Academiei Oamenilor de Știință din România (AOSR), 2011, București, 118 pagini, ISBN: 978-606-8371-06-1.

În perioada martie-noiembrie 2012, am participat ca membru în programul de formare *DIDATEC*, desfășurat în cadrul proiectului POSDRU „*Școală universitară de formare inițială și continuă a personalului didactic și a trainerilor din domeniul*

*specializărilor tehnice și ingineresti–DidaTec–POS DRU/87/1.3/S/60891*". În cadrul acestui proiect am elaborat cursuri on–line, utilizând campusul virtual al Universității Politehnica” din Timișoara pentru specializările de master: Tehnologii de Proces Nepoluante (master complementar), Ingineria Substanțelor Anorganice și Protecția Mediului cât Ingineria și Managementul Mediului în Industrie (master de aprofundare).

O parte importantă a activității didactice am desfășurat-o participând la coordonarea lucrărilor de diplomă ale studenților din anii terminali ai ciclului de licență, cât și master. În toată această perioadă am coordonat aproximativ 50 lucrări de licență și 30 lucrări de disertație.

În această calitate am avut ca obiectiv permanent îmbunătățirea activității didactice prin implementarea tendințelor existente la nivel național și internațional, atât în domeniul ingineriei chimice, cât și al protecției mediului.

## **I.2. PRINCIPALELE REALIZĂRI ȘTIINȚIFICE**

Domeniile de cercetare științifică abordate au vizat ingineria și protecția mediului, fiind în strânsă concordanță cu activitatea didactică.

Direcțiile de cercetare dezvoltate abordate au fost:

- controlul poluanților industriali (managementul apelor și gazelor reziduale industriale, optimizarea stațiilor de epurare, analiza poluanților din ape și gaze reziduale, soluri, deșeuri etc., monitorizarea poluanților industriali);
- monitorizarea parametrilor apelor subterane, utilizarea acestora în scop potabil și depoluarea apelor poluate;
- tehnologii moderne de epurare a apelor reziduale;
- noi materiale modificate chimic utilizate în protecția mediului; și
- imobilizarea deșeurilor rezultate în urma adsorbțiilor de poluanți cu toxicitate ridicată (arsen, crom, plumb etc.)

Activitatea de cercetare desfășurată în cadrul Universității Politehnica Timișoara s-a concretizat prin participarea la un număr de **19** proiect de cercetare–dezvoltare în programe naționale și **3** proiecte de cercetare–dezvoltare în programe internaționale obținute prin competiție, din care la **1** în calitate de director, **29**

contracte de cercetare-dezvoltare directe cu terți, din care **6** în calitate de director. Proiectele de cercetare-dezvoltare, s-au derulat în cadrul unor programe naționale (MENER, MATNANTECH, CNCSIS, PN II, CEEX) sau finanțate de Guvernul României și Uniunea Europeană (POSDRU) sau programe internaționale cum ar fi: INCO COPERNICUS, PHARE, HURO etc.

Am participat activ, ca membru/cercetător, la buna desfășurare a **proiectelor de cercetare-dezvoltare-inovare obținute prin competiție internațională** și anume: (1) **PHARE RO 2005/017-536.01.01.01.25 (2007-2008)**, Romania - Hungary Programme PHARE CROSS-BORDER COOPERATION, *The Founding of the Centre for Consultancy and Euro-Regional Rural Cooperation (CC & EU) to Improve the Ecological and Conventional Management Regarding Agricultural Yield Quality and Quantity*; (2) **HURO 1001/232/2.2.2, (01.03.2012-31.08.2013)**, *Study of the interaction of toxic constituents with biomolecules towards application in environmental analysis*, METCAP; (3) **Romanian-Swiss research programme, Joint research project - IZERZO\_142210/1-no. 24 RO-CH/RSRP/01.01.2013 (2013-2014)** – *Impact of waste and pollutants on environment and climate: collaborative research study of the wastewater discharge impact in the Bega-Timis river sub-basin (Romania)*.

Am fost membru/cercetător, în **proiecte de cercetare-dezvoltare-inovare obținute prin competiție națională** și anume: (1) **CNCSU - 7004/12/842/1997**, *Reactivi și tehnologii noi în vederea realizării indicilor de calitate ai apei potabile*; (2) **CNCSU - 44/1997**, *Tehnologii ecologice: ameliorarea proceselor tehnologice în vederea reducerii poluării, recuperării și revalorificării unor subproduse*; (3) **CNFIS-139/2000-2001**, *Perfecționarea învățământului de ingineria mediului și adaptarea sa la nivelul cerințelor internaționale*; (4) **CNCSIS-33501/21.08.2002, cod 376, tip AT**, *Separarea ionilor metalelor grele din soluții reziduale concentrate în vederea valorificării sub formă de îngrășăminte cu microelemente*; (5) **CNCSIS-40536/2003, cod 536, tip A**, *Implementarea producției ecologice și a ecodesign-ului în tehnologia de tratare a apei în scop potabil*; (6) **CNCSIS-40535/2003, cod 535, tip A**, *Tehnologii de recuperare și valorificare a ionilor metalici din deșeuri industriale în vederea reducerii poluării*; (7) **CNCSIS-32940/2004, cod 208, tip A**, *Strategii privind*



implementarea unor ecotehnologii de depoluare a solului; (8) **CEEX-PROAQUA, nr. 631/2005-2008**, Promovarea tehnologiilor inovative și durabile pentru tratarea apei destinate consumului uman; (9) **CEEX-BIOCHEM, cod CNCSIS 59/2005-2008**, Biotehnologii integrate în procedee fizico-chimice pentru epurarea apelor uzate orășenești și tratarea nămolurilor reziduale în scopul reutilizării acestora; (9) **MENER-REMSOL- nr.4414/2006-2008**, Tehnologii combinate inovative pentru protecția și remedierea in-situ a solurilor poluate cu metale grele în scopul reducerii biodisponibilității acestora; (10) **CEEX-OVAPED-nr. 2799/2006-2008**, Optimizarea valorificării potențialului energetic al deșeurilor pentru obținerea de energie curată în instalațiile industriale românești; (11) **MATNANTECH – CONSIJECT, nr. 63/2006-2008**, Integrarea cunoștințelor și metodelor de procesare avansate în lucrări de consolidare, prin tehnica injectării cu fluide pe baza de sisteme cimentoide; (12) **POS-DRU-CONCORD- ID 61397/2012-2010-2012**, Rețea Națională de Formare Continuă a cadrelor Didactice din Învățământul Preuniversitar Profesional și tehnic; (13) **POS-DRU-MASTERMAT, ID 58146/2010-2013**, Elaborarea și implementarea programelor de masterat în domeniul Micro și Nanomaterialelor; (14) **POS-DRU–DidaTec /87/1.3/S/60891/2012-2013**, Școală universitară de formare inițială și continuă a personalului didactic și a trainerilor din domeniul specializărilor tehnice și inginerești; (15) **PN-II-RU-TE-2012-3-0198/2013-2015**, Nouă abordare în utilizarea lichidelor ionice (IIs) ca „extractanți verzi” în procesul de adsorbție a radionuclizilor din soluții apoase reziduale; (16) **PN-II-PT-PCCA-2013-4-1708**, Instalație pilot mobilă pentru tratarea apelor reziduale cu ajutorul energiei solare (SOLWATCLEAN);

Dar și în alte **contracte de cercetare-dezvoltare-inovare (contract cu terți)** și anume: (1) **Contract 182/2004**, Analize fizico-chimice a metoxidului de sodiu, Beneficiar BASF SRL București; (2) **Contract 0322/2004**, Consultanță, expertiză tehnică, asistență tehnică, proiectare, analize fizico-chimice, Beneficiar SC PRODALMA SRL, Oradea; (3) **Contract 0324/2004**, Consultanță, expertiză tehnică, asistență tehnică, proiectare, analize fizico-chimice, Beneficiar SC Berg Banat SA; (4) **Contract 21/2004**, Consultanță, expertiză tehnică, asistență tehnică, proiectare, SC HELVETICA PROFARM SA Timișoara; (5) **Contract 12/2005**, Consultanță, expertiză tehnică, asistență tehnică, proiectare, analize fizico-chimice, Beneficiar SC Moldomin SA; (6) **Contract 303/2005**, Consultanță, expertiză tehnică, asistență

tehnică, proiectare, analize fizico-chimice, Beneficiar SC Moldomin SA; (7) **Contract 303/1-2006**, Analize fizico-chimice de apa si sol si elaborarea avizului integrat de mediu, Beneficiar SC Moldomin SA; (8) **Contract 337/2005-2006**, Determinari de laborator privind chimismul componentelor slamului dens, rocii de cenusa si apei de infiltratie pentru termocentralele Rovinari, Turceni, Isalnita si Drobeta, Beneficiar SC ISPE Bucuresti SA; (9) **Contract 0364/2006**, Consultanță, expertiză tehnică, elaborare aviz integrat de mediu, Beneficiar SC FERINERIA PROD SA Arad; (10) **Contract 566/2006**, Determinări de laborator privind deșeurile din depozitele Sântăul Mic (deposit vechi, extindere compartiment 1 și extindere compartiment 2 și Episcopia Bihor Balastieră CFR), Beneficiar SC ISPE Bucuresti SA; (11) **Contract 0369/2007**, Consultanță și analize fizico-chimice, Beneficiar GP & Company SA Timișoara; (12) **Contract 0370/2007**, Analiza fizico-chimică a deșeurilor rezultate din secția de galvanizare, Beneficiar SC Spiact CF Arad; (13) **Contract 0371/2007**, Analize fizico-chimice, Beneficiar SC Solectron Romania SRL; (14) **Contract 0373/2007**, Monitorizarea poluanților industriali la secția turnătorie neferoase, Beneficiar SC Gefo Exim SRL; (15) **Contract 721/2007**, Studii privind contaminarea solului cu produse petroliere și măsuri de decontaminare a solului poluat în cadrul SC ASTRA VAGOANE SA Arad, Beneficiar SC ASTRA VAGOANE SA Arad; (16) **Contract 22/26.02.2008**, Monitorizarea factorilor de mediu prin metode fizico-chimice, Beneficiar SC Tin Factory SRL; (17) **Contract 40/19.03.2008**, Studii privind caracterizarea fizico-chimică a nămolului din stația de epurare biologică aerobă, Beneficiar SC Smithfield Procesare SA; (18) **Contract 0380/30.01.2008**, Studii privind caracterizarea fizico-chimica a apelor reziduale menajere si a apelor pluviale, Beneficiar SC Konberg Schubert Romania SA; (19) **Contract 0381/11.02.2008**, Studii privind controlul calitatii materiilor prime, produsului finit si a factorilor de mediu prin metode fizico-chimice, Beneficiar SC Berg Banat SA; (20) **Contract 31/12.03.2010**, Monitorizarea factorilor de mediu prin metode fizico-chimice, Beneficiar SC NEFROMED SRL; (21) **Contract 100/04.08.2010**, Monitorizarea factorilor de mediu prin metode fizico-chimice, Beneficiar SC SLEEVES TECHNOLOGY SRL; (22) **Contract 77/31.05.2010**, Monitorizarea calității aerului în spații închise”, Beneficiar SC SMITHFIELD FERME SRL; (23) **Contract BC122/16.10.2012**, Studii privind controlul calității materiilor prime, produsului finit și

a factorilor de mediu prin metode fizico-chimice”, Beneficiar SC WERCO METAL SRL; (24) **Contract 37/24.04.2012**, Monitorizarea parametrilor fizico-chimici ai apelor evacuate, Beneficiar SC MOLDOMIN SA; (25) **Contract BC 124/18.12.2013**, Monitorizarea calității apei utilizată la dializă, Beneficiar SC NEFROMED SRL; (26) **Contract BC 05.01.2015**, Monitorizarea calității apei utilizată la dializă, Beneficiar SC NEFROMED SRL; (27) **Contract BC106/19.09.2014**, Controlul calității deșeurilor provenite din procesul tehnologic, Beneficiar SC Flextronics SRL; (28) **Contract BC106/01.11.2016**, Controlul calității deșeurilor provenite din procesul tehnologic, Beneficiar SC Flextronics SRL.

Am fost responsabil al **contractelor de cercetare-dezvoltare-inovare (contract cu terți)**: (1) **Contract 0352/2005**, Consultanță, expertiză tehnică, asistență tehnică, proiectare, analize fizico-chimice, Beneficiar SC Diasol SA; (2) **Contract 0365/2006**, Consultanță, expertiză tehnică, asistență tehnică, proiectare, analize fizico-chimice, Beneficiar SC Diasol SA; (3) **Contract 302/09.01.2012**, Monitorizarea calității apei utilizată la dializă, Beneficiar SC NEFROMED SRL; (4) **Contract 301/03.01.2012**, Monitorizarea calității apei utilizată la dializă, Beneficiar SC VAMAGO SRL; (5) **Contract BC 2/07.01.2013**, Monitorizarea calității apei utilizată la dializă, Beneficiar SC NEFROMED SRL; (6) **Contract BC 1/07.01.2013**, Monitorizarea calității apei utilizată la dializă, Beneficiar SC VAMAGO SRL; (7) **Contract BC 69/17.06.2015**, Controlul calității produselor și a materiilor prime, Beneficiar SC Heraeus Romania SRL, (52030.40 Lei-15000 Euro); (8) **Contract BC 37/31.03.2016**, Controlul calității materiilor prime a produselor finite și a deșeurilor provenite din procesul tehnologic de zincare termică, BERG BANAT.

Activitatea de cercetare a fost valorificată prin publicarea de articole științifice, participarea la conferințe naționale și internaționale, cât și la sesiuni de comunicări științifice, dar și prin contracte cu societăți comerciale.

Activitatea de cercetare științifică s-a concretizat prin:

- coautor la **228** articole științifice publicate în extenso din care: **77** articole publicate în reviste indexate în Thomson Reuters; **12** articole publicate în volumele unor conferințe internaționale indexate în Thomson Reuters; **37** articole publicate în reviste indexate în baze de date internaționale;

- 51** articole publicate în reviste neindexate în baze de date internaționale;
- 52** articole publicate în volumele unor manifestări științifice internaționale;
- coautor la **1** capitol de carte publicat într-o editură internațională;
- **2** brevete de invenție.

Aceste contribuții prezintă preocuparea științifică principală legată de ingineria chimică și protecția mediului: valorificarea deșeurilor, soluțiilor și apelor reziduale, controlul poluanților industriali și protecției mediului, obținerea unor produse (îngrășăminte chimice, oxid de zinc) prin valorificarea unor substanțe utile din deșeuri, corelate cu experiența dobândită în domeniul chimiei anorganice, ingineriei chimice, analizei instrumentale (în special spectrometrie de absorbție atomică, spectrometrie de masă cuplată inductiv cu plasmă-ICP-MS, spectrofotometrie de fluorescență cu raze X, spectrofotometrie UV-VIS).

Dintre lucrările științifice indexate în Web of Science, **16** lucrări au fost premiate de CNCSIS (Premierea rezultatelor cercetării PN-II-RU-PRECISI), **43** articole sunt citate în reviste indexate în Thomson Reuters, totalizând un număr de **118** citări, iar unele lucrări sunt indexate în baze de date cum ar fi: SCOPUS, Index Copernicus International, Chemical Abstracts etc. Conform numărului de citări din revistele indexate în Thomson Reuters, indicele Hirsch are valoarea **7**.

[[https://apps.webofknowledge.com/CitationReport.do?product=WOS&search\\_mode=CitationReport&SID=2Fu5xzNxFpgsMIL5X9E&page=1&cr\\_pqid=1&viewType=summary&colName=WOS](https://apps.webofknowledge.com/CitationReport.do?product=WOS&search_mode=CitationReport&SID=2Fu5xzNxFpgsMIL5X9E&page=1&cr_pqid=1&viewType=summary&colName=WOS)]

Am fost referent științific al unor reviste de specialitate indexate în Thomson Reuters: Chemical Engineering Journal, Journal of Environmental Mangement, Separation Science and Technology, Arabian Journal of Chemsitry, Nanomaterials and Nanotechnology, Banat's Journal of Biotechnology etc.

Deasemenea, am fost membru activ într-o serie de organizații profesionale cum ar fi: Agenția Generală a Inginerilor din România (AGIR), Societatea Națională de Știința și Ingineria Mediului, Asociația Balcanică de Protecția Mediului, (B.EN.A) și Asociația pentru Cercetare Multidisciplinară din zona de Vest a României. În cadrul acestor organizații am participat la organizarea de mese rotunde, simpozioane și conferințe.

-//-

Una dintre direcțiile de cercetare abordate a fost: „aplicații ale unor noi materiale modificate chimic, cu proprietăți adsorbante în protecția mediului”.

Promotorul acestei direcții de cercetare, așa putea spune că a fost proiectul de cercetare-dezvoltare-inovare obținut prin competiție națională, **în calitate de director**, cu titlul: **“Concept integrat asupra depoluării apelor cu conținut de arsen, prin adsorbție pe materiale oxidice, urmată de imobilizarea în matrici vitroase a deșeurilor rezultate”**. Studiile au urmărit utilizarea unui deșeu, sub formă de nămol, rezultat în urma procesului de epurare a apelor uzate provenite de la acoperirile galvanice, care avea un conținut ridicat de fier. Cunoscute fiind problemele din zona de Vest a țării privind conținutul de arsen din apele de adâncime, dar și afinitatea arsenului pentru fier au dus la dezvoltarea acestei direcții.

Astfel, în anii următori, am continuat aceste studii, obținând noi materiale cu aplicații în protecția mediului, fie prin *funcționalizare/impregnare*, aplicând metode moderne în scopul îmbunătățirii proprietăților adsorbante, fie prin *sintetizare*, utilizând metode specifice de fixare a unor grupări cu proprietăți adsorbante.

În vederea dezvoltării unui model experimental pentru obținerea materialelor funcționalizate/impregnate, care trebuie să îndeplinească o serie de cerințe (extractantul trebuie să fie lichid sau să fie păstrat într-o stare lichidă prin adăugare de solvent; extractantul și solventul trebuie să aibă solubilitate minimă; suportul polimeric trebuie să fie pregătit pentru funcționalizare/impregnare; metoda de funcționalizare/impregnare nu trebuie să modifice proprietățile extractantului sau ale polimerului), s-au studiat două metode de legare a grupărilor funcționale și anume:

- metoda fizică de funcționalizare/impregnare SIR–Solvent–Impregnated Resins, care a fost o soluție alternativă și eficientă pentru separarea și recuperarea diferitelor specii de ioni metalici din soluții diluate.
- metoda chimică utilizând reacția „One–Pot” Kabatachnik–Fields.

Accentul s-a pus pe metoda fizică de funcționalizare/impregnare SIR, care s-a aplicat în stare umedă (extractantul diluat în solvenți este pus în contact cu suportul, faza lichidă fiind adsorbită de suport), uscată (extractantul diluat în solvenți este pus în contact cu suportul, după care solventul se îndepărtează prin evaporare lentă sub vid), cât și prin adăugare de modificador (această metodă este un hibrid între metoda uscată și cea umedă), dezvoltând în special metoda în regim dinamic, care prezintă

avantajele unui timp scurt de impregnare/funcționalizare alături de o eficiență ridicată a procesului.

Suporturile studiate au fost de natură *organică* (polimeri din seria Amberlite XAD și anume Amberlite XAD7 și Amberlite XAD8, Amberlite IR-120 în forma Na, polimeri chelatați cu grupări aminofosfinice și aminofosfonice) și de natură *anorganică* (Silice și Florisil). Extractanții utilizați au fost acid di(2-etilhexil) fosforic (DEHPA), oxid tri-n-octilfosfine (TOPO) și oxid trifenilfosfin (TPPO), eteri coroană (dibenzo-18-crown-6), utilizând solvenți (alcool etilic, acetonă) pentru diluare.

O atenție specială a fost acordată monitorizării și îndepărtării arsenului din ape, fiind cunoscut faptul că expunerea pe termen lung la acțiunea arsenului poate genera probleme de sănătate. Sursele subterane de apă potabilă sunt considerate ca fiind una dintre cele mai importante cauze responsabile de problemele de sănătate cronice legate de intoxicația populației cu arsen, la nivel mondial, dar și la nivel național.

Deoarece s-a arătat că în procesul de îndepărtare al arsenului din ape, faza activă responsabilă de adsorbția acestuia o reprezintă fierul, atât rășinile comerciale, suporturile anorganice, cât și rășinile chelatare cu grupări aminofosfinice și aminofosfonice au fost funcționalizate/impregnate cu unul dintre extractanți, DEHPA, TOPO, TPPO și apoi încărcate cu ioni de fier.

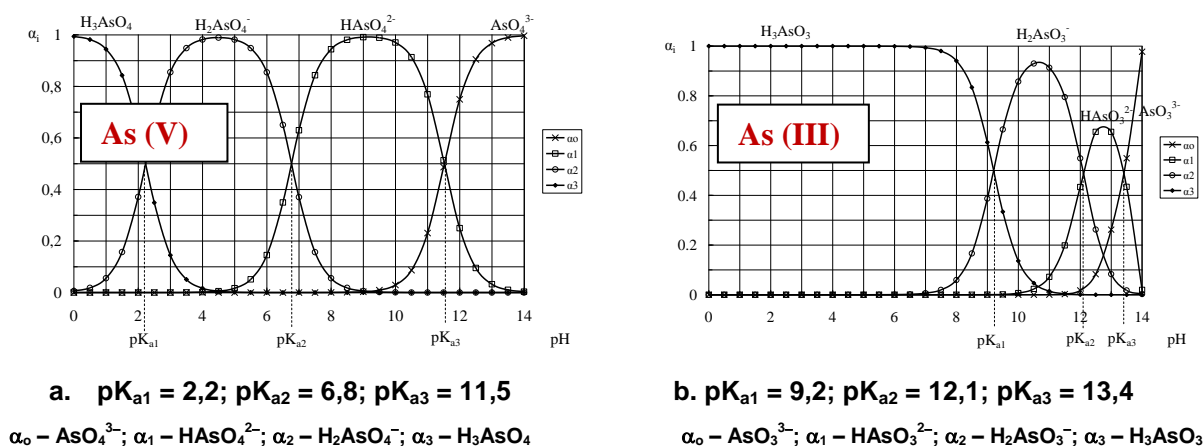
Dintre toate materiale studiate, materialul neconvențional, deșeurile, rezultat în urma procesului de tratare a apelor uzate provenite din procesul de acoperire galvanică, prezintă capacitate maximă de adsorbție a arsenului din ape.

### I.3. CADRUL ACTUAL AL CERCETĂRIILOR PRIVIND CONȚINUTUL DE ARSEN AL APELOR PE PLAN NAȚIONAL ȘI INTERNAȚIONAL

Arsenul chiar dacă este un metaloid relativ puțin răspândit în natură, se găsește uneori în stare liberă, ca bucăți compacte de culoare cenușie închisă sau sub formă minerală: realgarul,  $\text{As}_4\text{S}_4$ , și auripigmentul,  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

Formele solubile sub care poate fi găsit arsenul în mediul înconjurător sunt fie sub formă anorganică (As III și As V), fie sub formă organică (acidul monometil arsenic -MMAA, dimetil arsenic-DMAA).

Arsenul chiar dacă face parte din clasa metaloizilor, conform legislației Uniunii Europene, [Decizia Comisiei UE-955/2014], este inclus în categoria metalelor grele alături de alte elemente (stibiu, cadmiu, crom (VI), cupru, plumb, mercur, nichel, seleniu, telur, taliu și staniu). Valența și speciile anorganice ale arsenului sunt dependente de condițiile redox și de pH-ul apelor subterane. În general arsenitul - forma trivalentă a arsenului - se găsește în apele subterane (supusă condițiilor anaerobe), iar arseniatul - forma pentavalentă - este răspândită în apele de suprafață (condiții aerobe) [Zhang L. et.al. 2016]. Speciile (figura I.1.a și b) As (III) și As (V) pot fi găsite în apele de adâncime fie în amestec, fie individual funcție de pH-ul apelor [Smedley P.L., and Kinniburgh D.G., 2002; Wang S. and Mulligan C.N., 2006].



**Figura I.1.** Diagrama de distribuție a speciilor As (III) și As (V) funcție de pH [Ohe K. et.al. 2005; Pârlea M. and Muntean C., 2001; Negrea A. et. al., 2011 f].

Astfel, în soluțiile apoase As(V) există sub forma a 4 specii:  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^{-}$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$  (figura I.1.a.).

În mod similar în soluțiile apoase As (III) există sub forma următoarelor speciile:  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ,  $\text{HAsO}_3^{2-}$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$  (figura I.1.b.). Speciile ionice ale As (V) predomină la  $\text{pH} > 3$ , iar în soluțiile cu conținut de As (III) predomină specia neutră la  $\text{pH} < 9$  și cele ionice la  $\text{pH} > 9$  [Ohe K. et.al. 2005; Pârlea M. and Muntean C., 2001].

În mediul înconjurător există mai mult de 300 de minerale care au ca element constitutiv arsenul, sub diferite forme minerale sau sub formă de compuși modificați cum ar fi: arseniuri, sulfuri, oxizi, arseniat sau arsenit, oxizi, silicați, sulfizi, sulfazi sau alte săruri [Chen W.Q. et.al., 2016; Bissen M. and Frimmel F.H., 2003; Mandal B.K. and Suzuki K.T., 2002; Mudhoo A. et.al., 2011; Smedley P.L. and Kinniburgh D.G., 2002]. Arsenopirita ( $\text{FeAsS}$  și/sau  $\text{Fe}(\text{SAs})_2$ ) este minereul cele mai răspândit în natură, care se formează în scoarța terestră.

Arsenul poate fi eliberat în mediul înconjurător dintr-o varietate de surse naturale și antropice. Arsenul se acumulează în toți factorii de mediu.

În atmosferă, concentrația de arsen este în general foarte scăzută. Datele din literatura de specialitate susțin faptul că în zonele rurale conținutul de arsen se găsește în intervalul  $0,02 - 4 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ , iar în zonele urbane de 50 până la 150 de ori mai crescut și anume în intervalul  $3 - 200 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  [Arpan S. and Biswajit P., 2016; Chappell, W.R. et.al., 2001].

În hidrosferă, concentrația de arsen variază de la un corp de apă la altul. Am observat o variație interesantă a concentrației arsenului în diferite forme de apă naturală, prezentată de către diferiți cercetători în articolele lor. Astfel, Chappell și colab. (2001), au raportat concentrația arsenului în apele oceanice ca fiind între 1 și  $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  [Chappell, W.R. et.al., 2001]; Welch și colab. (1988) au stabilit concentrația arsenului între 0,15 și  $6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  [Welch, A.H. et.al., 1988]; în timp ce Nriagu și colab., 2007, au stabilit concentrații mai crescute ale arsenului și anume între 1 și  $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  [Nriagu J.O., 1994]. În apa mărilor conținutul de arsen găsit a fost mai scăzut și anume, aproximativ  $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  [Nriagu J.O., 1994].

În mod similar, conținutul de arsen în râuri, lacuri și ape subterane, prezintă o diversitate largă de intervale de concentrație, raportate de diferiți cercetători, valorile fiind contradictorii. Cu toate acestea, în apa contaminată conținutul de arsen poate varia de la sute micrograme la mii de micrograme de arsen per litru [Chappell W.R. et.al., 2001; Barringer J.L. and Reilly, P.A., 2013; Bhattacharya P. et al., 1977; Mandal B.K., Suzuki,



K.T., 2002; Mukherjee A. et.al., 2006] în timp ce limita maximă admisă pentru arsen stabilită de Organizația Mondială a Sănătății este  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

[[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/arsenic.pdf?ua=1](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/arsenic.pdf?ua=1)].

În litosferă, concentrația arsenului existent în fondul natural variază de la  $1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  până la  $40 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  [Beyer W.N. and Cromartie E.J., 1987; Bowen H.J.M., 1979; Garelick H. and Jones H., 2008;]. Variații ale acestor valori pot să apară ca urmare a modificării compoziției chimice a rocilor sau a unor factori bio-geologici naturali [Chappell W.R. et.al., 2001].

Pe lângă arsenul prezent în roci o parte semnificativă se poate genera din surse antropice cum sunt exploatările miniere, procesarea sticlei, fabricarea insecticidelor, pesticidelor, dar și exploatarea deponeelor ecologice.

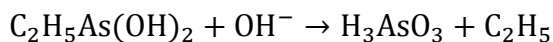
Indiferent de sursele care generează arsen (naturale sau antropice), acesta ajunge în apa subterană sau cea de suprafață, suferind o serie de procese fizice, chimice și biologice cum ar fi: reacții de oxido-reducere, complexare și/sau biotransformări. Procesele fizico-chimice care pot afecta evoluția și transportul arsenului în apa de suprafață și de adâncime sunt similare și sunt influențate de valoarea pH-ului, de potențialul de oxido-reducere, de temperatură, de salinitatea, de concentrația ionilor de fier și mangan, de conținutul de ioni străini ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  etc.) prezenți în apă, dar și de compoziția scoarței terestre [Nickson, R.T. et.al., 2000]. Putem afirma, astfel că starea de oxidare a arsenului este un factor important în scoarța terestră, influențând transportul acestuia, dar și tipul de tehnologie de tratare a apei în scop potabil aleasă.

În comparație cu alte elemente formatoare de oxianioni, arsenul ridică o serie de probleme pentru mediul înconjurător, ca urmare a mobilității crescute a acestuia și a faptului că participă la o gamă largă de procese redox și nu numai.

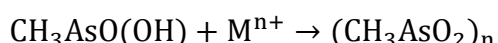
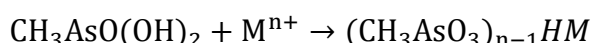
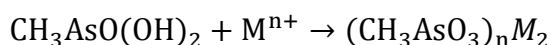
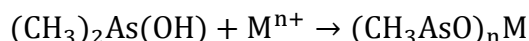
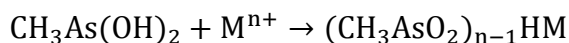
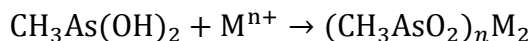
Arpad și colaboratorii [Arpan S. and Biswajit P., 2016], Bentley și colaboratorii [Bentley, R. and Chasteen T.G., 2002], cât și Welch și colaboratorii [Welch, A.H. et.al., 1988] au stabilit o serie de posibilele transformări chimice pe care le poate suferi arsenul în mediul înconjurător și anume:

- oxidarea acidului arsenios la acidul arsenic  
$$\text{H}_3\text{AsO}_3 \rightarrow \text{nH}^+ + \text{AsO}_3^{\text{n}-} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{nH}^+ + \text{AsO}_4^{\text{n}-}$$
- reducerea acidului arsenic la acidul arsenios

- $H_3AsO_4 \rightarrow nH^+ + AsO_4^{n-} \rightarrow H_3AsO_3 \rightarrow nH^+ + AsO_3^{n-}$
- reducerea acidului arsenios sau arsenic la arsine  
 $H_3AsO_3/H_3AsO_4 \rightarrow AsH_3$
  - reducerea acidului arsenios la arsenopirite  
 $H_3AsO_3 \rightarrow FeAsS$
  - oxidarea acidului arsenic la arseniat de fier  
 $H_3AsO_4 \rightarrow FeAsO_4 \cdot 2H_2O$
  - precipitarea sau adsorbția acidului arsenic la hidrooxizi de fier  
 $H_3AsO_4 \rightarrow FeO(OH)_x$
  - precipitarea sau adsorbția acidului arsenios la sulfuri ale arsenului  
 $H_3AsO_3 \rightarrow AsS, As_2S_3$
  - oxidarea arsenului la oxizi  
 $As/AsS/As_2S_3 \rightarrow As_2O_3, As_4O_6, As_2O_5$
  - alchilarea acidului arsenic cu grupări metil, etil etc. funcție de activitatea bacteriană  
 $H_3AsO_3 + CH_3 \rightarrow CH_3As(OH)_2 + OH^- [MMA^{III}]$   
 $CH_3As(OH)_2 + CH_3 \rightarrow (CH_3)_2As(OH) + OH^- [DMA^{III}]$   
 $(CH_3)_2As(OH) + CH_3 \rightarrow (CH_3)_3As + OH^- [TMA^{III}]$   
 $H_3AsO_4 + CH_3 \rightarrow CH_3AsO(OH)_2 + OH^- [MMA^V]$   
 $CH_3AsO(OH)_2 + CH_3 \rightarrow (CH_3)_2AsO(OH) + OH^- [DMA^V]$   
 $(CH_3)_2AsO(OH) + CH_3 \rightarrow (CH_3)_3AsO + OH^- [TMA^V]$   
 $As_2O_3 + CH_3 \rightarrow (CH_3)_3As [TMA^{III}]$   
 $H_3AsO_3 + C_2H_5 \rightarrow C_2H_5As(OH)_2$   
 $C_2H_5As(OH)_2 + C_2H_5 \rightarrow (C_2H_5)_2As(OH)$   
 $(C_2H_5)_2As(OH) + C_2H_5 \rightarrow (C_2H_5)_3As$   
 $H_3AsO_4 + C_2H_5 \rightarrow C_2H_5AsO(OH)_2$   
 $CH_3As(OH)_2 + C_2H_5 \rightarrow CH_3As(OH)C_2H_5$   
 $C_2H_5As(OH) + CH_3 \rightarrow (C_2H_5)_2AsCH_3$   
 $CH_3AsO(OH)_2 + C_3H_7 \rightarrow CH_3AsOC_3H_7$
  - dezalchilarea acidului arsenic  
 $CH_3As(OH)_2 + OH^- \rightarrow H_3AsO_3 + CH_3$   
 $(CH_3)_2As(OH) + OH^- \rightarrow CH_3As(OH)_2 + CH_3$



- adiții ale unor metale la acidul metil arsenic (MMA) și la acidul dimetil arsenic (DMA)



Concentrațiile de arsen în apele naturale prezintă variații considerabile funcție de compoziția geologică a zonei cât și de nivelul admisiilor de poluanți antropici (figura I.2.).

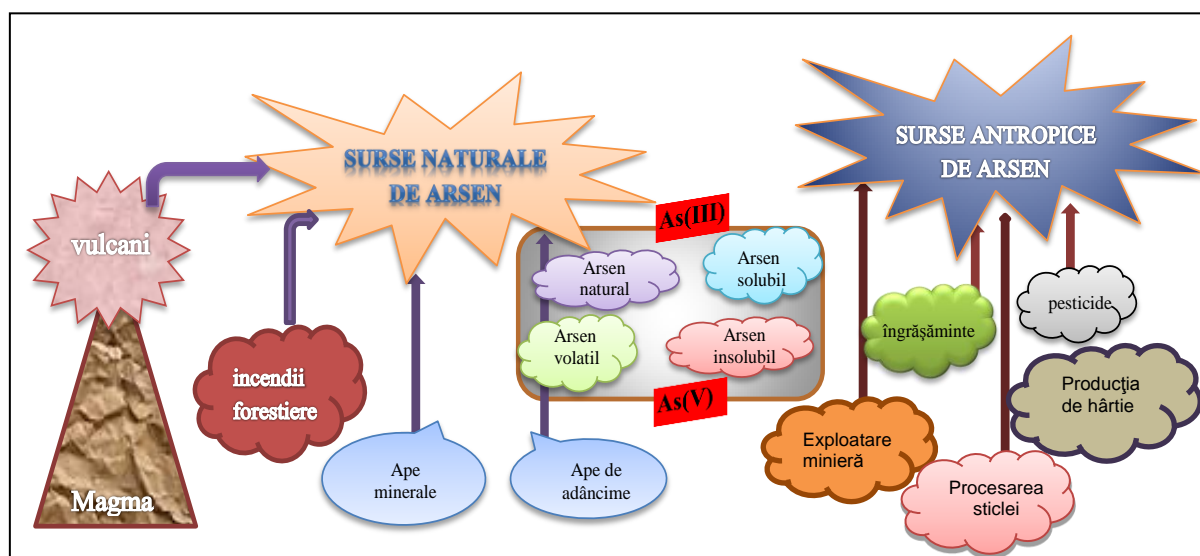


Figura I.2. Surse naturale și antropice de arsen

De exemplu, arsenul poate să apară în ape de adâncime și nu numai dintr-o varietate de cauze, care includ:

- aportul la nivelul atmosferei și a solului (prin depuneri din atmosferă), dar și din scoarța terestră prin intermediul emisiilor vulcanice, eroziunilor eoliene [Arpan S. and Biswajit P., 2016];

- aportul datorat emisiilor proceselor industriale (exploatarea minieră, topitorii, producția de hârtie și pastă, procesarea sticlei, fabricarea insecticidelor a pesticidelor, arderea combustibililor fosili, fungicid pentru tratarea lemnului);
- un alt exemplu de sursă antropică de arsen este arseniura de galiu care este un material semiconductor folosit ca materie primă în industria calculatoarelor, a dispozitivelor optoelectronice, a circuitelor și a altor componente electronice.

De asemenea, surse antropice de arsen mai pot fi menționate: rafinarea petrolului, prelucrarea metalelor și aliajelor, industria farmaceutică, industria chimică, incinerarea deșeurilor. Aceste surse pot elibera arsen în mediu în concentrații semnificative. Se poate estima că din sursele antropice 70% din conținut de arsen ajunge în atmosferă.

Arsenul anorganic se găsește în ierbicide, insecticide, cum ar fi metaarseniatul mono sodic (MSMA) și disodic (DSMA), folosite în prezent pe culturile de bumbac. Arsenul organic se mai găsește și în hrană sub formă de concentrate pentru păsările de curte și ca aditivi pentru hrana porcinelor și care se concentrează în materiile fecale ale acestora. Totodată arsenul a fost utilizat pentru prevenirea bolilor în crescătoriile de animale. Există pesticide care s-au fabricat introducând arsen sub formă de arsenat de sodiu, arsenat de calciu, arsenatul de plumb, acetoarsenat de cupru, arsenat de cupru, și arsenat de magneziu. Acestea s-au utilizat pentru a eradica gândacii cartofului, lăcustele, moliile, viermii mugurilor și alte insecte.

La fel ca mulți alți contaminanți care există în apa potabilă, arsenul prezintă potențial periculos cu atât mai crescut cu cât concentrația acestuia crește.

Contaminarea apelor naturale cu arsen este o problemă care a devenit o adevărată provocare pentru oamenii de știință și chiar politicieni [<http://www.who.int/ipcs/features/arsenic.pdf>].

Toxicitatea arsenului este un fenomen complex și în general este clasificat în acut și subacut. Otrăvirea acută cu arsen necesită îngrijiri medicale imediate și apare de cele mai multe ori prin ingerarea de alimente sau băuturi contaminate [Joyce S. et.al., 2015].

După consumul apelor contaminate cu arsen, acesta este adsorbit și transportat în corp prin sistemul sanguin [Halina B. et.al., 2017]. Corpul uman elimină arsenul mai ales prin urină, însă cantități mai mici pot fi eliminate și prin porii pielii,

păr, unghii și transpirație [Cheng Y.Y. et.al., 2017]. Cele mai mari concentrații de arsen se întâlnesc în unghii și păr, acestea fiind acumulate în timp.

Expunerea pe termen scurt (zile, săptămâni) la un nivel foarte ridicat de arsen prezent în apa potabilă poate duce la dureri abdominale [Mazumder, D.G., 2008], vărsături și diaree [Ratnaike, R.N., 2003], crampe musculare sau slăbiciuni și înroșirea pielii, erupții pe piele, amorțeli, furnicături sau senzație de arsură sau durere la nivelul mâinilor și picioarelor, îngroșarea pielii de pe palme sau tălpile picioarelor sau pierderea mișcării și a răspunsurilor senzoriale [Bardach A. E. et.al., 2015].

Pericolul asociat cu expunerea pe termen lung la acțiunea arsenului este binecunoscut, știindu-se că cele mai uzuale probleme de sănătate care apar la populație în aceste condiții sunt afecțiuni ale pielii, ale organelor interne (cancer al vezicii, rinichilor și plămânilor), afecțiuni cardiovasculare, respiratorii, diabet etc. La nivel mondial sursele subterane de apă potabilă sunt considerate ca fiind una dintre cele mai importante cauze responsabile de problemele de sănătate cronice legate de intoxicația populației cu arsen [Borah D. et.al., 2008; Chutia P. et.al., 2009; Negrea P. et.al., 2006; Jeong Y. et.al., 2007; Le Zeng, 2003; Maji S.K. et.al., 2008; Ohe K. et.al., 2005; Smith, E. et.al., 1998; Thirunavukkarasu O.S. et.al., 2003; Tijo J. et.al., 2015].

Expunerea pe termen lung (luni, ani) poate provoca de asemenea: îngroșarea și modificarea culorii pielii, greață și diaree. Totodată scade numărul de celule sanguine, ritmul cardiac devine anormal și vasele de sânge se distrug, dar pot apare și amorțeli la nivelul mâinilor și picioarelor [Shi, H. et.al., 2004; Tseng, C.H., 2005].

În general, există patru trepte ale otrăvirii în urma consumului apelor care au un conținut ridicat de arsen, sau în urma consumului pe termen lung:

- 1) Preclinic: pacientul nu arată niciun simptom dar arsenul poate fi detectat în urină sau în țesutul corpului;
- 2) Clinic: diferite efecte pot fi observate pe piele. Pigmentarea pielii este cel mai obișnuit simptom, cel mai adesea fiind observat în palme. Se pot observa pete închise pe piept, spate, membre și gingii. Se poate constata adeseori mirosul mâinilor și al picioarelor. Un simptom mai serios este apariția nodulilor subcutanați, de cele mai multe ori la tălpi sau palme. Organizația Mondială a Sănătății este de părere că aceste simptome apar după 5-10 ani de expunere la arsen [<http://www.who.int/ipcs/features/arsenic.pdf>];

- 3) Complicații: simptomele clinice devin mai pronunțate și sunt afectate și organele interne, de exemplu: mărirea ficatului, a rinichilor și a splinei;
- 4) Malignitate: tumorile sau cancerul afectează pielea sau alte organe. Persoanele afectate pot dezvolta cancer de piele, cancer pulmonar sau cancer la vizica urinară.

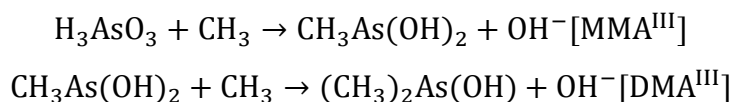
Otrăvirea cu arsen, consumând apă potabilă contaminată, poate face ca omul să manifeste toate cele patru faze anterior prezentate.

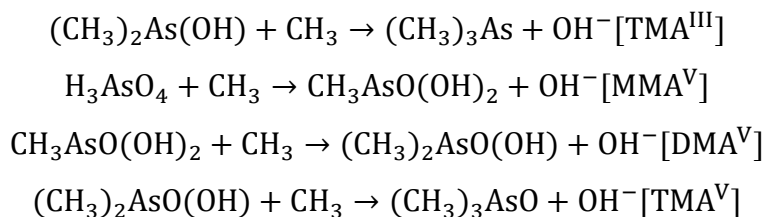
Expunerea la arsen ca urmare a consumului de apă potabilă contaminată cu arsen, a fost raportată ca o cauză a unei boli severe a vaselor de sânge care conduce la cangrenă, cunoscută ca "Boala piciorului negru"

[[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/arsenic.pdf?ua=1](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/arsenic.pdf?ua=1)].

Arsenicoza este o boală cronică, cauzată de ingestia, adsorbția sau inhalarea unor substanțe prezente în apă sau aer, cu un conținut ridicat de arsen, având o perioadă latentă semnificativă pentru efectele non-cancer sau cancer [Das N.K and Sengupta S.R., 2008]. Arsenitul intră în celule la un pH neutru și efectul toxic al acestuia, este datorat capacității sale de a denatura proteinele prin modificarea grupării sulfidril din structura cisteinei.

Toxicitatea acută a arsenului se manifestă în urma ingerării accidentale sau a inhalării unor compuși cu intenții suicidale. O doză mai mică de 5 mg dintr-un compus cu arsen poate provoca apariția primelor simptome de otrăvire [Ratnaik R.N., 2003], chiar dacă formele arsenului sunt cu toxicități diferite. Astfel, pentru arsenul organic forma cu toxicitatea cea mai ridicată o prezintă forma „metilat” (MMA și DMA) [Arpan S. and Biswajit P., 2016; Benramdane L. et.al., 1999], doza letală pentru un adult fiind considerată între 1 și 3 mg per Kg corp [Hughes M.F., 2002]. Totodată arsenul ingerat în forma anorganică se adsorbe în tractul gastrointestinal și ulterior se transformă în formele MMA și DMA [Hughes, M.F., 2002; Tseng C.H., 2007; Vahter M., 2002]. Microbii prezenți în intestine, pot transforma, de asemenea arsenul din forma anorganică în forma metilat. Astfel, Van de Wiele și colab., [Van de Wiele T. et.al., 2010] au stabilit că prin procesul de metilare al acidului arsenios sau arseniat, acesta pierde câte un radical hidroxil ca urmare a adăugării a câte unei grupări metil.





### I.3.1. Aspecte privind conținutul de arsen al apelor

Unul dintre obiectivele principale ale Organizației Mondiale a Sănătății (OMS) și a statelor sale membre este ca "toți oamenii, indiferent de stadiul lor de dezvoltare și de condiția lor economică socială, au dreptul de a avea acces la o alimentare adecvată cu apă potabilă". Un deziderat necesar în îndeplinirea acestor obiective este responsabilitatea "de a propune ... de a reglementa, precum și de a face recomandări în ceea ce privește probleme de sănătate la nivel internațional..." [[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwg/chemicals/arsenic.pdf?ua=1](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwg/chemicals/arsenic.pdf?ua=1)].

Contaminarea cu arsen a apelor de adâncime este larg răspândită, existând regiuni în care contaminarea cu arsen, în special a apei potabile, este semnificativă, depășind  $50\text{-}100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

În ultima perioadă s-au emis o serie de informații alarmante privind conținutul de arsen din apele subterane, utilizate ca sursă de apă potabilă și nu numai. Această problemă este considerată o problemă globală (Figura I.3.), ca urmare a faptului că miliarde de oameni, cu precădere din țările slab dezvoltate utilizează pentru consumul zilnic ape care au un conținut de arsen de câteva ori mai mare decât limitele admise de OMS.

Consecința consumului acestor ape nu este în prezent total cunoscută, în special consumul pe termen scurt. Se cunoaște, însă faptul că pe termen lung simptomele afecțiunilor produse de ingerarea acestor ape zilnic, sunt vizibile, dar ca urmare a faptului că unele prezintă asemănări cu simptomele altor boli, determină apariția incertitudinilor.

Poluarea surselor de apă potabilă cu arsen este o problemă mondială, care afectează țări de pe toate cele 5 continente [Arpan S. and Biswajit P., 2016].



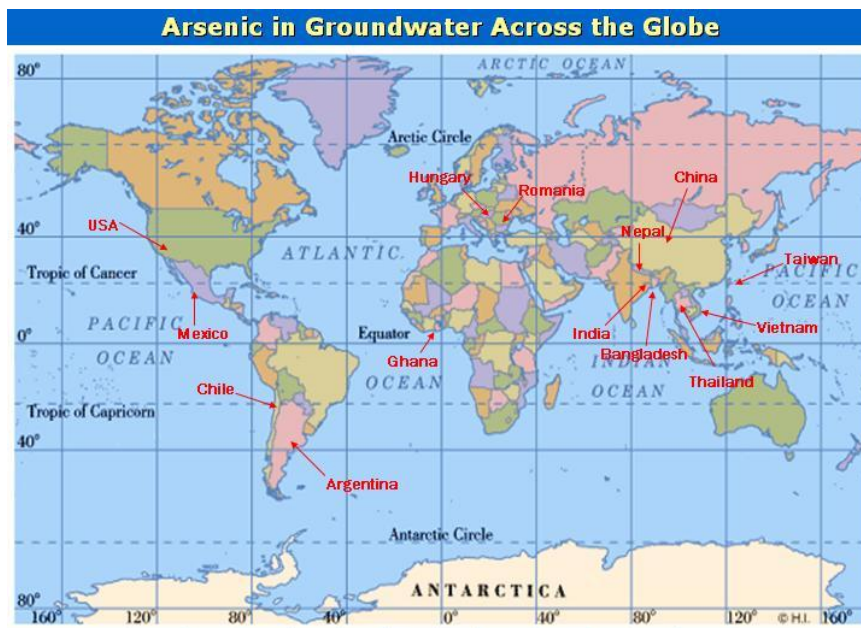


Figura I.3. Distribuția arsenului pe glob (cu acceptul autorilor)

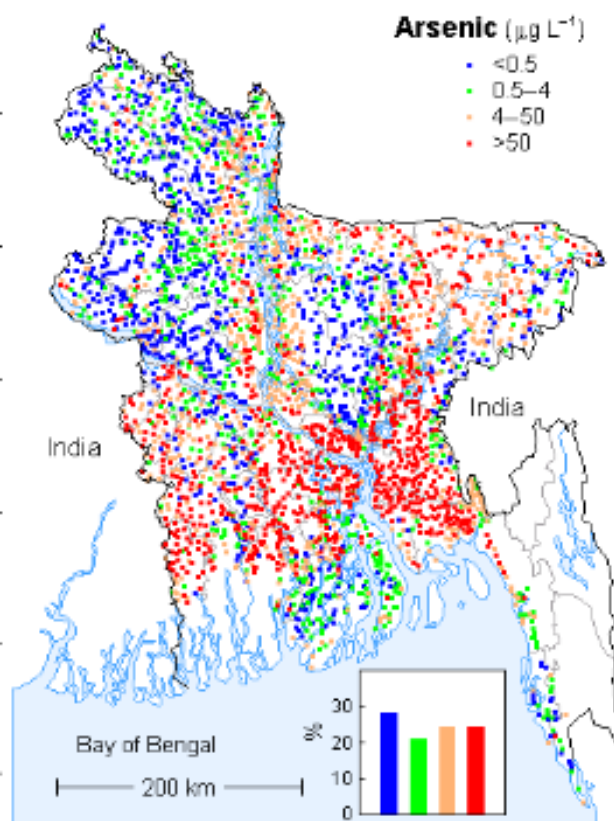
<http://www.sickkids.ca/PGPR/Symposia-and-Workshops/Oct-2007-china/arsenic-pollution/index.html>

Apele contaminate cu arsen au atras atenția, încă din anul 1990, în **Bangladesh**, când s-a recunoscut la nivel mondial acest neajuns, ca urmare a faptului că numărul de persoane expuse a crescut, cazurile de boală asociate s-au înmulțit considerabil, iar calitatea apei potabile din zonă era din ce în ce mai precară. Cu toate acestea, se consideră că 20 de milioane din 45 de milioane de persoane din Bangladesh sunt expuse riscului de a fi expuși apelor potabile contaminate cu arsen (figura I.4.). Conținutul de arsen din apele potabile depășește cu mult standardul național de  $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , care este mai permisiv decât standardul OMS. Conform unui raport al OMS la nivelul anului 2001, aproximativ jumătate din populația totală consumă apă potabilă contaminată cu arsen și aproximativ 9100 de locuitori au decedat și 125000 au prezentat afecțiuni grave [<http://www.who.int/ipcs/features/arsenic.pdf>].

Un număr estimat de ~ 65 de milioane de oameni din Bangladesh, reprezentând 40% din populația acestei țări (la nivelul anului 2016 numărul locuitorilor se ridică la 162.380.000) sunt expuși la otrăvire prin intermediul apei potabile, deoarece concentrația de arsen în unele ape naturale, în anumite zone atinge  $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . În plus, oamenii din această țară utilizează adesea această apă pentru irigarea zonelor agricole, introducând arsenul în lanțul alimentar prin diverse



plante în special orez, care este alimentul de bază, dar și prin consumul de legume și fructe, consumul de hrană de origine animală, dar și a condimentelor. Totodată expunerea la fumul de țigară, la emisiile rezultate din activitățile industriale, dar și a gazelor rezultate din combustii pot fi surse de expunere la arsen [Tijo J. et.al., 2015].



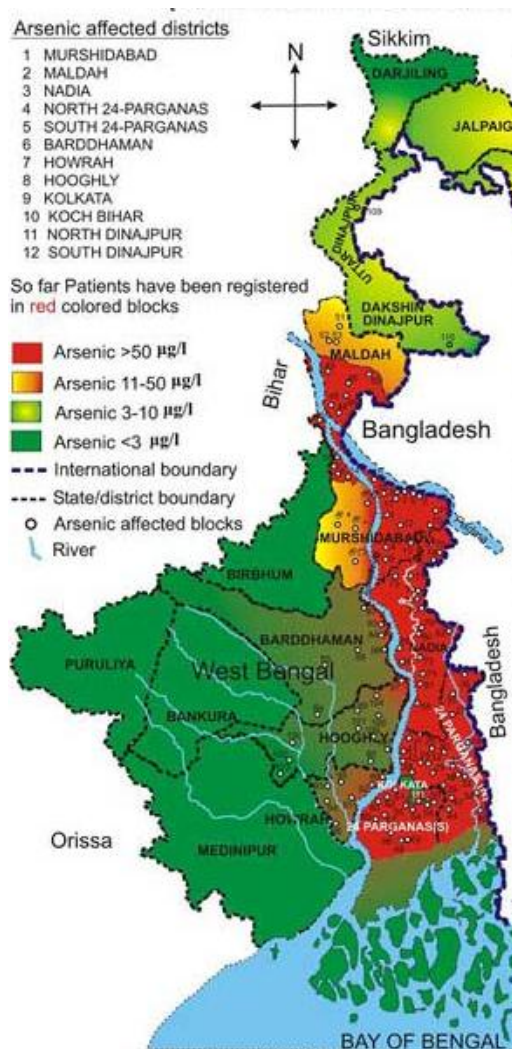
**Figura I.4.** Distribuția arsenului în Bangladesh (cu acceptul autorilor)

[<https://eetd.lbl.gov/l2m2/arsenic.html>]

În **India**, problemele legate de contaminarea apelor cu arsen datează încă din 1976, când s-a constatat faptul că locuitori din nordul Indiei (Punjab, Patiala, Haryana și Himachal Pradesh) și Chandigarh consumă ape contaminate.

În anul 1983, oficial s-a confirmat că Bengalul de Vest (**figura I.5.**) este contaminat cu arsen și pe baza diagnosticării făcute de către dermatologul K.C. Saha de Școala de Medicină Tropicală (STM), Calcuta (Kolkata actual) la un pacient din satul Ramnagar. [Bengal D.N. et.al., 1992; Chatterjee A. et.al., 1993; Chatterjee A. et.al., 1995; Das D. et.al., 1994; Mandal B.K. et.al., 1997; Mazumder G.N. et.al., 1997; Ratan K.D. et.al., 1997;

Tarit R.C. et.al., 1997;]. Începând cu anul 1988 s-au făcut determinări ale concentrației arsenului din sursele de apă, stabilindu-se ca fiind  $> 50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .



**Figura I.5.** Distribuția arsenului în Vestul Bengalului, India (cu acceptul autorilor) [\[http://www.soesju.org/arsenic/wb.htm\]](http://www.soesju.org/arsenic/wb.htm)

Locuitorii nativi din anumite zone situate pe **coasta de sud-vest a Taiwanului** (Figura I.6.), au folosit încă din anul 1900 apa din fântâni arteziene care conțineau concentrații mari de arsen, [Cheng-Che L. et.al., 2011; Wu H.Y., et.al., 1961].

În aceste zone endemice, apa de mare cu conținut de arsen nu a fost folosită doar pentru băut ci și pentru spălare și în scopuri agricole/piscicole. Prin urmare, produsele agricole și piscicole din aceste zone au fost de asemenea raportate cu un

conținut ridicat de arsen [Cheng Y.Y. et.al., 2017; Lo M.C.,1978]. În aceste zone, conținutul de arsen poate fi mai mare de  $1000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  [Blackwell R.Q., 1961; Wang S.L. et.al., 2007].

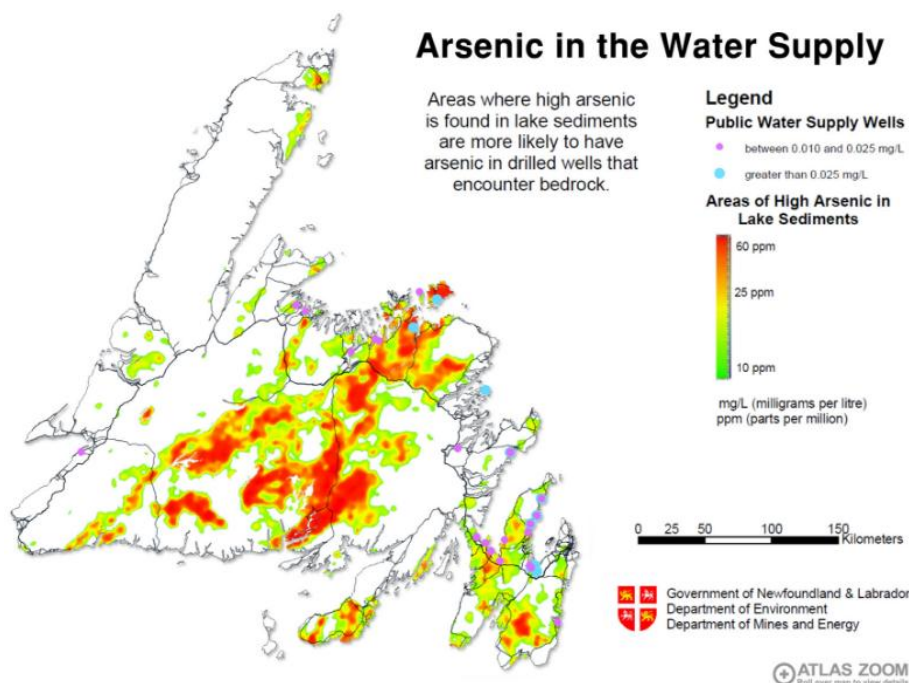


Figura I.6. Distribuția arsenului în Taiwan (cu acceptul Elsevier) [Cheng-Che L. et.al., 2011]

Alte regiuni de pe continentul asiatic unde există un conținut ridicat de arsen în apa naturală folosită în scop potabil sunt: Nepal și Japonia, [Bardach A. E. et.al., 2010; Zhang L. et.al., 2016].

În **America de Nord**, în **Canada** (figura I.7.), principalele surse de arsen sunt surse naturale, cum ar fi eroziunea rocilor ca urmare a fenomenelor meteorologice, sau sursele antropice ca de exemplu exploatarea minieră și mai recent exploatarea lemnului [Bondu R. et.al., 2017].

Concentrația medie a arsenului în atmosferă este  $0,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , în sol este între 4 și  $150 \text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$ , iar în apele naturale necontaminate variază între 1 și  $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  [Bondu R.I. et.al., 2017; Ettinger A. S. et.al., 2017; Wang S. and Mulligan C. N., 2006].



**Figura I.7.** Distribuția arsenului în Canada (cu acceptul autorilor)  
[\[http://www.env.gov.nl.ca/env/waterres/cycle/groundwater/well/arsenic\\_map.jpg\]](http://www.env.gov.nl.ca/env/waterres/cycle/groundwater/well/arsenic_map.jpg)

Problemele grave privind contaminarea cu arsen a apelor au fost semnalate și în **zonele central-nordice ale Argentinei** [Bardach A. E. et.al., 2010], unde peste 4 milioane de locuitori sunt expuși apelor potabile contaminate cu arsen [figura I.8].

Astfel, concentrațiile de arsen din apele subterane și de suprafață utilizate în scop potabil sunt cuprinse între 9 și  $357 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  în regiunea San José de Jáchal din San Juan (nord-vestul Argentinei în regiunea Cuyo), între 3 și  $1326 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  în apele din Eduardo Castex și Ingeniero Luiggi, în La Pampa (Argentina centrală în Câmpia Chaco-pampas), în Buenos Aires concentrația arsenului este  $>100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . De menționat că în aceste zone pH-ul depășește valoarea 8, iar conductivitatea  $>2600 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . S-a constatat că specia dominantă de arsen este As (III), nu As (V), date fiind condițiile redox din apa de adâncime [O'Reilly J. et.al., 2010].

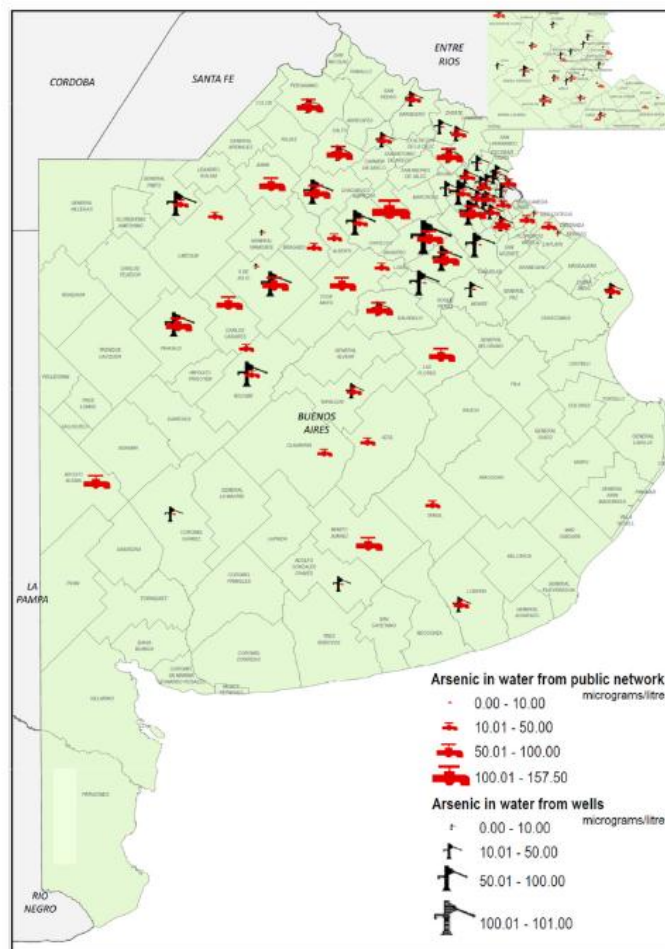
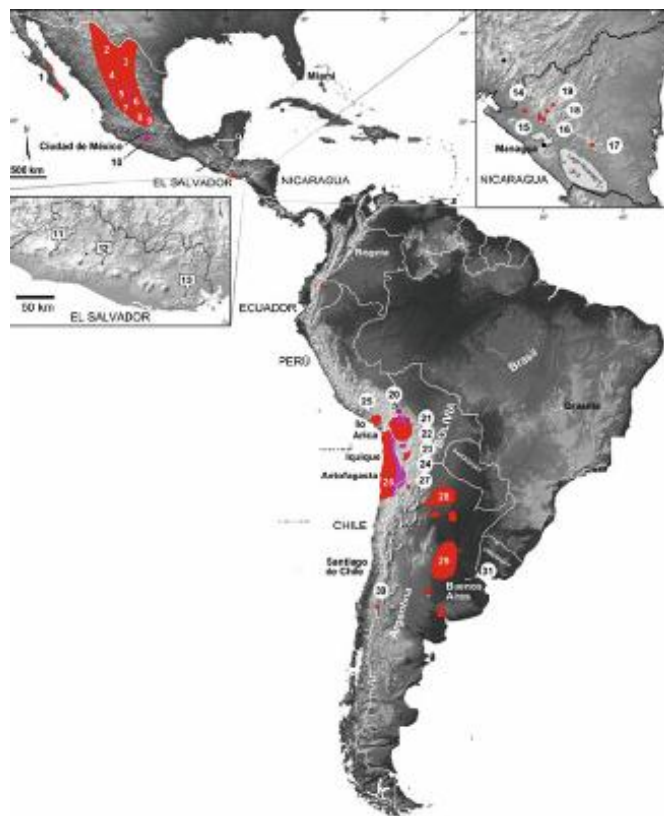


Figura I.8. Distribuția arsenului în Argentina (cu acceptul autorilor)  
[Bardach A. E. et.al., 2015]

Probleme critice sunt cunoscute și în **America Latină** (figura I.9.) privind conținutul de arsen din apele naturale utilizate ca surse de apă potabilă. Astfel, în **Chile** la sfârșitul anilor 1950, apa de râu din Munții Anzi, având concentrații ridicate de arsen natural, a fost direcționată către cel mai mare oraș din zonă (Antofagasta) pentru consum în scop potabil [Figueiredo B.R. et.al., 2010; Fraser B., 2012].

Acest lucru a început să se simtă la nivelul poluației după 13 ani (1958-1970), când s-au constatat concentrații de arsen de  $860 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  în apa cu care este alimentat orașul. În prezent problema contaminării cu arsen este controlată prin utilizarea unei stații de tratare a apei orașului.





**Figura I.9.** Distribuția arsenului în America Latină (cu acceptul Springer)  
[Bernardino R. F. et al., 2010]

Contaminare cu arsen a fost de asemenea raportată și în **Mexic** în zona minieră din San Antonio-El Triunfo, sudul zonei Baja California, și Santa María de la Paz, în apropiere de San Luis Potosí. Chiar și în absența activităților miniere, hidrogeochimia și tehnicile statistice au arătat că oxidarea arsenopiritei poate contamina, de asemenea, sursele de apă, cum s-a întâmplat în cazul acviferului din platoul înalt al munților Anzii Cordilieri. Concentrațiile ridicate de arsen au fost detectate, de asemenea, în zonele geotermale, Los Azufres, Los Humeros și Acoculco [Armienta M.A. and Segovia N., 2008].

Alte regiuni de pe continentul american unde există un conținut ridicat de arsen în apa naturală folosită în scop potabil sunt: Columbia, Cuba, Ecuador, El Salvador, Guatemala, Honduras, Nicaragua, Peru, Uruguay, [Bardach A. E. et al., 2010; Zhang L. et al., 2016], dar și Statele Unite ale Americii [Cheng Y.Y. et al., 2017].

În **Africa de Sud** s-au constatat zone contaminate cu arsen, concentrațiile fiind între  $0,02-1,76 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  pentru apele de adâncime și aproximativ  $10000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  pentru apele de suprafață [Ahoulé D. G. et al., 2015].

Acest nivel ridicat de arsen în apa de suprafață este pus pe seama exploatărilor miniere, a canalelor de scurgere agricole, a sedimentelor locale, a depozitării și incinerării deșeurilor municipale și industriale.

În **Europa**, probleme legate de concentrația arsenului din apele potabile s-au remarcat în majoritatea localităților din **Irlanda** unde concentrația de arsen din apele subterane depășește atât concentrația maxim admisă irlandeză ( $7,5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), cât și cea reglementată de OMS, în timp ce într-un număr mic de locații, apar concentrații ridicate de arsen (figura I.10.). Studii regionale [Mcgrory E. R. et.al., 2017] au arătat că, în mai multe zone concentrațiile crescute de arsen din apele subterane provin din formațiuni sedimentare din perioada Paleozoic –Silurian, fiind asociate cu prezența arsenului în zone cu șisturi (Greywackes).

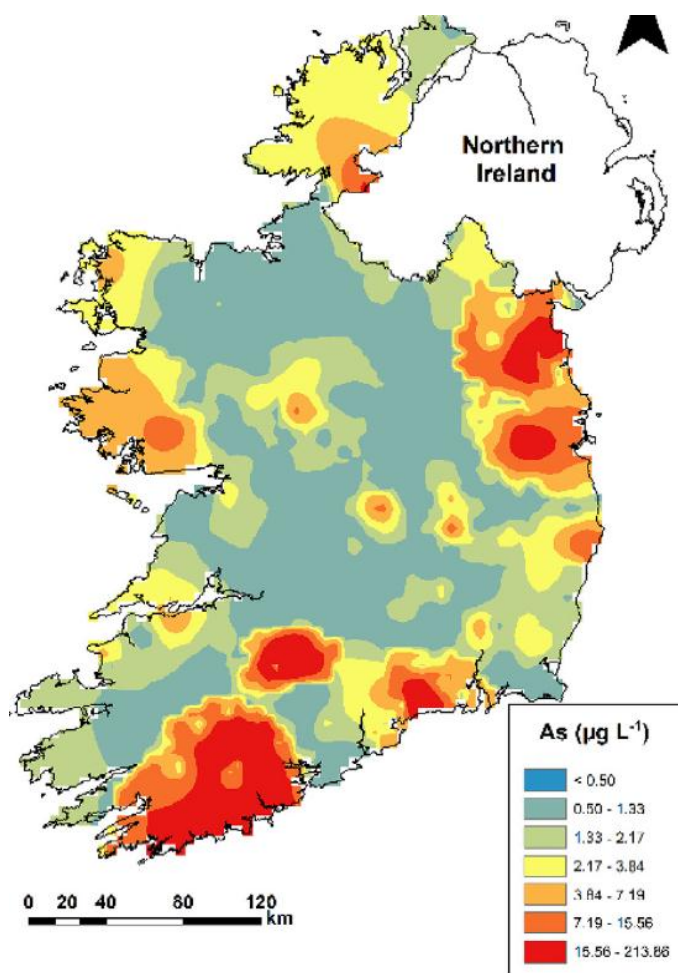


Figura I.10. Distribuția arsenului în Irlanda (cu acceptul Elsevier)  
[Mcgrory E. R. et.al., 2017]

O atenție aparte am acordat-o **Bazinului Panonic** (figura I.11.). Acest bazin acoperă o mare parte din Ungaria, Câmpia de Vest a României, Nordul Serbiei, Nord-Estul Croației, o mică parte din Slovenia, Slovacia și Austria. Este zona cea mai afectată de contaminarea cu arsen a resurselor de apă naturale. Potrivit unui studiu european la nivelul anului 2011, se consideră că, aproximativ 500.000 de persoane care trăiesc în Ungaria și România sunt expuse nivelurilor crescute de arsen din apa de băut [Lindberg A.L. et.al., 2006].



**Figura I.11.** Distribuția arsenului în Bazinul Panonic

Câteva mii de persoane au prezentat simptome de otrăvire cu arsen, cum ar fi melanoză, hiperkeratoză, cancer de piele, bronșită, gastroenterită sau tulburări hematologice [Egyedi K. and Pataky E., 1978; Mukherjee S. A.et.al., 2006; Nagy G. and Korom L., 1983; Pataky J. and Lusztig G., 1958].

În **Ungaria**, conținutul de arsen în sursele de apă este mai mic de  $220 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  [Csalagovitis I., 1999; Varsányi I. and Kovács L.Ó., 2006], în România (județele Bihor și Arad) conținutul de arsen este sub  $176 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  [Gurzau E.S. and Gurzau, A.E., 2001], în Croația variază între  $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  și  $610 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  [Cavar S. et.al., 2005; Habuda-Stanic M. et.al., 2007; Ujevic M. et.al., 2010], în Serbia (partea de Nord a Banatului) variază între  $11 - 222 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  [Vidovic M. et.al., 2006], iar în Slovacia variază între  $37- 39 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  [Lindberg, A.L. et.al., 2006].



În partea de sud a mării câmpii ungare s-a determinat că în apele subterane, conținutul de arsen, este  $\sim 150 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , fiind asociat totodată și cu aluviunile Fluviului Dunărea [Varsanyi I., 1989].

Problema arsenului în Bazinul Panonic a fost abordată de diferiți cercetători după anul 1960, arătând că în această zonă prezența arsenului apare ca o sursă naturală, ca urmare a acumulării acestuia în apele de adâncime, în principal în acviferele de adâncime medie.

Arsenul este un element relativ abundent în soluri și roci, legat destul de puternic în minerale, care au în compoziția lor oxizi și/sau hidroxizi de fier, immobilizându-l. Dar, ca urmare a toxicității crescute a arsenului, este suficient ca o cantitate foarte mică să se dizolve sau să se mobilizeze în mediul acvatic, pentru a produce dezechilibre și pentru a genera probleme foarte serioase în cazul unor expuneri de lungă durată.

Încă din anul 1940 s-au efectuat măsurători ale conținutului de arsen din apele de adâncime din această zonă, constatându-se că în cazul probelor de apă prelevate din pânza freatică, adică de la adâncimi mici (80-100 m) concentrația arsenului nu depășește concentrația maxim admisă de legislație, în schimb odată cu creșterea adâncimii (peste 500 m) concentrația arsenului crește, depășind concentrația maxim admisă. Acest fapt demonstrează că prezența arsenului în apele naturale de adâncime nu este datorat surselor antropice (activităților agricole sau industriale), ci este de origine naturală (fondul natural). Studiile de literatură demonstrează că apele care prezintă conținut ridicat de arsen s-au infiltrat spre suprafață cu sute de ani în urmă dizolvând cantități mai mici sau mai mari de arsen, proces favorizat de o serie de procese fizico-chimice naturale sau de condițiile geomorfologice ale Bazinului Panonic.

Cea mai afectată țară din Bazinul Panonic din cauza conținutului de arsen prezent în apă este **Ungaria**, dar în ultimii ani studiile au arătat existența unor concentrații crescute și în nordul Serbiei și Nord-estul Croației. Este evident că este o problemă la nivel transfrontalier: Ungaria-România-Serbia-Croația [Helen A.L. et.al., 2011; Neamtii I. et.al., 2015;].

În **Câmpia de Vest a României**, concentrațiile de arsen din apa de adâncime sunt de ordinul  $10 - 100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , dar sunt zone în care apar concentrații mai mari și anume  $100 - 200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

În partea de **nord-vest a Transilvaniei**, conținutul de arsen al apelor este mai mică de  $176 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , prezența lui datorându-se caracteristicilor solului. Se presupune că sunt aproximativ 36000 de persoane expuse la concentrații de  $11 - 48 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  și aproximativ 14000 locuitori la concentrații de arsen  $> 50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  [Gurzau E.S. and Gurzau A.E., 2001].

Apele cele mai bogate în arsen din România au fost identificate până acum în zona Șaru Dornei (județul Suceava, în apropiere de Vatra Dornei) și în Câmpia de Vest. La Șaru Dornei, unde a fost și o fabrică de îmbuteliere a apei minerale, s-au găsit în unele izvoare de apă minerală concentrații ale arsenului de peste  $2 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , valori care depășesc de 40 de ori limita internațională admisă.

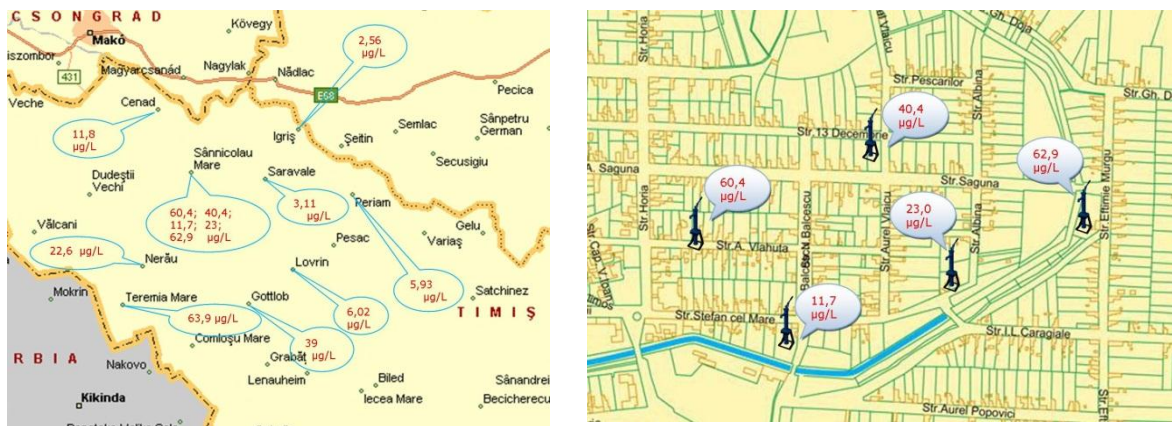
Cea mai importantă zonă sub aspectul amenințărilor la adresa sănătății populației, este însă Câmpia de Vest, unde apele subterane cu concentrații mai mari de arsen fiind prezente pe arii extinse, în principal pe teritoriul județelor Timiș, Arad și Bihor.

În Câmpia de Vest, concentrațiile arsenului depășesc în unele puncte valorile admisibile. Valoarea de  $50 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  este depășită în mai puțin de 20% din sursele de apă investigate, iar concentrații de  $100 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  s-au întâlnit sporadic.

În urma unor studii efectuate în cadrul Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, împreună cu studenții am prelevat probe din Câmpia de Vest din anumite puțuri relativ adânci, peste 100 m, (figura I.12.a.) și s-a observat că acestea conțin arsen în concentrații ce depășesc normele actuale. Utilizarea apei cu concentrații ridicate de arsen la irigații, poate provoca în timp o îmbogățire a solului în arsen, de unde acesta poate fi transferat la plante, apoi la animale și la om.

De asemenea, ca urmare a faptului că în orașul Sânnicolau Mare s-au prelevat probe de apă din 5 foraje, poziționate pe o hartă a orașului (figura I.12.b.), pentru a pune în evidență faptul că în foraje apropiate conținutul de arsen variază între limite destul de largi. Acest fapt se datorează structurii și compoziției diferite a solului și totodată adâncimii diferite a forajelor.

Prin urmare, se poate constata că o caracteristică a concentrațiilor de arsen în acvifere este larga lor variabilitate spațială. Drept consecință, pentru un studiu de ansamblu asupra distribuției concentrațiilor crescute a arsenului în apa subterană dintr-o anumită regiune trebuie să se ia în calcul toate sursele de apă disponibile la un moment dat, analizându-se fiecare punct de apă în parte.



a. Zona de Vest a României, județul Timiș

b. Orașul Sănnicolou Mare

Figura I.12. Distribuția arsenului în zona de Vest a României, în Orașul Sănnicolou Mare, județul Timiș

Profesorul Călin Baciuc de la Cluj, împreună cu Universitatea de Medicină și Farmacie Victor Babeș Timișoara, a efectuat un studiu larg în județul Timiș, stabilind concentrațiile de arsen, prelevând un număr mare de probe de apă și efectuând cartarea acestora (figura I.13.).

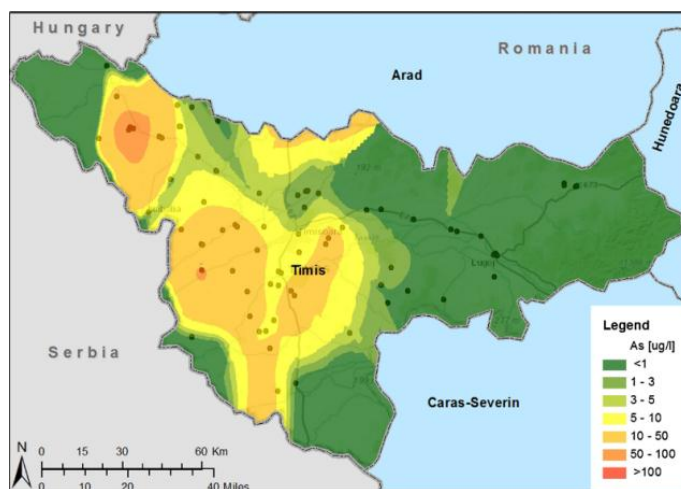


Figura I.13. Conținutul de arsen din surse de apă din județul Timiș (cu acceptul autorilor) [Neamtiu I. et al., 2015]

Singurele metode de a contracara efectele contaminării cu arsen sunt: înlocuirea surselor de apă cu unele nepoluate sau îndepărtarea arsenului din apă înainte de consum. Utilizarea surselor de ape de mare adâncime sau a celor de suprafața este costisitoare și este o soluție pe termen scurt pentru populația din zonele rurale cele mai afectate.

Tratarea pe termen lung a unor surse de apă poluată cu arsen este foarte dificilă datorită eficienței limitate a metodelor de tratare convenționale, costurilor ridicate și complexitatea tehnologiilor avansate și a volumului mare de poluanți ce conțin arsen. În aceste zone, unde de obicei nu există sistem de alimentare cu apă, tehnologiile de epurare a apei cu arsen adecvate sistemelor de alimentare nu sunt aplicabile. Se depun eforturi pentru dezvoltarea unui sistem local de tratare al apei, dar acesta ridică probleme atât din punct de vedere tehnic, cât și operațional.

#### **I.4. UTILIZAREA UNOR NOI MATERIALE PENTRU ELIMINAREA ARSENULUI DIN APE**

Îndepărtarea arsenului din apă reprezintă o preocupare importantă și urgentă, în acest sens dezvoltându-se în prezent o serie de tehnici. Acestea includ procese de precipitare-filtrare [Dinesh M. et.al., 2007; Negrea A. et.al., 2009], coagulare-precipitare, utilizând ca agenți de coagulare-precipitare săruri de aluminiu, fier și/ sau apă de var [Balasubramanian N. et.al., 2009; Mohan D. and Pittman Jr. C.U., 2007; Muntean C. et.al., 2009; Parga J. R. et.al., 2005; Song S. et.al., 2006], separare prin procese combinate cum ar fi fotocataliza combinată cu complexare și filtrare [Dinesh M. and Pittman Jr.C.U., 2007; Molinari R. and Argurio P., 2017], aerare, oxidare chimică, oxidare-coagulare sau oxidare-precipitare [Bora A. J. et.all, 2016; Dinesh M. and Pittman Jr. C.U., 2007], electro-coagulare [Banerji T. et.al., 2016; Dinesh M. and Pittman Jr. C. U., 2007; Feistel U. et.all, 2016; Guzman A. et.al., 2016; Negrea P. et.al., 2017] separare prin membrane cum ar fi: nanofiltrarea, osmoza inversă, electrodializa [Dinesh M. and Pittman Jr. C.U., 2007; Ji J. et.al., 2015; Salazar H. et.al., 2016; Zhao D. et.all, 2016], schimb ionic [Dinesh M. and Pittman Jr. C.U., 2007; Lee C.G. et.all, 2017; Pakzadeh B. and Batista J.R., 2011; Urbano B.F. et.al., 2012] și adsorbția [Banerjee K. et.al., 2008; Bissen M. and Frimmel F.H., 2003; Borah D. et.al., 2009; Borah D. et.al., 2008; Chen Y.N. et.al., 2008; Chutia P. et.al., 2009; Dhoble R.M. et.al., 2017; Dinesh M. and Pittman Jr. C.U., 2007; Gupta K. and Ghosh U.C. et.al., 2009; Hsu J. C. et.al., 2008; Jeong Y. et.al., 2007; Kim J. and

Benjamin M. M., 2004; Lata S. and Samadder S.R., 2016; Lupa L. et.al., 2013; Maji S.K. et.al., 2008; **Negrea A.** et.al., 2011 a; Nguyen V.T. et.al., 2009; Ning R. Y., 2002; Ohe K. et.al., 2005; Partey F. et.al., 2008; Parga J.R. et.al., 2005; Qu D. et.al., 2009; Rahim M. et.al., 2015; Roy P. et.al., 2014; Song S. et.al., 2006; Suda A. and Tomoyuki M., 2016; Vithanage M. et.al., 2017; Wang L. et.al., 2002;]. Tehnicile bazate pe osmoza inversă și electro-dializă [Dinesh M. and Pittman Jr. C.U., 2007; Ning R.Y., 2002; Qu D. et.al., 2009] sunt însă în general costisitoare și au o eficiență destul de redusă dacă nu se face în prealabil oxidarea As(III) la As(V), prezentând o eficiență mult mai ridicată în îndepărtarea As(V) decât a As(III) [Kundu S. and Gupta A.K., 2007; Nikolaidis N.P. et.al., 2003]. Alte tehnici ar fi extracția cu solvenți sau bioremedierea [Dinesh M. and Pittman Jr. C.U., 2007; Gihring T.M.et.al., 2001; Iberhan L. and Wisniewski M., 2003; Katsoyiannis I. et.al., 2002], pe lângă dezavantajul costurilor ridicate, aceste abordări pentru îndepărtarea arsenului nu se pretează la sistemele de tratare a apelor cu capacități mici.

Metoda cea mai des utilizată, datorită ușurinței de operare și a costurilor reduse, este adsorbția, cu multitudinea de adsorbanti folosiți și studiați, ca de exemplu oxizi/hidroxizi ai metalelor [Gupta K. and Ghosh U.C., 2009; Jeong Y. et.al., 2007; Kuriakose S. et.al., 2004; Masue Y. et.al., 2007; Ohe K. et.al., 2005; Thirunavukkarasu O.S. et.al., 2003; Zeng L., 2004; Zhimang G. et.al., 2005;], zeoliți sintetici [Chutia P. et.al., 2009], cărbune activ comercial sau sintetic [Borah D. et.al., 2008; Dinesh M. and Pittman Jr. C.U., 2007], adsorbanti ieftini cum ar fi deșeuri sau produse secundare provenite din agricultură [Amin M.N. et.al., 2006; Dinesh M. and Pittman Jr. C.U., 2007; Nasir K.all. 1998; Samfira I. et.al., 2015;], oxizi [Arai Y. et.al., 2005; Chakravarty S., 2002; Dinesh M. and Pittman Jr. C.U., 2007; Goldberg S., 1986; Goldberg S., 2002; Manning B.A. and Goldberg S., 1997 a; Manning B.A. and Goldberg S., 1997 b; Ongley L.K. et.al., 2001; Prasad G., 1994; Saada A. et.al., 2003; Singh D.B. et.al., 1996; Vancea C. et.al., 2010], cum ar fi: dioxid de mangan [Manning B.A. et.al., 2002; Moore J.N. et.al., 1990; Nesbitt H.W. et.al., 1998; Oscarson D.W. et.al., 1980; Oscarson D.W. et.al., 1981; Oscarson D.W.et.al., 1983; Scott M.J. and Morgan J.J., 1995], alumină activată [Singh T.S. and Pant K.K., 2004; Singh T.S. and Pant K.K., 2006 a; Singh T.S. and Pant K.K., 2006 b], dioxid de titan [Meng X.G. et.al., 2003; Pena M.E. et.al., 2005], hidroxizi de lantan [Tokunaga S. et.al., 1997), hidroxizi, hidrox-oxizi sau oxizi de fier [Altundogan H.S.et.al., 2000; Davidescu C.M. et.al., 2015; Ferguson J.F. and Gavis J., 1972; **Negrea A.** et.al., 2010 a; **Negrea A.** et.al., 2010 b; **Negrea A.** et.al., 2010 c; **Negrea A.** et.al., 2013 a; **Negrea A.** et.al., 2013 b; Roberts L.C. et.al., 2004; Saha B. Et.al., 2005; Voda R. et. all, 2015; Wilkie J.A. and Hering J.G., 1996], oxizi de zirconiu [Dinesh M., Pittman Jr. C.U., 2007; Mann B.R. etall., 1999; Stoia M. et.al., 2013], cimentul

Portland [Kundu S. et.al., 2004], hidroxi-oxizi de aluminiu și fier [Masue Y. et.al., 2007], hidrotalciți [Bhaumik A. et.al., 2005; Kiso Y. et.al., 2005; Kwon T. et.al., 1988; Yang L. et.al., 2005;], fosfați [Isao Y. et.al., 1976; Lenoble V. et.al., 2005], polimeri macroporoși, rășini schimbătoare de ioni, rășini chelatice și biopolimeri utilizate pentru prepararea polimerilor cu proprietăți adsorbante pentru arsen [Bang S. et.al., 2005; Bang G.P. and Korfiatis X. M., 2005; Ciopec M.et.al., 2014; Dambies L., 2004; Fryxell G.E. et.al., 1999; Gabor A. et.al., 2015; **Negrea A.** et.al., 2011 c; **Negrea A.** et.al., 2011 e; **Negrea A.** et.al., 2012; **Negrea A.** et.al., 2014; **Negrea A.** et.al., 2015; Zhang Y. et.al. 2005;], bioadsorbanti cum ar fi algele, ciupercile sau diferitele bacterii [Brierley C.L., 1990; Gadd G.M., 1988; Kadukova J. and Vircikova E., 2005; Veglio F. and Beolchini F., 1997], chitosanul [Elson C.M. et.al., 1980; Dambies L. et.al., 2000; Mcafee B.J. et.al., 2001], celuloza [Ghimire K.N. et.al., 2002; Ghimire K.N. et.al., 2003; Guo X. and Chen F., 2005; Munoz J.A. et.al., 2002;], biomasa [Basu A. et.al., 2003; Dinesh M., et.al., 2006; Hansen H.K. et.al., 2006; Kamala C.T. et.al., 2005; Murugesan G.S. et.al., 2006; Pokhrel D. and Viraraghavan T., 2006; Ridvan S. et.al., 2003; Say R. et.al., 2003] și chiar părul uman [Wasiuddin N.M. et.al., 2002]. Un loc special îl ocupă o serie de materiale comerciale cu proprietăți adsorbante pe bază de silicați, hidroxizi de fier, oxid de titan etc. [Dinesh M. and Pittman Jr. C.U., 2007; Frazer L., 2005] și laterite (sol cu conținut ridicat de fier și a din zone tropicale), [Borah D. et.al., 2008; Dinesh M. and Pittman Jr. C.U., 2007; Maji S.K. et.al., 2008].

#### **I.4.1. Eliminarea arsenului prin precipitare-filtrare**

Unul dintre cele mai simple și ieftine procedee de îndepărtare a arsenului din ape, fiind considerat și un procedeu natural, este procedeu prin care apa este trecută peste un strat filtrant format din nisip. Afinitatea arsenului pentru fier sau mangan explică eliminarea arsenului prezent în apele de adâncime prin simpla trecere peste un strat filtrant format din nisip, proces determinat de prezența în concentrații semnificative a fierului și manganului în acest tip de ape. Procedeu de îndepărtare a arsenului constă într-o reținere a acestuia datorită prezenței hidroxi-oxizilor de fier sau a oxizilor de mangan. În soluția apoasă arsenul se regăsește fie sub formă de arsenat, fie de arsenit.



Un studiu asemănător [Negrea A. et.al., 2009] s-a efectuat pentru un tip de apă reală, a cărei compoziție a fost:  $60 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  As (V);  $5 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Fe}^{\text{n}+}$ ;  $0,5 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Mn}^{\text{n}+}$ ;  $105 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Na}^+$ ;  $2 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{K}^+$ ;  $55 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Ca}^{2+}$  și  $15 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Mg}^{2+}$ .

Proba de apă (1L) a fost aerată timp de 10 minute pentru a asigura oxidarea  $\text{Fe}^{2+}$  la  $\text{Fe}^{3+}$  și a  $\text{Mn}^{2+}$  la  $\text{Mn}^{3+}$  /  $\text{Mn}^{4+}$ , apoi a fost trecută peste o coloană cu nisip. Probele prelevate în secvențe de câte 25 mL au fost analizate, stabilindu-se conținutul rezidual de arsen, fier și mangan. Analiza a fost efectuată prin spectrometrie de absorbție atomică, utilizându-se spectrometrul de absorbție atomică Varian SpectrAA-110. S-a constatat că după trecerea a mai puțin de 200 mL apă din proba studiată, conținutul de arsen, fier și mangan este sub limita de detecție a aparatului, confirmându-se faptul că metoda de eliminare este eficientă. Există totuși dezavantaje și anume: procedeul decurge doar în coloană, ceea ce restricționează utilizarea acestuia destul de mult, concomitent se produce colmatarea nisipului funcție de conținutul de fier și mangan, spălarea acestuia este anevoioasă, fiind necesare cantități semnificative de apă pentru spălarea în contracurent a coloanei și este necesară prezența fierului sau a manganului etc.

Rezultatele sunt prezentate în [tabelul I.1](#).

**Tabel I.1.** Conținutul de arsen, fier și mangan

Volum probă, mL	Conținut de As(V) din proba de apă, $\mu\text{g}/\text{L}$		Conținut de $\text{Fe}_{\text{total}}$ din proba de apă, $\text{mg}/\text{L}$		Conținut de $\text{Mn}_{\text{total}}$ din proba de apă, $\text{mg}/\text{L}$	
	Inițial	După filtrare	Inițial	După filtrare	Inițial	După filtrare
25	60	15	5	< 0,05	0,5	< 0,05
50		11		< 0,05		< 0,05
75		6,2		< 0,05		< 0,05
100		3,4		< 0,05		< 0,05
125		1,7		< 0,05		< 0,05
150		0,6		< 0,05		< 0,05
175		0,09		< 0,05		< 0,05
200		< 0,05		< 0,05		< 0,05
225		< 0,05		< 0,05		< 0,05
250		< 0,05		< 0,05		< 0,05
275		< 0,05		< 0,05		< 0,05
300		< 0,05		< 0,05		< 0,05
325		< 0,05		< 0,05		< 0,05
350		< 0,05		< 0,05		< 0,05
375		< 0,05		< 0,05		< 0,05
400		< 0,05		< 0,05		< 0,05
425		< 0,05		< 0,05		< 0,05
450	< 0,05	< 0,05	< 0,05			

Tabel I.1. Conținutul de arsen, fier și mangan –continuare-

Volum probă, mL	Conținut de As(V) din proba de apă, $\mu\text{g/L}$		Conținut de $\text{Fe}_{\text{total}}$ din proba de apă, $\text{mg/L}$		Conținut de $\text{Mn}_{\text{total}}$ din proba de apă, $\text{mg/L}$	
	Inițial	După filtrare	Inițial	După filtrare	Inițial	După filtrare
475		< 0,05		< 0,05		< 0,05
500		< 0,05		< 0,05		< 0,05
525		< 0,05		< 0,05		< 0,05
550		< 0,05		< 0,05		< 0,05
575		< 0,05		< 0,05		< 0,05
600		< 0,05		< 0,05		< 0,05
625		< 0,05		< 0,05		< 0,05
650		< 0,05		< 0,05		< 0,05
675		< 0,05		< 0,05		< 0,05
700		< 0,05		< 0,05		< 0,05
725		< 0,05		< 0,05		< 0,05
750		< 0,05		< 0,05		< 0,05
775		< 0,05		< 0,05		< 0,05
800		< 0,05		< 0,05		< 0,05
825		< 0,05		< 0,05		< 0,05
850		< 0,05		< 0,05		< 0,05
875		< 0,05		< 0,05		< 0,05
900		< 0,05		< 0,05		< 0,05
925		< 0,05		< 0,05		< 0,05
950		< 0,05		< 0,05		< 0,05
975		< 0,05		< 0,05		< 0,05
1000		< 0,05		< 0,05		< 0,05

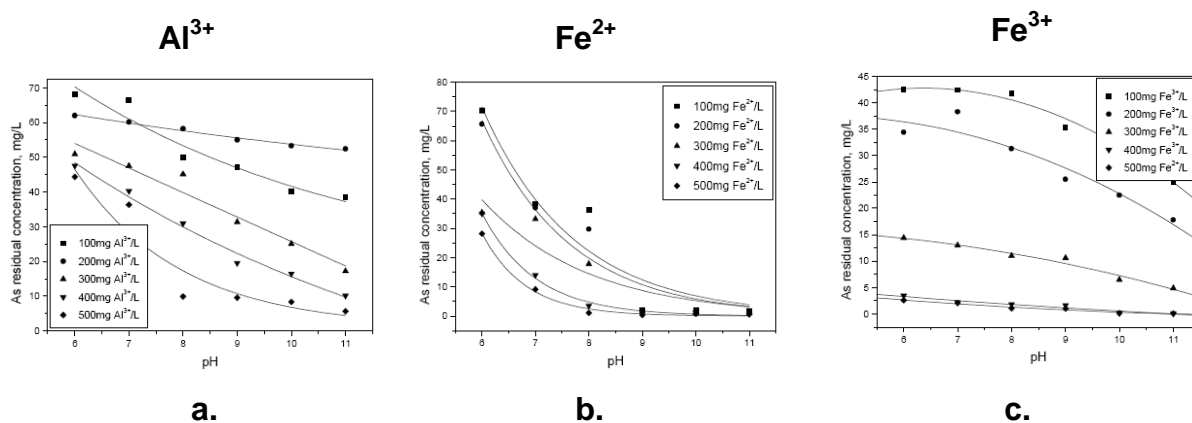
#### I.4.2. Eliminarea arsenului prin coagulare-precipitare

În ultimii ani, studiile privind îndepărtarea arsenului din ape, incluzând ape de suprafață, ape de adâncime, ape de mină, ape uzate provenite din diferite domenii industriale, s-au focusat pe dezvoltarea unor metode mai ieftine, dar și prietenoase cu mediu. O astfel de metodă este precipitarea-coagularea, tehnologie care poate reduce concentrația arsenului de la sute de miligrame până la valori de  $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  sau chiar  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  funcție de concentrația inițială existentă.

Din aceste considerente s-au efectuat studii de laborator privind eliminarea arsenului prin procedeul de coagulare-precipitare [Muntean C. et.al., 2009], pornind de la ape sintetice cu un conținut inițial de până la  $100 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  As (III). S-au utilizat ca agenți de coagulare-precipitare săruri de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) și  $\text{Al}^{3+}$  ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ ). Un aspect important a fost stabilirea pH-ului soluțiilor apoase, cunoscut fiind faptul că îndepărtarea arsenului se realizează cu eficiență maximă în intervalul de  $\text{pH} = 6 - 9$ .



Pentru reglarea pH-ului s-au utilizat soluții de NaOH și H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HCl, iar dependența concentrației reziduale a As (III) de pH, funcție de cei trei agenți de precipitare-coagulare studiați este prezentată în figura I.14.a-c.



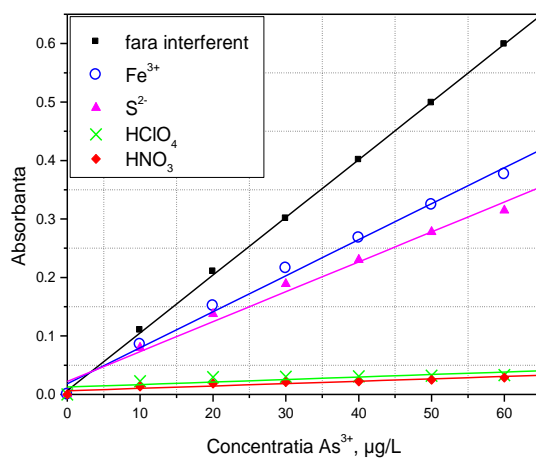
**Figura I.14.** Dependența concentrației reziduale a As (III) de pH, funcție de cei trei agenți de precipitare-coagulare [Muntean C. et.al., 2009]

Analiza As(III) sub formă de arsenit, este destul de pretențioasă, dat fiind faptul că metoda utilizată este spectrometria de absorbție atomică cu sistem hidruură (HG-AAS), utilizând spectrometrul de absorbție atomică Varian SpectrAA 110 cu sistem de generare a hidruuri VGA 77 și poate fi influențată de concentrația substanțelor interferente prezente în matricea probei [Negrea P. et.al., 2006]. Mediul de reacție a fost HCl : H<sub>2</sub>O = 1 : 1, iar ca agent reducător borohidrua de sodiu (0,6% în soluție de 0,5% NaOH).

Pentru a atenua influența interferențelor din matricea probelor asupra analizei As (III) s-a utilizat metoda potrivirii de matrici pentru trasarea curbelor care prezintă dependența a absorbției funcție de concentrația As (III). Această metodă se utilizează în cazul în care se cunoaște concentrația interferentului din matricea probei și constă în introducerea aceleași cantități de interferent în soluții de As (III) care au concentrații, trasându-se curbele de dependență ale absorbției funcție de concentrația As (III).

S-au utilizat concentrații ale interferențelor care au avut o influență maximă asupra analizei As (III) astfel, pentru fier am utilizat concentrația de 20 mg·L<sup>-1</sup>, pentru ionul sulfură am utilizat concentrația de 100 mg·L<sup>-1</sup>, iar concentrația acizilor oxidanți a fost de 10%.

S-au utilizat 6 soluții de concentrații cunoscute ale As (III) ( $10-60 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) pentru trasarea curbelor de dependență a absorbantei funcție de concentrație.



**Figura I.15.** Reprezentarea liniară a absorbantei funcție de concentrația As (III) și de matricea utilizată [Negrea P. et.al., 2006]

S-a constatat că indiferent de concentrația inițială a As (III), prezența ionilor de fier și sulfură influențează semnificativ analiza As (III), restul ionilor studiați ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{n+}$ ) au o influență nesemnificativă (Figura I.15.), iar ecuația și deviația standard sunt prezentate în Tabelul I.2.

**Tabelul I.2.** Ecuația și deviația standard pentru dependența adsorbantei de concentrația As (III), funcție de matricea utilizată

Ecuația de forma:  $y=a+bx$

Substanța interferentă	$R^2$	Deviația standard	Coeficienți	
			a	b
fără substanță interferentă	0.9998	0.0046	0.0065	0.0099
în prezența $\text{Fe}^{3+}$	0.9964	0.0124	0.0183	0.0062
în prezența $\text{S}^{2-}$	0.9925	0.0149	0.0221	0.0511

Din datele experimentale se observă că metoda potrivirii matricilor nu permite analiza arsenului în cazul utilizării acidului azotic și acidului percloric la mineralizare datorită caracterului puternic oxidant. Acești acizi oxidează reactivul borohidruură, atenuând foarte mult absorbanta.

Utilizarea metodei potrivirii de matrici poate fi aplicată în cazul prezenței Fe (III) cu o concentrație mai mică de  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , respectiv  $\text{S}^{2-}$  cu o concentrație mai mică de  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Semnalele sunt puțin atenuate însă a fost permisă obținerea unor dependențe liniare absorbantă funcție de concentrația As (III).

Din studiul prezentat s-a constatat că pentru eliminarea As (III) prin coagulare-precipitare, pH-ul optim este între 8 și 9, iar odată cu creșterea dozei de agent de coagulare-precipitare, concentrația reziduală a As (III) atinge valori admise de Organizația Mondială a Sănătății ( $\sim 10 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

O altă metodă utilizată pentru îndepărtarea As (III) sau As (V) în strânsă legătură cu metoda prezentată anterior este **electrocoagularea**.

Procedeele electrochimice de epurare a apelor uzate se bazează pe utilizarea energiei electrice pentru conducerea proceselor de electroliză în soluțiile apoase de electroliți. În esență, la fiecare electroliză au loc procese de descompunere a substanței sau de formare a noi produși la electrod cu ajutorul curentului electric.

Procesul de electrocoagulare se folosește frecvent în tehnologia tratării apei, chiar și în scop potabil [(Ihos M. et.al., 2005)]. Prin electrocoagularea lichidelor impurificate, pe lângă dizolvarea electrochimică a anozilor și formarea hidroxizilor metalici, mai au loc și alte procese electrochimice sau fizico-chimice cum ar fi:

- concentrarea electroforetică - mișcarea direcționată a dispersiei ca particule încărcate libere și concentrarea lor la suprafața electrozilor;
- aglomerarea agregatelor primare și coagularea lor;
- flotația agregatelor formate prin bule de gaze rezultate la electrozi.

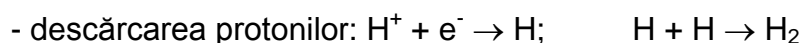
Prin folosirea anozilor solubili de  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{n+}$  sau aliaje ale acestora are loc dizolvarea lor electrochimică cu trecerea în soluție a ionilor metalelor, care apoi prin hidroliză formează hidroxizi insolubili. Hidroxizii proaspăt formați au o activitate de adsorbție ridicată față de particulele coloidale și particulele în suspensie.

Procesele electrochimice la electrozi sunt următoarele:

- la anod:



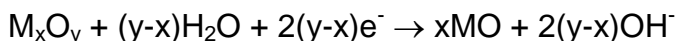
- la catod:



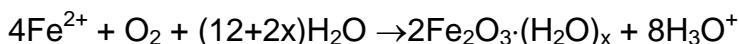
- descărcarea oxigenului:



- reducerea ionilor de metale și a peliculelor insolubile de exemplu oxizi:



Datele experimentale prezentate în literatura de specialitate exidențiază faptul că îndepărtarea arsenului se realizează cu eficiență maximă în cazul utilizării ca anod solubil a fierului. În timpul electrolizei este important ca potențialul electrodului să fie situat în zona activă a curbei, deoarece la valori mai ridicate ale acestuia se produce pasivarea electrodului, care echivalează cu acoperirea suprafeței acestuia cu o peliculă protectoare conform reacției:



Pentru a încetini acest proces se activează anodul de fier cu ioni de  $\text{Cl}^-$  adăugați în apa de tratat.

Instalația folosită (figura I.16.) constă dintr-o celulă de electroliză cu electrozi de fier (anod și catod), având o conductă de alimentare cu apă pentru tratat și o conductă de evacuare a apei tratate. Instalația este conectată la o sursă de tensiune stabilizată și o conductă de evacuare a nămolului. Măsurătorile electrice se fac cu ajutorul unui ampermetru și unui voltmetru.

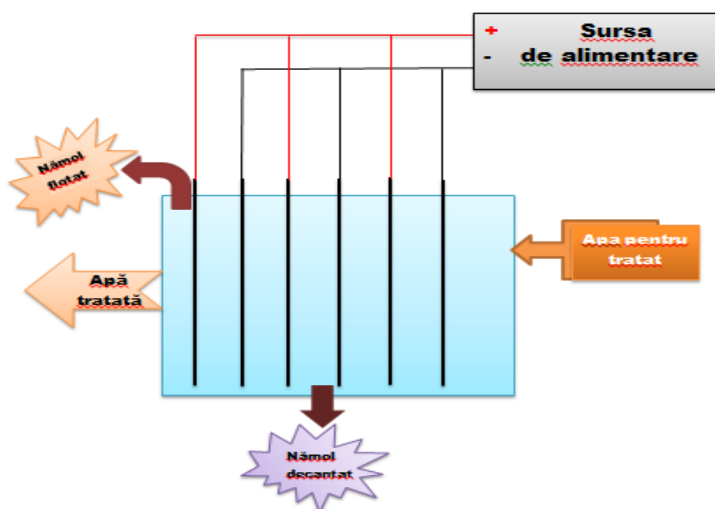
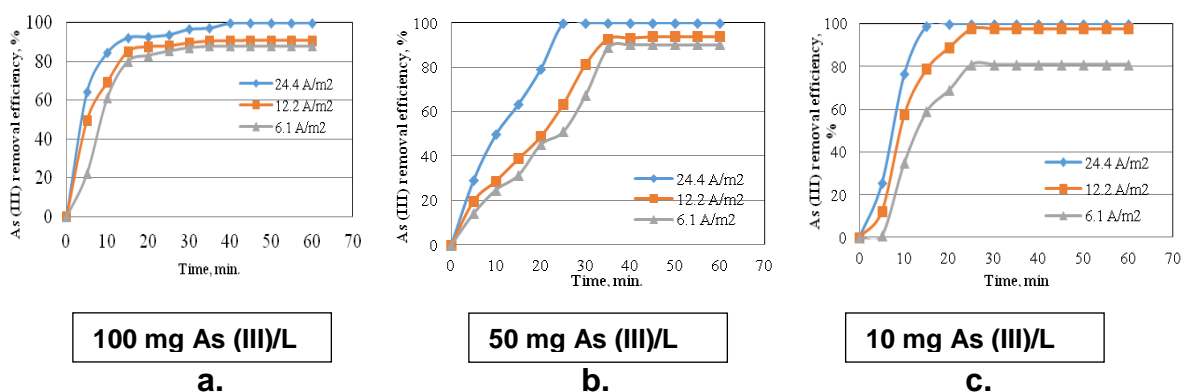


Figura I.16. Celula de electrocoagulare  
[Mînzatu V.et.al., 2016]

Electrocoagularea, este o metodă alternativă utilizată pentru îndepărtarea arsenului din ape ca urmare a avantajelor pe care le prezintă: eficiență crescută, operare simplă, posibilitatea îndepărtării arsenului chiar și în cantități de ordinul miligramelor, instalație compactă și relativ ieftină și nu în ultimul rând nu necesită reactivi chimici pentru a pre-oxida As (III) la As (V) [Negrea A. et.al., 2017].

Pentru a stabili condițiile optime de îndepărtare a As (III) din soluții apoase s-a urmărit dependența eficienței procesului de îndepărtare funcție de densitatea de curent și de concentrația inițială a As (III) din soluții apoase. pH-ul optim pentru îndepărtarea arsenului din soluții are valoarea ~8. Rezultatele obținute sunt prezentate în figura I.17 a-c. Concentrația  $As_{total}$  s-a determinat prin spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv, utilizând spectrometrul de masă cu plasmă cuplat inductiv, ICP-MS, model Bruker Aurora M90.

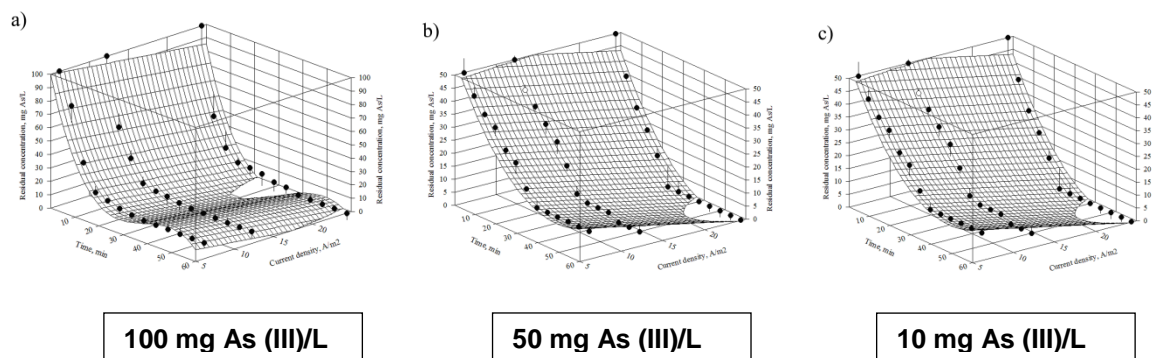


**Figura I.17.** Dependența eficienței procesului de îndepărtare a As (III) funcție de densitatea de curent și de concentrația inițială a As (III) din soluții apoase [Negrea A. et.al., 2017]

Este de așteptat ca o creștere a densității de curent să influențeze pozitiv eficiența procesului de îndepărtare a As (III), reducându-se în acest fel timpul de electroliză. Acest lucru s-a și constatat din studiul efectuat, astfel că, pentru un conținut inițial de  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  As (III) timpul de electroliză necesar este de 40 minute, pentru ape cu un conținut inițial de  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  As (III) timpul este de 25 minute, iar pentru ape cu un conținut inițial de  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  As (III) timpul este de 15 minute. Conținutul rezidual de As (III) variază între  $0,01\text{-}10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  funcție de conținutul inițial de As (III).

Pe baza datelor experimentale obținute s-a propus o posibilă optimizare a procesului, reprezentându-se grafic dependența concentrației reziduale a As (III) din

soluții apoase de timpul de electroliză necesar îndepărtării acestuia, cât și de densitatea de curent utilizată în timpul procesului, stabilindu-se astfel ecuațiile specifice. Curbele care descriu procesul fizico-chimic sunt prezentate în [figura I.18. a-c.](#)



**Figura I.18.** Dependența dintre concentrația reziduală a arsenului – timpul de electroliză- densitatea de curent [[Negrea A. et.al., 2017](#)]

Ecuția  $z = a + bx + cx^2 + ey$  descrie procesul de îndepărtare a As (III) din soluții apoase unde  $z$  - reprezintă concentrația reziduală a arsenului,  $x$  - reprezintă timpul de electroliză și  $y$  - reprezintă densitatea de curent a procesului. Datele privind coeficienții  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  și  $e$ , ai ecuației și factorii de corelație,  $r^2$ , sunt prezentate în [tabelul I.3.](#)

**Table I.3.** Datele privind coeficienții  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  și  $e$  ai ecuației și factorii de corelație,  $r^2$  [[Negrea A. et.al., 2017](#)]

Nr.	Concentrația inițială de As (III)	Valorile coeficienților ecuației					Valorile lui $r^2$
		a	b	c	d	e	
1	100 mg·L <sup>-1</sup>	103.300	7.760	0.210	0.002	0.720	0.950
2	50 mg·L <sup>-1</sup>	59.390	1.940	0.002	3.520	0.667	0.970
3	10 mg·L <sup>-1</sup>	12.260	0.780	0.019	0.0001	0.111	0.640

Observându-se că  $r^2$  este  $\sim 0,95$ , putem afirma că procesul de îndepărtare a arsenului prin electrocoagulare este descris relativ bine de ecuația stabilită, depinzând totuși de concentrația inițială a As (III) din soluțiile apoase. Se mai poate constata că timpul de electroliză rămâne un factor important în stabilirea condițiilor

de îndepărtare a arsenului, pentru aceeași valoare a densității de curent. Densitatea de curent este limitată, creșterea acesteia ducând la apariția efectului Thomson-Joule, care este evidențiat în practică prin transformarea energiei electrice în căldură.

Astfel, pentru o eficiență maximă de îndepărtare a arsenului din soluții apoase cu un conținut inițial cuprins între  $10-100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , prin procesul de electrocoagulare, condițiile optime de lucru sunt:  $\text{pH} = 6 - 8$ ; timpul de electroliză  $15 - 40$  minute și densitatea de curent  $6 - 25 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ .

#### **I.43. Eliminarea arsenului prin procese de adsorbție**

Mecanismul care stă la baza procesului de îndepărtare a arsenului din ape prin adsorbție, depinde cu predilecție de natura materialului. Adsorbția selectivă folosind materiale biologice, oxizi minerali, cărbuni activi, deșeuri și subproduse industriale sau rășini polimerice, a generat entuziasm, ca urmare a rezultatelor obținute [Benjamin M.M. et.al., 1996; Dambies L. et.al., 2002]. Cel mai utilizat și cunoscut material cu proprietăți adsorbante din istorie este cărbunele activ, cărbunele din lemn fiind utilizat pentru filtrarea apei potabile de către hindușii, iar lemnul carbonizat fiind utilizat ca un adsorbant medical și agent de purificare în Egipt, încă din jurul anului 1500 î.Hr [Cheremisinoff P.N. and Angelo C.M., 1980].

Astfel, în perioada 1900-1901, a început producția industrială modernă de obținere a cărbunelui activ pentru a înlocui făina de oase utilizată la rafinarea zahărului [Bansal R.P.t.all.,1988]; în Europa acesta fiind utilizat pe scară largă de la începutul perioadei, iar în America doar începând cu anul 1930 [Mantell C.L.,1968].

Chiar dacă chimia suprafeței carbonului depinde de condițiile de activare, de temperatura la care s-a lucrat, de modul de rafinare a structurii porilor (micro și mezo porii) formați ceea ce poate conduce la obținerea unor suprafețe specifice de ordinul  $2000 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , nu înseamnă că sunt factorii determinanți ai capacității de adsorbție mare a cărbunelui activ. [Dinesh M. and Singh K.P., 2005; Perrich J.R., 1981; Radovic L.R., 2000]. Adsorbția ionilor metalici și în special a speciilor arsenului din soluții apoase, pe cărbune este mult mai complexă decât adsorbția compușilor organici, deoarece schimbul ionic afectează cinetica de îndepărtare a acestora din soluție. Capacitatea de adsorbție depinde de caracteristicile cărbunelui activ (capacitate de adsorbție,

suprafață specifică, dimensiunea granulelor) și de caracteristicile apelor (compoziție chimică, temperatură, pH-ul, tăria ionică etc.). Există multe forme de cărbune activ disponibile în comerț, dar puține prezintă selectivitate ridicată pentru speciile arsenului. Datorită acestui deziderat este necesar să se realizeze îmbunătățirea și personalizarea materialelor cu proprietăți adsorbante. Aceste materiale ar trebui să fie disponibile, ieftine și mai presus de toate, să fie ușor de regenerat, oferind recuperare cantitativă. În acest sens, materialele adsorbante utilizate pentru adsorbția speciilor arsenului pot fi în general împărțite în două clase: (1) materiale comerciale și sintetice impregnate/funcționalizate și (2) materiale cu proprietăți adsorbante prietenoase cu mediul, dar și ieftine.

Speciile arsenului prezente în apă limitează performanțele materialelor adsorbante menționate în paragraful I.2., majoritatea fiind mult mai potrivite pentru îndepărtarea As (V) decât a As (III) [Kuriakose S. et.al., 2004; Zhimang G. et.al., 2005].

#### ***1.4.3.1. Materiale absorbante pe bază de fier***

Ca urmare a faptului că speciile arsenului au o afinitate crescută pentru fier, a fost intens studiată comportarea oxizilor/hidroxizilor de fier în această privință.

De asemenea, s-a confirmat că în natură prezența compușilor cu fier în anumite medii limitează conținutul natural de arsen al acestora [Zeng L., 2004]. Mecanismele de îndepărtare a arsenului de către compușii cu fier presupun adsorbția acestuia la suprafața adsorbantului, includerea și legarea arsenului în interiorul flocculelor de hidroxid, cu formare de arsenat feric ( $\text{FeAsO}_4$ ), pornind de la reacții de oxido-reducere [Zhimang G. et.al., 2005].

Astfel, în cadrul proiectului de cercetare-dezvoltare-inovare obținut prin competiție națională, **în calitate de director**, având codul 925/2009-2011 și titlul: **“Concept integrat asupra depoluării apelor cu conținut de arsen, prin adsorbție pe materiale oxidice, urmată de imobilizarea în matrici vitroase a deșeurilor rezultate”**, a fost dezvoltat un material cu proprietăți adsorbante în vederea îndepărtării As (III) și As (V) din apele de adâncime. Studiile efectuate au urmărit **obținerea și caracterizarea unor pulberi ce conțin fier eficiente din punct de vedere al tratării apelor cu conținut de arsen**. Astfel, ținta acestui proiect a fost de



a dezvolta un sistem de îndepărtare a arsenului, utilizând ca material adsorbant un material ieftin, care să prezinte o afinitate mare față de arsen și o bună capacitate de adsorbție. Materialele testate în acest scop au fost oxizi de fier obținuți prin diferite metode precum și un deșeu reprezentat de nămolul rezultat în procesul de zincare termică care avea un conținut ridicat de fier.

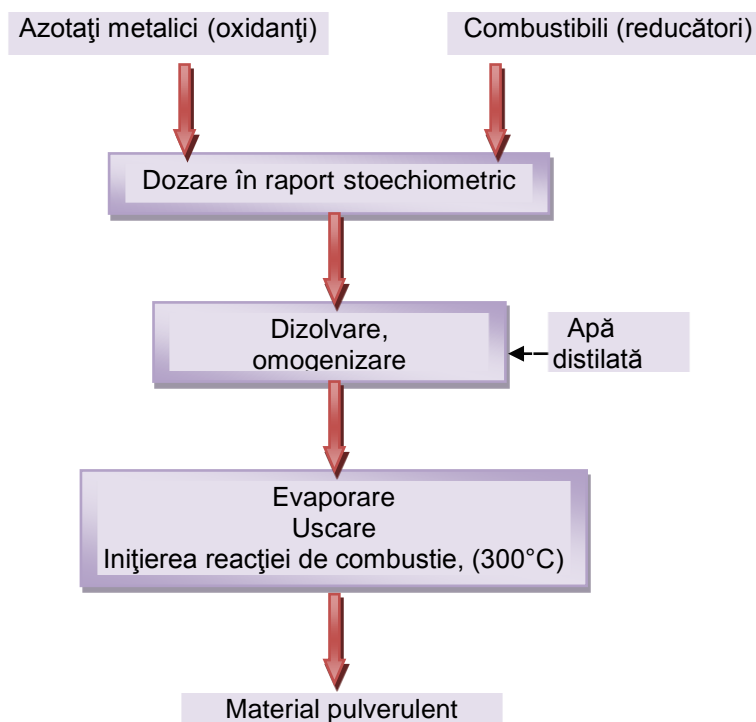
Pentru obținerea pulberilor feruginoase cu suprafețe specifice cât mai ridicate, astfel încât să prezinte proprietăți adsorbante bune, s-au făcut cercetări în trei direcții și anume:

- (1) sinteza și caracterizarea  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  și a unor pulberi compozite  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , respectiv  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  și  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  prin metoda combustiei;
- (2) sinteza și caracterizarea  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  și a unor pulberi compozite  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  prin descompunerea unor săruri de  $\text{Fe}^{3+}$  sau  $\text{Fe}^{2+}$  și
- (3) caracterizarea unui material neconvențional și anume a nămolului rezultat ca deșeu din procesul de tratare a apelor uzate provenite de la zincarea termică, cu un conținut ridicat de fier.

**(1) Metoda combustiei** se bazează pe reacția redox care are loc între azotatul de fier, respectiv azotatul de aluminiu (agenți oxidanți) și uree (agent reducător) [Kingsley J.J. and Patil K.C., 1998; Lazău I. et.al., 2006; Patil K.C. et.al., 1997; Patil K.C. et.al., 2002;]. Alegerea ureei ca și combustibil s-a făcut pe baza unor rezultate anterioare [Ianoș R. et.al., 2006; Ianoș R., 2009; Ianoș R. et.al., 2008], care au dovedit că dintre combustibilii uzuali (uree, glicină,  $\beta$ -alanină) ureea prezintă cea mai bună compatibilitate față de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  și  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , în sensul desfășurării unei reacții puternic exoterme, cu formare de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  și  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

S-au folosit reactivi de puritate analitică  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  și uree, respectiv  $\text{SiO}_2$  sub formă de Ultrasil VN3.

Schema generală de obținere a pulberilor cu fier prin metoda combustiei este prezentată în [figura I.19](#).



**Figura I.19.** Schema generală de obținere a pulberilor feruginoase prin metoda combustiei

După dozare, azotatul de fier, respectiv de aluminiu și ureea s-au dizolvat într-o capsulă de porțelan utilizând un volum minim de apă.

Capsulele cu amestecurile de materii prime au fost introduse pe rând într-un cuptor electric preîncălzit la 300°C, pentru evaporarea rapidă a apei și inițierea reacției de combustie autopropagată. Momentul inițierii reacției se recunoaște după aprinderea amestecului, arderea cu flacără și incandescență.

Compoziția probelor obținute prin metoda combustiei și durata reacțiilor de combustie în fiecare caz sunt prezentate în [tabelul I.4](#).

Dozarea cantității de uree s-a făcut admitând că reacția acesteia cu cei doi azotați de fier respectiv aluminiu decurge conform stoechiometriei:



Prezența  $\text{SiO}_2$  în amestecurile de reacție are un efect de moderare a reacției de combustie, viteza de reacție scade, iar temperatura din amestec în timpul combustiei se reduce și ea odată cu creșterea conținutului de  $\text{SiO}_2$ .

Tabelul I.4. Compoziția probelor obținute prin metoda combustiei

Nr. probă	Compoziția (% masă)			Durata reacției de combustie (sec)
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	
1	100	-	-	35
2	80,0	-	20,0	57
3	66,6	-	33,4	64
4	50,0	-	50,0	5 (mocnit)
5	61,0	39,0	-	52
6	48,8	31,2	20,0	52
7	40,7	25,9	33,4	60

#### ✚ Analiza fizico-chimică și structurală a materialelor oxidice obținute prin metoda combustiei

Pentru a alege materialul adsorbant adecvat pentru îndepărtarea arsenului din ape, probele obținute în urma combustiei au fost caracterizate prin: analiză fazală, analiză termică, suprafață specifică și capacitate de adsorbție.

**Analiza fazală** a probelor s-a realizat prin difracție RX, utilizând difractometrul, DRON 3. Comportarea în timpul încălzirii a fost urmărită prin **analiză termogravimetrică**, utilizând balanța de analiză termică, NETZCH STA 449C, cu o viteză de încălzire de 5°C/min, în atmosferă de aer static și în creuzete de alumină. **Suprafața specifică BET** a pulberilor a fost determinată prin adsorbție-desorbție de azot, utilizând un aparat pentru determinarea suprafețelor specifice, MICROMERITICS ASAP 2020.

Toate pulberile obținute au fost testate ca materiale adsorbante pentru îndepărtarea As (III) din soluții apoase. Pentru compararea proprietăților adsorbante ale pulberilor obținute pentru adsorbția As (III) s-a utilizat o soluție sintetică preparată în laborator, având o concentrație inițială de 100 μg·L<sup>-1</sup> As (III). Concentrația de As (III) rezidual din soluție s-a determinat prin spectrometrie de absorbție atomică, utilizând un spectrofotometru Varian SpectrAA 110 cu sistem hidrură VGA 77 [Lupa L. et.al., 2013; Negrea A. et.al., 2010 a; Negrea A. et.al., 2010 b; Negrea A. et.al., 2010 c; Negrea A. et.al., 2011; Negrea A. et.al., 2013 b].

Caracteristicile probelor 1-7, obținute prin metoda combustiei sunt prezentate în [tabelul I.5](#).

Tabelul I.5. Caracteristicile probelor obținute prin metoda combustiei

Nr. probă	Compoziția fazală a pulberilor	Suprafața specifică BET ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Capacitatea de adsorbție ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ As (III))
1	H, M	1,56	70,1
2	H, M	16,48	82,5
3	H, M	38,00	83,9
4	H, M	82,92	81,7
5	$\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	34,27	62,9
6	$\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	48,18	57,5
7	$\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	77,32	45,1

H – hematit ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ); [JCPDS: 33-0664]; M – magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ); [JCPDS: 19-0629]

Faza principală din pulberile 1, 2, 3 și 4 este hematitul, alături de o proporție redusă de magnetit. În figura I.20. sunt prezentate spectrele de difracție RX ale probelor 1, 3 și 4.

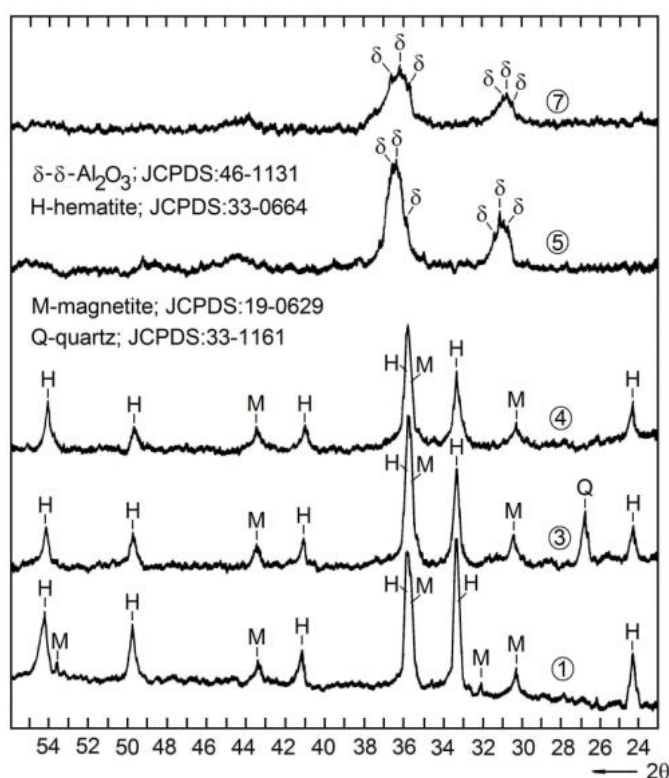


Figura I.20. Spectrele de difracție RX ale probelor obținute prin metoda combustiei (Negrea A. et.al., 2013 b)

Interesant de remarcat este faptul că în proba 3 este prezent și cuarțul. Prezența acestuia ca rezultat al cristalizării  $\text{SiO}_2$  este oarecum surprinzătoare; ea poate fi eventual explicată prin desfășurarea procesului de cristalizare în prezența

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  într-o formă născândă din procesul de combustie și cu un efect pronunțat de inițiere al cristalizării.

Trebuie precizat că pulberea inițială de Ultrasil are o suprafață specifică ridicată, acesta fiind și motivul principal pentru care s-a făcut acest adaos la probele studiate, asociat cu efectul de moderare a reacțiilor de combustie, care în final conduce la creșterea suprafeței specifice a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  însuși.

Valorile suprafețelor specifice ale probelor 1, 2, 3 și 4 arată că din acest punct de vedere premisele de la care s-a pornit sunt corecte.

Probele 5, 6 și 7 se deosebesc de probele 1, 2 și 3 prin faptul că oxidul format prin combustie este reprezentat de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  și  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , în raport molar 1:1. Reacțiile de combustie a acestora decurg similar cu cele din cazul probelor 1, 2 și 3, dar din spectrele de difracție RX ([figura I.20.](#)) lipsesc atât hematitul ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) cât și  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  chiar și în proba 5 lipsită de  $\text{SiO}_2$ , deși reacția de combustie a decurs energic (chiar mai energic decât în proba 1).

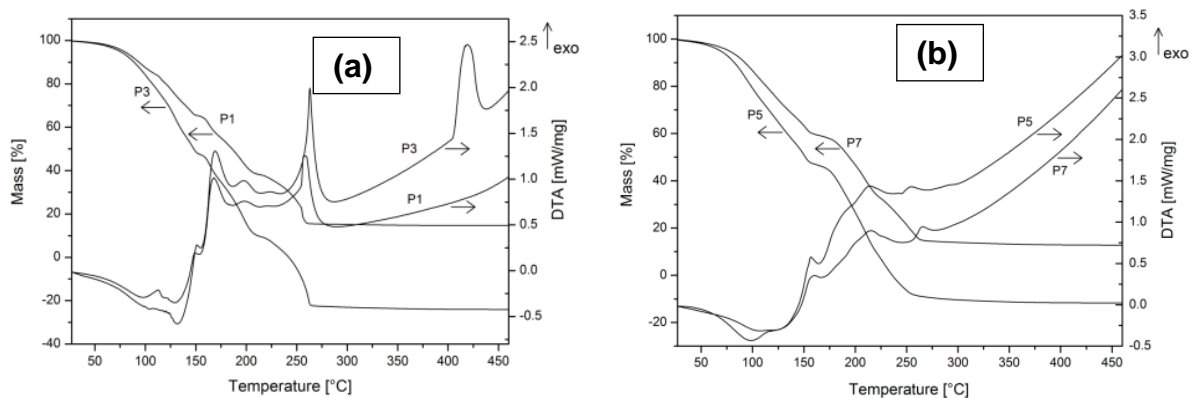
Maximele de difracție foarte largi și puțin intense aflate la valori ale unghiurilor  $2\theta$  între  $30^\circ$  și  $32^\circ$  și respectiv între  $36^\circ$  și  $37^\circ$  pot fi atribuite eventual unei faze  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  [[JCPDS: 46-1131](#)], având însă un spectru de difracție RX ce prezintă abateri de la cel standard. Aceasta s-ar putea explica prin producerea unor substituții  $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  în structura cristalină derivată de la  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , cu deformări ale rețelei cristaline și totodată lipsa din spectru a maximelor caracteristice atât pentru  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , cât și pentru  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Suprafețele specifice ale probelor 5, 6 și 7 sunt cu mult superioare probelor similare fără conținut de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1, 2 și 3) ceea ce reflectă temperatura mai joasă din probe. Astfel de suprafețe specifice ridicate pot fi explicate prin prezența modificății  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  [[Ecsedi Z. et.al., 2009](#)].

Analizele termice pentru probele 1 și 3 sunt prezentate în [figura I.21. a](#), iar pentru probelor 5 și 7 în care  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  și  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se află în raport molar 1:1 sunt prezentate în [figura I.21.b](#).

Se observă că inițierea și desfășurarea reacției de combustie - pusă în evidență prin efectele puternic exoterme între  $150$  și  $280^\circ\text{C}$  pe curbele DTA – este precedată de efecte endoterme suprapuse care pot fi atribuite începutului de descompunere a ureei și azotatului de fier. Atât procesele endoterme, cât și cele exoterme de

combustie sunt însoțite de pierdere de masă. Din punct de vedere al reacției de combustie, probele 1 și 3 au o comportare practic identică.



**Figura I.21.** Analiza termică diferențială pentru amestecurile precursorare de compoziție 1 și 3 și pentru amestecurile precursorare de compoziție 5 și 7

Diferența majoră între curbele DTA ale celor două probe apare între 400 și 450°C, când pe curba DTA a probei 3 (cu conținut de  $\text{SiO}_2$ ) apare un efect exoterm pronunțat. În acord cu analiza fazală prin difracție RX, acest efect exoterm este atribuit cristalizării  $\text{SiO}_2$  cu formare de cuarț - justificată prin condițiile cu totul particulare în care se află  $\text{SiO}_2$  în această probă. Este de remarcat faptul că procesul exoterm desfășurat între 400 și 450°C nu este însoțit de variație de masă.

Se remarcă unele asemănări între curbele DTA ale probelor 1, 3 pe de o parte și 5, 7 pe de altă parte, în privința existenței unor efecte endoterme care preced procesul de combustie și apoi efectele exoterme aferente combustiei. Faptul că efectele exoterme sunt mai puțin pronunțate în probele 5 și 7 decât în probele 1 și 3 sugerează o incomodare reciprocă a reacțiilor de combustie la care participă cei doi azotați (de fier, respectiv aluminiu); așa se poate explica și durata mai lungă a reacției de combustie necesară pentru probele 5 și 7 în raport cu 1 și 3. Lipsa hematitului și de asemenea a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  în aceste probe reflectă o temperatură mai joasă în amestecul de reacție comparativ cu probele 1 și 3.

De remarcat este faptul că pe curba DTA corespunzătoare probei 7 (cu conținut de  $\text{SiO}_2$ ) nu este prezent un efect exoterm între 400 și 450°C similar probei 3, dar în același lipsește și cuarțul din spectrul de difracție RX al acestei probe.

**Proprietățile adsorbante** ale pulberilor obținute prin metoda combustiei, apreciate prin cantitatea de As (III) reținută de 1g material adsorbant, în condițiile de lucru precizate, arată că:

- pentru probele 1, 2, 3, odată cu creșterea suprafeței specifice datorită prezenței  $\text{SiO}_2$  în timpul sintezei materialului, proprietățile adsorbante se îmbunătățesc sensibil, până la un conținut de 33,4%  $\text{SiO}_2$  în probe. Trebuie precizat că proprietățile adsorbante trebuie raportate practic numai la masa de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  din probe, deoarece  $\text{SiO}_2$  (Ultrasil) singur nu a prezentat capacitate de reținere a As (III). Prezența  $\text{SiO}_2$  în aceste pulberi este importantă și din perspectiva imobilizării deșeurilor cu conținut de As (III) rezultat în matrici vitroase.

- pentru probele 5, 6 și 7 care prezintă suprafețe specifice mult superioare în raport cu probele 1,2 și 3 proprietățile adsorbante sunt sensibil inferioare. Aceasta arată că substituția parțială a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  cu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (raport molar 1:1), deși determină creșterea suprafeței specifice nu se regăsește în îmbunătățirea proprietăților adsorbante. Explicația este aceea că  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – faza activă în reținerea As (III) este prezentă în proporție prea redusă.

**(2) Metoda bazată pe descompunerea unor săruri de fier** a urmărit sinteza unor pulberi pe bază de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  singur sau în amestec cu  $\text{SiO}_2$ . Ca săruri de fier s-au utilizat: oxalat de fier –  $\text{Fe}(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , alaun feriamoniacal –  $\text{Fe}^{3+}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , sare Mohr –  $\text{Fe}^{2+}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de puritate analitică.  $\text{SiO}_2$  s-a introdus sub formă de Ultrasil VN3.

În cazul probelor cu conținut de  $\text{SiO}_2$ , acesta s-a amestecat umed cu sarea de fier într-o capsulă de porțelan, după care a fost uscat în etuvă la  $110^\circ\text{C}$  și apoi s-a mojarat.

Sărurile de fier, respectiv amestecurile cu Ultrasil au fost încărcate în creuzete de porțelan și apoi calcinate într-un cuptor electric la temperaturile minim necesare pentru descompunerea acestora, cu formare de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Aceste temperaturi au fost stabilite pe baza analizelor termice prelabile după cum urmează: pentru oxalatul de fier -  $550^\circ\text{C}$ , iar pentru alaunul feriamoniacal și sarea Mohr -  $800^\circ\text{C}$ .

Compoziția probelor obținute prin calcinarea unor săruri de fier sunt prezentate în [tabelul I.6](#).

**Tabelul I.6.** Compoziția probelor obținute prin calcinarea unor săruri de fier, respectiv ale SiO<sub>2</sub> utilizat [Lupa L. et.al., 2013]

Nr. probă	Sarea utilizată	Conținutul de SiO <sub>2</sub> (raport masă Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> )	Temperatura de calcinare (°C)
2	Fe <sup>II</sup> (COO) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	-	550
3	Fe <sup>II</sup> (COO) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1:1	550
4	Fe <sup>III</sup> (NH <sub>4</sub> )(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	-	800
5	Fe <sup>III</sup> (NH <sub>4</sub> )(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	1:1	800
6	Fe <sup>II</sup> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	-	800
7	Fe <sup>II</sup> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1:1	800

#### ✚ Analiza fizico-chimică și structurală a materialelor oxidice obținute prin calcinare

Caracteristicile probelor obținute prin calcinarea unor săruri de fier sunt prezentate în [tabelul I.7](#).

**Tabelul I.7.** Caracteristicile probelor obținute prin calcinarea unor săruri de fier, respectiv ale SiO<sub>2</sub> utilizat [Lupa L. et.al., 2013].

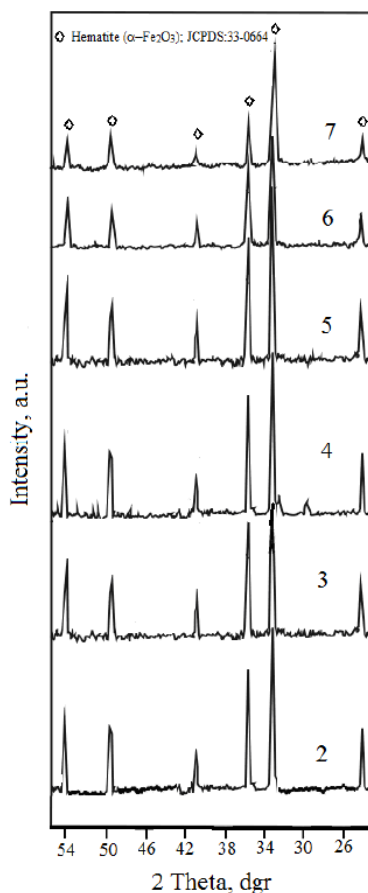
Nr. probă	Temperatura de calcinare (°C)	Compoziția fazală	Suprafața specifică BET (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Volumul total al porilor (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Dimensiunea medie a porilor (Å)	Capacitatea de adsorbție (μg·g <sup>-1</sup> As (III))
2	550	H	14,57	0,089	255,218	490
3	550	H	78,01	0,556	287,389	341
4	800	H	11,10	0,035	133,000	526
5	800	H	57,01	0,467	286,895	415
6	800	H	8,22	0,037	178,000	505
7	800	H	57,0	0,427	287,000	400

H – hematit (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); [JCPDS: 33-0664]

Adsorbția gazelor pe suprafața și în porii unui material solid este un fenomen complex care implică procese de transfer de masă și energie, respectiv schimbări de fază. Analiza materialelor prin adsorbție de azot se bazează pe teorii de tip BET (Brunauer-Emmet-Teller).

Spectrele de difracție RX ale probelor 2 și 3 obținute prin calcinarea Fe(COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O singur, respectiv în amestec cu Ultrasil, arată că singura fază cristalină prezentă este hematitul ([figura I.22](#)).





**Figura I.22.** Spectrele de difracție RX ale probelor obținute prin calcinarea unor săruri (Lupa L. et.al., 2013)

$\text{SiO}_2$  rămâne într-o stare amorfă, așa cum era de așteptat. Suprafața specifică a celor trei probe crește pronunțat odată cu creșterea conținutului de  $\text{SiO}_2$ . Capacitatea de adsorbție a pulberilor 2 și 3 este foarte apropiată, însă trebuie ținut cont că proporția de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , (faza activă în reținerea As (III)) scade la 1/3 (masă) de la proba 2 la proba 3, fapt ce ne permite să afirmăm raportându-ne numai la masa  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  din probe, că o dată cu creșterea cantității de  $\text{SiO}_2$  are loc creșterea capacității de adsorbție. Datorită faptului că introducerea de  $\text{SiO}_2$  în rețete duce atât la creșterea suprafeței specifice cât și la îmbunătățirea capacității de adsorbție s-au studiat în continuare probe cu același conținut de  $\text{SiO}_2$  dar în care diferă sursa de fier (probele 4 - 8).

Probele 5 și 7 obținute prin calcinarea sulfatului de  $\text{Fe}^{3+}$  și amoniu, respectiv a sulfatului de  $\text{Fe}^{2+}$  și amoniu în amestec cu  $\text{SiO}_2$ , la  $800^\circ\text{C}$  conțin hematitul ca singura fază cristalină (figura I.22.). Suprafața lor specifică este practic identică ( $57 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )

Însă proba 7 obținută prin calcinarea sulfatului de  $\text{Fe}^{2+}$  și amoniu în amestec cu Ultrasil are o capacitate de adsorbție față de As (III) sensibil mai ridicată decât proba 6.

**Proprietățile adsorbante** ale pulberilor 2 și 3 obținute din oxalat de fier pot fi apreciate ca fiind mai bune comparativ cu pulberile obținute prin descompunere termică. Dacă raportăm proprietățile adsorbante la conținutul de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  din probele 2 și 3, ținând cont că  $\text{SiO}_2$  singur nu a prezentat proprietăți adsorbante, atunci se poate spune că prezența  $\text{SiO}_2$  a amplificat semnificativ proprietățile adsorbante ale  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . O explicație posibilă pentru această comportare se poate pune pe seama caracterului hidroxilat al particulelor de Ultrasil (chiar și după calcinare la  $500^\circ\text{C}$ ), care în soluțiile apoase cu conținut de As (III) favorizează hidratarea acestora și contribuie la dispersarea aglomerărilor formate de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Probele 4-7 obținute prin calcinarea sulfatului de  $\text{Fe}^{3+}$  și amoniu, respectiv a sulfatului de  $\text{Fe}^{2+}$  și amoniu în amestec cu  $\text{SiO}_2$ , la  $500$  și  $800^\circ\text{C}$  conțin hematitul ca singura fază cristalină (figura 1.22.). Suprafața lor specifică este practic identică ( $57 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) însă proba 7 obținută prin calcinarea sulfatului de  $\text{Fe}^{2+}$  și amoniu în amestec cu Ultrasil are o capacitate de adsorbție a As(III) sensibil mai ridicată decât proba 8.

Proprietățile adsorbante foarte bune ale pulberilor obținute pornind de la oxalat de fier pot fi asociate și cu prezența în proporție redusă a cationilor  $\text{Fe}^{2+}$  ca rezultat al temperaturii reduse și atmosferei reducătoare din timpul descompunerii. Aceasta sugerează o structură cu defecte pentru faza principală din pulberi ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) sau chiar prezența într-o stare amorfă a magnetitului. Probele 5 și 7 prezintă proprietăți adsorbante mai slabe decât cele obținute pornind de la oxalat în amestec cu  $\text{SiO}_2$ .

**(3) Materialul neconvențional** studiat ca material adsorbant în procesul de îndepărtare a arsenului din ape este nămol provenit tratarea apelor uzate rezultate din procesul de zincare termică. Zincarea termică este un proces de galvanizare aplicat în vederea prevenirii coroziunii materialelor pe bază de fier. Înainte de galvanizare piesele sunt supuse unui proces de pregătire, ce constă în degresare, decapare, spălare, tratare cu fondant și pre-încălzire. După aceste operații rezultă

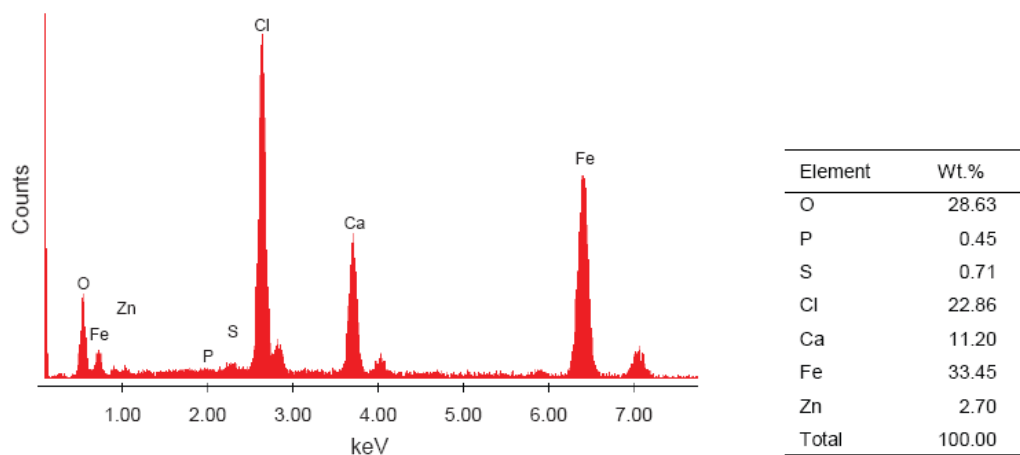
ape uzate cu un conținut ridicat de ioni metalici care sunt neutralizate cu var. Această metodă de neutralizare îndepărtează eficient metalele grele din apele uzate, dar generează o cantitate mare de nămol, ce este clasificat ca deșeu industrial și cauzează probleme la depozitare. Îndepărtarea arsenului din ape utilizând acest nămol reprezintă o soluție avantajoasă atât din punct de vedere al protecției mediului, cât și din punct de vedere economic.

Compoziția chimică a nămolului uscat la 105°C stabilită din analiză chimică și analiză de dispersie de raze X (EDX) este prezentată în [tabelul I.8.](#) și [figura I.23.](#)

**Tabelul I.8.** Compoziția chimică a nămolului uscat la 105°C

Nr. probă	Elemente	Compoziția (% masă)									
		Fe	Ca	Cl	P	S	Na	K	Zn	O	H
1	Nămolul	31,6	15,6	24,3	-	-	0,42	0,05	1,91	22,7*	

\*valoare rezultată prin diferență până la 100%



**Figura I.23.** Analiza de dispersie de raze X (EDX) și analiza chimică corespunzătoare nămolului uscat la 105°C ([Negrea A. et.al., 2010 c;](#) [Negrea A. et.al., 2011 a](#))

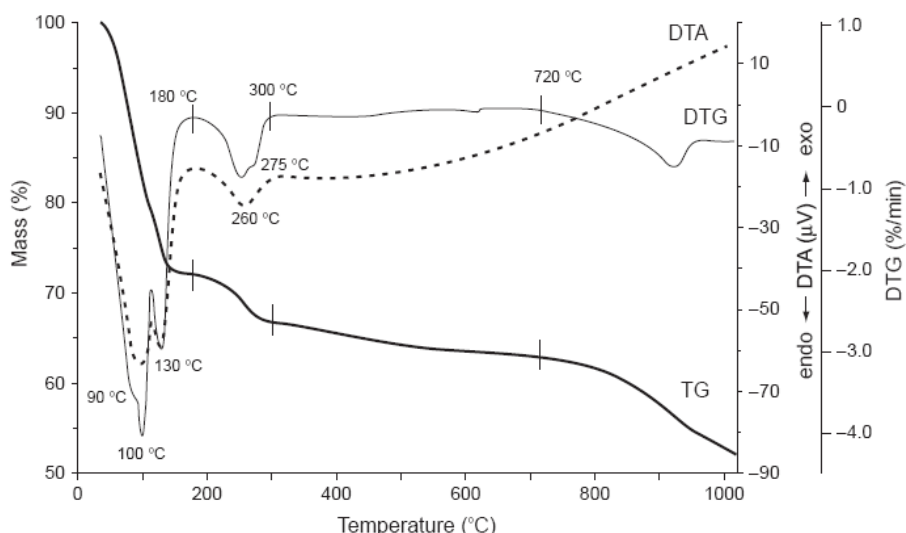
Rezultatele celor două analize sunt similare cu privire la componentele principale ale nămolului ( $\text{Fe}^{n+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  și  $\text{Zn}^{2+}$ ).

Componentul preponderent al nămolului este fierul, acest lucru făcându-l potrivit pentru îndepărtarea arsenului din ape datorită afinității ridicate a arsenului față de fier [[Jeong Y. et.al., 2007;](#) [Kundu S. and Gupta A.K., 2007;](#) [Le Zeng, 2003;](#) [Nikolaidis](#)

N.P.et.al., 2003;Ohe K. et.al., 2005; Thirunavukkarasu O.S. et.al., 2003; Zeng L., 2004]. Ionii de clorură provin de la acidul clorhidric utilizat în faza de decapare a pieselor de oțel ce urmează a fi zincate, iar ionii de calciu provin de la agentul de neutralizare utilizat în procesul de tratare a apelor uzate. Ceilalți ioni evidențiați în cantități foarte mici rezultă fie din procesul de degresare, fie din apele de spălare din diferitele faze ale procesului tehnologic. Ionii de zinc provin de la piesele ce au fost dezincate după galvanizare, deoarece au prezentat anumite defecte și au fost reintroduse în procesul tehnologic.

#### ✚ Analiza fizico-chimică și structurală a materialului neconvențional

**Analiza termică** a nămolului rezidual cu conținut ridicat de fier, utilizat ca material neconvențional în procesul de adsorbție a arsenului din ape este prezentată în figura I.24.



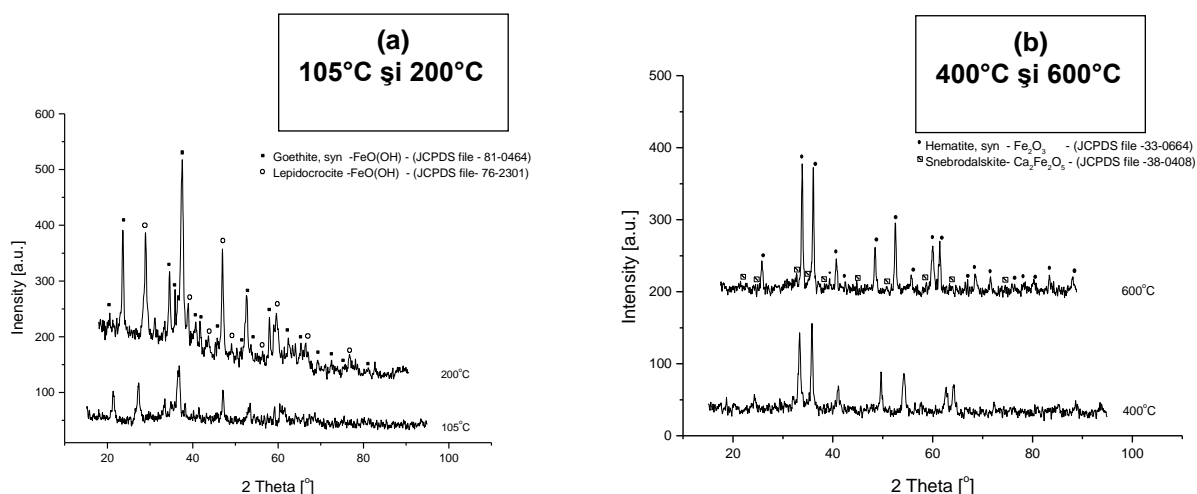
**Figura I.24.** Curba termogravimetrică și analiza termică diferențială pentru proba de nămol  
[Negrea A. et.al., 2010 c]

Analiza termică indică un prim efect endoterm între 100 și 200°C asociat cu o pierdere de masă de 5% datorată pierderii umidității; un al doilea efect endoterm este evidențiat între 200 și 350°C, unde proba pierde în continuare 6,9% din masă datorită dehidroxilării materialului (transformarea  $\text{FeO}(\text{OH})$  în  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Aceste transformări sunt confirmate de analiza fazală a probei calcinate la 200 și 400°C. La o temperatură

mai mare de 450°C curba termogravimetrică evidențiază o ușoară pierdere de masă (2,8%) urmată de un slab efect endoterm, ce poate fi asociat prezenței în probă a unei cantități reduse de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Luând în considerare intervalele de temperatură în care proba suferă schimbări relevante, au fost alese 4 temperaturi pentru studiile ulterioare: 105°C – reprezentând temperatura de uscare a nămolului, 200, 400 și 600°C.

După calcinare la temperaturile menționate, probele au fost supuse **analizei fazale prin difracție de raze X**. Spectrele de difracție RX ale probelor sunt prezentate în [figura I.25 a și b](#).



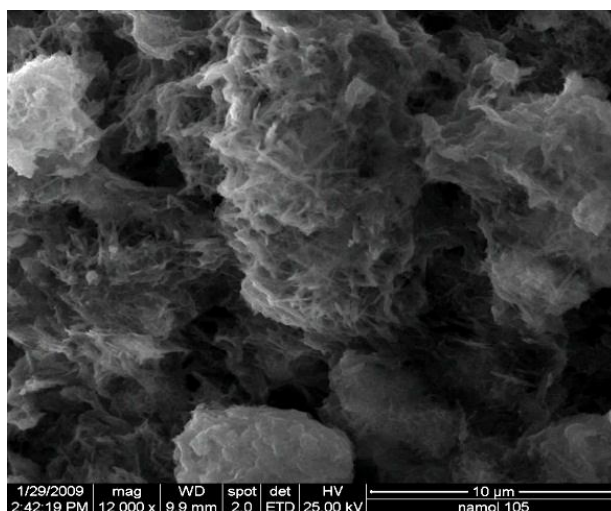
**Figura I.25.** Spectrele de difracție RX ale probelor tratate termic la diferite temperaturi [JCPDS-81-0464; JCPDS-76-2301; [Negrea A. et.al., 2010 c](#); [Negrea A. et.al., 2011 a](#)]

Principalele faze cristaline prezente în ambele probe sunt reprezentate de oxihidroxidul de fier sub formă de goethite și lepidocrocite [JCPDS-81-0464; JCPDS-76-2301], cu o creștere a difracției maxime odată cu temperatura.

Maximele de difracție ale probelor obținute prin calcinarea nămolului la 400°C și 600°C confirmă rezultatele obținute prin analiza termică și evidențiază transformarea  $\text{FeO}(\text{OH})$  în  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Absența maximelor de difracție specifice prezenței  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  se poate explica dacă se ține cont de faptul ca acest compus se regăsește în cantitate mică, iar în timpul procesului de calcinare reacționează cu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  cu formarea posibilă a feritei de calciu, care prezintă structură amorfă sau slab cristalizată. Astfel, principala fază cristalină prezentă în aceste probe este hematitul

[JCPDS- 33-0664]. Gradul de cristalizare a hematitului este mai mare în proba calcinată la 600°C. Reducerea parțială a  $\text{Fe}^{3+}$  la  $\text{Fe}^{2+}$  cu formarea  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nu poate fi deasemenea exclusă, dar nu sunt prezente maxime de difracție specifice pe spectrul de difracție RX.

Micrografia realizată prin *microscopie electronică de scanning (SEM)* a nămolului uscat la 105°C este prezentată în [figura I.26](#).



**Figura I.26.** Micrografia SEM a nămolului uscat la 105°C [Negrea A. et.al., 2010 c].

Morfologia probei constă în conglomerate aspre cu pori mari deschiși, ce ar trebui să prezinte o capacitate mare de adsorbție datorită suprafeței specifice relativ mari.

Rezultatele analizei suprafeței specifice și a capacității de adsorbție a probelor studiate sunt prezentate în [tabelul I.9](#).

**Tabelul I.9.** Suprafața specifică și capacitatea de adsorbție a nămolului uscat la 105°C și a probelor obținute prin calcinarea acestuia

Temperatura de calcinare (°C)	105	200	400	600
Suprafața specifică ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	-	50,4	14,1	6,7
Capacitatea de adsorbție ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ As (III))	95,94	76,14	67,23	55,17

Se poate observa că suprafața specifică scade odată cu creșterea temperaturii de calcinare, datorită schimbărilor care au loc în compoziția fazală, cât și datorită

creșterii cristalinității. Proba calcinată la 200°C care este cea mai amorfă și prezintă cea mai mare suprafață specifică. Datorită compoziției fazale proba uscată la 105°C nu a putut fi degazată într-un timp satisfăcător pentru analiza suprafeței specifice. Totuși considerând similaritatea cu proba calcinată la 200°C, putem considera că aceasta are o suprafață specifică chiar mai mare. Acest lucru este confirmat și de performanțele adsorbante ale probelor, fiind observat faptul că odată cu creșterea temperaturii de calcinare este mai mare cu atât scade capacitatea de adsorbție a materialelor. Acest lucru indică faptul că nămolul uscat este cel mai adecvat material pentru îndepărtarea arsenului prin adsorbție.

Rezultatele prezentate confirmă importanța naturii feruginoase a pulberilor destinate reținerii arsenului din ape, dar și morfologia suprafeței materialului.

## ✚ Procese de adsorbție

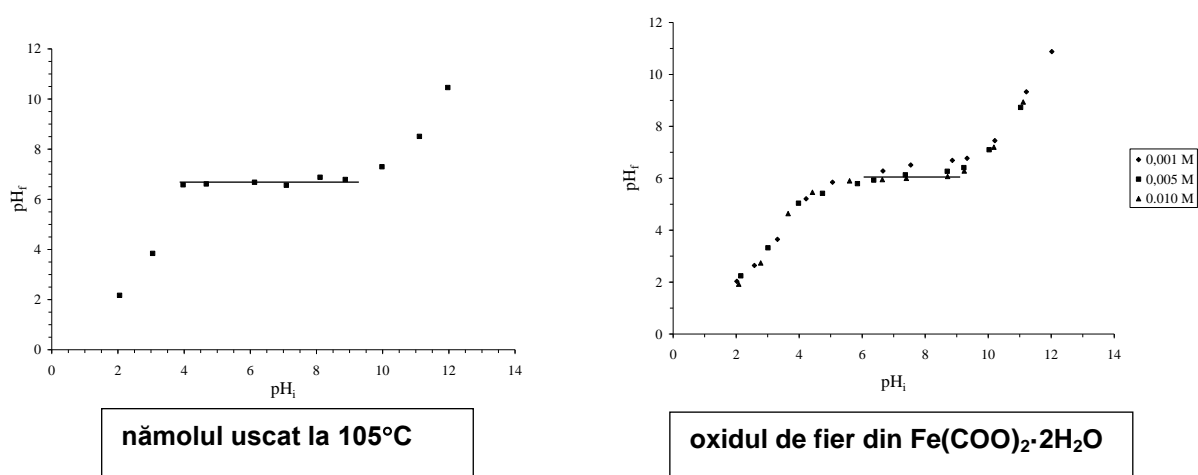
### ✚ *Adsorbția arsenului în regim static*

Ca procesele de adsorbție să decurgă cu eficiență maximă, este foarte important să se cunoască pH-ul soluției apoase în care se găsește ionii de arsen ce se dorește a fi adsorbit. Materialul adsorbant poate influența/modifica pH-ul soluției, astfel, în vederea stabilirii influenței pH-ului asupra comportamentului materialului adsorbant utilizat s-a determinat **punctul de sarcină electrică nulă** al acestuia [Negrea A. et.al., 2010 b; Negrea A. et.al., 2010 c; Lupa L. et.al., 2013).

- *Studii privind stabilirea pH-ului optim. Punctul de sarcină electrică nulă (PZC= "point of zero charge")*

Proprietățile acido-bazice ale materialului joacă un rol important în utilizarea sa ca material adsorbant. În cazul în care sistemul  $H^+/OH^-$  determină la interfață potențial, acesta se exprimă ca punct de sarcină electrică nulă exprimat în termeni de pH. Putem spune că la acea valoare a pH-ului la care suprafața materialului prezintă sarcină electrică netă nulă, este  $pH_{pzc}$ -ul materialului.

Determinarea punctului de sarcină electrică nulă prin metoda aducerii la echilibru [Borah D. et.al., 2008; Borah D. et.al., 2009; Cerovic S. et.al., 2008] pentru două dintre materialele studiate (nămolul cu conținut de fier uscat la 105°C și oxid de fier obținut prin descompunerea termică la 550°C a oxalatului de fier (II) dihidrat  $\text{Fe}(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) este prezentată în figurile I.27.



**Figura I.27.** Determinarea punctului de sarcină nulă  
[Negrea A. et.al., 2010 b; Negrea A. et.al., 2010 c; Lupa L. et.al., 2013]

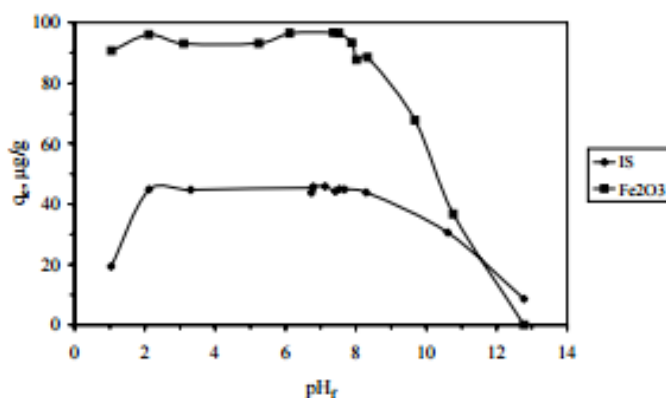
Din figura I.27. se observă că apariția palierului orizontal specific  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ -ului pentru ambele materiale (pentru nămolul uscat la 105°C și pentru  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  obținut prin descompunerea termică la 550°C a oxalatului de fier (II) dihidrat,  $\text{Fe}(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) este aproximativ la fel, ~6,7 pentru nămol și ~6,1 pentru  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , indiferent de valorile  $\text{pH}_i$ . Acest fapt ne arată faptul că suprafața materialelor, la valori ale pH-ului mai mici decât 6,7, respectiv 6,1, este încărcată predominant pozitiv și pentru valori mai mari, este încărcată predominant negativ. De menționat că valorile  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ -ului se încadrează în intervalul de pH al apelor natural.

Pentru a urmări influența pH-ului asupra capacității de adsorbție a materialului (oxidul de fier rezultat din calcinarea oxalatului de fier și nămolul), s-a determinat pH-ul optim, utilizând pH-metrul CRISON Multimater MM41 (figura I.28.). Astfel, s-a constatat că în intervalul de pH cuprins între 2 și 8, capacitatea de adsorbție a materialului este maximă.

De asemenea s-a constatat că adsorbția la valori ale pH-ului mai mici de 4 sau mai mari de 9, capacitatea acestuia scade, ca urmare a solubilizării parțiale a



materialului adsorbant. Conform [figurii I.1.b.](#), specia As (III) predominantă care se adsorbe este neutră și anume:  $H_3AsO_3$ , indiferent de materialul utilizat.



**Figura I.28.** Influența pH-ului asupra capacității de adsorbție, material adsorbant nămol uscat la 105°C  
[Negrea A. et.al., 2013 a]

Pentru o prezentare completă a procesului de adsorbție s-a studiat influența următorilor parametri: timpul de contact, concentrația inițială a As (III) din apă și temperatura.

Pe parcursul determinărilor experimentale pH-ul inițial al soluțiilor a fost menținut în intervalul 6-7.

În prima fază s-a studiat influența timpului de contact. O cantitate bine definită de adsorbant (0,1 g) a fost introdusă în 100 mL soluție  $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  As(III). Suspensiile obținute au fost agitate la timp diferiți (15, 30, 45, 60, 90, 120 și 150 minute), într-o baie Shaker, JULABO, cu o turație de 120 rpm, la trei temperaturi: 291, 295 și 313 K. Concentrația reziduală a arsenului a fost determinată prin spectrofotometrie de absorbție atomică cu sistem hidrură, utilizând un spectrofotometru de absorbție atomică Varian SpectrAA 110 cu sistem hidrură VGA 77. Experimente similare s-au realizat pentru a determina influența concentrației inițiale a As (III) din soluție ( $100, 200, 300, 400, 500, 600$  și  $700 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) asupra procesului de adsorbție.

Capacitatea de adsorbție a materialelor se calculează conform următoarei ecuații:  $q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m}$ , unde:  $q_t$  ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) reprezintă cantitatea de As (III) adsorbită pe un gram de adsorbant la un anumit timp  $t$ ,  $C_0$  și  $C_t$  reprezintă concentrația As (III) din soluție în momentul inițial și la timpul  $t$ ,  $V$  reprezintă volumul soluției, iar  $m$  cantitatea de adsorbant utilizată.

Gradul de eliminare al As (III) se calculează conform ecuației:

$$\eta (\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad \text{unde } C_0 \text{ și } C_t \text{ au aceleași semnificații și este un parametru la}$$

fel de important ca și capacitatea de adsorbție a materialelor.

- *Studii cinetice și termodinamice*

**Studiile cinetice** s-au realizat în vederea determinării stabilirii timpului necesar atingerii echilibrului.

În toate cazurile studiate, s-a constatat că, atât capacitatea de adsorbție, cât și gradul de eliminare al arsenului prezintă o creștere bruscă până la un timp de contact de 90 de minute, după care rămân aproape constante. Această comportare (viteză de adsorbție mare în momentul inițial al procesului) se datorează existenței unui număr mare de centri de adsorbție pe suprafața adsorbantului în faza de început a procesului. Se poate observa că în toate cazurile timpul de echilibru a fost atins după 90 de minute, moment în care mai mult de 90% din cantitatea de As (III) a fost îndepărtată din ape.

Un parametru important este și concentrația reziduală a As (III) din soluții, care în cazul nostru este mai mică de  $4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , valoare comparabilă cu alte rezultate raportate în literatură [Thirunavukkarasu O.S. et.al., 2003], dar și mult sub valoarea admisă de OMS pentru conținutul de arsen din apele potabile. Putem concluziona că pentru cazul apelor reale cu un conținut inițial de As (III) de  $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , aceste materiale pot fi utilizate ca materiale adsorbante în vederea îndepărtării As (III).

Datele experimentale au fost prelucrate, utilizând diferite modele cinetice și anume: modelul cinetic de pseudo-ordin-unu propus de Lagergren (1898) [Borah D. et.al., 2009; Chen Y.N. et.al., 2008; Gupta K. and Ghosh U.C., 2009; Kul A.R. and Caliskan N., 2009; Shan H.Y., 2004] și modelul-cinetic de pseudo-ordin-doi propus de Ho și McKay [Borah D. et.al., 2009; Gupta K. and Ghosh U.C., 2009; Jeong Y. et.al., 2007; Kul A.R. and Caliskan N., 2009].

Modelul cinetic de pseudo-ordin-unu este dat de ecuația:  $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$ , fiind forma liniară, iar pentru modelului cinetic de pseudo-ordin-doi forma liniară este dată de ecuația:  $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{t}{q_e}$ , unde  $q_t$  și  $q_e$  reprezintă cantitățile de arsen adsorbite pe un gram de adsorbant la timpul  $t$ , respectiv la timpul de echilibru [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ];

$k_1$  – constanta de viteză a modelului cinetic de pseudo-ordin-unu [ $\text{min}^{-1}$ ].  $h = k_2 \cdot q_e^2$ ;  $k_2$  este constanta de viteză a modelului cinetic de pseudo-ordin-doi [ $\text{min}^{-1} \cdot (\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})^{-1}$ ].

Constanta de viteză pentru modelul pseudo-ordin-unu se determină din reprezentarea liniară a  $\ln(q_e - q_t)$  în funcție de timp, iar constanta de viteză pentru modelul pseudo-ordin-doi este estimată din reprezentarea liniară a  $t/q_t$  funcție de timp.

Funcție de valorile constantelor și ale coeficienților de regresie ( $r^2$ ) obținuți, se poate stabili modelul cinetic care descrie cel mai bine procesul de adsorbție. Astfel, cu cât  $r^2$  este mai apropiat de valoarea 1, cu atât procesul de adsorbție este descris mai bine. Astfel în cazurile studiate, putem afirma că procesul de adsorbție a As (III) din soluții apoase este descris foarte bine de modelul cinetic de pseudo-ordin-doi.

Mai mult în cazul modelului cinetic de pseudo-ordin-doi, cantitatea teoretică de As (III) adsorbită la echilibru per gram de material este apropiată de cea determinată experimental. Acest lucru indică faptul că cinetica îndepărtării As (III) prin adsorbție pe materiale cu conținut de fier este descrisă de modelul cinetic de pseudo-ordin-doi [Lupa L. et.al., 2013; Negrea A. et.al., 2010 a; Negrea A. et.al., 2010 b; Negrea A. et.al., 2010 c; Negrea A. et.al., 2013 a; Negrea A. et.al., 2013 b].

Aceste rezultate nu furnizează totuși informații cu privire la etapa determinantă de viteză a procesului. Etapa determinantă de viteză (cea mai lentă etapă din proces) poate fi, fie difuzia externă prin stratul (filmul) de la interfața adsorbant-soluție, fie difuzia internă în porii particulei adsorbantului. În acest scop s-a studiat **modelul cinetic al difuziei în interiorul particulei**. Acesta este descris de următoarea ecuație:  $q_t = k_{id} t^{0.5}$ ; unde  $k_{id}$  este constanta de viteză a difuziei în interiorul particulei și poate fi calculată din reprezentarea liniară a  $q_t$  în funcție de  $t^{0.5}$  [Bhattacharyya K.G. and Sen Gupta S., 2009; Borah D. et.al., 2009; Chen Y.N. et.al., 2008; Gopal V. and Elango K.P., 2007; Gupta K. and Ghosh U.C., 2009; Ho Y.S. et.al., 2000; Juang, R.S. et.al., 1996; Juang R.S. and Swei S.L., 1996; Singh D.B. et.al. 1988].

Dacă etapa determinantă de viteză este difuzia în interiorul particulei, reprezentarea grafică a  $q_t$  în funcție de  $t^{0.5}$  ar trebui să fie o dreaptă ce trece prin origine. Orice deviație a reprezentării grafice de la liniaritate indică faptul că etapa determinantă de viteză este controlată de difuzia externă.

Pentru materialele adsorbante studiate în procesul de îndepărtare a As(III) din ape, reprezentările grafice a  $q_t$  în funcție de  $t^{0,5}$  sunt prezentate în figura I.29.

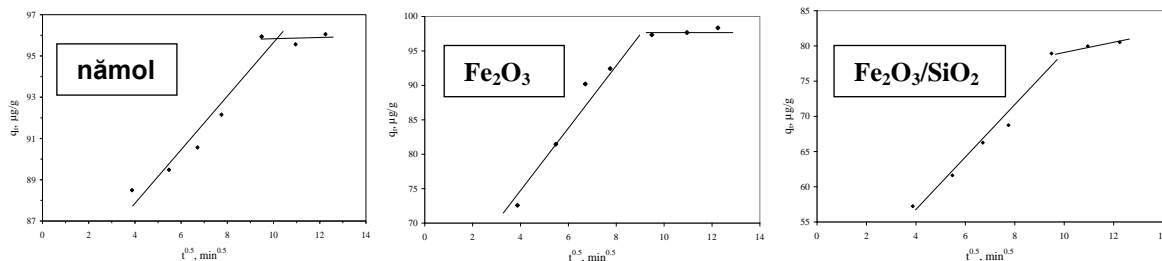


Figura I.29. Modelul cinetic de difuzie în interiorul particulei [Negrea A. et.al., 2010 c]

Se observă că în toate cazurile modelul cinetic prezintă două secțiuni liniare. Prima poate fi atribuită difuziei în interiorul particulei, dar deoarece aceasta nu trece prin origine, indică faptul că mecanismul de adsorbție al As (III) pe materialele studiate este complex, astfel că atât difuzia externă, cât și difuzia în interiorul particulelor contribuie la etapa determinantă de viteză. A doua secțiune liniară indică etapa finală de echilibru. S-au obținut următoarele valori pentru constanta de viteză a difuziei în interiorul particulei: pentru nămol  $k_{id} = 1,31 \mu\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{-0.5})^{-1}$ , pentru  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $k_{id} = 4,47 \mu\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{-0.5})^{-1}$ , iar pentru oxidul mixt  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$   $k_{id} = 3,77 \mu\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{-0.5})^{-1}$ .

În toate cazurile capacitatea de adsorbție crește cu creșterea concentrației arsenului la echilibru până când atinge o valoare constantă. **Capacitatea maximă de adsorbție** a nămolului determinată experimental este  $> 550 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , capacitatea maximă de adsorbție a oxidului de fier sintetizat din oxalat este  $\sim 490 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , iar în cazul oxidului mixt capacitatea maximă de adsorbție determinată experimental este  $340 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Datele experimentale au fost prelucrate cu ajutorul izotermelor Langmuir și Freundlich.

Forma liniară a izotermei Langmuir poate fi scrisă conform ecuației:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}, \text{ iar forma liniară a izotermei Freundlich poate fi scrisă astfel:}$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e, \text{ în care } C_e \text{ reprezintă concentrația reziduală a As (III) în soluție la}$$

echilibru ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $q_m$  capacitatea maximă de adsorbție ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $K_L$  este constanta Langmuir ce se referă la energia liberă de adsorbție,  $K_F$  și  $1/n$  sunt constante ce se referă la capacitatea de adsorbție relativă a adsorbantului și la intensitatea adsorbției [Banerjee K. et.al., 2008; Borah D. et.al., 2009; Chutia P. et.al., 2009; Faghihian H. and Nejati-Yazdinejad M., 2009; Gupta K. and Ghosh U.C., 2009; Jeong Y. et.al., 2007; Kul A.R and Caliskan N., 2009; Hsu J.C. et.al., 2008; Ohe K. et.al., 2005; Partey F.et.al., 2008; So H.U. et.al., 2008; Thirunavukkarasu O.S. et.al., 2003].

Prin reprezentarea grafică a  $C_e/q_e$  în funcție de  $C_e$  se obține o dreaptă din a cărei pantă se calculează  $K_L$  și capacitatea maximă de adsorbție a materialelor. Prin reprezentarea grafică a  $\ln q_e$  în funcție de  $\ln C_e$  se obține o dreaptă din a cărei pantă se pot determina constantele  $K_F$  și  $1/n$ .

Valorile parametrilor calculați precum și ale coeficienților de regresie ( $r^2$ ), pentru ambele izoterme aplicate, în cazul tuturor materialelor studiate, sugerează o restricție în utilizarea izotermei Freundlich.

Izoterma Langmuir descrie efectiv datele de adsorbție cu valori ale coeficienților de corelare apropiate de unitate pentru toate materialele studiate. Prin urmare, izoterma urmărește procesul de adsorbție pe întreg intervalul de concentrații studiat. Mai mult, valorile capacităților maxime de adsorbție ale materialelor studiate obținute din reprezentările Langmuir sunt foarte apropiate de valorile capacităților maxime de adsorbție obținute experimental. Putem concluziona că procesul de adsorbție al As (III) din ape pe materiale cu conținut de fier este descris de izoterma de adsorbție Langmuir.

Factorul de separare  $R_L$  a fost utilizat pentru a descrie caracteristicile esențiale ale izotermei Langmuir și se determină cu ajutorul ecuației:  $R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0}$ ; ( $R_L > 1$

– adsorbție nefavorabilă,  $R_L = 1$  – adsorbție liniară,  $0 < R_L < 1$  – adsorbție favorabilă și  $R_L = 0$  – adsorbție ireversibilă) [Borah D. et.al., 2009; Thirunavukkarasu O.S. et.al., 2003]. Valorile  $R_L$  au fost calculate pe întreg intervalul de concentrații studiat pentru toate cele trei materiale utilizate și s-au găsit a fi mai mari decât 0 și mai mici decât 1, acest lucru sugerând adsorbție favorabilă.

Datele experimentale privind capacitatea maximă de adsorbție pentru toate materiale studiate sunt prezentate în [tabelul I.10](#).

**Tabelul I.10.** Capacitatea maximă de adsorbție pentru materialele studiate

Nr. probă	Materialul	Capacitatea maximă de adsorbție obținută experimental, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ As (III)
1	Nămolul uscat la 105°C	550
2	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> obținut prin calcinare din Fe(COO) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	490
3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> obținut prin calcinare din Fe(COO) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O (cu SiO <sub>2</sub> -1:1)	341
4	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> obținut prin calcinare din Fe <sup>3+</sup> (NH <sub>4</sub> )(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	526
5	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> obținut prin calcinare din Fe <sup>3+</sup> (NH <sub>4</sub> )(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O (cu SiO <sub>2</sub> -1:1)	415
6	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> obținut prin calcinare din Fe <sup>2+</sup> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	505
7	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> obținut prin calcinare din Fe <sup>2+</sup> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (cu SiO <sub>2</sub> -1:1)	400
8	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> obținut prin combustie conform datelor din Tabelul I.4.	45-85

Dintre toate materiale studiate, indiferent de metoda de sinteză, nămolul uscat la 105°C prezintă cea mai mare valoare a capacității maxime de adsorbție a As (III) din ape, iar oxizii sintetizați prin combustie prezintă cea mai mică valoare a capacității maxime de adsorbție. Cu toate că adausul de SiO<sub>2</sub> are ca efect creșterea suprafeței specifice al oxidului de fier, acest lucru duce la scăderea performanțelor în procesul de adsorbție a As (III), ceea ce subliniază încă o dată importanța prezenței fierului în materiale utilizate ca adsorbantți în procesul de eliminare a As (III) din ape.

Pentru a stabili **comportamentul termodinamic** al materialelor în timpul procesului de adsorbție s-a determinat energie liberă Gibbs ( $\Delta G^0$ ) care se poate calcula cu relația Gibbs-Helmoltz [Banerjee K. et.al., 2008; Borah D et.al., 2009; Gopal V. and Elango K.P., 2007; Gupta K. and Ghosh U.C., 2009; Faghihian H. and Nejati-Yazdinejad M., 2009; Kul A.R. and Caliskan N., 2009; Partey F. et.al., 2008; Singh D.B. et.al., 1988]:  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ , în care  $\Delta H^0$  and  $\Delta S^0$  sunt variația entalpiei standard, respectiv variația entropiei standard. Variațiile entalpiei și entropiei pot fi determinate din relația dintre constanta de echilibru (sau coeficientul de distribuție,  $K_d$ ) și  $\Delta H^0$  descrisă de ecuația Clausius-Clapeyron (care arată modul în care constanta de echilibru variază cu temperatura):

$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$ , unde  $K_d$  poate fi determinată din următoarea ecuație [Borah D et.al.,

2009; Gupta K. and Ghosh U.C., 2009; Faghihian H. and Nejati-Yazdinejad M., 2009]:

$K_d = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{C_e \cdot m}$ . Din reprezentarea grafică  $\ln K_d$  în funcție de  $1/T$  se obține o dreaptă

din a cărei pantă se determină entalpia și entropia care ulterior vor fi utilizate pentru calculul energiei libere Gibbs.

Din datele experimentale se observă că pentru toate materiale, valorile energiei libere Gibbs sunt negative, acest lucru sugerând că adsorbția As (III) este un proces fizic spontan. În cazul nămolului [Negrea A. et.al., 2010 c; Lupa L. et.al., 2013] valorile energiei libere Gibbs devin tot mai negative la scăderea temperaturii, sugerând că în acest caz procesul de adsorbție este mai favorabil la temperaturi mai scăzute, pe când în cazul  $Fe_2O_3$  obținut prin metoda combustiei [Negrea A. et.al., 2013 b] sau prin calcinare [Lupa L. et.al., 2013] valoarea energiei libere Gibbs crește cu creșterea temperaturii. Acest lucru este un avantaj din punct de vedere economic în ceea ce privește utilizarea nămolului ca adsorbant, deoarece nu este necesară încălzirea sistemului în timpul procesului de adsorbție. În cazul utilizării nămolului, valoarea negativă a variației entalpiei arată faptul că procesul de adsorbție este exoterm, iar în cazul  $Fe_2O_3$  valoarea pozitivă a variației entalpiei sugerează faptul că procesul de adsorbție este endoterm.

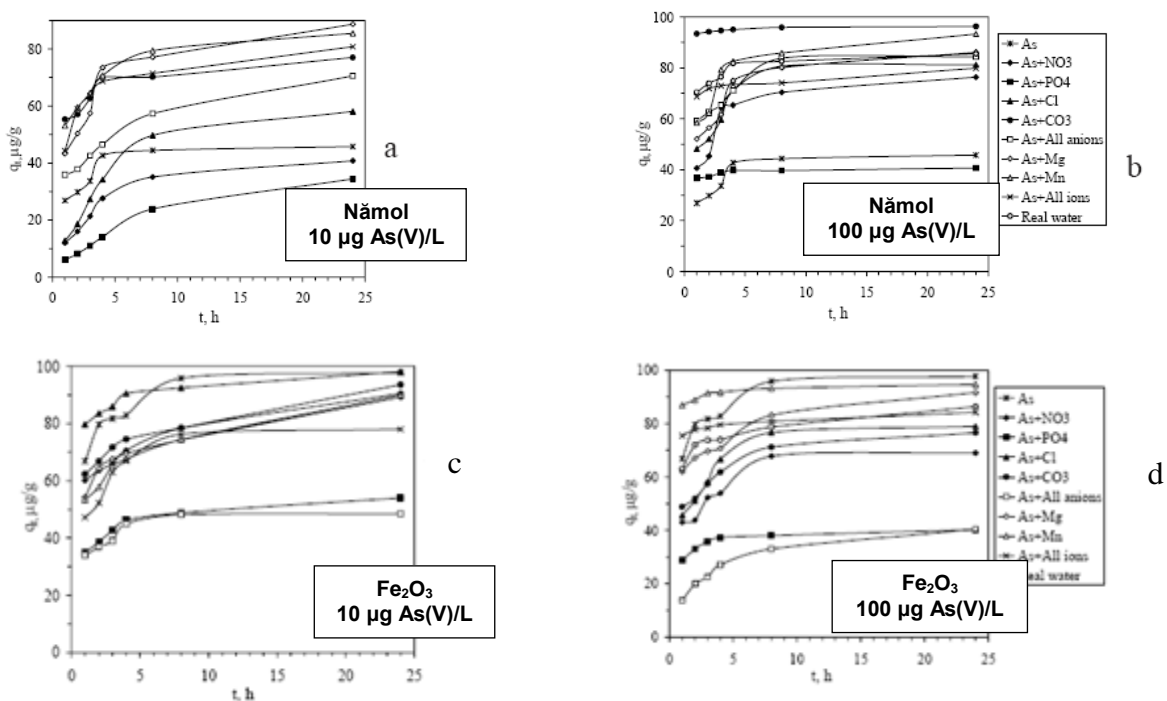
- *Influența altor ioni existenți în apă ( $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{n+}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $Cl^-$  și  $NO_3^-$ )*

Eficacitatea proceselor de adsorbție/desorbție este determinată de o serie de variabile, inclusiv pH-ul, temperatura, tăria ionică, prezența ionilor concurenți și schimbările structurale în fazele solide. Este bine cunoscut faptul că  $PO_4^{3-}$  și As (III) și/sau As (V) au aceleași comportamente geochimice și ambii anionii concurează pentru adsorbția pe suprafețe de oxizi de fier hidratați. Rolul competitiv al  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$  și  $Cl^-$  a fost bine investigat, dar în general acești anioni influențează mai puțin eficient mobilitatea arsenului sau sunt considerați cu influență nesemnificativă în calitate de ioni concurenți.

S-au efectuat studii de laborator investigându-se efectul competitiv al anionilor ( $PO_4^{3-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $Cl^-$  și  $NO_3^-$ ) și cationilor ( $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{n+}$ ) asupra procesului de adsorbție a

As(V) pe 2 materiale cu conținut de fier și anume: un  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  obținut prin calcinarea  $\text{Fe}(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  la  $550^\circ\text{C}$  și nămolul rezultat de la tratarea apelor uzate provenite de la galvanizare [Negrea A. et.al., 2013 a; Negrea A. et.al., 2010 e]. Studiile au fost efectuate pe ape sintetice cu un conținut de  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  As (V), respectiv  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  As (V), dar și în prezența ionilor străini. Influența ionilor străini a fost investigată fie ca unic competitor, fie ca multicomponent.

Pentru aceasta s-a urmărit influența timpului de contact asupra capacității de adsorbție a As (V) pe cele două materiale în prezența și absența ionilor străini, pentru cele 2 concentrații inițiale de As (V) din soluțiile apoase (figura I.30.a-d).



**Figura I.30.** Influența timpului de contact asupra capacității de adsorbție a As (V) pe diferite material cu conținut de fier

Din datele experimentale s-a constatat că atât în cazul utilizării nămolului cât și a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  din oxalat, ca material adsorbant, atât în absența ionilor străini cât și în prezența acestora (atât individuală cât și împreună) într-o concentrație de  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , respectiv  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  are loc creșterea gradului de eliminare a arsenului din soluții odată cu creșterea timpului de contact. Această influență este nesemnificativă pentru un timp de contact mai mare de 6 ore, moment în care s-a considerat că s-a atins echilibrul.



S-a constatat că în cazul în care se utilizează nămol ca material adsorbant, iar ionii străini se găsesc simultan în matricea probei, atât într-o concentrație de  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  cât și de  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , se obțin grade de eliminare a arsenului mai mari decât în cazul în care în soluție este prezent doar unul din elementele de interes.

Spre deosebire de nămol, în cazul adsorbției arsenului pe  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  din oxalat, dacă ionii străini se află în concentrație de 10 ori mai mare în matricea probei, aceștia au o influență negativă asupra procesului de adsorbție, obținându-se grade de eliminare mai mici decât în absența lor.

S-a observat că indiferent de concentrația ionilor străini ( $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , respectiv  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) în matricea probei, cantitatea de arsen adsorbită de către nămol este influențată de compoziția soluției astfel:  $\text{CO}_3^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{PO}_4^{3-}$ , iar în cazul utilizării  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  din oxalat este următoarea:  $\text{Cl}^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{PO}_4^{3-}$ .

Totodată, s-a constatat că o influență pozitivă asupra eficienței procesului de eliminare a arsenului din ape, prin adsorbție pe materiale cu conținut de fier, este conferită de prezența în matricea probelor a ionilor carbonat (70%-96%).

În cazul în care în matricea probei sunt prezenți individual ionii clorură, azotat sau fosfat se observă că aceștia se comportă ca ioni competitivi. În cazul adsorbției pe nămol se obțin concentrații reziduale ale arsenului mai mari ( $65\text{-}86 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  As (V)), iar în cazul utilizării  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sintetizat din oxalat, s-a observat că o influență pozitivă a asupra eficienței procesului de eliminare a arsenului este dată de ionul clorură (90%). Totodată, prezența individuală a carbonatului, azotatului și fosfatului în matricea probei are un comportament competitiv, obținându-se concentrații reziduale ale arsenului mari ( $27\text{-}50 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  As(V)).

Din datele experimentale s-a observat că în cazul în care în compoziția soluției se găsește doar elementul de interes și anume arsenul, gradul de eliminare al acestuia este mai mare în cazul în care se utilizează ca material adsorbant  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  din oxalat, față de cazul în care se utilizează ca material adsorbant nămolul cu conținut de fier.

În cazul prezenței individuale a ionilor străini în matricea probelor în concentrație de  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  obținut din oxalat prezintă o eficiență mai ridicată în procesul de adsorbție al arsenului față de eficiența obținută de nămolul cu conținut de fier. Însă când în matricea probelor ionii străini se găsesc în concentrație de 10 ori

mai mare, și anume  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , situația se inversează și anume nămolul cu conținut de fier prezintă o eficiență mai mare decât  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  din oxalat.

Astfel, putem concluziona că în cazul utilizării nămolului creșterea concentrației ionilor străini duce la creșterea cantității de arsen adsorbită, iar în cazul utilizării  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  din oxalat creșterea concentrației ionilor străini din compoziția soluțiilor duce la scăderea cantității de arsen adsorbită.

Totodată dacă în compoziția apei se găsesc simultan toți ionii studiați, indiferent de concentrația acestora, se poate constata că dintre cele două materiale studiate nămolul cu conținut de fier prezintă o eficiență mai ridicată în procesul de eliminare al arsenului din ape, decât  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  din oxalat.

Din acest motiv se recomandă utilizarea ca material adsorbant în procesul de eliminare a arsenului prin adsorbție a nămolului cu conținut de fier, deoarece în apele de adâncime naturale este puțin probabil ca ionii străini să fie prezenți doar individual. De asemenea, utilizarea nămolului prezintă avantaje din punct de vedere economic și al protecției mediului fiind vorba de valorificarea unui deșeu rezultat dintr-un alt proces tehnologic.

### **Adsorbția arsenului în regim dinamic**

Funcționarea în sistem discontinu este foarte ușor de utilizat în studiile de laborator, dar mai puțin convenabilă pentru aplicarea în stații de tratare și epurare. Mai mult datele necesare pentru realizarea unei instalații pilot pentru sisteme cu pat fix nu pot fi obținute din rezultatele obținute cu ajutorul izotermelor de adsorbție aplicate datelor obținute pentru sistemele de tip „batch”. Adsorbția pe coloane cu pat fix prezintă numeroase avantaje: este simplu de operat, prezintă randamente ridicate și poate fi ușor transpusă de la studiu de laborator la instalație pilot sau industrială [Lupa L. et.al., 2013; Kundu S. and Gupta A.K., 2006; Negrea A. et.al., 2011 b;].

În general un adsorbant al arsenului trebuie să îndeplinească anumite cerințe: (1) cost redus; (2) să fie granular; (3) să aibe o capacitate și selectivitate mare de adsorbție; (4) rezistență fizică mare (să nu se dezintegreze în apă); (5) să poată fi regenerat sau reutilizat [Zeng L., 2003]. Pentru a îndeplini prima și a treia cerință dintre toate materialele studiate materialul neconvențional cu conținut de fier, nămolul

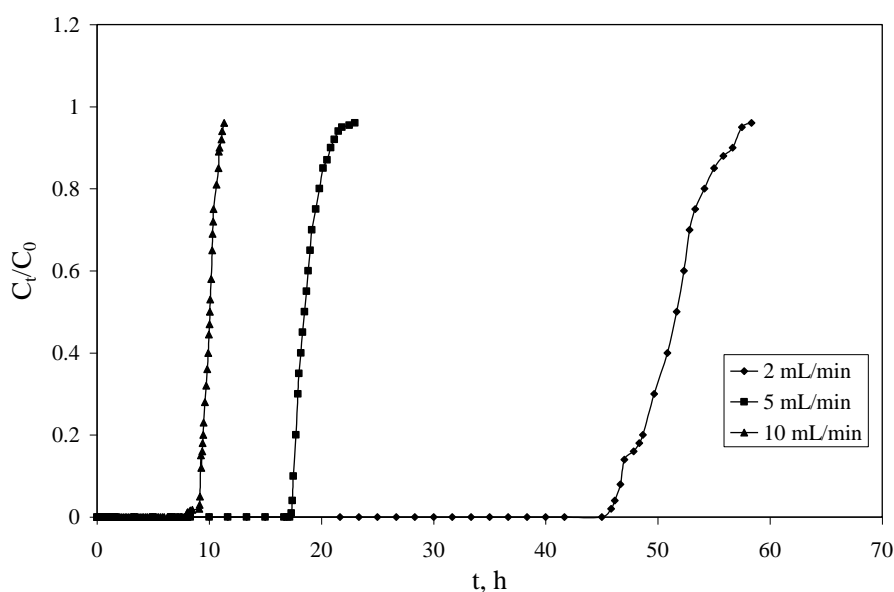
obținut în urma neutralizării apelor reziduale rezultate din procesul de zincare termică prezintă cea mai mare capacitate de adsorbție în procesul de îndepărtare al arsenului din ape. Utilizarea nămolului prezintă avantaje, atât din punct de vedere economic, cât și din punct de vedere al protecției mediului, deoarece se utilizează un deșeu rezultat dintr-un alt proces tehnologic. Deoarece adsorbantul utilizat este o pudră, pentru a evita colmatarea coloanei s-a amestecat adsorbantul cu nisip. Din studii anterioare s-a concluzionat că cel mai bun raport nămol:nisip este 1:1, când a fost obținută cea mai mare capacitate de adsorbție [Negrea A. et.al., 2010 d]. Datorită particulelor de dimensiuni mici ale nămolului, acesta pătrunde printre grăunțele de nisip și astfel a fost creată o suprafață de contact foarte mare, procesul de adsorbție decurgând în condiții bune. În cazul unei cantități mai mari de nămol coloana a fost colmatată după un timp scurt de funcționare. Pentru o cantitate mai mare de nisip, amestecul conține o cantitate prea mică de nămol (ce reprezintă faza activă responsabilă pentru îndepărtarea arsenului din ape), și astfel, capacitatea de adsorbție scade.

Studiile de adsorbție în pat fix au fost conduse în coloane de sticlă având diametrul interior 1,5 cm și o lungime de 20 cm echipate cu amestec adsorbant nămol:nisip în raport 1:1 la diferite înălțimi ale stratului adsorbant (5; 7,5 și 10 cm). În coloană soluția de arsen este introdusă în partea de sus a coloanei cu diferite debite (2; 5 și 10 mL·min<sup>-1</sup>) ce au fost menținute cu ajutorul unei pompe peristaltice (Heidolph 6201). Au fost colectate probe la anumite intervale de timp din care s-a analizat concentrația reziduală a arsenului.

Predicția curbei de străpungere pentru efluent este factor esențial pentru designul cu succes al unui proces de adsorbție în coloană. Au fost investigate efectul înălțimii stratului adsorbant și efectul debitului asupra curbei de străpungere pentru adsorbția As(III) pe amestecul adsorbant nămol:nisip.

EBCT (empty bed contact time) este un parametru critic ce determină timpul de rezidență în timp ce soluția urmează a fi tratată este în contact cu adsorbantul. EBCT poate afecta puternic adsorbția, în special dacă adsorbția depinde de timpul de contact dintre adsorbant și adsorbat [Guo H. et.al., 2008]. EBCT corespunzător coloanei noastre a fost situat în intervalul 55 - 535 secunde.

Efectul debitului utilizat asupra adorbției As(III) de către nămol:nisip a fost investigat variind debitul de la  $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  la  $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  utilizând o concentrație inițială a As(III) de  $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  și o înălțime a stratului adsorbant de 10 cm. Curba de străpungere a fost realizată prin trasarea grafică a dependenței  $C_t/C_0$  în funcție de timp la toate cele 3 debite studiate și este prezentată în [figura I.31](#).



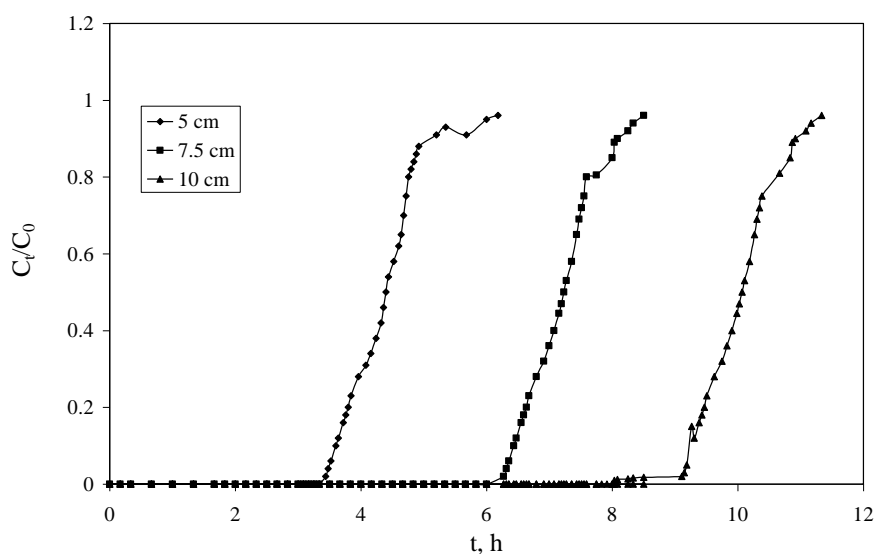
**Figura I.31.** Efectul debitului asupra curbei de străpungere a coloanei în timpul procesului de adsorbție a As (III) pe nămol:nisip=1:1;  $C_0=100\mu\text{g/L}$ ;  $h=10 \text{ cm}$ ;  $\text{pH}=6.8$  [Lupa L. et.al., 2013]

Pentru debite mici s-au obținut volume relativ ridicate, în timp ce curbele de străpungere clare s-au obținut pentru debite mai mari. Timpul necesar străpunerii scade odată cu creșterea debitului ([tabelul I.11.](#)). Aceasta cu siguranță se datorează faptului că este redus timpul de contact, cauzând o slabă distribuție a lichidului în interiorul coloanei, ceea ce duce la o difuzie slabă a soluției printre particulele de adsorbant.

**Tabelul I.11.** Datele procesului de adsorbție al As (III) în coloană pe un pat fix nămol:nisip pentru diferiți parametri de lucru ai procesului [Lupa L. et.al., 2013]

Parametri procesului	Timpul de străpungere, h	Timpul de epuizare, h	Volumul soluției cu conținut de arsen tratată, L
Debit, Q(mL/min)			
2	45.8	58,3	5.5/7
5	17.3	23	5.2/6.9
10	8.03	11.3	4.82/6.8
Înălțimea stratului adsorbant, h (cm)			
5	3.34	6.18	2/3.71
7.5	6.27	8.5	3.76/5.1
10	8.03	11.3	4.82/6.8

Curbele de străpungere obținute pentru adsorbția As (III) pe nămol:nisip la diferite înălțimi ale stratului adsorbant pentru un debit de  $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  sunt prezentate în figura I.32.



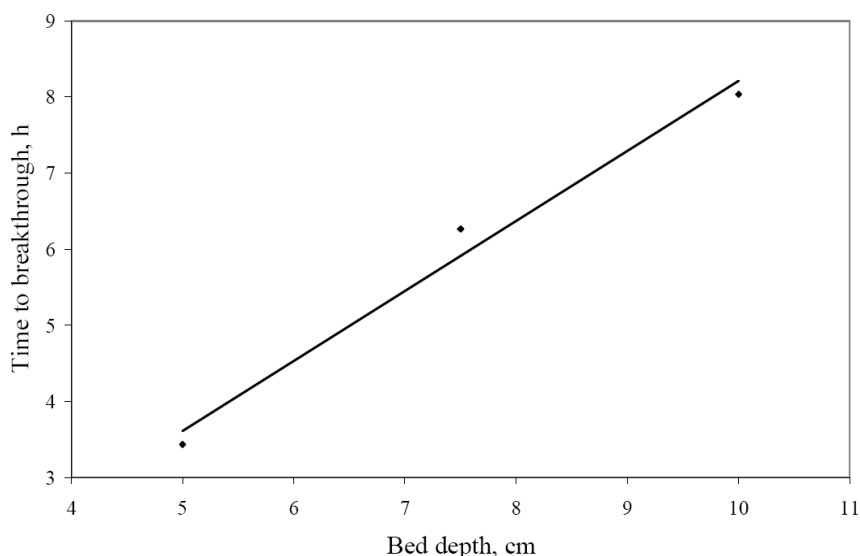
**Figura I.32.** Efectul înălțimii stratului adsorbant asupra curbei de străpungere pentru adsorbția As (III) pe nămol:nisip=1:1;  $C_0=100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ; flow rate= $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ; pH=6.8 [Lupa L. et.al., 2013]

Înălțimea stratului adsorbant are un efect puternic asupra volumului de soluție ce urmează a fi tratată. Curbele prezintă un profil caracteristic sub formă de S care este asociat cu materiale cu proprietăți adsorbante care au diametru molecular mic și structură mai simplă. Se observă din figura I.32 că o creșterea a înălțimii stratului adsorbant duce la mărirea volumului de soluție tratată datorită timpului mare de contact. Timpul de epuizare al coloanei (corespunzător unei concentrații a efluentului

de  $0.9C_0$ ) crește cu creșterea înălțimii stratului adsorbant. Creșterea capacității de adsorbție odată cu creșterea înălțimii stratului adsorbant se datorează creșterii dozei de adsorbant ce furnizează mai multe zone de adsorbție pentru As (III). Timpul de străpungere de asemenea crește cu creșterea înălțimii stratului adsorbant, sugerând că acesta este parametrul determinant al procesului (tabelul I.11). Cu cât timpul de străpungere este mai mare cu atât fenomenul de difuzie în interiorul particulei este mai bun.

Putem concluziona că cea mai bună performanță a amestecului nămol:nisip în procesul de îndepărtare al As (III) din ape în studiile în regim dinamic sunt obținute în cazul utilizării unei înălțimi a stratului adsorbant de 10 cm și un debit de  $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Pe baza studiilor efectuate s-a realizat și o modelare a curbei de străpungere (figura I.33. Este general cunoscut că modelul BDST (Bed-depth service time) oferă cea mai simplă abordare și rapidă predicție a design-ului și performanței procesului de adsorbție [Negrea A. et.al., 2010 d; Al-Degs Y.S. et.al., 2009; Singh T.S. and Plant K.K., 2006 a; Singh T.S. and Plant K.K., 2006 b].



**Figura I.33.** Modelul BDST (Bed-depth service time) ca predicție a design-ului și performanței procesului de adsorbție a As (III) pe nămol:nisip=1:1

### **✚ Adsorbția arsenului din ape naturale reale**

Pentru a evalua posibilitatea de utilizare a oxizilor de fier ca materiale cu proprietăți adsorbante în procesul de îndepărtare a arsenului din ape naturale, s-au

tratat două probe de apă colectate din fântâni situate în zona de Vest a României având concentrație cunoscută de arsen ([tabelul I.12.](#)). Probele de apă (100 mL pentru fiecare probă) au fost tratate cu cantitatea necesară de adsorbant (0,1 g) în condițiile optime determinate anterior utilizând soluții sintetice de As (III). Concentrațiile inițiale și reziduale a arsenului, precum și a altor ioni metalici au fost determinate prin spectrofotometrie de absorbție atomică. Compoziția inițială a probelor de apă este prezentată în [tabelul I.12.](#)

**Tabelul I.12.** Compoziția inițială a probelor apelor de adâncime [[Negrea A. et.al., 2010 c](#); [Negrea A. et.al., 2011 a](#); [Lupa L. et.al., 2013](#); [Negrea A. et.al., 2013 b](#) ]

Parametru	Proba 1	Proba 2
pH	6.7	6.8
Turbiditate (NTU)	9	8.7
Conductivitate ( $\mu\text{S}$ )	398	385
$\text{Ca}^{2+}$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	65	30.8
$\text{Mg}^{2+}$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	47	18.2
$\text{Na}^+$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	105	118
$\text{K}^+$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	1.65	1.67
$\text{Fe}^{n+}$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	5	2
$\text{Mn}^{n+}$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0.5	0.51
$\text{Zn}^{2+}$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	<0.01*	<0.01*
As (III) ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	60.4	80

\*limita de detecție

După tratarea apelor de adâncime cu oxizii de fier studiați s-a observat că pentru toate materialele arsenul a fost practic îndepărtat total din ambele ape de adâncime luate în lucru, împreună cu ionii de fier și de mangan. În toate cazurile pH-ul apelor tratate a rămas aproape la fel ca și valoarea inițială sugerând că nu este necesară o tratare ulterioară. Toate aceste rezultate sugerează că materialele studiate pot fi utilizate ca adsorbanți eficienți pentru îndepărtarea arsenului din ape naturale de adâncime.

### Mecanismul procesului de adsorbție a arsenului

Pe baza studiilor prezentate s-a propus un mecanism al procesului de adsorbție a arsenului pe materialele cu conținut de fier, fie oxizi obținuți prin combustie sau calcinare la diferite temperaturi, fie nămolul cu conținut ridicat de fier

rezultat ca deșeu sau subprodus în procesele industriale de epurare a apelor uzate [Negrea A. et.al., 2013 b].

Astfel, s-au propus două tipuri de mecanisme: (1) nespecific procesului de adsorbție care decurge printr-o posibilă complexare la suprafață, producând interacțiuni electrostatice (eq.1) și (2) specific procesului de adsorbție care decurge în 2 etape formându-se un complex sferic bidentat la suprafața complexului (eq.2) [Borah D. et.al., 2008; Chutia P. et.al., 2009]:

- complexare la suprafață,  $pH < pH_{pzc}$ :



- schimb anionic,  $pH \sim 7$ :



#### ✚ Valorificarea materialelor rezultate în urma depoluării apelor cu conținut de arsen prin imobilizare în materiale vitroase în vederea obținerii de glazuri cristalizate decorative

Datorită faptului că dintre toate materialele studiate nămolul cu conținut de fier provenit din procesul de zincare termică prezintă cea mai mare capacitate de adsorbție și totodată este avantajos și din punct de vedere economic, în studiile de imobilizare a deșeurilor rezultat s-a utilizat nămolul epuizat. În scopul de a testa posibilitatea de imobilizare a nămolului epuizat în matrici vitroase acesta a fost introdus în compoziția unor frite, pentru o depozitare ulterioară în condiții adecvate sau pentru reutilizare în glazuri decorative. Topitura de sticlă obținută la 1250°C a fost turnată în apă rece, apoi mărunțită și sitată pe diferite dimensiuni ale particulelor. Compoziția oxidică a fritei obținute este prezentată în tabelul I.13.

**Tabelul I.13.** Compoziția oxidică a fritei obținute [Lupa L. et.al., 2013]

Component	Conținut, %
SiO <sub>2</sub>	39,5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,6
Na <sub>2</sub> O	10,5
PbO	6,7
CaO	3,83
ZnO	0,38
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,14
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03



Pentru a determina dacă arsenul din compoziția nămolului epuizat a fost imobilizat în frite și pentru a determina dacă acestea pot fi depozitate în spații special amenajate, frita a fost supusă testelor de levigare, iar rezultatele sunt prezentate în [tabelul I.14](#) și [tabelul I.15](#).

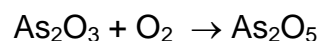
**Tabelul I.14.** Variația pH-ului soluțiilor [Lupa L. et.al., 2013]

Probă	pH inițial	Variația pH-ului							
		Săpt. 1	Săpt.2	Săpt.3	Săpt. 4	Săpt.5	Săpt.6	Săpt.7	Săpt.8
Frită + H <sub>2</sub> O	5.21	7.10	7.01	7.06	7.13	8.12	8.40	8.47	8.55
Frită + HNO <sub>3</sub>	4.64	7.04	7.01	7.06	7.15	8.21	8.34	8.43	8.53
Frită + HCl	4.30	7.03	6.95	7.09	7.19	8.13	8.35	8.57	8.56
Frită + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.00	7.09	6.99	7.12	7.23	8.24	8.36	8.46	8.56
Frită + CH <sub>3</sub> COOH	4.19	7.10	7.04	7.21	7.56	8.22	8.41	8.43	8.54
Frită + apă minerală	5.47	7.09	6.97	7.12	7.47	8.56	8.99	8.96	9.02

**Tabelul I.15.** Conținutul metalelor în soluțiile obținute în urma levigării [Lupa L. et.al., 2013]

Proba	Conținutul metalic, mg/L				
	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Fe <sup>n+</sup>	As <sub>total</sub>
Frită + H <sub>2</sub> O	0.45	63.2	<0,05	<0,05	<0,05
Frită + HNO <sub>3</sub>	0.52	68.2	<0,05	<0,05	<0,05
Frită + HCl	0.63	65.1	<0,05	<0,05	<0,05
Frită + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.45	64.2	<0,05	<0,05	<0,05
Frită + CH <sub>3</sub> COOH	0.53	68.4	<0,05	<0,05	<0,05
Frită + apă minerală	0.25	88.6	<0,05	<0,05	<0,05

În soluțiile rezultate în urma levigărilor nu s-a observat nicio specie periculoasă, deci se poate concluziona că adsorbantul epuizat cu conținut de arsen a fost imobilizat cu succes în matricea vitroasă a fritei și nu mai reprezintă o amenințare asupra mediului. Arsenul sub formă de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reprezintă o materie primă larg utilizată în amestecul de materii prime pentru obținerea sticlei [Balta P. And Radu D., 1985]. În ciuda inconvenientului ca este foarte otrăvitor, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> este practic de neînlocuit în aceste amestecuri, datorită rolului său de oxidant și afânant la temperaturi peste 1200°C. În acest scop la amestecul de materii prime se folosește un adaos format din As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,02%) și NaNO<sub>3</sub> (1 %). Oxigenul eliberat la descompunerea azotatului, la temperaturi între 800°C și 1000°C participă la reacția:



Aceasta asigură transportul oxigenului la temperaturi peste 1200°C, când este eliberat conform reacției:  $As_2O_5 \rightarrow As_2O_3 + O_2$

Cu toate acestea, mai multe teste au fost efectuate pentru a explora posibilitatea de a recupera efectiv materiale utilizate în procesul de adsorbție al arsenului și imobilizate în matrici vitroase, în sensul de a găsi unele aplicații pentru fritele rezultate. A fost utilizat un alt deșeu și anume deșeurile de sticlă de tub catodic. Deoarece acest deșeu de sticlă are temperatura de topire înaltă (în jurul valorii de 1350°C), a apărut necesitatea unui agent de flux. Silicatul de sodiu ( $Na_2O \cdot 1,5SiO_2$ ) a fost utilizat ca agent de flux. Compoziția oxidică a deșeurilor de sticlă este prezentată în [tabelul I.16](#).

**Tabelul I.16.** Compoziția oxidică a sticlei CRT [Lupa L. et.al., 2013]

Oxidul	Compoziția, % wt.
SiO <sub>2</sub>	62
Na <sub>2</sub> O	6.3
K <sub>2</sub> O	9
SrO	10
BaO	7
PbO	1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5
TiO <sub>2</sub> +ZrO <sub>2</sub>	2
CeO <sub>2</sub>	0.2

Raportul materiilor prime nămol epuizat cu conținut de fier:deșeu de sticlă și agent de flux utilizate pentru obținerea fritelor este 1:1:1. După topire la 1200°C timp de o oră topitura a fost turnată în apă rece. O imagine a fritei obținute este prezentată în [figura I.34](#).



**Figura I.34.** Imaginea fritei obținute

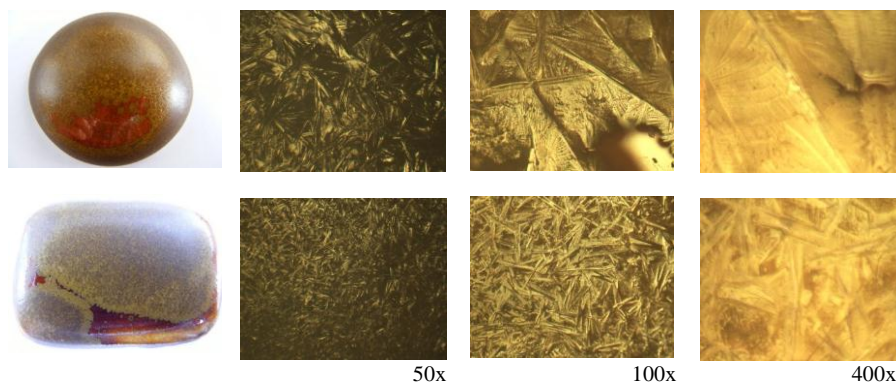
Pentru a evalua gradul de levigare al arsenului și a altor elemente periculoase, frita a fost tratată cu soluție 4% de acid acetic conform STAS 708/2-83 [STAS 708/2-83]. Rezultatele analizei chimice sunt prezentate în tabelul I.17.

**Tabelul I.17.** Rezultatele analizei chimice a soluției rezultate în urma levigării fritei obținute [Lupa L. et.al., 2013]

Elementul (mg/g frită)			
As <sub>total</sub>	Pb <sup>2+</sup>	Fe <sup>n+</sup>	Na <sup>+</sup>
< 0,01	< 0,01	0,35	0,23

Rezultatele arată o ușoară solubilitate a fritei obținute, dar elementele periculoase (As<sub>total</sub>, Pb<sup>2+</sup>) nu au fost prezente în soluție, astfel imobilizarea arsenului din nămolul epuizat se consideră că a avut loc cu succes. În același timp utilizarea deșeurilor de sticlă în acest scop s-a dovedit a fi o soluție fiabilă. Frita a fost procesată mai departe în scopul obținerii glazurilor decorative de tip aventurin (conținutul Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> din glazură este de aproximativ 10-30%). După mojarare frita a fost amestecată cu caolin 5% și omogenizată. Suspensia obținută a fost aplicată pe un suport ceramic și după uscare a fost calcinată la 1150°C timp de o oră, urmată de un tratament termic de 30 de minute la 780°C, cu scopul de a se dezvolta cristalele de hematite, care conferă un anumit efect decorativ, datorită aspectului lor auriu. Probele au fost analizate prin microscopie optică în lumină reflectată, utilizând un microscop cu cameră digitală Guangzhou L2020A China și prin difracție de raze X utilizând un difractometru DRON 3.

În figura I.35. sunt prezentate glazurile obținute precum și imaginile de microscopie optică cu diferite mărimi a cristalelor de hematit ce au fost dezvoltate.



**Figura I.35.** Imaginile glazurilor obținute în care se observă efectul decorativ al cristalelor de hematit prezente în probe [STAS 708/2-83; Negrea A. et.al., 2011 a]

În figura I.36 este prezentat spectrul de difracție RX al glazurii observându-se că hematitul este singura faza cristalină din glazură.

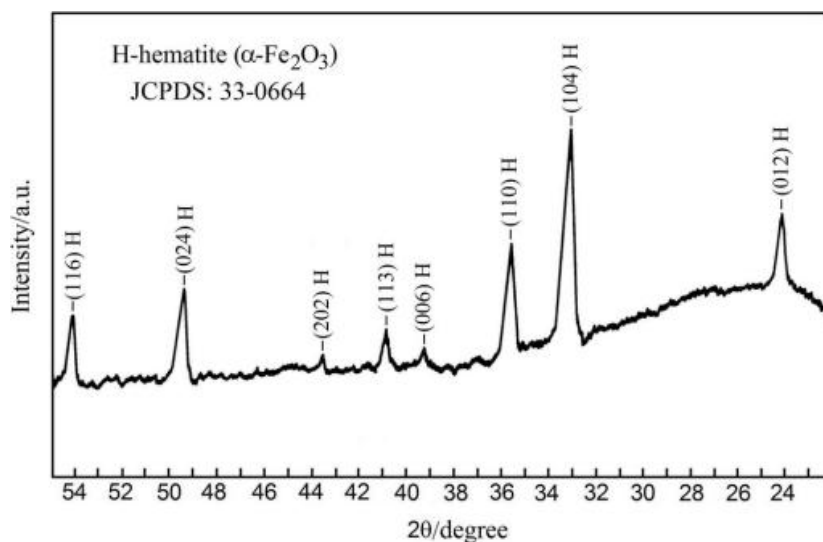
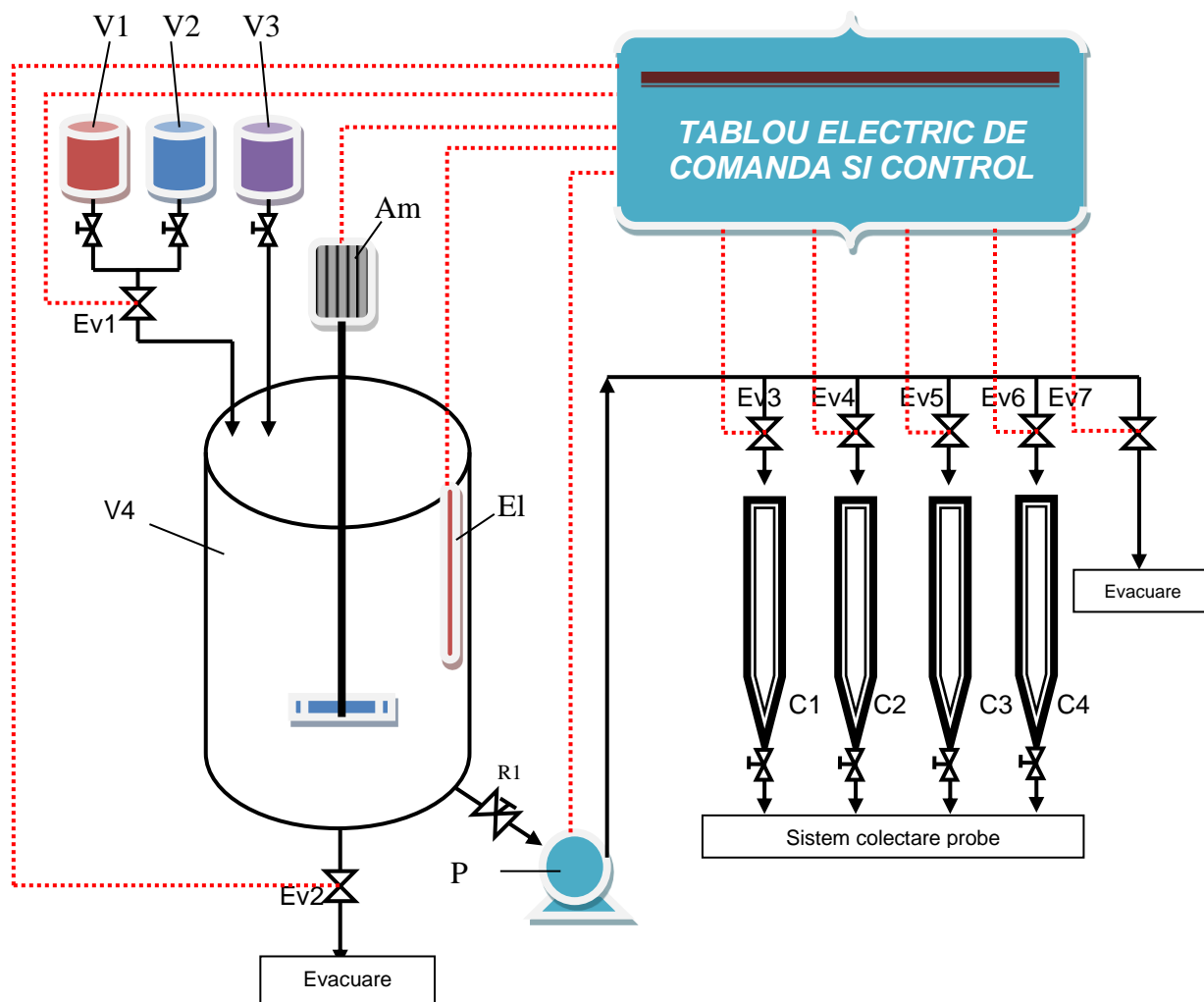


Figura I.36. Spectrul de difracție RX al glazurii [Lupa L. et.al., 2013; Negrea A. et.al., 2011 a]

#### ✚ Modelul experimental

Considerând rezultatele pozitive obținute se poate considera că utilizarea nămolului rezidual ca material adsorbant în procesul de îndepărtare al arsenului din ape, urmat de imobilizarea nămolului epuizat în matrici vitroase reprezintă o soluție viabilă ce se încadrează în direcția tehnologiilor cu ciclu închis.

De asemenea, pe baza studiilor realizate în cadrul proiectului cu titlul: **“Concept integrat asupra depoluării apelor cu conținut de arsen, prin adsorbție pe materiale oxidice, urmată de imobilizarea în matrici vitroase a deșeurii rezultat”**, cod. 925/2009-2011, câștigat prin competitive națională, în calitate de director, am propus următoarea **diagramă sinoptică** a unei instalații experimentale pentru reținerea arsenului din ape pe diverse tipuri de material, prezentată în figura I.37.



**Figura I.37.** Diagrama sinoptică a instalației experimentale pentru reținerea arsenului din ape pe diverse tipuri de materiale

Părțile componente ale modelului experimental sunt:

**V1** – vas pentru soluții acide cu volum de 8-10 L din plexi, PE sau PP

**V2** – vas pentru soluții acide cu volum de 8-10 L din plexi, PE sau PP

**V3** – vas pentru soluții de săruri cu volum de 8-10 L din plexi, PE sau PP

**V4** – vas cu amestecare pentru soluții cu volum de 24-26 L din sticlă, cu două evacuări la partea inferioară. Raportul H(inălțime):D(diametru) = (1,8÷2,2):1.

**R1** – robinet

**Am** – agitator mecanic cu turație variabilă reglabilă. Motorul agitatorului asigură agitarea lichidului într-un vas de 24 L, timp de minim 12 ore de funcționare continuă pe zi. Agitatorul este confecționat din oțel INOX. La capătul tije prezintă o elice de agitare din oțel INOX. Controlul agitatorului este digital.

**EI** – electrod combinat pentru măsurarea pH-ului și a temperaturii. Sistemul de prindere asigură măsurarea în vase cu un volum de minim 24 L. Electrocul are cablul de legătură cu controlerul de pH, montat în tabloul de comandă și control, de minim 1,5 m.

**P** – pompă peristaltică cu posibilitatea reglării debitului. Pompa trebuie asigură o funcționare continuă de cel puțin 12 ore-zi<sup>-1</sup>.

**Ev1÷Ev7** – electrovalve acționate la o tensiune de cel mult 48 Volți.

**C1 ÷ C4** – coloane din sticlă prevăzute la partea inferioară cu frită și robinet.

#### ***1.4.3.2. Rășini de tip Amberlite modificate fizico-chimic***

Selecția materialului adsorbant este de regulă o decizie complexă, alegerea fiind influențată de starea de oxidare a arsenului și de mulți alți factori. Tehnologia materialelor absorbante care prezintă eficiență în laborator, pot prezenta eșec la scară industrială. Astfel, alegerea materialului adsorbant în strânsă corelație cu tehnologia de tratare a apei este foarte importantă. BAT-urile (Best Available Techniques) sunt o sursă disponibilă în a alege tehnologia cea mai eficientă și din punct de vedere economic pentru îndepărtarea arsenului din apă, în special din apa care poate fi utilizată în scop potabil [[http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/cww\\_bref\\_0203.pdf](http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/cww_bref_0203.pdf)].

Metodele tradiționale folosite pentru îndepărtarea arsenului din ape sunt în general scumpe și prezintă riscul generării de produse secundare. Atenția este acordată implementării de noi metode în vederea reliminării/recuperării arsenului din soluții apoase, prin stabilirea unor tehnologii curate.

Adsorbția fiind o metodă avansată și eficientă cu un potențial ridicat pentru îndepărtarea arsenului din ape are prin urmare o importanță deosebită. Prin urmare s-a pus accent pe dezvoltarea de noi materiale cu proprietăți adsorbante avansate. Materialele pot fi îmbunătățite prin funcționalizarea suportului solid cu un extractant care conține anumite grupări menite să îmbunătățească proprietățile adsorbante ale materialului.

În ultimii ani pentru îndepărtarea arsenului din soluții apoase prin adsorbție, a fost impetuos necesar obținerea de materiale avansate cu aplicații în acest proces. Pentru a îmbunătăți proprietățile de adsorbție a materialelor s-au dezvoltat noi metode de modificare chimică a suporturilor anorganice sau organice, prin funcționalizare cu diferiți extractanți dizolvați în diferiți solvenți.

În prezent, metodele utilizate sunt: metoda umedă (extractantul diluat în solvenți este pus în contact cu suportul, faza lichidă fiind adsorbită de suport), metoda uscată (extractantul se diluează cu solvent și este pus în contact cu suportul, după care solventul se îndepărtează prin evaporare lentă sub vid) și metoda prin adăugare de modificator (această metodă este un hibrid între metoda uscată și cea umedă) și metoda în regim dinamic pe coloană, care prezintă avantajele unui timp scurt de funcționalizare, cât și o eficiență crescută a procesului de adsorbție

[Benamor M. et.al., 2008; Cortina J.L. and Warshawsky A., 1997; Juang R. S., 1999; Mendoza R. N. et.al., 2000; Muraviev D. et.al., 1998]. Studiile au fost demarate ca urmare a unei *burse post doctorat POSDRU/89/1.5/S/57649, Proiect ID 57649 (PERFORM-ERA), având titlul: "Materiale funcționalizate în protecția mediului"*, câștigată în cadrul colectivului nostru de cercetare și continuate de către doctoranzi în cadrul tezelor de doctorat.

Pentru a aplica aceste metode extractantul trebuie să fie lichid sau să fie păstrat într-o stare lichidă prin adăugare de solvent; extractantul și solventul trebuie să aibă solubilitate minimă; suportul trebuie să fie pregătit pentru impregnare; metoda de funcționare nu trebuie să modifice proprietățile extractantului sau a suportului [Juang R.S., 1999].

Foarte frecvent sunt utilizate și suporturi de natură organică precum rășinile polimerice macroporoase cu o structură tridimensională rigidă, de tip XAD, potrivite pentru a încorpora cantități mari de extractant datorită suprafeței specifice și rezistenței mecanice mari, cât și duratei de umflare a granulelor de rășină scăzută în timpul procesului de impregnare/funcționare. Aceste rășini Amberlite au utilizări pe scară largă sub formă de compuși de tipul: copolimer aromatic stiren–divinilbenzen (XAD–2, XAD–4 etc.), copolimer alifatic metacrilat (XAD–7, XAD–8 etc.) și copolimer aromatic divinilbenzen (XAD–12, XAD–16 etc.) [Cortina J.L. and Warshawsky A., 1997].

Toate tipurile de suporturi solide au fost funcționalizate cu diferiți extractanți pentru a îmbunătăți proprietățile adsorbante și pentru a avea un grad de eliminare a arsenului cât mai ridicat. În literatura de specialitate pentru a obține cele mai bune rezultate în vederea adsorbției arsenului s-au folosit diverse tipuri de extractanți. Cei mai mulți sunt de natură organică, introducând grupări ale azotului și fosforului (acizi organofosforici) pe suprafața suportului solid [Li X. et.al., 2008].

Utilizarea suporturilor polimerice organice poroase, cu o suprafață specifică mare și o bună stabilitate mecanică este mult mai adecvată pentru îndepărtarea elementelor toxice din soluții diluate, datorită vitezei cinetice mari, ușurinței de regenerare și a capacității de adsorbție ridicate [An B. Et.al., 2005; Belkhouche N. E. et.al., 2010; Chabani M. et.al., 2007; Chanda M. et.al., 1988; Hosseini-Bandegharai A. et.al., 2010; Mustafa S. et.al., 2008; Saha B. et.al., 2004; Li X. et.al., 2008; Zhu X. and Jyo A., 2001]. S-au studiat doi polimeri din seria Amberlite XAD și anume Amberlite XAD7 și Amberlite XAD8 și un



schimbător de ion Amberlite IR 120-(Na) impregnați/funcționalizați. Materialele studiate au fost funcționalizate prin impregnare cu acid di-(2-etilhexil)fosforic (DEHPA), oxid tri-n-octilfosfin (TOPO) și oxid trifenilfosfin (TPPO) [Ciopec M. et.al., 2011; Ciopec M. et.al., 2013; Ciopec M. et.al., 2014; Negrea A. et.al., 2011 c; Negrea A. et.al., 2011 d; Negrea A. et.al., 2011 e; Negrea A. et.al., 2012]. Impregnarea unui suport solid adecvat, ca de exemplu seria Amberlit XAD este una dintre cele mai cunoscute și efective metode de preparare a adsorbantilor solizi pentru tratarea apelor [Belkhouche N.E. and Didi M.A., 2010; Hosseini-Bandegharai A., Hosseini M.S. et.al., 2010; Mustafa S. et.al., 2008; Li X. et.al., 2008].

Cea mai utilizată **metodă de impregnare/funcționalizare**, citată în literatură este metoda uscată. Astfel polimerii XAD7, XAD8 și IR 120-(Na) au fost impregnați utilizând această metodă. Accentul s-a pus pe metoda fizică de impregnare SIR – solvent impregnated resin [Cortina J.L. and Warshawsky A., 1997], care s-a aplicat uscat. Ca și noutate s-a dezvoltat metoda de impregnare/funcționalizare în regim dinamic, care prezintă avantajele unui timp scurt de impregnare/funcționalizare, cât și o eficiență de impregnare/funcționalizare crescută. Deoarece această metodă de impregnare/funcționalizare a fost doar menționată în literatura de specialitate pentru a testa eficiența acestei metode de impregnare/funcționalizare asupra capacității de adsorbție a materialelor în procesul de îndepărtare al arsenului din ape, a fost impregnat/funcționalizat polimerul Amberlite XAD7 cu acid di(2-etilhexil) fosforic utilizând această metodă de impregnare/funcționalizare. (figura I.38.).

Deoarece s-a arătat că în procesul de îndepărtare al arsenului din ape, faza activă responsabilă de adsorbția acestuia o reprezintă fierul atât rășinile impregnate/funcționalizate cu DEHPA, TOPO sau TPPO au fost încărcate cu ioni de fier.



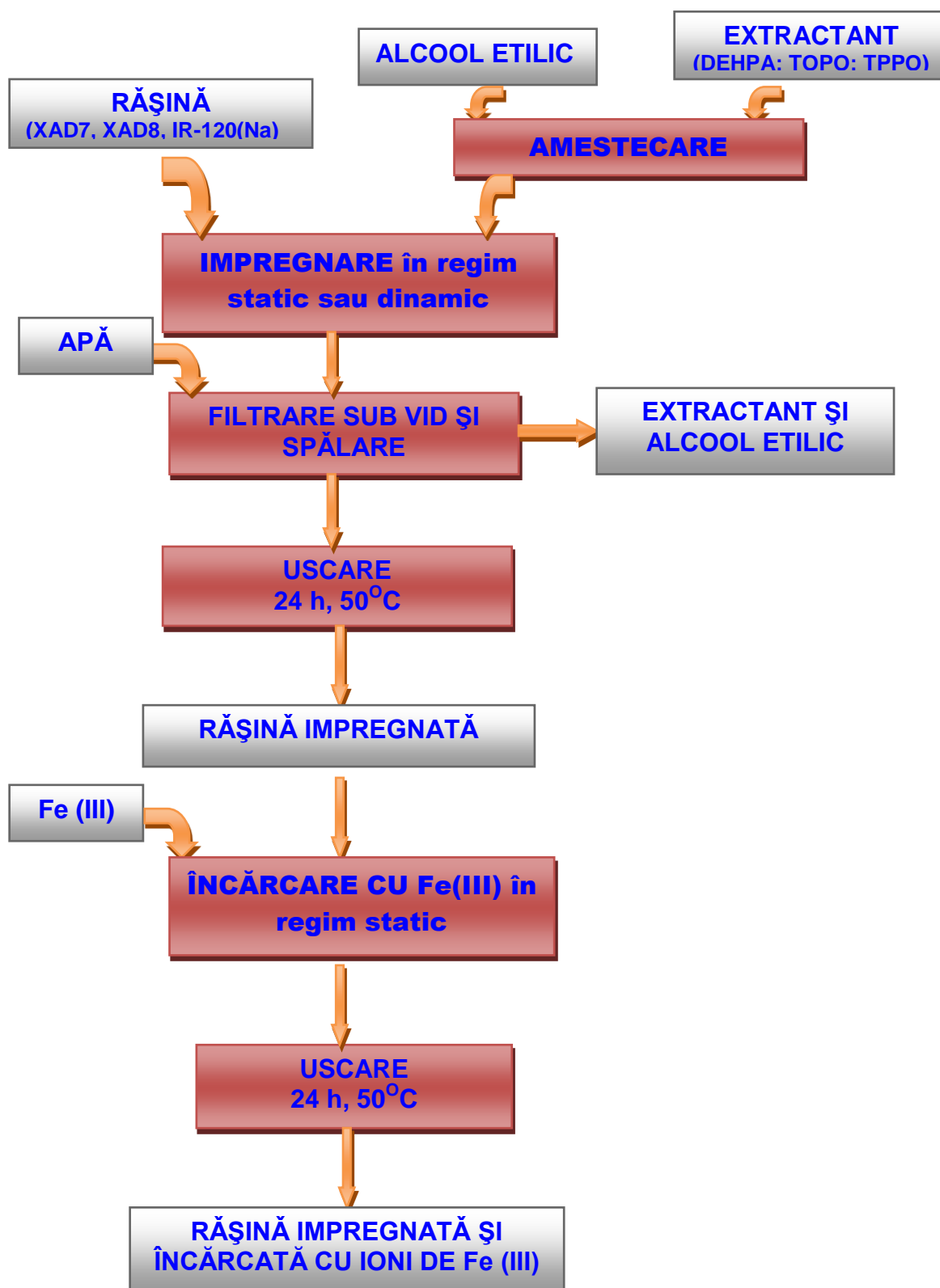
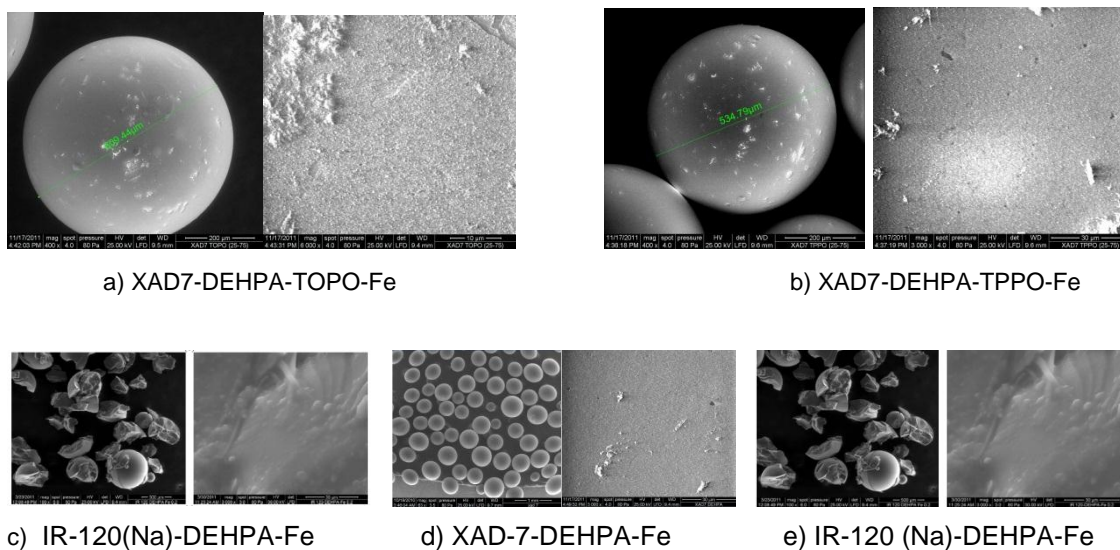


Figura I.38. Metoda fizică de impregnare/funcționalizare și încărcare cu ioni de fier [Negrea A. et.al., 2011 c]

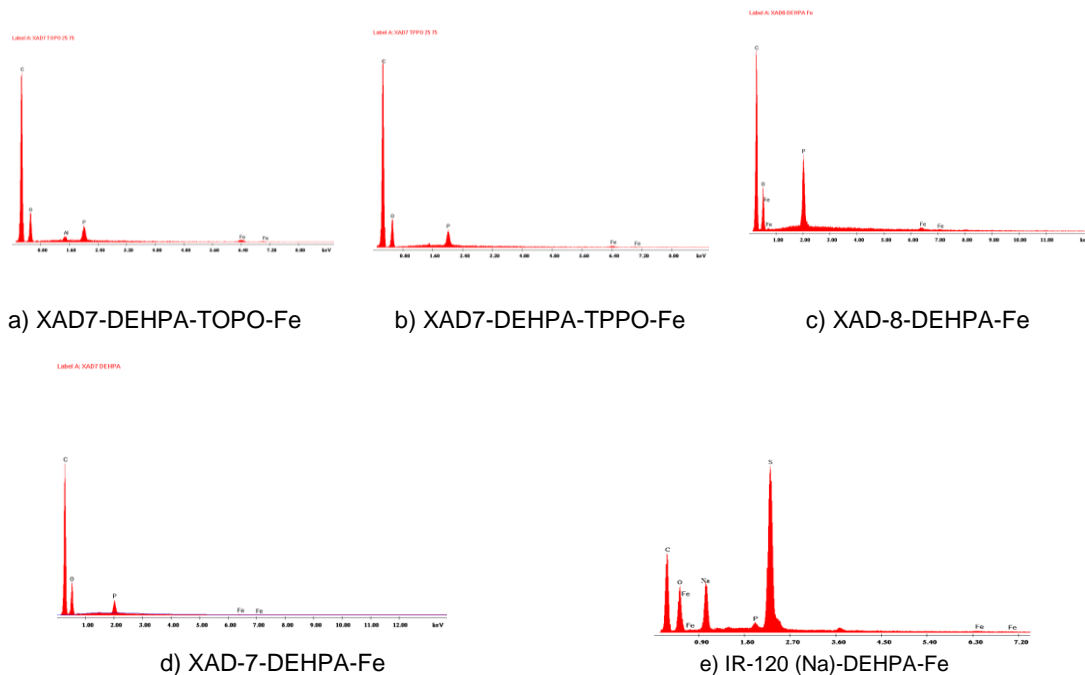
### a. Caracterizarea fizico-chimică a materialelor funcționalizate

Materialele obținute au fost caracterizate prin metode fizico-chimice: microscopie electronică de scanning (SEM) (Figura I.39.a-e), analiză de dispersie de raze X (EDX) (Figura I.40. a-e), infraroșu cu transformata Fourier (FT-IR), prin care s-a arătat că atât funcționalizarea cu grupări ale fosforului, cât și încărcarea cu fier au avut loc (Figura I.41. a-c).



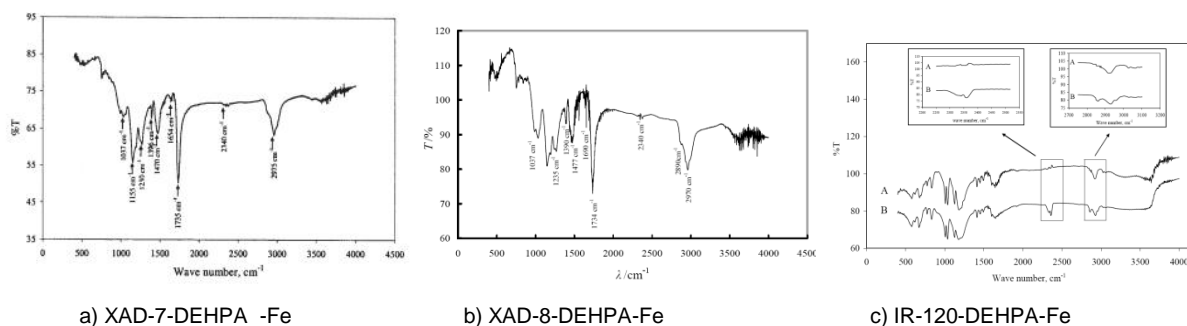
**Figura I.39.** Microscopie electronică de scanning (SEM)  
[Ciopec M. et.al., 2011; Ciopec M. et.al., 2013; Ciopec M. et.al., 2014]

Rășinile utilizate ca suport organic pentru obținerea materialelor adsorbante în urma funcționalizării, au formă sferică. Din imaginile SEM (Figura I.40. a-e) se observă că particulele rășinilor prezintă fisuri sau modificări structurale, sub formă de aglomerări, care se pot explica prin impregnarea/funcționalizarea cu grupările dorite, în cazul nostru cu grupări de fosfor și atomi de fier.



**Figura I.40.** Analiză de dispersie de raze X (EDX)  
[Ciopec M. et.al., 2011; Ciopec M. et.al., 2014; Negrea A. et.al., 2011 e;]

Din analiza de dispersie de raze X - EDX, se observă prezența picurilor specifice ionilor de fosfor, respectiv fier, ceea ce confirmă din nou impregnarea/funcționalizarea rășinilor de tip Amberlite, XAD 7, XAD 8 și IR-120(Na) cu grupări de fosfor provenite de la DEHPA, TOPO sau TPPO și cu fier, provenit din  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .



**Figura I.41.** Infraroșul cu transformata Fourier (FT-IR)  
[Ciopec M. et.al., 2011; Ciopec M. et.al., 2014; Negrea A. et.al., 2011 e]

Din spectrul FT-IR prezentat (Figura I.41.a.), se remarcă frecvențele de vibrație corespunzătoare legăturii O-C=O, specifică esterului acrilic (Amberlite XAD7

și XAD8) și anume: 1700, 1200 și 110  $\text{cm}^{-1}$ . Se mai remarcă la 1735  $\text{cm}^{-1}$  o bandă specifică legăturii C=O, care este o legătură puternică, dar și o bandă la 2975  $\text{cm}^{-1}$  specifică legăturii C-H. De asemenea se pot observa vibrațiile legăturilor caracteristice P-OH la 2340  $\text{cm}^{-1}$  și la 1654  $\text{cm}^{-1}$ ; P=O la 1230  $\text{cm}^{-1}$  și P-O-C la 1155  $\text{cm}^{-1}$ , legături specifice acidului di-(2-dietil-hexil) fosforic-DEHPA, utilizat ca extractant.

Specific prezenței Fe (III) pe suprafața polimerului/suportului apare o vibrație la 1037  $\text{cm}^{-1}$ , caracteristică legăturii Fe-OH [Negrea A. et.al., 2011 e].

Din spectrul FT-IR prezentat în Figura I.41.b., specific rășinii XAD-8 impregnată cu DEHPA și încărcată cu ioni de Fe (III), se remarcă picuri la lungimile de undă 1390  $\text{cm}^{-1}$  și 2970  $\text{cm}^{-1}$ , caracteristice vibrației grupării -CH<sub>3</sub>; un pic la 1734  $\text{cm}^{-1}$ , caracteristic vibrației puternice a grupării C=O. Totodată, caracteristic faptului că rășina a fost funcționalizată cu grupări de fosfor din DEHPA, se poate constata din prezența picurilor specifice grupărilor P=O la 1235  $\text{cm}^{-1}$ ; P-CH<sub>2</sub> la 1477  $\text{cm}^{-1}$ ; P-OH la 2340  $\text{cm}^{-1}$ . Prezența Fe(III) ca urmare a încărcării suprafeței polimerului se remarcă din picurile apărute ca urmare a vibrației legăturii Fe-OH la 1037 și 2890  $\text{cm}^{-1}$  [Ciopec M. et.al., 2014].

Din Figura I.41.c., se poate evalua performanța impregnării rășinii IR-120(Na) cu grupări de fosfor, ca urmare a prezenței în spectrul FT-IR, a picurilor specifice vibrațiilor legăturilor P-OH la 2340  $\text{cm}^{-1}$ ; P=O la 1230  $\text{cm}^{-1}$  și P-O-C la 1029  $\text{cm}^{-1}$ . Prezența ionilor de Fe(III) este confirmată de apariția picurilor caracteristice vibrației specifice legăturii Fe-OH la 2890  $\text{cm}^{-1}$  și 1037  $\text{cm}^{-1}$  [Ciopec M. et.al., 2011].

Pentru determinarea **performanțelor adsorbante ale materialelor** prezentate în procesul de îndepărtare a arsenului din ape s-au efectuat studii cinetice (izoterme de echilibru, izoterme cinetice) și termodinamice (energia liberă Gibbs, entalpia și entropia) [Ciopec M. et.al., 2011; Ciopec M. et.al., 2013; Ciopec M. et.al., 2014; Negrea A. et.al., 2011 c; Negrea A. et.al., 2011 d; Negrea A. et.al., 2011 e; Negrea A. et.al., 2012]

**Cinetica procesului de adsorbție** descrie gradul de îndepărtare al arsenului și este una dintre cele mai importante caracteristici ce definește eficiența procesului de adsorbție.

Rezultatele experimentale au arătat că adsorbția maximă este atinsă în 90 de minute pentru toate materialele studiate.

Pentru o concentrație inițială a As(V) de  $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , capacitățile de adsorbție la echilibru au fost  $15,7 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  pentru Fe-XAD7-DEHPA, când funcționalizarea a avut loc prin metoda uscată [Ciopec M. et.al., 2011; Negrea A. et.al., 2011 d] și respectiv  $16 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  Fe-XAD7-DEHPA, când funcționalizarea s-a realizat pe coloană [Negrea A. et.al., 2011 e]. După 10 ore de contact dintre adsorbant și adsorbit capacitatea de adsorbție se modifică nesemnificativ cu creșterea timpului [Negrea A. et.al., 2011 c], iar în cazul XAD8-DEHPA-Fe s-a observat că echilibru a fost atins în 24 h [Ciopec M.et.al., 2014], când pentru o concentrație inițială a As(V) de  $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  s-a obținut o capacitate de adsorbție de aproximativ  $13 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  [Ciopec M.et.al., 2014].

În cazul utilizării ca adsorbant a rășinii IR-120(Na)-DEHPA-Fe echilibrul este atins în 16 ore [Ciopec M. et.al., 2011].

Cu scopul de a stabili mecanismul care urmărește procesul de adsorbție se utilizează modelele cinetice de pseudo-ordin unu și de pseudo-ordin doi, realizate pe baza datele experimentale obținute.

În concordanță cu rezultatele obținute reprezentările grafice prezintă o bună liniaritate având  $r^2$  mai mare de 0.99 pentru toate materialele studiate. Prin urmare, acest studiu sugerează că modelul cinetic de pseudo-ordin doi reprezintă cel mai bine cinetica procesului de adsorbție a arsenului pe materialele prezentate [Ciopec M. et.al., 2011; Ciopec M. et.al., 2013; Ciopec M. et.al., 2014; Negrea A. et.al., 2011 c; Negrea A. et.al., 2011 d; Negrea A. et.al., 2011 e; Negrea A. et.al., 2012].

Valorile constantelor de viteză obținute aplicând modelul cinetic de pseudo-ordin doi în cazul utilizării ca material adsorbant a oxizilor de fier, și a rășinilor XAD7-DEHPA-Fe, cazuri în care s-a variat și temperatura, pot fi utilizate pentru a calcula energia de activare din ecuația lui Arhenius [Maji S. K. et.al., 2008; Chutia P. et.al., 2009]. Energia de activare a fost calculată din panta dreptei, obținută din reprezentarea grafică a  $\ln k_2$  funcție de  $1\cdot T^{-1}$  pentru toate materialele studiate.

Ordinul de mărime al energiei de activare poate da informații dacă procesul de adsorbție este de natură fizică sau chimică. Energia de activare a unui proces de adsorbție de natură fizică în mod normal este mai mică de  $8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [Mustafa S. et.al., 2008]. În acest studiu valorile energiilor de activare obținute sugerează că adsorbția arsenului pe XAD7-DEHPA-Fe impregnată prin metoda uscată și respectiv XAD7-DEHPA-Fe impregnat pe coloană este  $7.012$  și respectiv  $6.21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , sugerând că

procesul de adsorbție al As (V) pe aceste materiale este de natură fizică [Negrea A. et.al., 2011 c].

Performanțele adsorbante ale materialelor studiate sunt date de capacitatea de adsorbție,  $q_e$  ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )-cantitatea de arsen adsorbit pe gram de adsorbant și sunt prezentate centralizat în tabelul I.18.

**Tabelul I.18.** Performanțele adsorbitive ale materialelor

Nr. Crt.	Natura materialului adsorbant	Capacitatea de adsorbție, $\mu\text{g As (V)}\cdot\text{g}^{-1}$ material	Referinta bibliografică
1	XAD-7-DEHPA-Fe impregnat prin metoda uscată	17,6	Negrea A. et.al., 2011 c; Negrea A. et.al., 2011d
2	XAD-7-DEHPA-Fe impregnat prin metoda dinamică	16,0	Negrea A. et.al., 2011 c; Negrea A. et.al., 2011 e
3	XAD-8-DEHPA-Fe	22,6	Ciopec M. et.al., 2014
4	IR-120 (Na)-DEHPA-Fe	21,8	Ciopec M. et.al., 2011
5	XAD-7-DEHPA-TOPO-Fe	35,5	Ciopec M. et.al., 2013
6	XAd-7-DEHPA-TPPO-Fe	29,8	Ciopec M. et.al., 2013

Dependența de temperatură a procesului de adsorbție este asociată cu parametrii termodinamici. **Considerațiile termodinamice ale unui proces de adsorbție** sunt necesare pentru a concluziona dacă procesul este spontan sau nu. Parametri termodinamici ca energia liberă Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), entalpia standard ( $\Delta H^\circ$ ) și entropia standard ( $\Delta S^\circ$ ) pot fi estimați utilizând relația Gibbs-Helmoltz. [Gupta K. and Ghosh U. C., 2009; Mondal P. et.al., 2008; Ramesh A. et.al., 2007].

Parametri termodinamici în cazul adsorbției arsenului pe materialele prezentate anterior au fost determinați din panta drepte și din ordonata la origine a reprezentării liniare a  $\ln K_d$  funcție de  $1/T$  [Ciopec M. et.al., 2014; Negrea A. et.al., 2011 c].

Valorile negative ale lui  $\Delta G^\circ$  și valorile pozitive ale lui  $\Delta H^\circ$  indică că adsorbția arsenului este un proces spontan și endoterm. Cu cât valorile lui  $\Delta G^\circ$  sunt mai negative cu atât procesul de adsorbție implică o mai mare forță motrice. Valorile lui  $\Delta H^\circ$  sunt suficient de mari pentru a asigura o interacțiune puternică în As (III) și materialele studiate. Valorile pozitive ale entropiei indică o descreștere a spațiilor libere la interfața solid-lichid în timpul adsorbției arsenului pe materialele studiate [Ciopec M. et.al., 2014; Negrea A. et.al., 2011 c]. Creșterea capacităților de adsorbție a materialelor studiate la temperaturi mai mari poate fi datorată extinderii mărimii porilor și/sau activării suprafeței adsorbantului.

## b. Adsorbția arsenului din ape naturale reale

Pornind de la performanțele adsorbitive ale materialelor prezentate s-au efectuat studii privind îndepărtarea arsenului din ape reale în regim dinamic, utilizându-se o coloană cu material adsorbant de tip Amberlite XAD-8, impregnat cu DEHPA și încărcat cu ioni de Fe (III) peste care a fost trecută apă. Pentru studii s-a utilizat o coloană cu diametrul de 2 cm și lungime de 30 de cm. Coloana a fost încărcată cu un strat de 5 cm de rășină impregnată, iar peste aceasta s-a introdus cu ajutorul unei pompe peristaltice (Heidolph 6201) apa cu conținut de As (V) cu un debit de  $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Compoziția apei reale este prezentată în [tabelul I.19](#) [Ciopec M. et.al., 2014].

**Tabelul I.19.** Compoziția apei reale

Parametrul	Conținut
$\text{Ca}^{2+}$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	30
$\text{Mg}^{2+}$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	18
$\text{Na}^+$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	120
$\text{K}^+$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	1,75
$\text{Fe}^{n+}$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	1,8
$\text{Mn}^{n+}$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0,6
$\text{P}_{\text{total}}$ , ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	5,6
$\text{NH}_4^+$ , ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	6,4
$\text{NO}_3^-$ , ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	20
$\text{NO}_2^-$ , ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0,5
$\text{SO}_4^{2-}$ , ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	10,2
As (III) ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	80

Coloana a fost străpunsă după 6 h, timp în care au trecut prin coloană 3 L de apă, iar procesul de adsorbție a fost terminat după 14,6 h, când prin coloană au trecut 7,3 L, determinându-se la final conținutul de fier, mangan și arsen prin spectrometrie de absorbție atomică, utilizându-se spectrometrul de absorbție atomică Varian Spectra AAS 280 FS. S-a constatat că la final conținutul de fier și mangan a fost  $0,01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  și  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  arsen, încadrându-se în categoria apelor potabile.

### c. Desorbția arsenului /regenerarea materialului adsorbant

Din punct de vedere al costurilor și al protecției mediului, este foarte important ca materialul cu proprietăți adsorbante epuizate să poată fi regenerat prin desorbție și reintrodus în procesul de adsorbție.

Astfel, pentru rășinile de tip Amberlite XAD s-au făcut studii de regenerare prin desorbție cu ajutorul HCl sau NaCl de concentrație 5%. Cele mai bune rezultate s-au obținut utilizând NaCl 5%, regenerându-se 92% din rășină. Ce este important de știut, este faptul că fierul se îndepărtează odată cu arsenul, fiind necesară încărcarea din nou cu ioni de fier pentru a fi utilizat la îndepărtarea arsenului [Ciopec M. et.al., 2014].

#### ***1.4.3.3. Noi tipuri de polimeri sintetizați și funcționalizați***

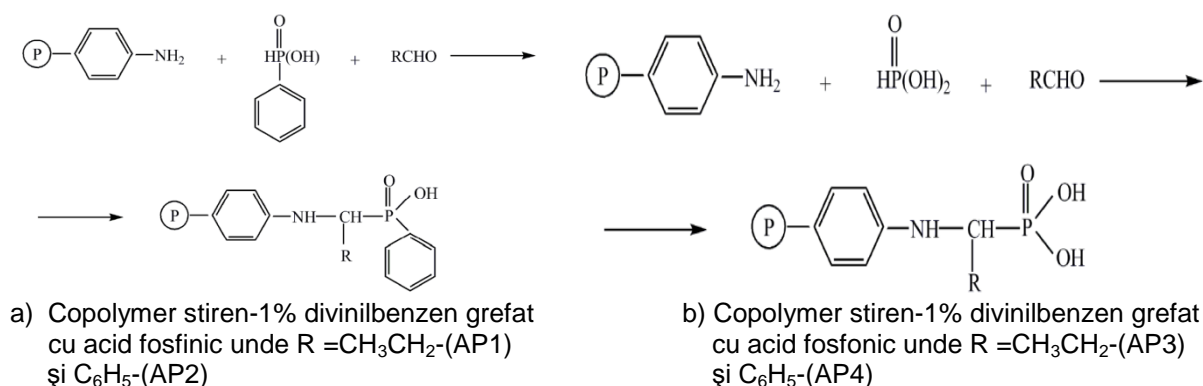
Utilizarea polimerilor chelatați pentru preconcentrarea și separarea arsenului din soluții apoase este o metodă cu rare aplicații la scară industrială. Chelatarea polimerilor presupune două componente, (i) suportul solid inert și (ii) ligandul de chelatare. Atașarea grupărilor funcționale la polimer îl face capabil să formeze inele chelatare. Atașarea grupărilor funcționale la polimer îl face capabil să formeze inele chelatare cu fierul în vederea reținerii arsenului [Buruian L.I. et.al., 2013; Kantipuly C. et.al., 1990]. Atomii capabili să formeze inele chelatare sunt oxigenul, azotul, fosforul și sulfurul. Ligandul poate fi încorporat fie prin adsorbție (impregnare), fie prin reacții chimice [Pilsniak M. et.al., 2009]. Polimerii și structura grupărilor chelatare pot genera aplicații ale acestora. Polimerii cărora li se încarcă Fe(III) pot fi utilizați pentru îndepărtarea arsenului.

Un alt set de studii au urmărit posibilitatea îndepărtării arsenului din soluții apoase, dar și din ape reale, utilizând o serie de polimeri chelatați ce conțin grupări aminofosfinice sau aminofosfonice și încărcăți cu Fe (III) [Negrea A. et.al., 2015].

Prepararea copolimerului stiren-divinilbenzen chelatat cu acid aminofosfinic (AP1 și AP2), cât și a copolimerului stiren-divinilbenzen chelatat cu acid aminofosfonic (AP3 și AP4) constă în amestecarea timp de 24 h la 55°C a amestecului format din 6g copolimer stiren-1% divinil benzen cu aldehydă benzoică sau aldehydă propionică, acid fenilfosfonic sau acid fosforos și 50 mL tetrahidrofuran în raport



molar 1:1:1,5. Schemele de sinteză a polimerilor sunt prezentate în [Figura I.42.a și b.](#) și [Tabelul I.20.](#)



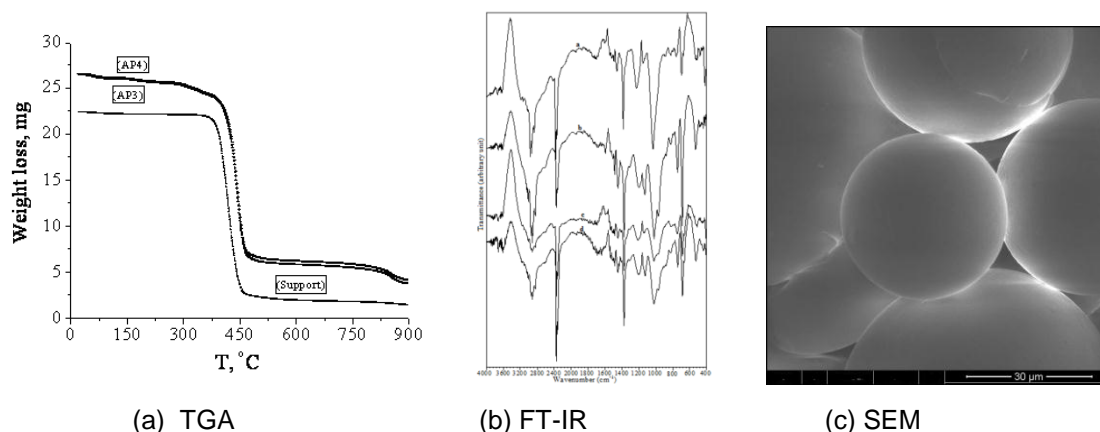
**Figura I.42.** Schemele de preparare a polimerilor chelatați  
[[Negrea A. et.al., 2015](#)]

**Tabelul I.20.** Caracteristicile copolimerilor sintetizați [[Negrea A. et.al., 2015](#)]

Proba	Conținutul de fosfor, (% wt.)	Concentrația reziduală a aminelor, (mmol amină/g copolimer)	Concentrația ligandului (mmol acid aminofosfonic sau acid aminofosfinic/g copolimer)	Gradul de modificare (%)
AP1	4.20	0.14	1.31	90.50
AP2	3.20	0.41	1.04	71.43
AP3	3.84	0.30	1.23	76.20
AP4	4.61	0.06	1.40	95.25

Polimerii sintetizați au fost caracterizați fizico-chimic prin analiză termică, prin spectroscopie în infraroșu și prin microscopie electronică de scanning (SEM) ([Figura I.43. a-c.](#)).

Din analiza termică se observă faptul că polimeri sintetizați cu acid aminofosfonic (AP3 și AP4) prezintă o stabilitate termică mai ridicată decât copolimerul simplu cu grupări amino ca suport, ceea ce arată faptul că gruparea acidului aminofosfonic a modificat modul de descompunere termică. Pierderea totală de masă pentru copolimerul simplu a fost de 94%, iar pentru copolimerul cu acid aminofosfonic (AP3, AP4) 86%, respectiv 85%.



**Figura I.43.** Caracterizarea fizico-chimică a polimerilor  
[Negrea A. et.al., 2015]

Din spectrul FT-IR, prezentat în Figura I.45. b. se observă benzi intense între 2950-2800  $\text{cm}^{-1}$  caracteristice grupărilor  $-\text{CH}_3$  și  $-\text{CH}_2-$ , corespunzătoare unor vibrații de întindere;  $\rho(\text{CH}_2)_n$  la 750  $\text{cm}^{-1}$ ; benzile din jurul 980  $\text{cm}^{-1}$ , 1035  $\text{cm}^{-1}$  și 1380  $\text{cm}^{-1}$  sunt atribuite vibrațiilor P-OH, P-O-alchil și P=O. Banda de la 535  $\text{cm}^{-1}$  este atribuită grupării  $\nu(\text{Fe-O}) + \nu(\text{C-C})$  [Balaban T. et.al., 1983; Milodi H. et.al., 2013].

Din Figura I.43 c, din microscopia electronică de scanning (SEM), s-a observat faptul că dimensiunea particulelor variază între 30-60  $\mu\text{m}$ .

Pentru a stabili cantitatea de Fe (III) cu care se încarcă suprafața polimerilor sintetizați, aceștia sunt introduși timp de 24 h în soluții cu concentrații între 10 și 200  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  Fe(III), la  $\text{pH}\sim 3$ . După filtrarea probelor, în soluția rezultată se determină prin spectrometrie de absorbție atomică concentrația reziduală de fier, constatându-se că pentru polimerii AP1 și AP2 cantitatea de Fe(III) încărcată este  $\sim 80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , iar pentru poliimerii AP3 și AP4 este de  $\sim 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  [Negrea A. et.al., 2015].

Probele astfel obținute sunt utilizate pentru îndepărtarea arsenului din soluții apoase, urmărindu-se efectul timpului de contact asupra procesului de adsorbție și comportarea cinetică a materialului adsorbant. Astfel, după 10 h de contact, capacitatea de adsorbție rămâne constantă, stabilindu-se că pentru polimerul AP1 capacitatea maximă de adsorbție este 10,5  $\mu\text{g As (V)}\cdot\text{g}^{-1}$  material, pentru AP2 este 10  $\mu\text{g As (V)}\cdot\text{g}^{-1}$  material, pentru AP3 este 6,3  $\mu\text{g As (V)}\cdot\text{g}^{-1}$  material și pentru AP4 este 5  $\mu\text{g As(V)}\cdot\text{g}^{-1}$  material. De asemenea, s-a constatat că procesul de adsorbție al

As (V) pe acești polimeri poate fi modelat cu un coeficient de corelare  $r^2 \sim 0,99$  după modelul cinetic de pseudo-ordin doi [Negrea A. et.al., 2015].

Procesul de adsorbție are loc în 3 etape consecutive: (1) *difuzia în film* a arsenului spre partea activă-exterioară a suprafeței materialului adsorbant; (2) *difuzia interparticulară*, când arsenul este transportat din soluție în porii materialului adsorbant și (3) *adsorbția*, când are loc aderența arsenului la suprafața materialului adsorbant.

O altă aplicație a polimerilor sintetizați a fost testarea acestora ca material adsorbant în cazul unei ape reale. Compoziția inițială a apei, cât și compoziția apei după procesul de adsorbție sunt prezentate în Tabelul I.21.

**Tabelul I.21.** Compoziția apei reale înainte și după procesul de adsorbție

Parametrul	Compoziția inițială a apei	Compoziții apei după procesul de adsorbție			
		AP1	AP2	AP3	AP4
Ca <sup>2+</sup> (mg·L <sup>-1</sup> )	30,8	18.9	19.2	20.8	21.3
Mg <sup>2+</sup> (mg·L <sup>-1</sup> )	18,2	11.3	10.9	13.2	13.1
Na <sup>+</sup> (mg·L <sup>-1</sup> )	118	118	118	118	118
K <sup>+</sup> (mg·L <sup>-1</sup> )	1,67	1.67	1.66	1.66	1.67
Fe <sup>n+</sup> (mg·L <sup>-1</sup> )	2,0	<0,01*	<0,01*	<0,01*	<0,01*
Mn <sup>n+</sup> (mg·L <sup>-1</sup> )	0,51	0.5	0.49	0.5	0.5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , (mg·L <sup>-1</sup> )	46,7	46.3	46.4	46.7	46.5
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , (mg·L <sup>-1</sup> )	6,6	6.5	6.6	6.4	6.5
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , (mg·L <sup>-1</sup> )	22	21.3	20.9	22	22
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , (mg·L <sup>-1</sup> )	0,3	0.1	0.1	0.1	0.1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , (mg·L <sup>-1</sup> )	11,1	11	11	11	11
As (III) (μg·L <sup>-1</sup> )	40	<0,01*	<0,01*	3.5	5
pH-ul	6	7.1	6.6	6.5	7

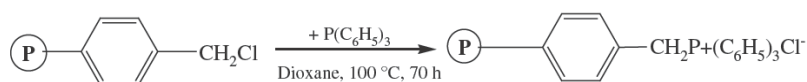
\* limita de detecție a aparatului

S-a constatat că odată cu îndepărtarea As (V) are loc și adsorbția completă a fierului. De asemenea, indiferent de natura polimerului sintetizat, cantitatea de arsen scade sub limita admisă de OMS, materialele fiind eficiente.

S-au dezvoltat o multitudine de materiale cu proprietăți adsorbante pentru îndepărtarea arsenului din apă [Banerjee K. et.al., 2008; Borah D. et.al., 2008; Borah D. et.al., 2009; Dinesh M. and Pittman C.U., 2007; Gupta K. and Ghosh. U.C., 2009; Gupta K. et.al., 2009; Jeong Y. et.al., 2007; Jonsson J. and Sherman D. M., 2008; Maji S.K. et.al., 2008; Mondal P. et.al.,

2008; [Negrea A. et.al., 2010 c](#); [Ohe K. et.al., 2005](#); [Ramesh A. et.al., 2007](#); [So H.U. et.al., 2008](#)]. Astfel, în unele studii sunt prezentate materialele cu proprietăți adsorbante, cu eficiență bună, specifice îndepărtării arsenului, atingând concentrații maxime de adsorbție de ordinul sutelor de  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , dar care prezintă dezavantajul că au o eficiență scăzută în îndepărtarea arsenului din soluții apoase, aflat în concentrații mai mici de  $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  și totodată concentrația reziduală în aceste cazuri este mai mare de  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , ceea ce nu convine cu cerințele OMS privind conținutul de arsen, în special din apele potabile. Ca urmare a acestor deziderate, un alt studiu a fost îndepărtarea arsenului aflat în concentrații sub  $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  prin adsorbție pe materiale noi [[Negrea A., et.al., 2014](#)].

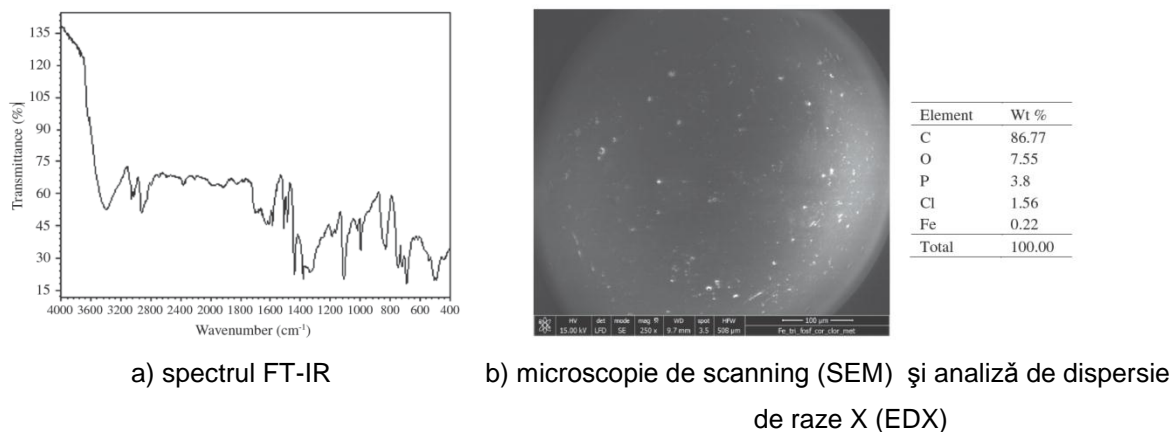
Eterii coroană au un potențial considerabil pentru a fi utilizați ca reactivi cu selectivitate crescută pentru metale, datorită capacității lor de a forma complecși stabili cu ionii acestora [[Hiraoka M., 1982](#); [Hiraoka M., 1992](#); [Gokel G.W., 1991](#)], dar și pe faptul că ionii metalici pătrund în cavitatea circulară a coroanei formând inele cu structură tridimensională [[Wang B.F. et.al., 2013](#); [Rahman I.M.M. et.al., 2013](#)]. Prin urmare, studiile s-au focusat pe utilizarea coroanei de tipul dibenzo-18-coroană-6-eter, în procesul de îndepărtare a arsenului din soluții apoase, care este un eter coroană simplu și mai ieftin. Pentru ca utilizarea coroanei dibenzo-18-coroană-6-eter, în procesul de îndepărtare a arsenului, din soluții apoase, să fie considerată o opțiune eficientă din punct de vedere economic, s-au funcționalizat cu acești compuși un suport solid. Pentru utilizarea coroanelor ca și extractanți este nevoie de o cantitate mică de eter coroană ceea ce indică eficiența economică a materialului obținut, chiar dacă se cunoaște faptul că, eter coroanele sunt reactivi scumpi. Eficiența unui astfel de sistem conduce la dezvoltarea unor sisteme de separare noi, cu utilizarea în stare solidă a eterilor coroană, care sunt capabili de selectivitate ridicată față de o anumită specie de metal sau metaloid [[Rahman I.M.M. et.al., 2013](#)]. Suportul solid utilizat pentru eterul coroană a fost copolimerul stiren-7% divinilbenzen grefat cu grupări cuaternare de fosfoniu pendante sintetizat în laborator, conform schemei [[Negrea A., et.al., 2014](#)]:



Modificarea matricei polimerice prin funcționalizarea suprafeței lor cu diferite grupe de fosfor duce la o creștere a eficienței de adsorbție a polimerilor în procesul de îndepărtare a arsenului din diferite soluții apoase [Negrea A. et.al., 2011 c; Oshima T. et.al., 2008].

De asemenea, pentru a îmbunătăți proprietățile adsorbitive și selectivitatea materialului studiat pentru îndepărtarea arsenului, polimerul sintetizat și funcționalizat prin impregnare cu eter coroaă a fost încărcat apoi cu ioni de fier [Banerjee K. et.al., 2008; Bilici Baskan M. and Pala A., 2009; Borah D. et.al. 2008; Borah D. et.al., 2009; Gupta K. and Ghosh U.C., 2009; Partey F. et.al., 2008; Ramesh A. et.al., 2007]. Chiar dacă cantitatea de fier încărcată este mică materialul adsorbant rezultat prezintă eficiență crescută în primul rând datorită selectivității cunoscute pentru arsen și în al doilea rând pentru proprietățile sale hidrolice excelente, a integrității sale mecanice și a posibilității de a fi utilizat în mai multe cicluri. [German M. et.al., 2014; Greenleaf J.E. et.al., 2006;].

Pentru a caracteriza și a ne confirma sinteza și funcționalizarea materialului adsorbant s-a efectuat spectrul FT-IR, microscopie electronică de scanning (SEM) și analiză de dispersie de raze X (EDX) prezentate în figura I.44 a și figura I.44.b.



**Figura I.44.** Caracterizarea materialului sintetizat și funcționalizat [Negrea A., et.al., 2014]

Din spectrul IR realizat materialului se poate observa prezența eterului coroaă prin prezența benzilor caracteristice și anume: la lungimi de undă  $1000\text{ cm}^{-1}$  și  $1100\text{ cm}^{-1}$  atribuite frecvenței simetrice  $\nu_{\text{sim}}$  ( $\text{C}_{\text{alifatic}}\text{-O-C}_{\text{aromatic}}$ ), respectiv asimetrice  $\nu_{\text{asim}}$  ( $\text{C}_{\text{alifatic}}\text{-O-C}_{\text{alifatic}}$ ) [Awual M.R., and El-Safty S.A., 2011; Awual M.R. et.al., 2013]. Gruparea P- $\text{Ph}_3\text{-Cl}$  este confirmată de apariția benzii de adsorbție la  $1130\text{-}$

1110 și 1440-13990  $\text{cm}^{-1}$  asociate cu vibrațiile de deformare a legăturii  $\text{C}_{\text{fenil}}\text{-H}$  și respective a legăturii plane  $\text{P-C}_{\text{fenil}}$  [Balaban T. et.al., 1983; Raevskii O.A. et.al., 1985]. Banda de la lungimea de undă 498  $\text{cm}^{-1}$  este atribuită grupului de vibrații  $\nu_{\text{Fe-O}} + \nu_{\text{C-C}}$ . Spectrul IR confirmă și prezenta ionilor de fier încărcăți pe materialul sintetizat și funcționalizat prin impregnare.

Din imaginea SEM prezentată în figura I.44.b. se observă faptul că suprafața polimerului cu grupări de fosfoniu sintetizat este acoperită cu un strat subțire de eter coroaă de care s-au legat ionii de fier. Analiza calitativă EDX confirmă prezența eterului coroaă și a ionilor de fier alături de ionii de carbon, oxigen și fosfor specifici polimerului sintetizat.

Pentru a investiga proprietățile adsorbante ale materialului în ceea ce privește îndepărtarea arsenului din soluții apoase sintetice, dar și din ape reale, s-au efectuat studii de echilibru, cinetice și termodinamice, dar și studii de desorbție a arsenului, iar pe baza rezultatelor obținute s-a stabilit și un posibil mecanism al procesului.

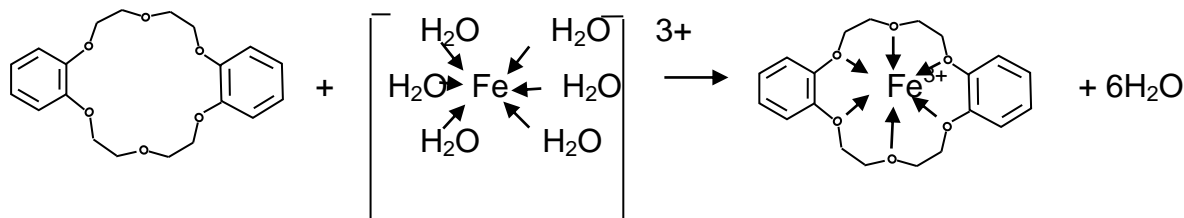
Studiile au fost efectuate la  $\text{pH} \sim 8$ , stabilit experimental. Pe baza studiilor de echilibru realizate s-a constatat că procesul de adsorbție este caracterizat mai bine de izotermele Langmuir ( $r^2 = 0,9975$ ), capacitatea maximă de adsorbție a materialului a fost de  $30 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  As (V), procesul fiind o posibilă chemosorbție între adsorbant și adsorbit [Negrea A., et.al., 2014].

Pentru a investiga mecanismul de adsorbție, s-au efectuat **studii cinetice**, constatându-se că procesul este predominant de pseudo-ordin doi ( $r^2 > 0,99$ ). Pentru a stabili **parametri termodinamici** pe baza dependenței temperaturii de timp, s-au calculat energia de activare (E), energia liberă Gibbs ( $\Delta G$ ), entropia ( $\Delta S$ ) și entalpia ( $\Delta H$ ). Astfel, energia de activare (E) obținută este  $17,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , sugerând că procesul de adsorbție a arsenului pe material este un proces chimic, fapt confirmat și de studiile de echilibru ale procesului; entalpia este  $86,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , ceea ce arată faptul că procesul este un proces endoterm; entropia este  $299 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , ceea ce ne arată faptul că procesul de adsorbție are loc la interfața solid-lichid, iar entalpia liberă este între  $27,5$  și  $87,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , funcție de temperatură (298 K și 308K), ceea ce confirmă faptul că procesul de adsorbție este spontan.

**Mecanismul de adsorbție** propus, pe baza datelor experimentale obținute, constă în 2 etape: în prima etapă ionii de fier sunt legați coordinativ în macro-ciclul

eterului coroană [Choi C.M. et.al., 2012; Durr K. et.al., 2007], iar în a doua etapă ionii de arseniat sunt reținuți prin legături ionice de complexul eter coroană-fier format anterior [Negrea A., et.al., 2014].

**Etapa 1:**



**Etapa 2:**



**Desorbția arsenului** de pe material s-a realizat utilizând soluții de HCl de diferite concentrații (5; 10; 15%) sub agitare timp de 4 ore, eficiența procesului de desorbție fiind de peste 95% pentru toate concentrațiile de HCl utilizate. Astfel putem spune că materialul se pretează la utilizarea sa în mai multe cicluri adsorbție-desorbție, iar considerentele economice impun utilizarea ca soluție regeneratoare soluția de HCl 5% [Negrea A., et.al., 2014].

#### 1.4.3.4. Materiale anorganice modificate fizico-chimic

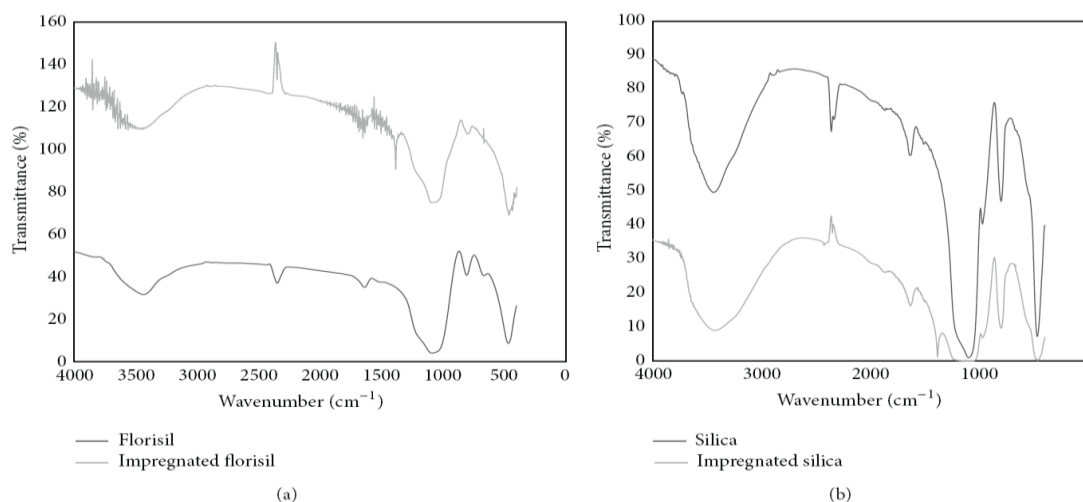
Un alt studiu a fost realizat pornind de la capacitatea eterilor coroană pentru complexarea fierului în vederea reținerii arsenului [Gabor A. et.al., 2015], schimbând însă suportul solid. Astfel, ca suport solid s-au utilizat suporturi anorganice și anume: silice ( $\text{SiO}_2$ ) și florisil ( $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ), materiale cunoscute ca fiind stabile, rezistente termic, dar și cu proprietăți adsorbante bune [Makavipour F. and Pashley R.M., 2015], care după funcționalizare cu eter coroană și încărcare cu fier, au fost utilizate pentru îndepărtarea arsenului din apă.

Pentru a caracteriza materialele obținute prin funcționalizarea celor două suporturi (silice și florisil) cu eter coroană (dibenzo-18-coroana-6) și încărcarea acestora cu ioni de fier, s-au efectuat măsurători ale suprafeței specifice (BET-

Brauner – Emmet - Teller), spectre FT-IR, microscopie de scanning (SEM) și analiză de dispersie de raze X (EDX).

Suprafețele specifice a materialelor impregnate au fost determinate cu aparatul de tip Quantachrome Nova 1200 au fost:  $237 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pentru silice impregnată față de  $\sim 261 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pentru silice neimpregnată și  $155 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pentru florisilul impregnat față de  $\sim 230 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pentru cel neimpregnat. Faptul că suprafața specifică scade se poate explica prin faptul că în porii suportului se află eterul coroană și ionii de fier introduși prin funcționalizarea acestora. [Gabor A. et.al., 2015].

Spectrele IR sunt prezentate în figura I.45.a. și figura I.45.b.



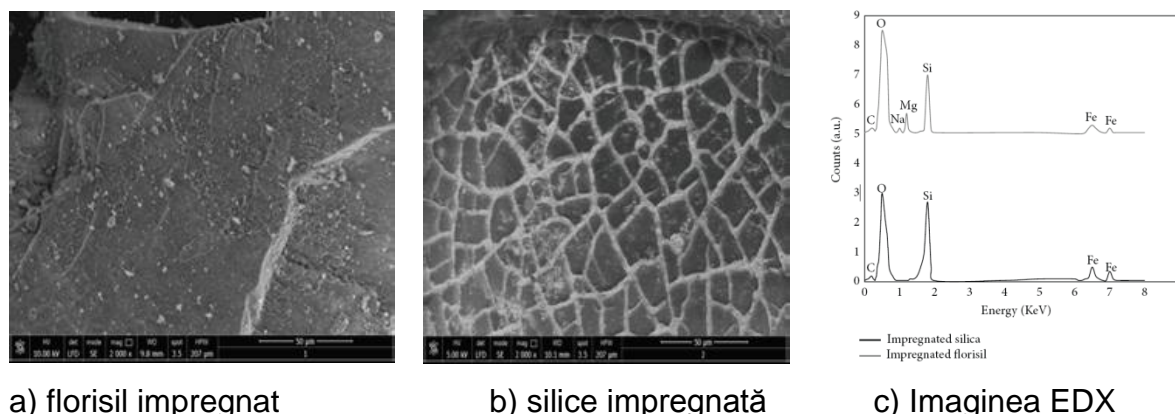
**Figura I.45.** Spectrele FT-IR pentru materialele funcționalizate [Gabor A. et.al., 2015]

Din spectrul IR realizat materialelor se poate observa prezența eterului coroană prin prezența benzilor caracteristice și anume: la lungimi de undă  $1000 \text{ cm}^{-1}$  și  $1100 \text{ cm}^{-1}$  atribuite frecvenței simetrice  $\nu_{\text{sim}}$  ( $\text{C}_{\text{alifatic}}\text{-O-C}_{\text{aromatic}}$ ), respectiv asimetrice  $\nu_{\text{asim}}$  ( $\text{C}_{\text{alifatic}}\text{-O-C}_{\text{alifatic}}$ ) [Awual M.R. and El-Safty S.A., 2011; Awual M.R. et.al., 2013].

În intervalul lungimilor de undă  $1000\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$  sunt prezente benzile de absorbție caracteristice grupărilor Si-O-Si [Mohapatra P.K. et.al., 2009]. De asemenea se poate observa la lungimea de undă  $3430 \text{ cm}^{-1}$ , un pic mare specific grupării O-H, care vine împreună cu ioni de fier, adică Fe-OH [Glocheux Y. et.al., 2014].

Morfologia suprafeței materialului funcționalizat, dar și analiza calitativă EDX, sunt prezentate în figura I.46. a-c.





**Figura 1.46.** Morfologia suprafeței și analiza calitativă EDX a materialelor funcționalizate [Gabor A. et.al., 2015]

Din imaginile SEM se observă prezența unor aglomerări pe suprafața suportului, confirmând funcționalizarea acestuia. Un argument în plus este analiza calitativă, EDX, din care se observă prezența ionilor de carbon și oxigen specifici compoziției eterilor coroană, dar și prezența ionilor de fier, datorată încărcării suprafeței materialului cu aceștia.

Performanțele adsorbitive comparative ale celor două materiale sunt urmărite prin studii cinetice, studii termodinamice, dar și studii de echilibru.

Astfel, în urma **studiilor cinetice**, s-a constatat că adsorbția arsenului pe ambele materiale decurge după modelul cinetic de pseudo-ordin doi ( $r^2 > 0,99$ ).

Pe baza **studiilor termodinamice** efectuate s-a constatat că procesul de adsorbție este un proces spontan, ca urmare a valorii negative a entalpiei libere Gibbs ( $\Delta G$ ), că procesul este endoterm, ca urmare a valorii entalpiei ( $\Delta H$ ) și că are loc la interfața solid-lichid, datorită valorii ridicate a entropiei ( $\Delta S$ ) [Gabor A. et.al., 2015].

Datele privind **studiile de echilibru** pot fi corelate după izotermele Langmuir cu un coeficient de regresie de  $> 0,99$ , obținându-se o capacitate de adsorbție maximă pentru silice de  $21,5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  As (V) și pentru florisil  $2,75 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  As (V). Ca urmare a acestor rezultate, s-a constatat, că silicea poate fi un suport solid mai bun decât florisilul, pretându-se mai bine la funcționalizare cu eter coroană și încărcare cu ioni de fier. Acest fapt este confirmat și de concentrația reziduală de As (V), care în cazul silicei este  $< 10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , fiind mai mică decât valoarea maximă admisă de OMS.

-//-

Pornind de la faptul că: apa este un element esențial pentru viață și pentru procesele naturale, existența noastră și activitățile noastre economice sunt în totalitate dependente de această prețioasă resursă. Mai mult decât atât, la nivel global, apa reprezintă o resursă limitată, în ciuda numeroaselor eforturi și resurselor financiare investite pentru găsirea soluțiilor, milioane de oameni din lumea întreagă pot consuma zilnic apă poluată cu arsen.

Totodată, ca urmare a problemelor provocate de arsen și care au trezit interesul comunității științifice, organizațiilor guvernamentale din țările afectate și a societăților comerciale din sectorul apei, dar totodată și organizațiilor non-guvernamentale, agențiilor pentru Organizația Mondială a Sănătății și UNICEF, în această lucrare s-a încercat o nouă abordare, prin utilizarea unor **materiale oxidice** pe bază de fier sintetizate prin combustie sau prin descompunere termică, a unor **materiale neconvenționale** (nămol rezultat la neutralizarea apelor uzate cu un conținut ridicat de oxizi metalici, în special fier), dar și a unor **materiale moderne** (polimeri comerciali sau sintetizați) modificate chimic în procesul de îndepărtare a arsenului din ape. Totodată s-a prezentat posibilitatea închiderii ciclului prin inertizarea deșeurilor rezultat prin imobilizare în matrici vitroase în scopul obținerii de produse utile.

## PARTEA A II-A. PROPUNERE DE EVOLUȚIE ȘI DEZVOLTARE A PROPRIEI CARIERE PROFESIONALE, ȘTIINȚIFICE ȘI ACADEMICE

### II.1. Propunere de evoluție și dezvoltare a propriei cariere profesionale

În prezent sunt conferențiar în cadrul Departamentului Chimie Aplicată și Ingineria Compușilor Anorganici și a Mediului-CAICAM al Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului.

Activitatea didactică o desfășor, în cadrul acestui departament, pregătind și predând disciplinele pentru programul de studii de licență: *Gestionarea deșeurilor* pentru anul III, Ingineria Mediului, *Controlul poluării solului* pentru anul IV, Ingineria Mediului, cât și pentru programul de studii de master: *Managementul integrat calitate-mediu* pentru anul I. Începând cu anul universitar 2016-2017, specific studenților anului I Master, programul de studii Ingineria și Managementul Mediului în Industrie-IMMI, am semnat un protocol privind colaborarea în domeniul formării profesionale, prin intermediul Universității Politehnica Timișoara, cu *TÜVKarpat reprezentant în România al TÜV Thüringen e.V. Germania*, având ca obiective principale (i) facilitarea inserției pe piața muncii a studenților prin oferirea posibilității de a obține un certificat cu recunoaștere internațională și (ii) realizarea unei legături mai strânse între învățământul superior și mediul de afaceri privat din România. În urma examinării studenților li se vor elibera certificate TÜV Thüringen pentru absolvirea modulelor: „Prezentarea sistemului de management al calității conform ISO 9001”; „Auditarea sistemului de management al calității conform ISO 9001”; „Manger sistem de management al calității conform ISO 9001”. Această colaborare va continua și în anii universitari viitori.

Pentru buna desfășurare a acestor discipline, am elaborat 9 materiale publicate în edituri recunoscute de către Consiliul Național al Cercetării Științifice-CNCS. Alături de acestea voi elabora materiale didactice, care vor fi adaptate cererilor pieței, îmbunătățind continui conținutul formativ și informativ al acestora, cunoscând totodată și standardele de calitate impuse. Activitatea de predare a cursurilor va fi corelată cu activitatea de laborator, seminar și proiect și va fi completată cu activități desfășurate în cadrul proiectelor de diplomă și a disertațiilor.

Sper ca odată cu aceste activități să ofer studenților informații acumulate pe parcursul activității didactice desfășurate și nu numai.

De asemenea, voi încerca încheierea de relații de colaborare și schimburi de experiență prin intermediul programului ERASMUS. Un astfel de protocol este în acest moment în derulare cu Universitatea Tehnică Chalmers, Departamentul de Chimie și Inginerie Chimică, Goteborg, Suedia, unde se vor efectua stagii de practică și stagii pentru elaborarea proiectelor de diplomă și a disertațiilor.

Fiecare student trebuie implicat în activitatea de cercetare, fiind convinsă că astfel absolvenții se vor integra mai ușor pe piața forței de muncă.

Competențele unui absolvent de facultate sunt elementele necesare oricărui individ pentru formare și dezvoltare personală, muncă și incluziune socială (un „profil de formare european” care vizează competențe considerate în mod egal ca importante și aflate în interconexiune). Competențele absolvenților ar trebui să fie: abilitatea de a exprima și interpreta concepte, fapte și opinii, dar și de a interacționa într-un mod adecvat și creativ într-o varietate de contexte sociale și culturale, în educație și formare, la locul de muncă, acasă, în timpul liber.

În acest context **obiectivele din punct de vedere al carierei didactice** sunt:

- îmbunătățirea continuă a activității de predare și a materialelor didactice necesare studenților. Astfel, îmi propun publicarea unor materiale cu scop didactic în domeniul postului. Orele de laborator vor fi corelate cu orele de curs și proiect, astfel încât lucrările practice să valideze și să întărească cunoștințele dobândite și să deschidă noi direcții.
- dezvoltarea celor două specializări în cadrul programului de studii de licență: *Ingineria Substanțelor Anorganice și Protecția Mediului și Ingineria și Protecția Mediului în Industrie*, respectiv a specializării *Ingineria și Managementul Mediului în Industrie* din cadrul programului de studii de master.
- coordonarea proiectelor de diplomă ale studenților din anii terminali ai ciclului de licență, cât și master.
- împreună cu membrii colectivului de specialitate din cadrul departamentului am în vedere completarea pregătirii specialiștilor din domenii conexe privind ingineria chimică și protecția mediului, în special. Totodată voi încerca atragerea de fonduri publice și private pentru dezvoltarea laboratoarelor prin achiziționarea de

echipamente performante, obiecte de inventar, materiale consumabile și material documentar.

- organizarea unor serii de cursuri facultative și postuniversitare pentru specialiștii din mediul economic, cât și a specialiștilor din domeniu.

- nu în ultimul rând, împreună cu colegii din departament/facultate, mă voi implica în promovarea specializărilor facultății, în atragerea de viitori studenți și masteranzi.

## II.2. Propunere de evoluție și dezvoltare a propriei cariere științifice

Activitatea de cercetare științifică este și va fi în strânsă concordanță cu activitatea didactică.

Ca prim obiectiv de dezvoltare a carierei științifice este **dezvoltarea colectivului de cercetare** din care fac parte, prin atragerea de oameni performanți din punct de vedere științific și cu vizibilitate academică. Totodată implementarea unui caracter interdisciplinar acestuia, având ca scop depunerea de proiecte naționale și internaționale.

Un al doilea obiectiv ar fi dezvoltarea direcțiilor de cercetare deja prezentate, dar și **deschiderea de noi direcții de cercetare** în domeniul ingineriei chimice și protecției mediului. Una dintre acestea este obținerea unui grup nou de materiale compozite, pornind de la precursori prietenoși cu mediul aplicând metode originale. De exemplu un set de materiale sunt pe bază de carbon cu structură grafitică, precursori fiind polizaharidele, în special cele naturale, având grefate particule de dimensiuni nanometrice de hidroxizi/oxizi de fier și/sau fier metalic, precursori fiind săruri de fier. O altă direcție este stabilirea posibilelor **aplicații ale acestor materialelor**, urmărindu-se performanțele adsorbitive și catalitice, în special pentru îndepărtarea arsenului, fie din ape reale, fie din soluții apoase, dar și obținerea unui **senzor pentru arsen**.

Totodată voi urmări în continuare impactul prezenței arsenului în apa potabilă asupra sănătății oamenilor, corelând, pe cât posibil conținutul de arsen, efectele acestuia asupra sănătății și posibilitatea îndepărtării.

Toate aceste direcții urmează să facă parte din noi propuneri de proiecte finanțate prin programe naționale sau internaționale de cercetare.

Obiectivele în ceea ce privește cercetările viitoare și planurile de dezvoltare, se încadrează în direcțiile de cercetare care preocupă comunitatea științifică mondială, precum și cea națională.

Voi participa și voi organiza conferințe, simpozioane, mese rotunde sau alte manifestări științifice la nivel național și internațional cu posibilitate de publicare în reviste cu vizibilitate internațională. Totodată doresc implicarea cât mai activă a unui număr mare de studenți prin participare la cercuri științifice studentești, cât și la manifestări specifice.

La final, subliniez faptul că voi avea un rol activ în domeniu, prin participarea cu noi teme de cercetare la conferințe internaționale și naționale, respectiv publicarea de articole în reviste de specialitate indexate în baze de date recunoscute internațional.

Având în vedere conștientizarea propriilor nevoi și procese de învățare, cât și identificarea oportunităților, mă voi baza pe cunoștințele și experiența dobândită pentru a utiliza și aplica cunoștințele și abilitățile într-o varietate de contexte.

### **II.3. Propunere de evoluție și dezvoltare a propriei cariere academice**

Din punct de vedere academic, îmi doresc să ating gradul cel mai înalt academic, cel mai apropiat fiind titlul de profesor universitar.

Activitatea publicistică, în scopul unei vizibilități cât mai ridicate, presupune continuarea publicării în edituri de prestigiu internaționale și naționale, dar în special în jurnale cu vizibilitate.

Îmi propun, pe viitor, stabilirea de contacte noi prin participarea la prelegeri, conferințe și seminarii pe plan național, dar în special internațional. Stabilirea de noi legături cu centre universitare din țară și cu departamente similare din Europa și nu numai.

Imi doresc perfecționarea mea permanentă prin realizarea de schimburi de experiență și colaborări.

Doresc o implicare mai atentă și mai prodigioasă în activitatea unor asociații și societăți academice și profesionale.

Nu în ultimul rând aș dori să menționez că o mare parte din realizările mele profesionale și științifice se datorează colectivului academic din care fac parte, fapt pentru care îmi doresc să contribui activ la creșterea vizibilității acestuia, a facultății și implicit a universității din care fac parte. Voi dezvolta relații colegiale bazate pe transparență, comunicare și muncă în echipă.

### C. REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. Ahoulé D.G., Lalanne F., Mendret J., Brosillon S., Maïga A., Hama Arsenic in African Waters: A Review, *Water, Air, & Soil Pollution*, pp. 226-302, 2015;
2. Al-Degs Y.S., Khraisheh M.A.M., Allen S.J., Ahmad M.N., Adsorption characteristic of reactive dyes in columns of activated carbon, *J. Hazard. Mater.*, 165, pp. 944-949, 2009;
3. Altundogan H.S., S. Altundogan, F. Tumen, M. Bildik, Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud, *Waste Manage.*, 20(8), pp. 761–767, 2000;
4. Amin M.N., Kaneco, T. Kitagawa, A. Begum, H. Katsumata, T. Suzuki, K. Ohta, Removal of arsenic in aqueous solutions by adsorption onto waste rice husk, *Ind. Eng. Chem. Res. (ACS)*, 45, pp. 8105–8110, 2006;
5. An B., Steinwinder T. R., Zhao D., Selective removal of arsenate from drinking water using a polymeric ligand exchanger. *Water Research*, 39, pp. 4993-5004, 2005;
6. Arai Y., D.L. Sparks, J.A. Davis, Arsenate adsorption mechanisms at the allophane–water interface, *Environ. Sci. Technol.*, 3(8) pp.2537–2544, 2005;
7. Armienta M.A., Segovia N., Arsenic and fluoride in the groundwater of Mexico, *Environ Geochem Health*, 30(4), pp.345-53, 2008;
8. Arpan S., Biswajit P., The global menace of arsenic and its conventional remediation – A critical review, *Chemosphere*, 158, pp. 37-49, 2016;
9. Awual M.R., A. Hossain, M.A. Shenashen, T. Yaita, S. Suzuki, A. Jyo. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 20, pp. 421-430, 2013;
10. Awual M.R., El-Safty S.A., Removal of trace arsenic(V) and phosphate from water by a highly selective ligand exchange adsorbent, *J. Environ. Sci.* 23(12), pp.1947-1954, 2011;
11. Balaban T., Banciu M., Pogany I.I., Applications of physical methods in organic chemistry, Scientific and Encyclopedic Publishing, Bucharest, 1983;
12. Balasubramanian N., Kojima T., Basha C.A., Srinivasakannan C, Removal of arsenic from aqueous solution using electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, 167, pp. 966-969, 2009;



13. Balta P., Radu D., Energetica elaborării sticlei, Editura Tehnică, București, 1985
14. Banerjee K., Amy G.L., Prevost M., Nour S., Jekel M., Gallagher P.M., Blumenschein C.D., Kinetic and thermodynamic aspects of adsorption of arsenic onto granular ferric hydroxide (GFH), *Water Research*, 42, pp. 3371-3378, 2008;
15. Banerjee K., Amy, G.L., Prevost, M., Nour, S., Jekel, M., Gallagher, P.M. and Blumenschein, C.D. *Water Res.*, 42, pp. 3371-3378, 2008;
16. Banerji T., Sanjeev C., Arsenic removal from drinking water by electrocoagulation using iron electrodes – an understanding of the process parameters, *Journal of Environmental chemical Engineering*, 4, pp. 3990-4000, 2016;
17. Bang G.P., Korfiatis G.P., Meng X., Removal of arsenic from water by zero-valent iron, *J. Hazard. Mater.*, 121 pp. 61–67, 2005 a;
18. Bang S., Johnson M.D., Korfiatis G.P., Meng X., Chemical reactions between arsenic and zero-valent iron in water, *Water Res.*, 39, pp. 763–770, 2005 b;
19. Bansal R.P., Donnet J.P., Stoeckli F., *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York, 1988;
20. Bardach A.E., Ciapponi A., Soto N., Chaparro M.R., Calderon M., Briatore A., Cadoppi N., Tassara R., Litter M.I., Epidemiology of chronic disease related to arsenic in Argentina: A systematic review, *Science of Total Environment*, 538, pp. 802-816, 2015;
21. Barringer J.L., Reilly P.A., *Arsenic in Groundwater: a Summary of Sources and the Biogeochemical and Hydrogeologic Factors Affecting Arsenic Occurrence and Mobility*. INTECH Open Access Publisher, pp. 83-116; 2013.
22. Basu A., Kumar S., Mukherjee S., Arsenic reduction from aqueous environment by water lettuce (*Pistia stratiotes* L.), *Indian J. Environ. Health* 45(2), pp. 143–150, 2003;
23. Belkhouche N.E., Didi M.A., Extraction of Bi(III) from nitrate medium by D2EHPA impregnated onto Amberlite XAD-1180. *Hydrometallurgy*, 103, pp. 60-67, 2010;

24. Benamor M., Bouariche Z., Belaid, T., Draa M.T., Kinetic studies on cadmium ions by Amberlite XAD7 impregnated resin containing di(20ethylhexyl) phosphoric acid as extractant. *Sep. Purif. Technol.*, 59, pp. 74-84, 2008;
25. Bengal D.N., Mazumder G., Das Gupta J., Chakraborty A.K., Chatterjee A., Das D., Chakraborti D., Environmental Pollution & Chronic Arsenicosis in South Calcutta, West Bulletin of World Health Organization 70(4), pp. 481-485, 1992;
26. Benjamin M.M., Sletten R.S., Bailey R.P., Bennett T., Sorption and filtration of metals using iron-oxide-coated sand, *Water Res.*, 30(11), pp. 2609–2620, 1996;
27. Benramdane L., Accominotti M., Fanton L., Malicier D., Vallon J.J., Arsenic speciation in human organs following fatal arsenic trioxide poisoning-a case report. *Clin. Chem.*, 45(2), pp. 301-306, 1999;
28. Bentley R., Chasteen T.G., Microbial methylation of metalloids: arsenic, antimony, and bismuth. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, 66(2), pp.250-271, 2002;
29. Bernardino R., Figueiredo M.I., Litter C.R., Silva N.M., Londono S., Rojas A.M., Garzón C., Tosiani T., Di Giulio G., De Capitani E., Ângelo J., Dos Anjos S.A., Rômulo S.A., Maria C.M., Bastos Paoliello M.M., Cunha F.G., Sakuma A.M., Boni Licht O.A., Medical Geology Studies in South America-Chapter, In book: *Medical Geology*, pp.79-106, 2010;
30. Beyer W.N., Cromartie E.J., A survey of Pb, Cu, Zn, Cd, Cr, As, and Se in earthworms and soil from diverse sites, *Environ. Monit. Assess.*, 8, pp. 27-36, 1987;
31. Bhattacharya P., Chatterjee D., Jacks G., Occurrence of arsenic contaminated Groundwater in alluvial aquifers from Delta plains, eastern India: options for safe drinking water supply. *Int. J. Water Resour. Dev.*, 13(1), pp. 79-92, 1997;
32. Bhattacharyya K.G. and Sen Gupta S., Adsorptive Accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II) and Ni(II) Ions from Water onto Kaolinite: Influence of Acid Activation, *Adsorpt. Sci. Technol.*, 27(1), 47, 2009;
33. Bhaumik A., Samanta S., Mal N.K., Efficient removal of arsenic from polluted ground water by using a layered double hydroxide exchanger, *Indian J. Chem. Sect. A* 44A(7), pp. 1406–1409, 2005;

34. Bilici Baskan M., Pala A., Determination of arsenic removal efficiency by ferric ions using response surface methodology, *J. Hazard. Mater.* 166, pp.796-801, 2009;
35. Bissen M., Frimmel F. H., Arsenic-a review. Part II: oxidation of arsenic and its removal in water treatment, *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 31, pp. 97-107, 2003;
36. Bissen M., Frimmel F.H., Arsenic – a review. Part I: Occurrence, toxicity, speciation and mobility. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, 31, pp. 9–18, 2003;
37. Blackwell R.Q., Estimated total arsenic ingested by residents in the endemic blackfoot area, *J Formos Med Assoc*, 60, pp. 1143–1144, 1961;
38. Bondu R., Cloutier V., Rosa E., Benzaazoua M., Mobility and speciation of geogenic arsenic in bedrock groundwater from the Canadian Shield in western Quebec, Canada, *Science of the Total Environment* 574, pp. 509–519, 2017;
39. Bora A.J., Gogoi S., Baruah G., Dutta R.K., Utilization of co-existing iron in arsenic removal from groundwater by oxidation-coagulation at optimized pH, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, pp. 2683-2691, 2016;
40. Borah D., Satokawa S., Kato S., Kojima T., Surface-modified carbon black for As (V) removal, *Journal of Colloid and Interface Science*, 319(1), pp.53-62, 2008;
41. Borah D., Satokawa S., Kato S., Kojima T., Sorption of As(V) from aqueous solution using acid modified carbon black, *Journal of Hazardous Materials*, 162, pp.1269-1277, 2009;
42. Bowen H.J.M., *Elemental Chemistry of the Elements*. Academic Press, London, 1979;
43. Brierley C.L., Bioremediation of metal-contaminated surface and groundwater, *Geomicrobiol. J.*, 8, pp. 201–223, 1990;
44. Buruiian L.I., Avram E., Popa A., Stoica I., Ioan S., Influence of triphenylphosphonium pendant groups on the rheological and morphological properties of new quaternized polysulfone, *J. Appl. Polym. Sci.*, 129(4), pp.1752-1762, 2013;

45. Cavar S., Klapec T., Grubešić R.J., Valek M., High exposure to arsenic from drinking water at several localities in eastern Croatia. *Sci. Total Environ.* 339, pp. 277–282, 2005;
46. Cerovic Lj.S., Milonjic S.K., Todorovic M.B., Trtanj M.I., Pogozhev Y.S., Blagoveschenskii Y., Chen Y.N., Chai L.Y., Shu Y.D. *J. Hazard. Mater.* 160, pp.168-172, 2008;
47. Chabani M., Amrane A., Bensmaili A., Kinetics of nitrates adsorption on Amberlite IRA-400 resin. *Desalination*, 206, pp.560-567, 2007;
48. Chakravarty S., Dureja V., Bhattacharyya G., Maity S., Bhattacharjee S., Removal of arsenic from groundwater using low cost ferruginous manganese ore, *Water Res.*, 36(3), pp. 625–632, 2002;
49. Chanda M., O`Driscoll K.F., Rempel G.L., Ligand exchange sorption of arsenate and arsenite anions by chelatin resins in ferric ion form: II. Iminodiacetic chelatin resin Chelex 100. *React. Polym.*, 8, pp. 85-95, 1988;
50. Chappell W.R., Abernathy C.O., Calderon R.L. (Eds.), *Arsenic Exposure and Health Effects IV*. Elsevier, 2001;
51. Chatterjee A., Das D., Mandal B.K., Chowdhury T.R., Gautam S., & Chakraborti D., Arsenic in Ground Water in Six Districts of West Bengal, India: The Biggest Arsenic Calamity in the World Part 1. Arsenic Species in Drinking Water and Urine of the Affected People. *Analyst*, 120, pp. 643-650, 1995;
52. Chatterjee A., Das D., Chakraborti D., A Study of Ground Water Contamination by Arsenic in the Residential Area of Behala, Calcutta due to Industrial Pollution, *Environmental Pollution*, 80(1), pp. 57-65, 1993;
53. Chen W. Q., Shi Y.L., Wu S.L., Zhu Y.G., Anthropogenic arsenic cycles: A research framework and features, *Journal of Cleaner Production*, 139 pp. 328-336, 2016;
54. Chen Y.N., Chai L.Y., Shu Y.D., Study of arsenic(V) adsorption on bone char from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 160, pp.168-172, 2008;
55. Cheng-Che L., Hsin-Su Y., Ying-Chin K., Chronic arsenic exposure and its adverse health effects in Taiwan: A paradigm for management of a global

- environmental problem, Kaohsiung Journal of Medical Sciences, 27, pp. 411-416, 2011;
56. Cheng Y.Y., Huang N.C., Chang Y.T., Sung J.M., Shen K.H., Tsai C.C., Guo H.R., Associations between arsenic in drinking water and the progression of chronic kidney disease: A nationwide study in Taiwan, Journal of Hazardous Materials, 321, pp.432–439, 2017;
  57. Cheremisinoff P.N., Angelo C.M., Carbon adsorption applications, in: Carbon Adsorption Handbook, Ann Arbor Science Publishers, pp. 1–54, 1980;
  58. Choi C.M., Heo J., Kim N.J., Binding selectivity of dibenzo-18-crown-6 for alkali metal cations in aqueous solution: A density functional theory study using a continuum solvation model, Chem. Central J., 6(84), (doi: 10.1186/1752-153X-6-84), 2012;
  59. Chutia P., Kato S., Kojima T., Satokawa S., Adsorption of As(V) on surfactant-modified natural zeolites, Journal of Hazardous Materials, 162, pp. 204-211, 2009;
  60. Ciopec M., **Negrea A.**, Lupa L., Davidescu C.M., Negrea P., Sfârloagă P., Performance evaluation of the Fe-IR-120 (Na)-DEHPA impregnated resin in the removal process of As(V) from aqueous solution, Journal of materials science and engineering, 1(4), pp. 421-432, 2011;
  61. Ciopec M., **Negrea A.**, Lupa L., Davidescu C.M., Negrea P., Studies regarding As(V) adsorption from underground water by Fe-XAD8-DEHPA impregnated resin. Equilibrium sorption and fixed-bed column tests, Molecules, 19, pp. 16082-16101, 2014;
  62. Ciopec M., **Negrea A.**, Negrea P., Lupa L., Arsenic removal from underground water through adsorption onto XAD-7 impregnated resin with mixed extractants, AWERProcedia Advances in Applied Sciences, 1, pp. 201-216, 2013;
  63. Cortina J.L. and Warshawsky A., in: Marinsky, J.A. and Marcus, Y. (Eds.) Solvent Extraction. Ion Exchange., 13, 5, Marcel Dekker, New York, 1997;
  64. Csalagovitis I., Arsenic-bearing Artesian Waters of Hungary. Ann. Rep. Geological Institute of Hungary, 1992–1993/II, pp. 85–92, 1999;

65. Dambies L., Roze A., Guibal E., As(V) sorption on molybdate-impregnated chitosan gel beads (MICB), *Adv. Chitin Sci.*, 4, pp. 302–309, 2000;
66. Dambies L., Existing and prospective sorption technologies for the removal of arsenic in water, *Sep. Sci. Technol.*, 39(3), pp. 603–627, 2004;
67. Dambies L., Vincent T., Guibal E., Treatment of arsenic-containing solutions using chitosan derivatives: uptake mechanism and sorption performance, *Water Res.*, 36, pp. 3699–3710, 2002;
68. Das D., Chatterjee A., Samanta G., Mandal B., Roy Chowdhury T., Samanta G., Chowdhury P.P., Chanda C., Basu G., Lodh D., Nandi S., Chakraborty T., Mandal S., Bhattacharya S.M., Chakraborti D., Arsenic Contamination in Ground Water in Six Districts of West Bengal: the Biggest Arsenic Calamity in the World. *Analyst*, 119, pp.168-170, 1994;
69. Das N.K, Sengupta S.R., Arsenicosis: diagnosis and treatment, *Indian J Dermatol Venereol Leprol.*, 74(6), pp. 571-581, 2008;
70. Davidescu C.M., Dumitru R., **Negrea A.**, Lupa L., Ciopec M., Negrea P., Arsenic Removal Through Adsorption on Cobalt Nanoferrite, *Revista de Chimie*, 66( 11) pp.1742-1746, 2015;
71. Decizia Comisiei din 18 decembrie 2014 de modificare a Deciziei 2000/532/CE de stabilire a unei liste de deșeuri în temeiul Directivei 2008/98/CE a Parlamentului European și a Consiliului-2014/955/UE, 2014;
72. Dhoble R.M., Maddigapu P.R., Rayalu S.S., Bhole A.G., Dhoble A.S., Dhoble S.R., Removal of arsenic(III) from water by magnetic binary oxide particles (MBOP): Experimental studies on fixed bed column, *Journal of Hazardous Materials, Part B*, pp. 469-478, 2017;
73. Dinesh M., Singh K.P., Granular activated carbon, in: J. Lehr, J. Keeley, J. Lehr (Eds.), *Water Encyclopedia: Domestic, Municipal, and Industrial Water Supply and Waste Disposal*, Wiley–Interscience, New York, 2005;
74. Dinesh M., Pittman Jr. C.U., Steele P.H., Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review, *Energy Fuels*, 20(3), pp. 848–889, 2006;
75. Dinesh M., Pittman Jr. C.U., Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review, *Journal of Hazardous Materials*, 142(1–2), pp.1-53, 2007;

76. Durr K., Macpherson B.P., Warratz R., Hampel F., Tucek F., Helmreich M., Jux N., Ivanovic-Burmazovic I., Iron(III) complex of a crown ether-porphyrin conjugate and reversible binding of superoxide to its Iron(II) form, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, pp. 4217-4228, 2007;
77. Ecsedi Z., Lazău I., Păcurariu C., Microstructural analysis of the effects of polyvinyl alcohol content on the porosity of sol-gel derived alumina ceramics, *Microporous And Mesoporous Materials*, 118, pp. 453-457, 2009;
78. Egyedi K., Pataky E., Dermatologic aspects of arsenic poisoning caused by drinking water. *Beruf Umwelt*, 26, pp.54-60, 1978;
79. Elson C.M., Davies D.H., Hayes E.R., Removal of arsenic from contaminated drinking water by a chitosan/chitin mixture, *Water Res.*, 14(9), pp.1307–1311, 1980;
80. Ettinger A.S., Arbuckle T.E., Fisher M., Liang C.L., Davis K., Cirtiu C.M., Belanger P., LeBlanc A., Fraser W.D., Arsenic levels among pregnant women and newborns in Canada: Results from the Maternal-Infant Research on Environmental Chemicals (MIREC) cohort, *Environmetnal Research*, 153, pp. 8-16, 2017;
81. Faghihian H., Nejati-Yazdinejad M., Equilibrium Study of the Sorption of a Sulphur-containing Amino Acid by Clinoptilolite, *Adsorpt. Sci. Technol.*, 27(1), pp.19-29, 2009;
82. Feistel U., Otter P., Kunz S., Grischek T., Feller J., Field tests of a small pilot plant for the removal of arsenic in groundwater using coagulation and filtering, *Journal of Water process engineering*, in press, 2016;
83. Ferguson J.F., Gavis J., A review of the arsenic cycle in natural waters, *Water Res.*, 6, pp. 1259–1274, 1972;
84. Figueiredo B.R., Silva C.R., Mañay N., et al., Medical geology: a regional synthesis. In: Selinus, O., RBF, Centeno, J.A. (Eds.), *Medical Geology Studies in South, America Book Series International Year of Planet Earth*. Springer, Netherlands 2010;
85. Fraser B., Cancer cluster in Chile linked to arsenic contamination. *Lancet.*, pp. 379-603, 2012;

86. Frazer L., An ironclad solution to arsenic contamination, *Environ. Health Perspect.*, 113(6), A399401, 2005;
87. Fryxell G.E., Liu J., Hauser T.A., Nie Z., Ferris K.F., Mattigod S., Gong M., Hallen R.T., Design and synthesis of selective mesoporous anion traps, *Chem. Mater.*, 11(8), pp. 2148–2154, 1999;
88. Gabor A., Davidescu C.M., **Negrea A.**, Ciopec M., Lupa L., Behaviour of silica and florasil as solid supports in the removal process of As(V) from aqueous solutions, *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, pp. 1-9, 2015;
89. Gadd G.M., Accumulation of metal by micro-organisms and algae, in: H. Rehm (Ed.), *Biotechnology: A Complete Treatise*, vol. 6B, Special Microbial Processes, vol. 4, VCH, Verlagsgesellschaft, Weinheim, pp. 401–430, 1988;
90. Garelick H., Jones, H., *Mitigating Arsenic Pollution*. Chemistry International, 2008;
91. German M., Seingheng H., SenGupta A.K., Mitigating arsenic crisis in the developing world: Role of robust, reusable and selective hybrid anion exchanger (HAIX), *Sci. Total Environ.*, 488–489, pp. 547-553, 2014;
92. Ghimire K.N., Inoue K., Yamaguchi H., Makino K., Miyajima T., Adsorptive separation of arsenate and arsenite anions from aqueous medium by using orange waste, *Water Res.*, 37(20), pp. 4945–4953, 2003;
93. Ghimire K.N., Inoue K., Makino K., Miyajima , Adsorption removal of arsenic using orange juice residue, *Sep. Sci. Technol.*, 37(12), pp. 2785–2799, 2002;
94. Gihring T.M., Druschel G.K., McCleskey R.B., Hamers R.J., Banfield J.F., Rapid arsenite oxidation by *Thermus aquaticus* and *Thermus thermophilus*: field and laboratory investigations, *Environ. Sci. Technol.*, 35(19), pp. 3857–3862, 2001;
95. Glocheux Y., Albadarin A.B., Galan J. et al., Adsorption study using optimised 3D organised mesoporous silica coated with Fe and Al oxides for specific As(III) and As(V) removal from contaminated synthetic groundwater, *Microporous and Mesoporous Materials*, 198, pp. 101–114, 2014;
96. Gokel G., Crown W., *Ethers and Cryptands*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1991;



97. Goldberg S., Chemical modeling of arsenate adsorption on aluminum and iron oxide minerals, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50, pp.1154–1157, 1986;
98. Goldberg S., Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 66, pp. 413–421, 2002;
99. Gopal V., Elango K.P., Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of fluoride onto plaster of Paris, *J. Hazard. Mater.*, 141, pp.98-105, 2007;
100. Greenleaf J. E., J. C. Lin, A. K. SenGupta, Two novel applications of ion exchange fibers: Arsenic removal and chemical-free softening of hard water, *Environ. Progr.* 25, pp. 300-311, 2006;
101. Guo H., Stuben D., Berner Z., Kramar U., Adsorption of arsenic species from water using activated siderite–hematite column filters *J. Hazard. Mater.*, 151, pp. 628-635, 2008;
102. Guo X., Chen F., Removal of arsenic by bead cellulose loaded with iron oxyhydroxide from groundwater, *Environ. Sci. Technol.* 39(17), pp. 6808–6818, 2005;
103. Gupta K., Ghosh U.C, Arsenic removal using hydrous nanostructure iron(III)-titanium(IV) binary mixed oxide from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 161, pp. 884-892, 2009;
104. Gupta K., Basu T., Ghosh U.C., Sorption Characteristics of Arsenic(V) for Removal from Water Using Agglomerated Nanostructure Iron(III)-Zirconium(IV) Bimetal Mixed Oxide, *J. Chem. Eng. Data*, 54(8), pp. 2222-2228, 2009;
105. Gurzau E.S., Gurzau A.E., Arsenic in drinking water from groundwater in Transylvania, Romania. In: Chappell WR, Abernathy CO, Calderon RL, editors. *Arsenic exposure and health effects IV*. Amsterdam: Elsevier Science, pp.181-185,2001;
106. Guzman A., Jose L.N., Coreno O., Rodriguez I., Gutierrez S., Arsenic and fluoride removal from groundwater by electrocoagulation using a continuous filter-press reactor, *Chemosphere*, 144, pp. 2113-2120, 2016;

107. Habuda-Stanic M., Kuleš M., Kalajdzic B., Romić, K., Quality of groundwater in eastern Croatia. The problem of arsenic pollution. *Desalination* 210, pp. 157–162, 2007;
108. Halina B.R., Channa K., Olutola B.G., Odland J.Ø., Evaluation of in utero exposure to arsenic in South Africa, *Science of the Total Environment*, 575, pp. 338–346, 2017;
109. Hansen H.K., Ribeiro A., Mateus E., Biosorption of arsenic(V) with *Lessonia nigrescens*, *Miner. Eng.*, 19(5), pp. 486–490, 2006;
110. Hiraoka M., *Crown Compounds: Their Characteristics and Applications*, Elsevier, Amsterdam, 1982;
111. Hiraoka M., *Crown Ethers and Analogous Compounds*, Elsevier, Amsterdam, 1992;
112. Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G., Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review, *Sep. Purif. Methods*, 29(2), pp. 189-232, 2000;
113. Hosseini-Bandegharai A., Hosseini M.S., Sarw-Ghadi M., Zowghi S., Hosseini E., Hosseini-Bandegharai H., Kinetics, equilibrium and thermodynamic study of Cr(VI) sorption into toluidine blue o-impregnated XAD-7 resin beads and its application for the treatment of wastewaters containing Cr(VI). *Chemical Engineering Journal*, 160, pp.190-198, 2010;
114. Hsu J.C, Lin C.J., Liao C.H., Chen S., "Removal of As(V) and As(III) by reclaimed iron-oxide coated sands", *Journal of Hazardous Materials*, 153, pp. 817-826, 2008;
115. [http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/cww\\_bref\\_0203.pdf](http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/cww_bref_0203.pdf), Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques in Common Waste Water and Waste Gas Treatment / Management Systems in the Chemical Sector February 2003
116. <http://www.env.gov.nl.ca/env/waterres/cycle/groundwater/well/arsenic.html>, 2010, Government of Newfoundland and Labrador, Arsenic in Well Water
117. <http://www.sickkids.ca/PGPR/Symposia-and-Workshops/Oct-2007-china/arsenic-pollution/index.html>, Arsenic Pollution: Global Distribution – Evaluation and Monitoring
118. <http://www.soesju.org/arsenic/wb.htm>, Groundwater Arsenic Contamination in West Bengal – India, Reported work done by SOES

119. [http://www.who.int/ipcs/features/10chemicals\\_en.pdf](http://www.who.int/ipcs/features/10chemicals_en.pdf)
120. <http://www.who.int/ipcs/features/arsenic.pdf>, World Health Organization, 2010.  
Preventing Disease through Healthy Environmentse Exposure to Lead: a Major Public Health Concern. WHO, Geneva
121. <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs372/en/>, Arsenic, 2016
122. [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/arsenic.pdf?ua=1](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/arsenic.pdf?ua=1),  
Arsenic in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality
123. [http://www.env.gov.nl.ca/env/waterres/cycle/groundwater/well/arsenic\\_map.jpg](http://www.env.gov.nl.ca/env/waterres/cycle/groundwater/well/arsenic_map.jpg)
124. Hughes M.F., Arsenic toxicity and potential mechanisms of action, *Toxicol. Lett.*, 133, pp. 1-16, 2002;
125. Ianoș R., An efficient solution for single-step synthesis of  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  powders, *Journal of Materials Research*, 24 (1), pp. 245-252, 2009;
126. Ianoș R., Lazău I., Păcurariu C., The synthesis of some oxides using combustion method. Study of the reactivity of different metal nitrates – fuels mixtures, *Romanian Journal of Materials*, 36(2), pp. 102, 2006;
127. Ianoș R., Lazău I., Păcurariu C., Sinthesis of oxide compounds via combustion method, Ed. Politehnica, Timișoara, 2008;
128. Iberhan L., Wisniewski M., Removal of arsenic(III) and arsenic(V) from sulfuric acid solution by liquid–liquid extraction, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 78 pp. 659–665, 2003;
129. Ihos M., Teuca L., Negrea P., The reduction of the arsenic content from water through electrocoagulation. International Symposium “Environment and Industry”., 1, Bucharest. pp 157-163, 2005;
130. Isao Y., Hiroshi K., Keihei U., Selective adsorption of arsenic ions on silica gel impregnated with ferric hydroxide, *Anal. Lett.*, 9(12), pp. 1125–1133, 1976;
131. JCPDS: 19-0629- Joint Committee on Powder Diffraction Standards International Centre for Diffraction Data, 1997;
132. JCPDS: 33-0664- Joint Committee on Powder Diffraction Standards International Centre for Diffraction Data, 1997;
133. JCPDS: 46-1131- Joint Committee on Powder Diffraction Standards International Centre for Diffraction Data, 1997;

134. JCPDS: 38-0408- Joint Committee on Powder Diffraction Standards International Centre for Diffraction Data, 1997;
135. JCPDS: 81-0464- Joint Committee on Powder Diffraction Standards International Centre for Diffraction Data, 1997;
136. JCPDS: 76-2301- Joint Committee on Powder Diffraction Standards International Centre for Diffraction Data, 1997;
137. Jeong Y., Fan M., Singh S., Chuang C. L., Saha B., van Leeuwen J. H., Evaluation of iron oxide and aluminum oxide as potential arsenic(V) adsorbents, *Chemical Engineering and Processing*, 46, pp.1030-1039, 2007;
138. Ji J., Yuna Y., Zenga Z., Wang R., Zhenga X., Deng L., Li C., Preparation and arsenic adsorption assessment of PPESK ultrafiltration membranes with organic/inorganic additives, *Applied Surface Science*, 351, pp. 715–724, 2015;
139. Jonsson J., Sherman D.M., Sorption of As (III) and As(V) to siderite, green rust (fougerite) and magnetite; Implications for arsenic release in anoxic groundwaters, *Chem. Geol.* 255, pp.173-181, 2008;
140. Joyce S.T., Garry M.R., Perez V., Chang E.T., Low-level arsenic exposure and developmental neurotoxicity in children: A systematic review and risk assessment, *Toxicology*, 337, pp. 91–107, 2015;
141. Juang R.S., Preparation, properties and sorption behaviour of impregnated resin containing acidic organophosphorus extractants. *Proc. Natl. Sci. Council. ROC(A)*, 23, pp. 353-364, 1999;
142. Juang R.S., Swei S.L., Effect of dyes nature on its adsorption form aqueous solutions onto activated carbon, *Sep. Sci. Technol.*, 31(15), pp. 2143-2156, 1996;
143. Kadukova J., Vircikova E., Comparison of differences between copper bioaccumulation and biosorption, *Environ. Int.*, 31(2), pp. 227–232, 2005;
144. Kamala C.T., Chu K.H., Chary N.S., Pandey P.K., Ramesh S.L., Sastry A.R.K., Chandra Sekhar K., Removal of arsenic(III) from aqueous solutions using fresh and immobilized plant biomass, *Water Res.*, 39(13), pp. 2815–2826, 2005;

145. Kantipuly C., Katragadda S., Chow A., Gesser H.D., Chelating polymers and related supports for separation and preconcentration of trace metals, *Talanta*, 37, pp. 491-51, 1990;
146. Katsoyiannis I., Zouboulis A., Althoff H., Bartel H., As(III) removal from groundwater using fixed-bed up flowbioreactors, *Chemosphere*, 47, pp. 325–332, 2002;
147. Kim J., Benjamin M.M., Modeling a novel ion exchange process for arsenic and nitrate removal, *Water Research*, 38, pp. 2053-2062, 2004;
148. Kingsley J.J., Patil K.C., A novel combustion process for the synthesis of fine particle  $\alpha$ -alumina and related oxide materials, *Materials Letters*, 6(11-12), pp. 427-432, 1998;
149. Kiso Y., Jung Y.J., Yamada T., Nagai M., Min K.S., Removal properties of arsenic compounds with synthetic hydrotalcite compounds, *Water Sci. Technol., Water Supply*, 5(5), pp.75–81, 2005;
150. Kul A.R., Caliskan N., Equilibrium and kinetic studies of the adsorption of Zn (II) ions onto natural and activated kaolinites, *Adsorpt. Sci. Technol.*, 27(1), pp. 85-105, 2009;
151. Kundu S., Gupta A.K., As(III) removal from aqueous medium in fixed bed using iron oxide-coated cement (IOCC): Experimental and modeling studies, *Chemical Engineering Journal*, 129(1-3), pp. 123-131, 2007;
152. Kundu S., Gupta A.K., Adsorptive removal of As(III) from aqueous solution using iron oxide coated cement (IOCC): Evaluation of kinetic, equilibrium and thermodynamic models, *Sep. Purif. Technol.*, 51, pp. 165-172, 2006;
153. Kundu S., Kavalakatt S.S., Pal A., Ghosh S.K., Mandal M., Pal T., Removal of arsenic using hardened paste of Portland cement: batch adsorption and column study, *Water Res.*, 38(17), pp. 3780–3790, 2004;
154. Kuriakose S., Singh T.S., Pant K.K., Adsorption of As(III) from aqueous solution onto iron oxide impregnated activated alumina, *Water Quality Research Journal of Canada*, 39(3), pp. 258-266, 2004;
155. Kwon T., Tsigdinos G.A., Pinnavaia T.J., Pillaring of layered double hydroxides (LDHs) by polyoxometalate anions, *J. Am. Soc.*, 110(11), pp. 3653-3654, 1988;

156. Lata S., Samadder S.R., Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: A review, *Journal of Environmental Management*, 166, pp. 387-406, 2016;
157. Lazău I., Păcurariu C., Ecsdi Z., Ianoș R., *Unconventional Synthesis Methods of Oxide Compounds*, Ed. Politehnica, Timișoara, 2006;
158. Le Zeng, A method for preparing silica-containing iron (III) oxide adsorbents for arsenic removal, *Water Research*, 37(18), pp.4351-4452, 2003;
159. Lee C.G., Alvarez P.J.J., Nam A., Park S.J., Do T., Choi U.S., Lee S.H., Arsenic(V) removal using an amine-doped acrylic ion exchange fiber: Kinetic, equilibrium, and regeneration studies, *Journal of Hazardous Materials*, 325, pp.223-229, 2017;
160. Lenoble V., Laclautre C., Deluchat V., Serpaud B., Bollinger J.C., Arsenic removal by adsorption on iron(III) phosphate, *J. Hazard. Mater.* 123(1–3) pp. 262–268, 2005;
161. Li X., Cao Q., Luo F., Li J., Du Y., Adsorption of arsenate and arsenite anions from aqueous medium by using metal (III)-loaded amberlite resins. *Hydrometallurgy*, 91, 138-143, 2008;
162. Lindberg A.L., Goessler W., Gurzau E., Koppova K., Rudnai P., Kumar R., Fletcher T., Leonardi G., Slotova K., Gheorghiu E., Vahter M., Arsenic exposure in Hungary, Romania and Slovakia, *J Environ Monit.*, 8(1), pp.203-210, 2006;
163. Lo M.C., The arsenic content of farm products and fish in areas where high arsenic well water was used for agriculture and pisciculture, *Blackfoot Disease*, vol 6, Taiwan Provincial Department of Health, Taichung pp. 28–46, 1978;
164. Lupa L., Ciopec M., **Negrea A.**, Lazău R., Closed Cycle Process Investigations for Arsenic Removal from waters using adsorption on iron-containing materials followed by waste immobilization in Arsenic: Sources, environmental Impact and Human Health – A Material Geology perspective, Nova Science Publishers, pp. 325-354, 2013;
165. Maji S. K., Pal A., Pal T., Arsenic removal from real-life groundwater by adsorption on laterite soil. *Journal of Hazardous Materials*, 151, pp. 811-820, 2008;

166. Makavipour F., Pashley R.M., A study of ion adsorption onto surface functionalized silica particles, *Chemical Engineering, Journal*, 262, pp.119–124, 2015;
167. Mandal B.K., Suzuki K.T., Arsenic round the world: a review. *Talanta* 58(1), pp. 201-235, 2002;
168. Mandal B.K., Chowdhury T.R., Gautam S., Basu G.K., Chowdhury P.P., Chanda C.R., Lodh D., Karan N.K., Dhar R.K., Tamili D.T., Das D., Saha K.C., Chakraborti D., Chronic arsenic toxicity in West Bengal. *Current Science*, 72(2), pp. 114-117, 1997;
169. Mann B.R., Bhat S.C., Dasgupta M., Ghosh U.C., Studies on removal of arsenic from water using hydrated zirconium oxide, *Chem. Environ. Res.*, 8(1–2), pp. 51–56, 1999;
170. Manning B.A., Hunt M., Amrhein C., Yarmoff J.A., Arsenic(III) and arsenic(V) reactions with zerovalent iron corrosion products, *Environ. Sci. Technol.*, 36, pp. 5455–5461, 2002;
171. Manning B.A., Goldberg S., Adsorption and stability of arsenic(III) at the clay mineral–water interface, *Environ. Sci. Technol.*, 31(7), pp. 2005–2011, 1997a;
172. Manning B.A., Goldberg S., Arsenic(III) and arsenic(V) adsorption on three California soils, *Soil Sci.*, 162(12), pp.886–895, 1997b;
173. Mantell C.L., *Carbon and Graphite Handbook*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1968;
174. Masue Y., Loeppert R.H., Kramer T.A., Arsenate and arsenite adsorption and desorption behavior on coprecipitated aluminum: iron hydroxides, *Environ. Sci. Technol.*, 41, pp. 837–842, 2007;
175. Mazumder D.G., Chronic arsenic toxicity & human health. *Indian J. Med. Res.*, 128(4), pp. 436-447, 2008;
176. Mazumder G.N., Das Gupta J., Santra A., Pal A., Ghose A., Sarkar S., Cattopadhaya N., Chakraborti D., Non-cancer Effects of Chronic Arsenicosis with Special Reference to Liver Damage. Book: *Arsenic: Exposure and health effects*, Edited by C.O.Abernathy, R.L. Calderon and W.R.Chappell, Chapter 10, pp.112-123, 1997;

177. McAfee B.J., Gould W.D., Nedeau J.C., da Costa A.C.A., Biosorption of metal ions using chitosan, chitin, and biomass of *Rhizopus oryzae*, *Sep. Sci. Technol.*, 36(14), pp. 3207–3222, 2001;
178. McGrory E.R., Brown C., Bargary N., Williams N.H., Mannix A., Zhang C., Henry T., Daly E., Niccholas S., Petrunic B.M., Lee M., Morrison L., Arsenic contamination of drinking water in Ireland: A spatial analysis of occurrence and potential risk, *Science of the Total Environment*, 579(1), pp. 1863–1875, 2017;
179. Mendoza R.N., Medina I.S., Vera A., Rodriguez M.A., Study of the sorption of Cr(III) with XAD-2 resin impregnated with di-(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid (Cyanex 272), *Solvent Extr. Ion Exch.*, 18, pp. 319-343, 2000;
180. Meng X.G., Dadachov M., Korfiatis G.P., Christodoulatos C., Method of Preparing a Surface-activated Titanium Oxide Product and of Using the Same in Water Treatment Processes, Patent pending, application no. 20030155302, 2003;
181. Miloudi H., Tayeb A., Boos A., Mehyou Z., Goetz-Grandmont G., Bengueddach A., Preparation of silicas impregnated with HPBI, HPMSF and DEHPA and their application in the solid–liquid extraction of Cu(II) and Zn(II), *Arab. J. Chem.*, DOI 10.1016/j.arabjc.2013.06.023, in press, 2013;
182. Mînzatu V., Negrea P., **Negrea A.**, Ciopec M., Bumbu B., Golban A., Vasile A., Removal of organic compounds from industrial wastewater using physico-chemical methods, *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, Water pollution XIII, 209, pp.185-195, 2016;
183. Mohapatra P.K., Lakshmi D.S., Bhattacharyya A., Manchanda V.K., Evaluation of polymer inclusion membranes containing crown ethers for selective cesium separation from nuclear waste solution, *Journal of Hazardous Materials*, 69(1–3), pp. 472–479, 2009;
184. Molinari R., P. Argurio, Arsenic removal from water by coupling photocatalysis and complexation-ultrafiltration processes: A preliminary study, *Water research*, 109, 2017, pp. 327-336;
185. Mondal P., Majumder C.B., Mohanty B., Effects of adsorbent dose, its particle size and initial arsenic concentration on the removal of arsenic, iron and



- manganese from simulated ground water by FeIII impregnated activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 150, pp. 695-702, 2008;
186. Moore J.N., Walker J.R., Hayes T.H., Reaction scheme for the oxidation of As(III) to arsenic(V) by birnessite, *Clays Clay Miner.*, 38, pp.549–555, 1990;
187. Mudhoo A., Sharma S.K., Garg V.K., Tseng C.H., Arsenic: an overview of applications, health, and environmental concerns and removal processes. *Crit. Rev. Environ.Sci. Technol.*, 41(5), pp. 435–519, 2011;
188. Mukherjee S.A., Sengupta M.K., Hossain M.A., Ahamed S., Das B., Nayak B., Lodh D., Rahman M.M., Chakraborti D., Arsenic Contamination in Groundwater: A Global Perspective with Emphasis on the Asian, *J Health Popul. Nutr.*, 24(2), pp.142-163, 2006;
189. Munoz J.A., Gonzalo A., Valiente M., Arsenic adsorption by Fe(III)- loaded open-celled cellulose sponge. Thermodynamic and selectivity aspects, *Environ. Sci. Technol.*, 36(15), pp. 3405–3411, 2002;
190. Muntean C., **Negrea A.**, Ciopec M., Lupa L., Negrea P., Rosu D., Studies regarding the arsenic removal from water, *Chem. Bull Politehnica Univ. Timișoara*, 54(68), 1, p. 18-20, 2009;
191. Muraviev D., Ghantous L., Valiente M., Stabilization of solvent impregnated resin capacities by different techniques. *React. Funct. Polym.*, 38, pp. 259-268, 1998;
192. Murugesan G.S., Sathishkumar M., Swaminathan K., Arsenic removal from groundwater by pretreated waste tea fungal biomass, *Bioresour. Technol.* 97(3), pp. 483–487, 2006;
193. Mustafa S., Shah K.H., Naeem A., Waseem M., Tahir M., Chromium (III) removal by weak acid exchanger Amberlite IRC-50 (Na), *Journal of Hazardous Material*, 160, pp. 1-5, 2008;
194. Nagy G, Korom L., Late skin symptoms of arsenic poisoning in the arsenic endemy in BugacAlsomonostor. *Z Hautkr*, 58, pp. 961-965, 1983;
195. Nasir K., A. Shujaat, T. Aqidat, A. Jamil, Immobilization of arsenic on rice husk, *Adsorpt. Sci. Technol.*, 16(8), pp. 655–666, 1998;
196. Neamtiu I., Michael S. Bloom, Gabriel Gati, Walter Goessler, Simona Surdu, Cristian Pop, Simone Braeuer, Edward F. Fitzgerald, Calin Baci, Ioana

- Rodica Lupsa, Doru Anastasiu, Eugen Gurzau, Pregnant women in Timis County, Romania are exposed primarily to low-level (<10 µg/L) arsenic through residential drinking water consumption, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 218(4), pp.371-379, 2015;
197. **Negrea A.**, Muntean C., Ciopec M., Lupa L., Negrea P., Removal of Arsenic from Underground Water to obtain Drinking Water, *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. (Timisoara)*, 54(68), 2, pp. 82-84, 2009;
  198. **Negrea A.**, Lupa L., Ciopec M., Muntean C., Lazău R., Motoc M., Arsenic removal from Aqueous solutions using a binary mixed oxide, *Revista de Chimie*, 61(7), pp. 691-695, 2010 a;
  199. **Negrea A.**, Ciopec M., Lupa L., Muntean C., Lazau R., Negrea P., Kinetic and thermodynamic aspects of arsenic (III) adsorption onto iron oxide obtained from iron oxalate, *Water pollution X, WIT Transaction on Ecology and Environment*, 135, pp. 117-129, 2010 b;
  200. **Negrea A.**, Lupa L., Ciopec M., Lazău R., Muntean C., Negrea P., Adsorption of As(III) ions onto iron-containing waste sludge, *Adsorption Science & Technology*, 28(6), pp. 467-480. 2010 c;
  201. **Negrea A.**, Muntean C., Lupa L., Lazau R., Ciopec M., Negrea P., Arsenite adsorption on some materials containing iron. Effect of anionic species, *Chem. Bull. "Politehnica" Univ., Timișoara*, 55(69),1, pp.46-49, 2010 d;
  202. **Negrea A.**, Lupa L., Muntean C., Ciopec M., Negrea P., Istrate R., Studies on adsorption in column of As(III) from water on iron containing materials, *Chem. Bull. "Politehnica" Univ., Timișoara*, 55(69), 2, pp. 123-126, 2010 e;
  203. **Negrea A.**, Lazau I., Lupa L., Lazau R., Ciopec M., Brevet de inventie – nr. a2011 00487/20.05.2011, RO 127098-A0; RO 127098-A3, OSIM, Titlul: Procedeul de îndepărtare a arsenului din ape și imobilizare a deșeurilor rezultate în matrici vitroase, 2011 a;
  204. **Negrea A.**, Lupa L., Ciopec M., Negrea P., Experimental and Modelling Studies on As(III) Removal from Aqueous Medium on Fixed Bed Column, *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. (Timisoara) Volume 56(70)*, 2, pp. 89-93, 2011 b;

205. **Negrea A.**, Ciopec M., Lupa L., Davidescu C.M., Popa A., Ilia G., Negrea P., Removal of As(V) by Fe(III) loaded XAD7 impregnated resin containing di(2-ethylhexyl) phosphoric acid DEHPA): Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic modeling studies, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 565, pp. 3830-3838, 2011 c;
206. **Negrea A.**, Ciopec M., Davidescu C.M., Lupa L., Negrea P., Popa A., Adsorption characteristic of As(V) onto Fe-XAD7-DEHPA-resin, *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. (Timișoara)*, 56(70), 1, pp. 20-23, 2011 d;
207. **Negrea A.**, Ciopec M., Lupa L., Davidescu C.M., Popa A., DEHPA impregnated resin, *Revista de Chimie*, octombrie, 62(10), pp. 1008-1011, 2011 e;
208. **Negrea A.**, Ciopec M., Muntean C., Negrea P., Lupa L., Lazău R., Studii comparative privind depoluarea apelor cu conținut de As, prin adsorbție pe materiale oxidice, *Bul. AGIR*, nr. 2, pp. 71-77, 2011 f;
209. **Negrea A.**, Negrea P., Ciopec M., Grozav I., Lupa L., Davidescu C.M., The design of the experiments of arsenic removal from aqueous solutions onto Fe-XAD8-DEHPA, *Water pollution XI, WIT Transaction on Ecology and Environment*, 164, pp. 427-436, 2012;
210. **Negrea A.**, Muntean C., Bodnarescu I., Ciopec M., Motoc M., Effect of Matrix Solution on As(V) adsorption onto Iron-containing Materials, *Revista de Chimie*, 64(4), pp. 397-406, 2013 a;
211. **Negrea A.**, Lupa L., Lazau R., Ciopec M., Pop O., Motoc M., Adsorption properties of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> mixtures in the removal process of As(III) from underground waters, *Revista de chimie* 64(5), pp. 487-494, 2013 b;
212. **Negrea A.**, Popa A., Ciopec M., Lupa L., Negrea P., Davidescu C.M., Motoc M., Mînzatu V., Phosphonium grafted styrene-divinylbenzene resins impregnated with iron(III) and crown ethers for arsenic removal, *Pure Appl. Chem.*, 86(11), 1729-1740, 2014;
213. **Negrea A.**, Ciopec M., Negrea P., Lupa L., Popa A., Davidescu C.M., Ilia G., Separation of As<sup>V</sup> from aqueous solutions using chelating polymers containing Fe<sup>III</sup>- loaded phosphorus groups, *Open Chemistry*, 13, pp. 105-112, 2015;

214. **Negrea A.**, Ciopec M., Negrea P., Mînzatu V., Duțeanu N., Removal efficiency of As(III) from wastewater through electrocoagulation, Annual International Conference on Sustainable Energy and Environmental Science (SEES 2017), Singapore, Martie, 2017, in press;
215. Negrea P., **Negrea A.**, Lupa L., Mițoi L., The influence of the interferences from the samples matrix on the arsenite analysis by HG-AAS, Proceedings of the International Symposium on Trace Elements in Food Chain, Budapest, 25-27 May, 2006;
216. Nesbitt H.W., Canning G.W., Bancroft G.M., XPS study of reductive dissolution of 7 angstrom-birnessite by  $H_3AsO_3$ , with constraints on reaction mechanism, *Geochim. Cosmochim. Acta* 62 pp. 2097–2110, 1998;
217. Nguyen V.T., Vigneswaran S., Ngo H.H., Shon H.K., Kandasamy J., Arsenic removal by a membrane hybrid filtration system, *Desalination*, 236, pp. 363-369, 2009;
218. Nickson R.T., McArthur J.M., Ravenscroft P., Burgess W.G., Ahmed, K.M., Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal, *Appl. Geochem.*, 15(4), pp.403-413, 2000;
219. Nikolaidis N.P., Dobbs G.M., Lackovic J.A., Arsenic removal by zero-valent iron: field, laboratory and modeling studies, *Water Research*, 37(6), pp. 1417-1425, 2003;
220. Ning R.Y., Arsenic removal by reverse osmosis, *Desalination*, 143, pp. 237-241, 2002;
221. Nriagu J.O., *Arsenic in the Environment: Part I: Cycling and Characterization*, J. Wiley, pp. 430, 1994;
222. Ohe K., Tagai Y., Nakamura S., Oshima T., Baba Y., Adsorption behavior of arsenic(III) and arsenic(V) using magnetite, *Journal of Chemical Engineering Japan*, 38, pp. 671-676, 2005;
223. Ongley L.K., Armienta M.A., Heggeman K., Lathrop A.S, Mango H., Miller W., Pickelner S., Arsenic removal from contaminated water by the Soyatal Formation, Zimapán Mining District, Mexico—a potential lowcost low-tech remediation system, *Geochem.: Explor. Environ. Anal.*, 1(1), pp.23–31, 2001;

224. O'Reilly J., Watts M.J., Shaw R.A., Marcilla A.L., Ward N.I., Arsenic contamination of natural waters in San Juan and La Pampa, Argentina, *Environ Geochem Health.*, 32(6), pp. 491-515, 2010;
225. Oscarson D.W., Huang P.M., Liaw W.K., Role of manganese in the oxidation of arsenite by freshwater lake sediments, *Clays Clay Miner.* 29, pp. 219–225; 1981;
226. Oscarson D.W., Huang P.M., Liaw W.K., The oxidation of arsenite by aquatic sediments, *J. Environ. Qual.* 9, pp. 700–703, 1980;
227. Oscarson D.W., Huang P.M., Liaw W.K., Hammer U.T., Kinetics of oxidation of arsenite by various manganese dioxides, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47, pp. 644–648, 1983;
228. Oshima T., Kondo K., Ohto K., Inoue K., Baba Y., Preparation of phosphorylated bacterial cellulose as an adsorbent for metal ions, *React. Func. Polym.*, 68, pp. 376-383, 2008;
229. Pakzadeh B., Batista J.R., Surface complexation modeling of the removal of arsenic from ion-exchange waste brines with ferric chloride, *Journal of Hazardous Materials*, 188(1–3), pp. 399-407, 2011;
230. Parga J. R., Cocke D.L, Valenzuela J.L, Gomes J.A., Kesmez M., Irwin G., Moreno H., Weir M., Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated groundwater in La Comarca Lagunera Mexico, *Journal of Hazardous Materials*, B124, pp. 247-254, 2005;
231. Partey F., Norman D., Ndur S., Nartey R., Arsenic sorption onto laterite iron concretions: Temperature effect, *Journal of Colloid and Interface Science*, 321, pp. 493-500, 2008;
232. Pataky J., Lusztig G., Arsenic liver cirrhosis in several members of a family. *Z Gesamte Inn Med*, 17, pp. 668-738, 1958;
233. Patil K.C., Aruna S.T., Ekambaram S., Combustion synthesis, *Current Opinion in Solid State Materials Science*, 2, pp. 158-165, 1997;
234. Patil K.C., Aruna S.T., Mimani T., Combustion synthesis: an update, *Current Opinion in Solid State Materials Science*, 6, pp. 507-512, 2002;
235. Pârlea M., Muntean C., *Qualitative Analytical Chemistry. Theoretical Aspects*, Eurobit, Timișoara, 2001;

236. Pena M.E., Korfiatis G.P., Patel M., Lippincott L., Meng X., Adsorption of As(V) and As(III) by nanocrystalline titanium dioxide, *Water Res.*, 11, pp. 2327–2337, 2005;
237. Perrich J.R., *Activated Carbon Adsorption for Wastewater Treatment*, CRC press, Inc., Boca Raton, FL, 1981;
238. Pilsniak M., Trochimczuk A.W., Apostoluk W., The Uptake of Gold(I) from Ammonia Leaching Solution by Imidazole Containing Polymeric Resins, *Separ. Sci. Technol.*, 44(5), pp. 1099-1119, 2009;
239. Pokhrel D., Viraraghavan T., Arsenic removal from an aqueous solution by a modified fungal biomass, *Water Res.* 40(3), pp. 549–552, 2006;
240. Prasad G., Removal of As(V) from aqueous systems by adsorption onto geological materials, in: J.O. Nriagu (Ed.), *Arsenic in the Environment. Part I. Cycling and Characterization*, John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, 26, pp. 119–132, 1994,;
241. Qu D., Wang J., Hou D., Luan Z., Fan B., Zhao C, Experimental study of arsenic removal by direct contact membrane distillation, *Journal of Hazardous Materials*, 163, pp.874-879, 2009;
242. Radovic L.R., *Chemistry and Physics of Carbon*, Marcel Dekker, Inc., New York, 27, 2000;
243. Raevskii O.A, Trepalin S.V., Zubareva V.E., Batyr D.G., Vibrational spectra and structure of complex of dibenzo-18-crown-6 with calcium nitrate, *Russ. Chem. Bulletin*, 34(7), pp. 1441-1444, 1985;
244. Rahim M., Hakim M.R., Haris M., Application of biopolymer composites in arsenic removal from aqueous mediu: A review, *Journal of Radiation Research and Applied Sciencce*s, 8, pp. 255-263, 2015;
245. Rahman I.M.M., Begum Z.A., Hasegawa H., Selective separation of elements from complex solution matrix with molecular recognition plus macrocycles attached to a solid-phase: A review, *Microchem. J.* 110, pp.485-493, 2013;
246. Ramesh A., Hasegawa H., Maki T., Ueda K., Adsorption of inorganic and organic arsenic from aqueous solution by polymeric Al/Fe modified montmorillonite, *Separation and Purification Technology*, 56, pp. 90-100, 2007;

247. Ratan K. D., Biswas B.Kr., Gautam S., Badal Kr.M., Chakraborti D., Shibtosh R., Abu J., Ariful I., Gulshan A., Saiful K., Khan A.W., Ahmed S.A., Hadi S.A., Groundwater arsenic calamity in Bangladesh., *Current Science*, 73(1), pp.48-59, 1997;
248. Ratnaike R.N., Acute and chronic arsenic toxicity, *Post Grad. Med. J.*, 79(933), pp. 391-396, 2003;
249. Ridvan S., Nalan Y., Adil D., Biosorption of cadmium, lead, mercury, and arsenic ions by the fungus *Penicillium purpurogenum*, *Sep. Sci. Technol.*, 38(9), pp. 2039–2053, 2003;
250. Roberts L.C., Hug S.J., Ruettimann T., Khan A.W., Rahman M.T., Arsenic removal with iron(II) and iron(III) in waters with high silicate and phosphate concentrations, *Environ. Sci. Technol.*, 38, pp. 307–315, 2004;
251. Rowland H.A.L., Omoregie E.O., Millot R., Jimenez C., Mertens J., Baciuc C., Hug S.J., Berg M., Geochemistry and arsenic behaviour in groundwater resources of the Pannonian Basin (Hungary and Romania), *Applied Geochemistry*, 26(1), pp.1-17, 2011;
252. Roy P., Mondal N.K., Das K., Modeling of the adsorptive removal of arsenic: A statistical approach, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), pp.585-597, 2014;
253. Saada A., Breeze D., Crouzet C., Cornu S., Baranger P., Adsorption of arsenic(V) on kaolinite and on kaolinite–humic acid complexes: role of humic acid nitrogen groups, *Chemosphere*, 51(8), pp. 757–763, 2003;
254. Saha B., Gill R. J., Bailey D. G., Kabay N., Arda M., Sorption of Cr(VI) from aqueous solution By Amberlite XAD-7 resin impregnated with Aliquat 336., *React. Funct. Polym.* 60, 223-244, 2004,;
255. Saha B., Bains R., Greenwood F., Physicochemical characterization of granular ferric hydroxide (GFH) for arsenic(V) sorption from water, *Sep. Sci. Technol.*, 40(14), pp. 2909–2932, 2005;
256. Salazar H., Nunes-Pereira J., Correia D.M., Cardoso V.F., Gonçalves R., Martins P.M., Ferdov S., Martins M.D., Botelho G., Lanceros-Méndez S., Selective separation of elements from complex solution matrix with molecular

- recognition plus macrocycles attached to a solid-phase: A review, *Materials Chemistry and Physics*, 183, pp. 430-434, 2016;
257. Samfira I., Negrea P., Lupa L., Ciopec M., **Negrea A.**, Pentea M., Sarac I., Butnariu M., Remediation of rare earth element pollutants by sorption process using organic natural sorbents, *International Journal of environmental research and public health*, 12, pp.11278-11287, 2015;
258. Say R., Yilmaz N., Denizli A., Biosorption of cadmium, lead, mercury, and arsenic ions by fungus *Penicillium Purpurogenum*, *Sep. Sci. Technol.*, 38(9) pp. 2039–2053, 2003;
259. Scott M.J., Morgan J.J., Reactions at oxides surfaces. 1. Oxidation of As(III) by synthetic birnessite, *Environ. Sci. Technol.* 29, pp. 1898–1905, 1995;
260. Shan H.Y. Citation Review of Lagergren Kinetic Rate Equation on Adsorption Reaction, *Scientometrics*, 59, pp. 171-177, 2004;
261. Shi H., Shi X., Liu K.J., Oxidative mechanism of arsenic toxicity and carcinogenesis, *Mol. Cell. Biochem.*, 255, pp. 67-78, 2004;
262. Singh D.B., Prasad G., Rupainwar D.C., Adsorption technique for the treatment of As(V)-rich effluents, *Colloid Surf.*, A111(1–2), pp. 49–56, 1996;
263. Singh D.B., Prasad G., Rupainwar D.C., Singh N., As( III) removal from aqueous solution by adsorption, *Water, Air, Soil Pollut.* 42, pp. 373-386, 1988;
264. Singh T.S., Pant K.K., Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina, *Sep. Purif. Technol.*, 36, pp. 139–147, 2004;
265. Singh T.S., Pant K.K., Experimental and modelling studies on fixed bed adsorption of As(III) ions from aqueous solution, *Sep. Purif. Technol.*, 48(3) pp. 288–296, 2006 a;
266. Singh T.S., Pant K.K., Kinetics and mass transfer studies on the adsorption of arsenic onto activated alumina and iron oxide impregnated activated alumina, *Water Qual. Res. J. Can.*, 41(2), pp. 147–156, 2006 b;
267. Smedley P.L., Kinniburgh D.G., A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, *Appl. Geochem.*, 17(5), pp.517–568, 2002;



268. Smith E., Naidu, R., Alston, A.M., Arsenic in the soil environment: a review, *Adv. Agron.*, 64, pp. 149–195, 1998;
269. So H.U., Postma D., Jakobsen R., Larsen F., Sorption and desorption of arsenate and arsenite on calcite, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72, pp. 5871-5884, 2008;
270. Song S., Lopez-Valdivieso A., Hernandez-Campos D.J., Peng C., Monroy-Fernandez M.G., Razo-Soto L., Arsenic removal from high-arsenic water by enhanced coagulation with ferric ions and coarse calcite, *Water Research*, 40, pp. 364-372, 2006;
271. STAS 708/2-83, -Porțelan și faianță de menaj – Încercări chimice;
272. Stoia M., Barvinschi P., Barbu-Tudoran L., **Negrea A.**, Barvinschi F., Influence of thermal treatment on the formation of zirconia nanostructured powder by thermal decomposition of different precursors, *Journal of Crystal Growth*, 381, p. 93-99, 2013;
273. Suda A., Tomoyuki M., Functional effects of manganese and iron oxides on the dynamics of trace elements in soils with a special focus on arsenic and cadmium: A review, *Geoderma*, 270, pp. 68-75, 2016;
274. Tarit R.C., Mandal B.Kr., Samanta G., Basu G.Kr., Chowdhury P.P., Chanda C.R., Karan N.Kr., Lodh D., Dhar R.Kr., Das D., Saha K.C., Chakraborti D., Arsenic in groundwater in seven districts of West Bengal, India-the biggest arsenic calamity in the world: the status report up to August 1995. Book: *Arsenic: Exposure and health effects*, Edited by C.O.Abernathy, R.L. Calderon and W.R. Chappell, Chapter 9, pp.91-111, 1997;
275. Thirunavukkarasu O.S., Viraraghavan T., Subrmanian K.S., Arsenic removal from drinking water using granular ferric hydroxide, *Water SA*, 29 (2), pp. 161-170, 2003;
276. Tijjo J., Dubey B., McBean E.A., A critical review of arsenic exposures for Bangladeshi adults, *Science of the Total Environment*, 527–528, pp. 540–551, 2015;
277. Tokunaga S., Wasay S.A., Park S.W., Removal of arsenic(V) ion from aqueous solutions by lanthanum compounds, *Water Sci. Technol.* 35(7) pp. 71–78, 1997;

278. Tseng C.H., Blackfoot disease and arsenic: a never-ending story, *J. Environ., Sci. Health*, 23(1), pp. 55-74, 2005;
279. Tseng C.H., Arsenic methylation, urinary arsenic metabolites and human diseases: current perspective. *J. Environ. Sci. Health Part C*, 25 (1), pp. 1-22, 2007;
280. Ujevic M., Duic Z., Casiot C., Sipos L., Santo V., Dadic Z., Halamic J., Occurrence and geochemistry of arsenic in the groundwater of Eastern Croatia., *Appl. Geochem.*, 25, pp. 1017–1029, 2010;
281. Urbano B.F., Rivas B.L., Martinez F., Alexandratos S.D, Water-insoluble polymer–clay nanocomposite ion exchange resin based on N-methyl-D-glucamine ligand groups for arsenic removal, *Reactive and Functional Polymers*, 72(9), pp. 642-649, 2012;
282. Vahter M., Mechanisms of arsenic biotransformation. *Toxicology*, 181-182, pp. 211-217, 2002;
283. Van de Wiele T., Gallawa C.M., Kubachka K.M., Creed J.T., Basta N., Dayton E.A., Arsenic metabolism by human gut microbiota upon in vitro digestion of contaminated soils. *Environ. Health Perspect.*, pp. 1004-1009, 2010;
284. Vancea C., Moșoarcă G., **Negrea A.**, Motoc M., Kaycsa D., Samoila C., Molybdenum-phosphate glass with high MoO<sub>3</sub> content, *Revista de Chimie*, 61(9), pp. 848-852, 2010;
285. Varsanyi I., Arsenic in deep groundwater. In: Miles DL, Editor. *Proceedings of the 6th International Symposium on Water-rock interaction (WR1-6)*. Malvern: AA Balkema Rotterdam, pp. 715-722, 1989;
286. Varsányi I., Kovács, L.Ó., Arsenic, iron and organic matter in sediments and groundwater in the Pannonian Basin, Hungary. *Appl. Geochem.*, 21, pp.949–963, 2006;
287. Veglio F.F., Beolchini, Removal of metals by biosorption: a review, *Hydrometallurgy*, 44, pp. 301–316, 1997;
288. Vidovic M., Nikic, Z., Milovanovic, B., Water quality of the North Banat basal aquifer system, *Geograph. Pannon.*, 10, pp. 43–46, 2006;

289. Vithanage M., Herath I., Joseph S., Bundschuh J., Bolan N., Ok Y.S., Kirkham M.B., Rinklebe J., Interaction of arsenic with biochar in soil and water: A critical review, *Carbon*, 113, pp. 219-230, 2017;
290. Voda R., **Negrea A.**, Lupa L., Ciopec M., Negrea P., Davidescu C.M., Butnariu M., Nanocrystalline ferrites used as adsorbent in the treatment process of waste waters resulted from ink jet cartridges manufacturing, *Open Chemistry*, 13, pp. 743-747, 2015;
291. Wang B.F., Li L.R., Zhu Y.M., Kang Q., Zhang J.J., Study on the influence of crown ether on arsenic behavior during coal pyrolysis, *J. Coal Sci. Eng., (China)*, 19, pp. 375-380, 2013;
292. Wang L, Chen A.S.C, Sorg T.J., Fields K.A., Field evaluation of As removal by IX ans AA, *Journal of the American Water Works Association*, 94, pp. 161-173, 2002;
293. Wang S., Mulligan C.N., Occurrence of arsenic contamination in Canada: sources, behavior and distribution, *Sci. Total Environ.*, 366(2), pp. 701–721, 2006.
294. Wang S.L., Chang F.H., Liou S.H., Wang H.J., W.F. Li, Hsieh D.P.H., Inorganic arsenic exposure and its relation to metabolic syndrome in an industrial area of Taiwan, *Environ. International*, 33(6), pp. 805-811, 2007;
295. Wasiuddin N.M., Tango M., Islam M.R., a novel method for arsenic removal at low concentrations, *Energy Sources*, 24, pp. 1031–1041, 2002;
296. Welch A.H., Lico M.S., Hughes J.L., Arsenic in groundwater of the western, United States. *Groundwater*, 26(3), pp. 333-347, 198;
297. Wilkie J.A., Hering J.G., Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 107, pp. 97–110, 1996;
298. Wu H.Y., Chen K.P., Tseug W.P., Hsu C.L., Epidemiologic studies on blackfoot disease. Prevalence and incidence of the disease by age, sex, year, occupation and geographic distribution, Taipei: Mem Coll Med Natl Taiwan Univ, 7, pp. 33–50, 1961;
299. Yang L., Shahrivari Z., Liu P.K.T., Sahimi M., Tsotsis T.T., Removal of trace levels of arsenic and selenium from aqueous solutions by calcined and

- uncalcined layered double hydroxides (LDH), *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 pp. 6804–6815, 2005;
300. Zeng L., A method for preparing silica-containing iron (III) oxide adsorbents for arsenic removal, *Wat. Res.*, 37, pp. 4351-4358, 2003;
301. Zeng L., Arsenic adsorption from aqueous solution on an Fe(III) – Si binary oxide adsorbent, *Water Quality Research Journal of Canada*, 39(3), pp. 267-275, 2004;
302. Zhang L., Qin X., Tang J., Liu W., Yang H., Review of arsenic geochemical characteristics and its significance on arsenic pollution studies in karst groundwater, Southwest China, *Applied Geochemistry*, in press, 2016;
303. Zhang Y., Yang M., Dou X.M., He H., Wang D.S., Arsenate adsorption on an Fe–Ce bimetal oxide adsorbent: role of surface properties, *Environ. Sci. Technol.*, 39(18), pp. 7246–7253, 2005;
304. Zhao D., Yang Y., Wang C., Chen J.P., Zirconium/PVA modified flat-sheet PVDF membrane as a cost-effective adsorptive and filtration material: A case study on decontamination of organic arsenic in aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 477, pp. 191-200, 2016;
305. Zhimang G., Fang J., Deng B., Preparation and evaluation of GAC-based iron containing adsorbent for arsenic removal, *Environmental Science and Technology*, 39(18), pp.3833-3843, 2005;
306. Zhu X., Jyo A., Removal of arsenic(V) by zirconium(IV)-loaded phosphoric acid chelating resin, *Separation Science and Technology*, 36, pp. 3175-3189, 2001;