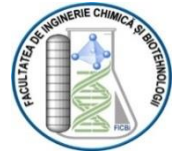




**UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" DIN
BUCUREȘTI**
**ȘCOALA DOCTORALĂ - FACULTATEA DE
INGINERIE CHIMICĂ ȘI BIOTEHNOLOGII**



TEZĂ DE DOCTORAT

Nanomateriale pe bază de carbon în tratarea apelor naturale

-REZUMAT-

Doctorand:

Daniela Elisabeta Alexandru (Bogdan)

Conducător de doctorat:

Prof. ing. dr. Alina Catrinel ION

BUCUREȘTI

2023

Cuprinsul tezei

Abrevieri	7
Lista figurilor	8
Lista tabelelor	12
Mulțumiri	15
Introducere	17
PARTEA TEORETICĂ	21
Capitolul 1. APE NATURALE	21
1.1. Introducere	21
1.2. Clasificarea apelor naturale	22
1.2.1. Apele de suprafață	23
1.2.2. Apele subterane	23
1.3. Compoziția chimică a apelor naturale	23
1.3.1. Ape de suprafață	23
1.3.2. Ape subterane	24
1.3.3. Ape naturale minerale	24
1.4. Parametrii de calitate ai apelor naturale minerale	25
1.5. Contaminanți prezenți în apele naturale	27
1.6. Radioactivitatea apelor naturale	29
Capitolul 2. METODE DE TRATARE A APELOR NATURALE	32
2.1. Clasificarea metodelor de tratare.....	32
2.2. Aplicarea unor nanomateriale pe bază de carbon în tratarea apelor naturale.....	37
2.3. Nanomateriale pe bază de carbon aplicate ca sorbenți în tratarea apelor naturale.....	39
2.4. Caracterizarea proceselor de sorbție pe nanomateriale pe bază de carbon	44
2.4.1. Tipuri de adsorbție solid-lichid	45
2.4.2. Izoterme de sorbție	46
2.4.3. Factori care influențează adsorbția	52
PARTEA EXPERIMENTALĂ	54
Capitolul 3. CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ ȘI RADIOMETRICĂ A UNOR APE NATURALE MINERALE CARBOGAZOASE	54
3.1. Introducere.....	54
3.2. Partea experimentală.....	55
3.2.1. Reactivi și instrumente	55
3.2.2. Colectarea și pregătirea probelor.....	56
3.2.3. Instrumentarul folosit în măsurătorile radiometrice.....	57
3.3. Rezultate și discuții	58
3.3.1. Analiza rezultatelor obținute din determinările cromatografice.....	58
3.3.2. Rezultatele analizelor radiometrice	67
3.4. Concluzii parțiale	70

Capitolul 4. DETERMINAREA CROMATOGRAFICĂ A SPECIILOR CU AZOT DIN APELE NATURALE MINERALE PRIN CROMATOGRAFIE DE IONI	72
4.1. Introducere	72
4.2. Partea experimentală	75
4.2.1. Instrumente si reactivi utilizati pentru separarea ionilor	75
4.2.2. Mod de lucru	76
4.2.3. Validarea metodei optimizate de analiză	76
4.3. Rezultate și discuții	77
4.4. Concluzii parțiale	84
Capitolul 5. DISTRIBUȚIA UNOR SPECII CU AZOT ÎN TIMPUL PROCESELOR DE SPĂLARE A INSTALAȚIILOR DE ÎMBUTELIERE A APELOR NATURALE MINERALE.....	85
5.1. Introducere	85
5.2. Partea experimentală	88
5.2.1. Instrumentele	88
5.2.2. Reactivi	88
5.2.3. Metode de analiză	89
5.2.4. Procedura de lucru.....	89
5.3. Rezultate și discuții	89
5.4. Concluzii parțiale	97
Capitolul 6. ADSORBȚIA IONULUI DE AMONIU PE NANOPLATELETE DE GRAFIT EXFOLIAT NEMODIFICATE (PRISTINE) ȘI OXIDATE.....	99
6.1. Introducere	99
6.2. Partea experimentală	104
6.2.1. Instrumente utilizate	104
6.2.2. Reactivi	105
6.2.3. Metoda de lucru.....	105
Oxidarea xGnP	105
Descrierea experimentelor de adsorbție de tip batch	106
6.3. Rezultate obținute în urma studiilor de sorbție utilizând ca sorbenți xGnP pristină.....	106
6.3.1. Caracterizarea xGnP pristină	106
6.3.2. Efectul timpului de contact	107
6.3.3. Efectul variației de temperatură asupra procesului de adsorbție.....	107
6.3.4. Efectul concentrației inițiale de amoniu.....	108
6.3.5. Cinetica procesului de adsorbție	108
6.3.6. Izotermele de adsorbție ale ionilor amoniu	111
6.3.6.1. Izoterma Langmuir	112
6.3.6.2. Izoterma Freundlich.....	113
6.3.6.3. Izoterma Temkin.....	114
6.3.6.4. Izotermele Harkins-Jura și Halsey.....	115
6.3.7. Studiul termodinamic	116
6.3.8. Concluzii parțiale	117
6.4. Rezultatele studiului de sorbție a ionului de amoniu pe xGnP oxidate.....	118
6.4.1. Caracterizare ox-xGnP	118
6.4.2. Adsorbția ionilor NH_4^+ pe ox-xGnP.....	121
6.4.2.1. Efectul timpului de contact.....	121

6.4.2.2. Efectul temperaturii asupra procesului de adsorbție.....	122
6.4.2.3. Efectul concentrației inițiale de amoniu	122
6.4.2.4. Efectul pH-ului	123
6.4.3. Cinetica procesului de adsorbție	123
6.4.4. Izotermele de adsorbție ale ionilor amoniu	125
6.4.4.1. Izoterma Langmuir	126
6.4.4.2. Izoterma Freundlich.....	127
6.4.4.3. Izotermele de sorbție Harkins-Jura și Temkin.....	128
6.4.5. Studiul termodinamic	131
6.4.6. Concluzii parțiale	133
6.5. Nanoplatelete de carbon exfoliate oxidate suplimentar ca sorbenți pentru ionii amoniu	134
6.5.1. Introducere.....	134
6.5.2. Partea experimentală	136
6.5.2.1. Materiale și metode.....	136
6.5.2.2. Oxidarea xGnP.....	137
6.5.2.3. Experimente de adsorbție pentru probe	137
6.5.2.4. Metode de analiză	138
6.5.3. Rezultate și discuții	139
6.5.3.1. Caracterizarea xGnP oxidate.....	139
6.5.3.1.1. Spectrele în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)	139
6.5.3.1.2. Microscopie electronică cu scanare (SEM)	140
6.5.3.1.3. Analiza termogravimetrică.....	141
6.5.3.1.4. Titrarea Boehm	142
6.5.4. Rezultate și discuții	145
6.5.4.1. Studii cinetice.....	145
6.5.4.2. Studiul izotermelor de adsorbție.....	149
6.5.4.3 Analiza termodinamică.....	153
6.5.4.4. Influența pH-ului	154
6.5.4.5. Influența altor specii cationice asupra sorbției	155
6.5.4.6. Mecanismul de adsorbție	157
6.5.5. Concluzii parțiale	159
Capitolul 7. CONCLUZII FINALE	161
Lista lucrărilor publicate și participări la conferințe.....	164
REFERINȚE	166

Teza de doctorat este alcătuită din 7 capitole, structurate în două părți: partea teoretică, respectiv partea experimentală.

Partea teoretică cuprinde o clasificare a apelor naturale în funcție de proveniența lor și de compoziția lor chimică și radiochimică, urmată de prezentarea legislației în vigoare aplicate în determinarea caracteristicilor fizico-chimice și radiochimice ale apelor naturale și minerale. Se descriu apoi metodele admise în tratarea apelor naturale minerale, ținând cont de de gradul înalt de puritate pe care acestea se impune să îl aibă. Se prezintă apoi, ținându-se cont că tratarea unora dintre aceste ape permite puține metode, variante de sorbenți nanostructurați pe bază de carbon, posibil a fi utilizați, datorită avantajelor pe care le-ar putea oferi, atât prin reducerea cantităților de sorbent folosite în acest scop, cât și prin introducerea de grupe funcționale, care să le îmbunătățească capacitatea de sorbție, sporindu-le selectivitatea față de anumite specii anorganice și față de radionuclizi naturali prezenți în aceste surse.

Partea experimentală a tezei cuprinde patru capitole.

În primul capitol sunt prezentate studii de caracterizare a apelor naturale minerale atât din punct de vedere chimic, cât și radiochimic, în funcție de acviferul de proveniență, prezentând un nou set de date noi referitor la compoziția radiochimică a apelor minerale din România. Concentrațiile ionilor majoritari au pus în evidență tendințele evoluției chimice în funcție de variațiile sezoniere.

În capitolul 4 se prezintă o metodă îmbunătățită de analiză a speciilor anorganice cu azot din matrici apoase. Scopul metodei aplicate a fost acela de a analiza anionii NO_3^- și NO_2^- prezenți la concentrații mici în apele minerale, cât și concentrația ionilor NH_4^+ .

În capitolul 5 au fost puse în evidență unele influențe ale urmelor de agenți de spălare utilizați în instalațiile de îmbuteliere a apelor naturale minerale în modificarea raportului concentrațiilor speciilor cu azot prezente în aceste matrici. Matricile apelor naturale minerale conțin în compoziția lor cationi Fe^{2+} și Mn^{2+} care în prezența unor agenți oxidanți pot genera în mod natural reacții de tip Fenton, în absența reactivilor chimici utilizați suplimentar în aceste procese de tratare a apei. În aceste condiții are loc și oxidarea chimică a ionilor de amoniu prezenți în matrice, producându-se astfel o interconversie a speciilor cu azot și modificându-se concentrațiile ionilor azotat și azotit. Unul din scopurile acestei lucrări este studierea impactului unor metode de tratare a apelor naturale, ținând cont de compoziția chimică și radiochimică a acestora.

Ultimul capitol al părții experimentale a avut ca obiectiv studierea procesului de adsorbție a ionilor amoniu pe nanomateriale pe bază de carbon, prin utilizarea, ca sorbent, a nanoplateletelor de grafit exfoliat (xGnP) oxidate cu HNO_3 cu un timp de reflux de trei ore. xGnP au fost alese datorită foilor lor cu forme neregulate, cu dimensiuni de ordinul micrometrilor și grosimi nanometrice, mai mici de 100 nm. Acestea oferă centri de oxidare pentru obținerea nanoplateletelor de grafit oxidat (ox-xGnP). HNO_3 a fost preferat deoarece implică un proces de oxidare într-o singură etapă cu timpi de oxidare variabili. S-a făcut un studiu de adsorbție controlând pH -ul soluției și spălarea repetată a sorbenților. Este necesar să se facă o discriminare între grupele funcționale acide obținute prin timpi de reflux diferiți folosind același reactiv oxidant (HNO_3) deoarece se poate presupune că grupele funcționale acide controlează procesul de schimb ionic al ionilor amoniu pe nanosorbenții de carbon în medii apoase, procesul fiind reversibil și de natură electrostatică. Această metodă oferă o abordare mai simplă pentru modificarea xGnP.

O atenție specială se acordă în această lucrare ionului amoniu, atât ca indicator de puritate al unor tipuri de ape subterane, cât și ca poluant prezent în ape naturale de suprafață. Studiile din această lucrare au avut în vedere îndepărtarea acestei specii chimice din matricile apoase studiate deoarece în apele naturale ionii amoniu pot genera, în condiții favorabile, și alte specii cu azot: azotat și azotit. Sorbenții studiați au fost utilizați pentru îndepărtarea ionilor de amoniu din ape

naturale și minerale, ținându-se cont că ele nu pot face obiectul unor tratări decât cu anumite excepții și anume procedee care să nu aibă ca efect modificarea compoziției apei în ceea ce privește constituenții caracteristici care îi conferă proprietățile, iar noile materiale studiate în această teză s-ar putea încadra în aceste excepții.

În finalul tezei de doctorat sunt prezentate perspectivele de cercetare ulterioară privind utilizarea nanomaterialelor pe bază de carbon pentru decontaminarea apelor naturale.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Capitolul 3. Caracterizarea fizico-chimică și radiometrică a unor ape naturale minerale carbogazoase

Apele naturale minerale sunt ape naturale microbiologic pure, cu un conținut variabil de săruri, alte substanțe minerale și nuclizi radioactivi. În Europa există peste 1000 de mărci recunoscute de ape și un număr mult mai mare de surse de ape minerale necaptate.¹ Comunitatea Europeană impune, prin legislație, îndeplinirea anumitor proprietăți fizice și chimice pentru aceste ape naturale, care, în general, se deosebesc de apele potabile.^{2,3,4}

Apele minerale din acest studiu provin din surse de apă carbogazoasă, situate în regiunea Bucovina, probele colectându-se regulat pe parcursul a peste doi ani. Probele analizate au permis corelarea compoziției chimice a apei recoltate în funcție de variațiile sezoniere și de geochimia acviferului.

S-a încercat estimarea nivelelor de concentrație de activitate ale radionuclizilor naturali prezenți în compoziția apei și determinarea dozelor de radiație corespunzătoare acestora, prezentându-se date pentru: ^{238}U , ^{232}Th , ^{226}Ra și ^{40}K . Pe baza datelor obținute s-au estimat atât dozele anuale efective provenite de la acești radionuclizi, cât și activitățile totale α și β din probele prelevate, care conform reglementărilor OMS (Organizația Mondială a Sănătății) trebuie să fie mai mici de $0,5 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ pentru α total și de $1 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ pentru β total, în apele naturale potabile.

Metode de analiză:

- *Metoda cromatografică utilizată pentru determinarea speciilor ionice:*
 - metoda de separare cromatografică standard pentru anioni, SR EN ISO 10304-1:2009 și metoda de separare cromatografică standard pentru cationi, SR EN ISO 14911:2006.⁵
- *Măsurători prin spectrometrie radiometrică a izotopilor cu sistem PROTEAN ORTEC MPC-2000-DP*

Etape în analiza probelor de ape prelevate:

- s-au măsurat $p\text{H}$ -urile și conductivitățile electrice pe baza standardelor (EN 27888:1993-11) și respectiv (DIN 38404-5:1984-01, C5).
- măsurarea concentrației ionilor HCO_3^- imediat după deschiderea fiolelor.
- analiza cromatografică, utilizând metode standardizate de analiză.
- concentrația ionilor fluorură s-a măsurat cu electrozi ion-selectivi, pe baza unei metode dezvoltate anterior⁶.

3.3. Rezultate și discuții

3.3.1. Analiza rezultatelor obținute din determinările cromatografice

Pentru probele de ape analizate, s-au determinat concentrațiile unor anioni și cationi preponderent prezenți în acestea (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , F^- , NO_3^-), a O_2 dizolvat, reziduu sec), conductivitatea electrică și $p\text{H}$ -ul, datele obținute conducând la obținerea amprentei caracteristice geologiei locale și poziției acviferului.

Apa naturală studiată prezintă, pentru toate cele 30 de probe selectate, o mineralizare ridicată indicată de valorile conductivităților electrice, cuprinse între 1567 și 1883 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Tabelul 7). Valori mai mari ale acesteia s-au înregistrat la sfârșitul verii, datorându-se temperaturilor mai ridicate și nivelului mai scăzut de precipitații din aceasta perioadă în comparație cu acelea din timpul iernii și al primăverii. Apele studiate, valori slab acide al $p\text{H}$ -ului, cuprinse între 5,87 și

6,23, valori ușor mai mici înregistrându-se în timpul toamnei. Concentrațiile ionilor determinați împreună cu analiza statistică a datelor monitorizate sunt prezentate în Tabelele 7 și 8.

Tabelul 7. Compoziția chimică a apei naturale studiate: valorile medii de pH, conductivitatea electrică și valorile medii ale concentrațiilor principalilor ioni prezenți în apă, determinate periodic timp de 36 de luni

Proba	pH	C.e. μS·cm ⁻¹	Cl ⁻ mg·L ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mg·L ⁻¹	HCO ₃ ⁻ mg·L ⁻¹	Na ⁺ mg·L ⁻¹	K ⁺ mg·L ⁻¹	Ca ²⁺ mg·L ⁻¹	Mg ²⁺ mg·L ⁻¹	F ⁻ mg·L ⁻¹
S1	5,91	1714	1,4	7,0	1311,7	3	1,4	271,6	83	0,11
S2	5,87	1699	1,0	8,2	1230,7	2,9	1,5	266	80,5	0,08
S3	5,89	1614	2,8	10,3	1180,5	3,5	1,4	259,9	71,3	0,18
S4	5,95	1567	3,5	14,6	1150,3	5	1,8	253	68,9	0,10
S14	6,23	1740	6,4	9,0	1327	5,3	1,8	307	76,4	0,12
S20	6,19	1883	6,4	11,5	1342	5,9	3,40	306	76,9	0,14
S30	6,13	1679	3,65	15,8	1220	4,3	2,93	262	87,5	0,19
RSD* (%)			0,3062	0,3078		0,3280	0,3371	0,1650	0,2233	0,4698

* Se referă la deviația standard a determinărilor cromatografice pentru fiecare anion și cation.

Concentrația ionilor de amoniu nu a fost analizată în toate cele 30 de probe, din acest motiv fiind prezentate valorile maximă, minimă și medie numai în Tabelul 8.

Tabelul 8. Valorile maxime, minime și medii ale principalilor parametri fizico-chimici ai apelor naturale minerale studiate într-un interval de 30 de luni

Proba	Parametrul chimic	Min	Max	Medie
S1– S30	pH	5,87	6,23	6,05
	C.e. (μS/cm)	1567	1883	1743,6
	Cl ⁻ (mg/L)	1	7,4	4,98
	SO ₄ ²⁻ (mg·L ⁻¹)	7	24,3	12,37
	HCO ₃ ⁻ (mg·L ⁻¹)	1311,7	1355	1326,96
	Na ⁺ (mg·L ⁻¹)	2,9	6,4	4,72
	K ⁺ (mg·L ⁻¹)	1,4	3,4	2,30
	NH ₄ ⁺ (mg·L ⁻¹)	0,05	0,45	0,25
	Ca ²⁺ (mg·L ⁻¹)	253	311	287,82
	Mg ²⁺ (mg·L ⁻¹)	73	85	77,23
	CO ₂ (g·L ⁻¹)	3,30	4,50	3,90
	NO ₃ ⁻ (mg·L ⁻¹)	0,1	3,95	2,71

Proba	Parametrul chimic	Min	Max	Medie
	Reziduu sec (mg·L ⁻¹)	158	191	173,33

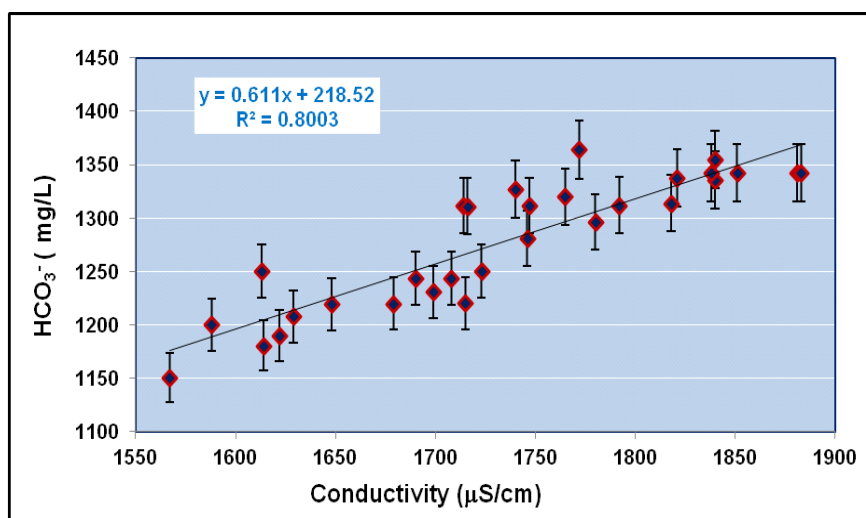


Figura 10. Dependența concentrației HCO₃⁻ (mg/L)

în funcție de conductivitatea electrică (µS/cm) pentru setul de date studiat.

Se poate observa din Figura 10 că valorile conductivităților electrice ale probelor de ape analizate sunt mari, indicând totodată și valori mari ale tăriei ionice datorate dizolvării hidrogeochimice în prezenta ionilor HCO₃⁻.

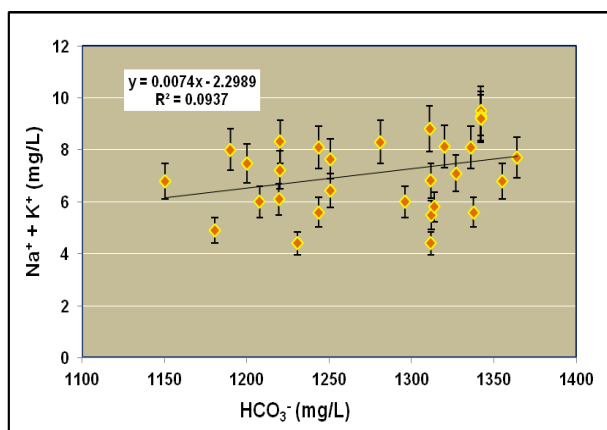


Figura 13. Dependența concentrațiilor ionilor Na⁺ și K⁺ (mg·L⁻¹) în funcție de concentrația ionului HCO₃⁻ (mg·L⁻¹).

Concentrațiile metalelor alcaline prezente în aceste sisteme se corelează aleatoriu cu concentrația ionilor HCO₃⁻ (Figura 13), datele obținute arătând un exces mare de ioni HCO₃⁻ față de ionii de Na⁺ și K⁺, care nu depinde de anotimp.

Corelarea dintre concentrațiile ionilor metalelor alcalino-pământoase și concentrația ionilor HCO₃⁻ prezintă o dependența liniară (Figura 14), cu un coeficient mai mare de corelare, sugerând concentrații mai mari din aceste specii Ca²⁺, Mg²⁺ și HCO₃⁻ în rocile de proveniență și o mai bună corelare între concentrațiile acestora.

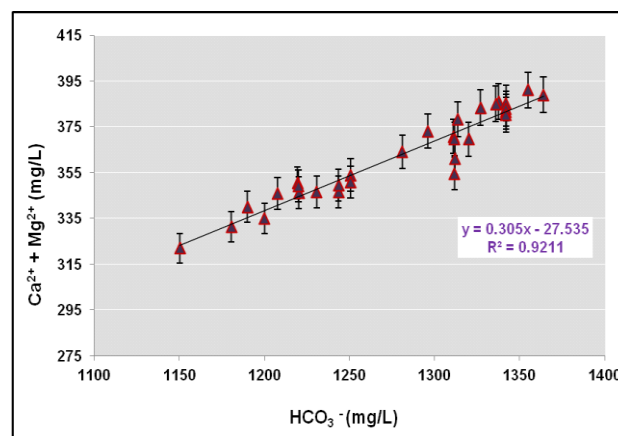


Figura 14. Dependența concentrației ionilor Ca²⁺ și Mg²⁺ (mg·L⁻¹) în funcție de concentrația ionilor HCO₃⁻ (mg·L⁻¹).

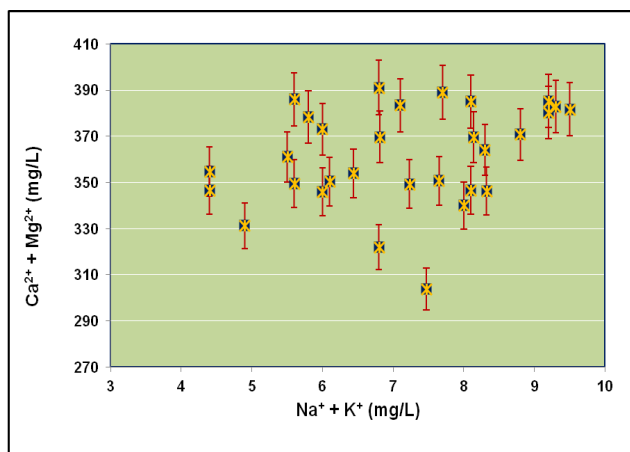


Figura 15. Dependența concentrațiilor Ca^{2+} și Mg^{2+} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) vs. Na^+ și K^+ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) în sistemele studiate.

Dependența concentrațiilor ionilor metalelor alcalino-pământoase de concentrațiile ionilor metalelor alcaline prezintă o distribuție dispersată, specifică apelor naturale mineralizate. Suma concentrațiilor ionilor Na^+ și K^+ este mult mai mică decât cele ale ionilor Ca^{2+} și Mg^{2+} , ionii K^+ având o pondere mai mică de 2% în toate probele, din cauza atât a erodării rocilor, cât și a conținutului mare de CO_2 în apa de infiltrare în acvifer.⁷

Ca rezultat, compușii cu azot ca ionii amoniu, azotat și azotit prezintă concentrații mai reduse, indicând riscuri reduse de poluare.⁸

Originea ionilor de amoniu din apele subterane are la bază procese complexe, chimice și hidrogeochimice, influențe ale factorilor hidrogeologici, luându-se parțial în considerație potențiale surse de poluare.⁹ În mediile apoase, NH_3 este mai toxic decât NH_4^+ , dar în intervalul de valori de pH între 5,7 și 6,2 se află preponderent forma ionică, respectiv sub forma de ioni NH_4^+ .¹⁰ La o valoare a pH-ului de 9,3, în soluțiile apoase amoniacul este prezent într-un procentaj de 50%, iar pentru valori de pH mai mici decât 8,0, concentrația procentuală a amoniacului scade sub 4,5%.¹¹

Apele naturale minerale carbogazoase studiate nu prezintă concentrații mari ale speciilor cu azot, valorile mici ale acestora datorându-se adâncimii acviferului, rocile impermeabile care îl alcătuiesc excluzând apariția speciilor cu azot din materia organică din apele de suprafață și din cele pluviale.

3.3.2. Rezultatele analizelor radiometrice

Concentrațiile de activitate gross-alfa și gross-beta și dozele anuale efective pentru cele 30 de probe analizate și prezentate în Tabelul 7, valorile pentru activitatea gross-alfa sunt cuprinse în intervalul $1,03 - 5,50 \text{ mBq}\cdot\text{L}^{-1}$ și în intervalul $15,9 - 31,40 \text{ mBq}\cdot\text{L}^{-1}$ pentru activitatea gross-beta. Deși măsurătorile s-au efectuat pe probe recoltate într-o perioadă mai lungă de timp, valorile concentrațiilor de activitate alfa și beta variază, prezentând diferențe de ordin de mărime.

Tabelul 9. Valorile concentrațiilor de activitate gross-alfa și gross-beta și a dozelor anuale efective ale probelor de apă naturală minerală analizate

Proba	Reziduu mediu	Gross- α mediu	Gross- β mediu	Doza medie anuală efectivă DEFF
	[$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	[$\text{mBq}\cdot\text{L}^{-1}$]		[$\mu\text{Sv}\cdot\text{an}^{-1}$]
S1 ÷ S9	0,9167	$5,50 \pm 0,70$	$21,40 \pm 4,80$	33,95
S10 ÷ S17	1,5022	$2,40 \pm 1,30$	$15,90 \pm 5,40$	47,38
S18 ÷ S25	1,1229	$1,03 \pm 0,16$	$31,40 \pm 3,11$	15,45
S26 ÷ S30	1,1296	$4,56 \pm 1,30$	$28,34 \pm 7,70$	41,23

Toate valorile sunt mai mici decât concentrația de referință a dozei efective anuale admisă de $\mu\text{Sv}\cdot\text{an}^{-1}$, dar nu s-a inclus și concentrația radonului prezent în probe.

Tabelul 10. Valorile concentrațiilor de activitate ale ^{40}K , ^{238}U , ^{232}Th și ^{226}Ra în reziduurile probelor de apă analizate

Proba/cod	^{40}K Medie	^{238}U Medie	^{232}Th Medie	^{226}Ra Medie
	[Bq·L ⁻¹]			
S1 ÷ S9	0,92 ± 0,11	0,055 ± 0,006	0,028 ± 0,003	0,28 ± 0,03
S10 ÷ S17	<0,53 (MDA)	0,084 ± 0,008	<0,012 (MDA)	0,45 ± 0,05
S18 ÷ S25	0,55 ± 0,06	0,12 ± 0,02	0,012 ± 0,002	0,11 ± 0,02
S26 ÷ S30	0,87 ± 0,08	0,21 ± 0,06	0,086 ± 0,010	0,280 ± 0,006
Medie ± 1σ	0,79 ± 0,08	0,12 ± 0,02	0,042 ± 0,005	0,28 ± 0,03
Interval [Bq/L]	MDA – 0,92 ± 0,11	0,055 ± 0,006 – 0,21 ± 0,06	MDA – 0,086 ± 0,010	0,11 ± 0,02 – 0,45 ± 0,05

MDA – Activitatea minimă detectabilă.

Din rezultatele prezentate în literatură, valorile concentrațiilor de activitate ale radionuclizilor analizați variază de la ordinul unităților în mBq·L⁻¹ până la 1 Bq·L⁻¹ pentru ^{40}K , în timp ce pentru ^{238}U acestea variază de la câțiva mBq·L⁻¹ (ordinul unităților) până la câteva sute de Bq·L⁻¹.

Acest studiu prezintă un set de date noi despre compoziția radiochimică a apelor minerale din România.

Variațiile concentrațiilor radionuclizilor ^{40}K , ^{238}U , ^{232}Th și ^{226}Ra indică faptul că, deși originile acestor probe de apă sunt aceleași, ele provin din adâncimi diferite și trec prin diferite straturi geologice. Aplicarea metodelor de spectrometrie radiometrică pentru determinarea activității radionuclizilor oferă informații valoroase cu privire la transportul apei printre straturi, cele de suprafață sau cele de adâncime.

Capitolul 4. Determinarea cromatografică a speciilor cu azot din apele naturale minerale prin cromatografie de ioni

Azotul este unul din elementele care apar preponderent în natură și care formează specii ionice anorganice: azotat, azotit și amoniu. Concentrația ionilor amoniu maxim admisă în apele naturale este de $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,¹¹ Dacă ionii NH_4^+ intră în contact cu oxigenul, aceștia se transformă în ioni NO_2^- care apoi sunt oxidați la ioni NO_3^- . Apa potabilă constituie o sursă importantă de ioni azotat în organism, 10% din doza zilnică de azotați ingerată, adică aproximativ 100 mg, provine din apa pe care o bem.¹³ Concentrația maximă de azotați permisă în apa potabilă în majoritatea țărilor este de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Separări eficiente se pot realiza utilizând eluenți cu compoziții adecvate, debite corelate cu natura componentelor de separat, și faze staționare și detectori potriviți tipului de separare (Tabelul 13).

Tabelul 13. Exemple de aplicații de cromatografie de ioni pentru determinarea ionilor amoniu

Matricea probei	Coloana	Eluent	Detector	Referința
Apa minerală	IC-PAK CMD	$\text{HNO}_3 + \text{EDTA}$	Conductivitate	¹⁴
Apa de ploaie	IC-PAK CM/D	$\text{HNO}_3 + \text{EDTA}$	Conductivitate	¹⁵
Apa de băut	Cation rapid	$\text{HCl} + 2,3\text{-acid diaminopropionic}$	Conductivitate	¹⁶
Apa de ploaie	Dionex IonPac CS2	HCl	Conductivitate	¹⁷
Apa de băut	Dionex IonPac CS16	acid metansulfonic	Conductivitate	¹⁸
Apa de ploaie	Dionex IonPac CS12A	H_2SO_4	Conductivitate	¹⁹
Apa naturală	Dionex IonPac CG10 + CG10	HCl	Conductivitate	²⁰

S-a utilizat un detector de conductivitate clasic, atât pentru cationi, cât și pentru anioni, faza mobilă fiind un amestec de Na_2CO_3 și NaHCO_3 pentru anioni și HNO_3 și acid dipicolinic pentru cationi, cu un debit cuprins între $0,7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ și $0,9 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, pentru obținerea condițiilor optime de operare.²¹

Scopul metodei aplicate a fost acela de a analiza a anionii NO_3^- și NO_2^- prezenți la concentrații mici în apele minerale, cât și pentru determinarea concentrației ionilor NH_4^+ , utilizând standardele SR EN ISO 10304-1:2009 și SR EN ISO 14911:2003. S-a utilizat, de asemenea, un sistem de supresie pentru anioni în scopul optimizării metodei analitice din punct de vedere al acurateței, preciziei și incertitudinii totale.

Metoda validată s-a aplicat pe un domeniu de concentrații cuprins între 1 și $100 \mu\text{g L}^{-1}$ pentru ionii fluorură, azotit, bromură, azotat și fosfat și între 100 și $10\,000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pentru ionii clorură și sulfat și pentru toți cationii, ținându-se cont de matricile apelor naturale studiate, fiind caracterizate trei nivele diferite de concentrații, pentru a acoperi valorile de concentrații minime, medii și maxime caracteristice apelor naturale minerale, iar parametrii determinați au fost: domeniul de liniaritate, determinarea limitelor de detecție și de cuantificare, precizia, acuratețea și incertitudinea metodei optimizate.

4.3. Rezultate și discuții

Metoda propusă, de determinare cromatografică a anionilor prin cromatografie de ioni cu supresie prezintă limite de detecție mai bune, în comparație cu metoda cromatografică standardizată de analiză a anionilor din ape naturale.

Pentru îmbunătățirea limitei de detecție a anionului NO_3^- de la $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ la $0,01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ și separarea eficientă a anionilor azotit și azotat s-a utilizat o coloană cromatografică Metrosep A Supp 5-250/4.0. Procedul de eluție a fost izocratic, operându-se la o presiune de 7,95 MPa, coloana Metrosep cu lungimea de 250 mm în loc de 150 mm, îmbunătățind separarea.

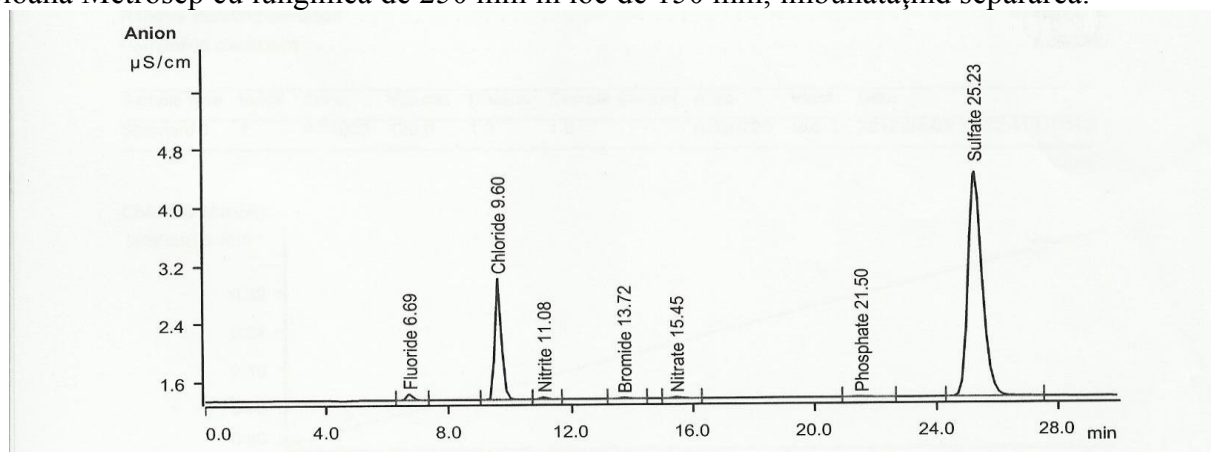


Figura 17. Cromatograma unei soluții standard conținând câte $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ din anionii: fluorură, clorură, azotit, azotat, fosfat și sulfat, utilizând o coloană Metrosep A Supp 5-250/4,0 și un eluent cu compoziția: $3,2 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3$, 1 mM NaHCO_3 , cu un debit de $0,7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

S-a observat că timpul total necesar separării este de aproximativ 18 minute, utilizând coloana Metrosep A Supp 5-150/4.0. Pentru o coloană cu lungimea de 250 mm, timpul total necesar separării anionilor este de 26 minute (Figura 17), dar limita de detecție a metodei este mai bună și diferența dintre timpii de retenție ai ionilor azotat și ionii azotit permite calculul concentrațiilor acestora fără erori.

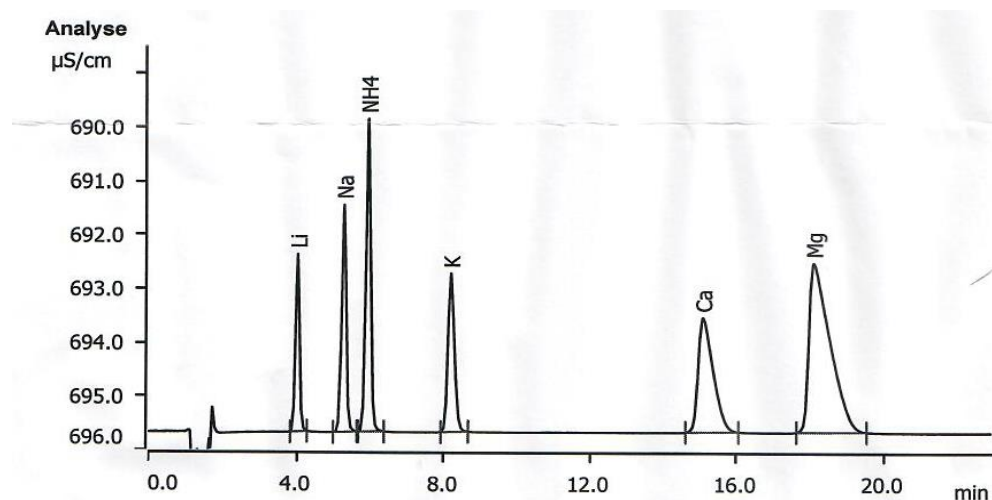


Figura 18. Cromatograma unei soluții standard conținând câte $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ din cationii: litiu, sodiu, amoniu, potasiu, calciu și magneziu, utilizând o coloană Metrosep C4 – 150/4,0; eluent: $1,7 \text{ mM}$ acid azotic și $0,7 \text{ mM}$ acid dipicolinic, debit - $0,9 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Tabelul 14. Ecuațiile curbelor de calibrare, deviațiile standard relative și coeficienții de corelare pentru: fluorură, clorură, azotit, azotat, fosfat și sulfat. Condiții analitice: coloana Metrosep A Supp 5-250/4.0, eluent: 3,2 mM Na₂CO₃ și 1 mM NaHCO₃, debit - 0,7 mL·min⁻¹

Anion	t _R , min	Ecuația dreptei	R ²	RSD, %
F ⁻	6,693	$y = -2,09371x10^3 + 0,0164607x + 8,30169x10^{-5}x^2$	0,999985	0,4698
Cl ⁻	9,597	$y = -0,110065 + 0,0131663x + 4,39382x^2$	0,999998	0,3062
NO ₂ ⁻	11,082	$y = -7,05699x10^{-5} + 6,22572x10^{-3}x + 2,29263x10^{-5}x^2$	0,999995	0,3371
Br ⁻	13,722	$y = 1,48001x10^{-4} + 4,04074x10^{-3}x + 7,53939x10^{-6}x^2$	0,999998	0,2333
NO ₃ ⁻	15,452	$y = 1,85857x10^{-4} + 5,01555x10^{-3}x + 1,15782x10^{-6}x^2$	0,999999	0,1650
PO ₄ ³⁻	21,495	$y = -4,77868x10^{-5} + 2,68596x10^{-3}x + 4,73948x10^{-6}x^2$	0,999997	0,3280
SO ₄ ²⁻	25,227	$y = -0,277475 + 9,93729x10^{-3}x + 1,73806x10^{-8}x^2$	0,999996	0,3078

Din Tabelul 14 se observă că valorile deviațiilor relative standard (RSD %) sunt mai mari de 0,3% pentru ionii fluorură, clorură, azotat, fosfat și sulfat și că valorile RSD% sunt mai mici de 0,3% pentru ionii bromura și azotit, lungimea coloanei cromatografice utilizate influențând valoarea acestui parametru la concentrații mai mari de anioni. În probele analizate se observă că valorile concentrațiilor ionilor NO₃⁻ și NO₂⁻ sunt mai mici decât ale altor anioni prezenți în probe cum sunt anionii SO₄²⁻ și Cl⁻.

Tabelul 15. Ecuațiile curbelor de calibrare, deviațiile standard relative și coeficienții de corelare pentru: litiu, sodiu, amoniu, potasiu, calciu și magneziu. Condiții analitice: coloana Metrosep C4 – 150/4.0, eluent: acid azotic 1,7 mM și acid dipicolinic 0,7 mM, debit - 0,9 mL·min⁻¹

Cation	t _R , min	Ecuația dreptei (x10 ⁻⁵ x)	R ²	RSD, %
Li ⁺	5,354	$y = 0,108830 + 5,2387x$	0,99998	0,668
Na ⁺	6,358	$y = 0,028311 + 1,4612x$	0,99998	0,695
NH ₄ ⁺	7,092	$y = 0,028825 + 1,6589x$	0,99998	0,673
K ⁺	8,445	$y = 0,1119557 + 7,7811x$	0,99987	0,673
Ca ²⁺	16,472	$y = 0,044311 + 1,34479x$	0,99987	0,862
Mg ²⁺	20,011	$y = 0,0448898 + 2,6830x$	0,99985	1,130

Din Tabelul 15 se observă că valorile deviațiilor relative standard (RSD %) sunt mai mari de 0,7% pentru ionii Ca²⁺ și Mg²⁺. Se observă, de asemenea, că valorile RSD% pentru ionii Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺ sunt foarte apropiate.

În metoda propusă în lucrare, supresorul Metrohm de CO₂ (MCS) îndepărtează CO₂ din fluxul de eluent, reducându-se astfel conductivitatea semnalului de fond, putând astfel reduce volumul de probă injectată și sensibilitatea semnalului detectat

Limita de detecție împreună cu limita de cuantificare a metodei s-au determinat pentru fiecare ion pe baza deviațiilor standard ale măsurătorilor repetate. S-a observat că prin creșterea lungimii coloanei de la 150 mm la 250 mm, sensibilitatea metodei nu se reduce, iar separarea picurilor se îmbunătățește. După supresia chimică, rămâne o anumită cantitate de CO₂ dizolvat în eluent, iar echilibrul de disociere al acestuia în timpul separării se modifică foarte puțin, producând variația liniei de bază. De aceea în cromatografia de ioni cu supresie curbele de calibrare nu sunt liniare, regresia quadratică îmbunătățind calitatea rezultatelor.

Tabelul 16. Valorile parametrilor de validare ai metodei cromatografice de analiză a ionilor azotat și azotit

Ion	Parametru	Conc. mici 1 $\mu\text{g L}^{-1}$	Conc. medii 10 $\mu\text{g L}^{-1}$	Conc. mari, 100 $\mu\text{g L}^{-1}$
NO ₂ ⁻	Repetabilitate,	2,00	1,92	2,44
	Grad de regăsire, %	109,8	95,60	91,40
	Limita de detecție, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		1,06	
	Limita de cuantificare, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		3,24	
	RSD %		0,65	
	Incertitudinea totală %		15,00	
NO ₃ ⁻	Repetabilitate	2,67	3,89	0,89
	Grad de regăsire, %	115,9	99,84	84,13
	Limita de detecție, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		1,09	
	Limita de cuantificare, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		3,27	
	RSD %		0,80	
	Incertitudinea totală %		10,00	

Acuratețea și precizia metodei pe cele trei domenii de concentrații sunt prezentate în Tabelul 16, precizia fiind determinată pe baza reluării procedeeilor, calculate din analizele repetate. Incertitudinea totală combină incertitudinea de concentrație a soluțiilor standard, incertitudinea curbei de calibrare și incertitudinea măsurătorilor de conductivitate în conformitate cu specificațiile detectorului, o valoare totală a incertitudinii totale de 15%, fiind acceptată pentru nivele mici de concentrație.

Tabelul 17. Rezultate pentru LoD și LoQ ale metodei cromatografice de analiză a azotului din apa potabilă – 10 probe îmbogățite cu 40 mL standard de NH₄⁺ (0,005 mg·L⁻¹)

Proba	μg de azot în balon cotat de 50 mL	
Proba 1	0,1679	
Proba 2	0,1236	
...	...	
Proba 9	0,1915	
Proba 10	0,1387	
Valoarea medie (X)	0,1533	
Abaterea standard (s)	0,025	
3s	0,075	
10s	0,25	
	$\mu\text{g N}$	$\mu\text{g N/mL}$
LoD	X+3s	0,2283
LoQ	X+10s	0,4033
		0,0046
		0,008

Valorile considerate:

- LoD = 0,2283 $\mu\text{g N}$ în soluția din balonul cotat de 50 mL sau soluție de 0,0046 $\mu\text{g N/mL}$;
- LoQ = 0,4033 $\mu\text{g N}$ în soluția din balonul cotat de 50 mL sau soluție de 0,008 $\mu\text{g N/mL}$.

Limita de detecție și limita de cuantificare în mg NH₄⁺/L, atunci LoD și LoQ devin:

- LoD = 0,0046 x 1,288 = 0,0059 mg NH₄⁺/L apă;
- LoQ = 0,008 x 1,288 = 0,0103 mg NH₄⁺/L apă.

Toate probele analizate au prezentat valori mici sau medii ale mineralizării, reflectând compoziția rocilor din care provin apele naturale.

Tabelul 18. Compoziția chimică a apelor naturale analizate

Proba	HCO ₃ ⁻ mg·L ⁻¹	Mineraliza re mg·L ⁻¹	NO ₃ ⁻ mg·L ⁻¹	NO ₂ ⁻ mg·L ⁻¹	Cl ⁻ mg·L ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mg·L ⁻¹	Na ⁺ mg·L ⁻¹	Ca ²⁺ mg·L ⁻¹	Mg ²⁺ mg·L ⁻¹	NH ₄ ⁺ mg·L ⁻¹
1	219,6	278,8	0,80	< 0,01	0,45	6,76	0,75	48,33	15,20	0,22
2	1281,2	1684	0,034	<0,01	4,9	19,45	4,33	290	82,5	0,40
3	-	-	2,3	< 0,01	0,15	7,66	0,98	66,86	2,88	-
4	333,4	462,7	4,11	-	1,08	10,38	2,85	56,73	32,5	0,24
8	312	485	2,07	< 0,01	0,80	13,39	1,7	94,5	7,8	0,25

Metoda validată în această lucrare a fost aplicată pe mai multe categorii de ape naturale minerale, utilizând soluții standard multianion și multication.

Metoda pentru anioni poate fi aplicată pentru intervalele de concentrații:

- 100-10000 μg·L⁻¹ pentru anionii Cl⁻ și SO₄²⁻
- 1-100 μg·L⁻¹ pentru F⁻, NO₂⁻, Br⁻, NO₃⁻ și PO₄³⁻

Metoda pentru cationi se poate aplica pentru intervalul de concentrații 100-10000 μg·L⁻¹.

Metodele prezintă posibilitatea analizei unor specii ionice la concentrații foarte mici, în matrici cu compoziții cu ecarturi mari de valori ale concentrațiilor speciilor ionice prezente, în funcție de natura depozitelor de roci din care provin și uneori și a poluării extrem de reduse.

În urma îmbunătățirii condițiilor experimentale în metoda de determinare a speciilor cu azot din probe, limitele de cuantificare pentru anionii NO₃⁻ și NO₂⁻ au fost reduse de 10 ori utilizând :

- metoda cromatografică de supresie,
- o coloană cromatografică de 250 mm, mai lungă Metrosep,
- un tratament de degazare înainte de începerea analizei propriu-zise.

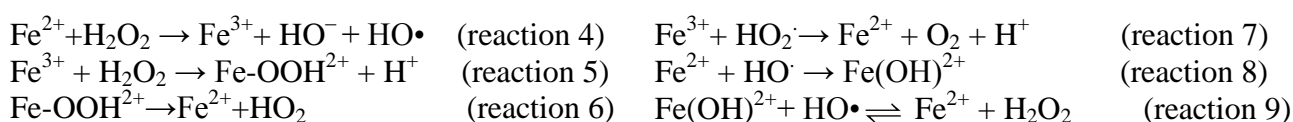
Limitele de cuantificare a unor ioni pot fi reduse prin micșorarea volumelor de injecție și prin reducerea contaminării. Cu toate acestea, sunt necesare etape de prelucrare suplimentară pentru dezvoltarea unei metode de analiză îmbunătățită validată pentru urmele de NO₃⁻ și NO₂⁻ în prezența unor concentrații mai ridicate ale ionilor Cl⁻, SO₄²⁻ și CO₃²⁻ în probe.

Metoda de analiză a ionilor amoniu a fost cromatografia de separare a speciilor cationice, obținându-se îmbunătățiri ale acesteia datorate degazării prelabile a probelor supuse analizei și utilizării unor volume mici de injecție de 2 μL. Acestea s-au reflectat în alura simetrică a picurilor cromatografice și a zgomotului de fond redus.

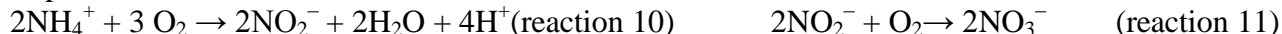
Capitolul 5. Distribuția unor specii cu azot în timpul proceselor de spălare a instalațiilor de îmbuteliere a apelor naturale minerale

Printre metodele de tratare a apelor naturale se numără și metoda Fenton, care reprezintă o alternativă eficientă la tratamentele convenționale de decontaminare biologică a apelor naturale²², optimizată de-a lungul anilor.²³ În prezența unor urme de H₂O₂, utilizată în special ca agent de dezinfectare, reacția de tip Fenton conduce în timpul degradării microbiene și la oxidarea ionilor amoniu, cu formare de ioni NO₂⁻ și NO₃⁻, ceea ce influențează variațiile concentrațiilor acestora în apele naturale minerale²⁴, în care reacția de tip Fenton poate avea loc în prezența Fe²⁺ în combinație cu H₂O₂ din diverse surse.²⁵

Generarea de radicali HO• în reacția de tip Fenton se datorează interacțiunii dintre H₂O₂ și ionii Fe(II) sau Fe(III)²⁶:



Transformarea compușilor cu azot din apele naturale minerale constă în procesul de oxidare a ionilor de amoniu, rezultând ioni NO₃⁻ care se formează în prezența H₂O₂ utilizate în metodele de tratare oxidativă. Prezența ionilor Fe²⁺, în mod natural în matricile apelor naturale minerale mărește randamentul de oxidare a amoniului, acesta transformându-se preponderent în ioni azotat. Pentru valori ale pH-ului cuprinse între 5,5 și 6,0, ionii NH₄⁺ se găsesc preponderent în apele naturale minerale carbonatate, la temperaturi normale. În condiții aerobe, ionii NH₄⁺ se transformă în ioni NO₃⁻ în două etape:



Deoarece apele naturale minerale carbonatate conțin în mod natural ioni Fe²⁺ care sunt parțial îndepărtați prin procese de deferizare și demanganizare, aceștia în contact cu H₂O₂, utilizată în metodele de tratare oxidativă a apelor naturale vor genera în mod natural un sistem de tip Fenton *in-situ*, care conduce la modificarea distribuției concentrațiilor speciilor cu azot din matrici în timpul proceselor de tratare a apei.

Considerând impactul pH-ului asupra posibilelor transformări ale speciilor cu azot în prezența ionilor Fe²⁺ și a H₂O₂, variațiile concentrațiilor ionilor NH₄⁺, NO₃⁻ și NO₂⁻ au fost monitorizate, ținându-se cont și de prezența în concentrații importante a ionilor Cl⁻ și SO₄²⁻ în aceste matrici. În experimentele efectuate, concentrațiile principalilor cationi și anioni anorganici au fost analizate lunar, pe parcursul a patru sezoane, valorile utilizate în calcule reprezentând media valorilor obținute în urma monitorizării.

S-au determinat valorile inițiale ale pH-ului, conductivității electrice și concentrațiile ionilor NH₄⁺, Fe²⁺, Cl⁻ și SO₄²⁻ din probe cu volume de 20 mL, înaintea adăugării volumelor de H₂O₂, în procesele de tratare oxidativă. Corelat cu compoziția inițială a apelor naturale minerale, s-au determinat după timpi de contact prestabiliți, concentrațiile speciilor ionice cu azot: NH₄⁺, NO₃⁻ și NO₂⁻, timp de cinci ore, utilizându-se metode cromatografice de analiză a anionilor și cationilor pentru ionii NH₄⁺, Fe²⁺, NO₂⁻ și NO₃⁻.²⁷ Probele de apă au compoziții asemănătoare cu acelea analizate anterior.

5.3. Rezultate și discuții

Metodele de tratare a apelor naturale minerale prin procese oxidative pot genera sisteme Fenton în prezența ionilor Fe²⁺, prezenți în mod natural în aceste ape. Scopul metodelor de tratare

oxidativă este acela de a îndepărta posibilele contaminări microbiologice ale conductelor de transport ale surselor de apă, cât și ale instalațiilor de captare ale acestora, în conformitate cu reglementările naționale și europene.²⁸

Metoda aleasă permite studierea sistematică a variabilelor care pot contribui semnificativ pe parcursul proceselor oxidative aplicate. În condițiile experimentale alese s-a studiat efectul concentrației H₂O₂, utilizată ca agent de oxidare, evoluția concentrației fiind analizată la intervale de 10 minute, timp de o oră, durata de timp admisă în procesele de tratare oxidativă. În probele analizate concentrațiile inițiale ale ionilor NO₃⁻ și NO₂⁻ pot fi determinate prin metoda cromatografică utilizată.

Se ține cont de compoziția inițială a probelor analizate, monitorizându-se la intervale regulate concentrațiile ionilor Fe²⁺ și NH₄⁺, precum și concentrația H₂O₂ din probele studiate și determinându-se domeniile de valori în care acestea pot varia.

În Tabelul 21, experimentele de control efectuate arată că valorile concentrației H₂O₂ din probe sunt suficiente pentru a genera sistemele de tip Fenton în absența altor reactivi. În aceste condiții se analizează evoluția ionilor Fe²⁺, NO₂⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, pH-ului și a conductivității electrice timp de 300 minute, iar probele au fost analizate cromatografic.

Tabelul 21. Variația concentrației H₂O₂ (C_i = 4 mg·L⁻¹) pe durata procesului de tratare a apei

Timp (minute)	Concentrația H ₂ O ₂ (mg·L ⁻¹)
0	4
10	3,5
20	3,1
30	2,5
40	2
50	1,8
60	1,8

Monitorizarea concentrațiilor speciilor cu azot s-a făcut în continuare timp de cinci ore după tratarea oxidativă a apelor, deoarece din studiile anterioare s-a constatat că după acest interval s-a consumat întreaga cantitate de apă oxigenată adăugată.

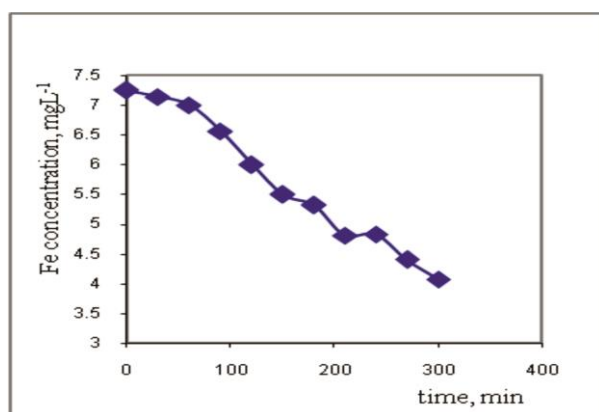


Figura 20. Variația concentrației ionilor Fe²⁺ în apele naturale minerale carbonatate, concentrația fierului divalent (7,25 mg·L⁻¹) tratate oxidativ cu o soluție de H₂O₂ de concentrație 2,0 mg·L⁻¹, la un timp de contact de 6 ore.

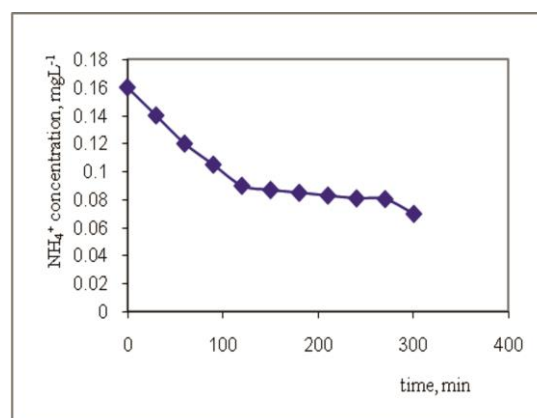


Figura 21. Variația concentrației ionului amoniu în apele naturale minerale carbonatate, concentrația inițială a NH₄⁺ (0,16 mg·L⁻¹), concentrația inițială H₂O₂ (2,0 mg·L⁻¹), la un timp de contact de 6 ore.

Se observă din Figura 20 descreșterea concentrației Fe^{2+} , în sistemul de tip Fenton generat în matricea apelor naturale minerale, în prezența H_2O_2 . Ionii Fe^{2+} prezenți inițial în matricea apoasă sunt oxidați la Fe^{3+} , în prezența apei oxigenate, acumulându-se în sistem²⁹ și fiind înlăturați ulterior prin procesul de deferizare/demanganizare. În aceste condiții, reacția Fenton prezintă randamente mai mari în prezența ionilor Fe^{2+} , în comparație cu procesul mai lent de oxidare și cu randamente mai mici în prezența ionilor Fe^{3+} .

A fost studiată influența concentrației H_2O_2 asupra distribuției concentrațiilor speciilor cu azot, variația concentrației acesteia fiind variabila critică a procesului.³⁰ În Figura 21 se prezintă variația concentrației ionilor NH_4^+ în ape naturale minerale carbonatate.

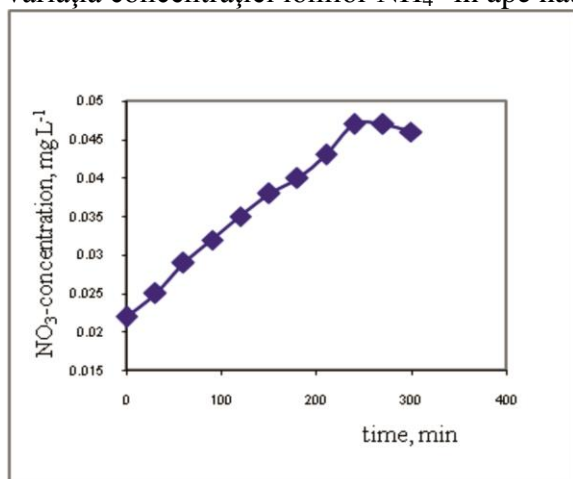


Figura 22. Variația concentrației ionului azotat în apele naturale minerale carbonatate, care conțin o concentrație inițială de ioni NH_4^+ de $0,16 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ tratate cu o soluție de H_2O_2 de concentrație $2,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, la un timp de tratare de o oră și timp de monitorizare 6 ore.

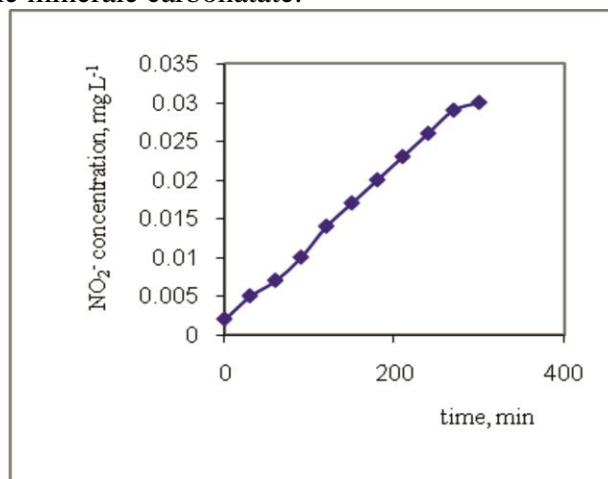


Figura 23. Variația concentrației anionului azotit în apele naturale minerale carbonatate, cu o concentrație inițială de ioni NH_4^+ de $0,16 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, tratate oxidativ prin reacția Fenton cu o soluție de concentrație $2,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2O_2 , la un timp de tratare de o oră și timp de monitorizare 6 ore.

În experimentele desfășurate, valorile concentrațiilor alese au fost de $2,7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pentru Cl^- și $20,7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pentru SO_4^{2-} , pe baza valorilor concentrațiilor acestor ioni în urma monitorizării anuale. În Figura 22 se prezintă variația concentrației NO_3^- în soluțiile studiate care au crescut în urma tratamentului oxidativ pe baza reacției de tip Fenton. Luând în considerare reacțiile în care ionii NH_4^+ sunt implicați pe parcursul tratamentului oxidativ, concentrațiile NO_3^- pot crește până la nivelul concentrației inițiale de NH_4^+ din probele de ape naturale minerale carbonatate.

În toate experimentele, au putut fi determinate și concentrațiile ionilor NO_2^- , valorile acestora nesituându-se sub limita de detecție a instrumentului cromatografic. (Figura 23).

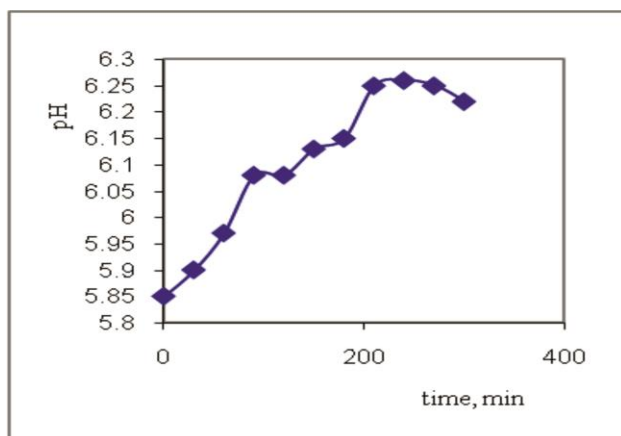


Figura 24. Variația pH -ului apelor naturale minerale carbonatate, tratate cu o soluție de H_2O_2 de concentrație $2,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, la un timp de tratare o oră și timp de monitorizare 6 ore.

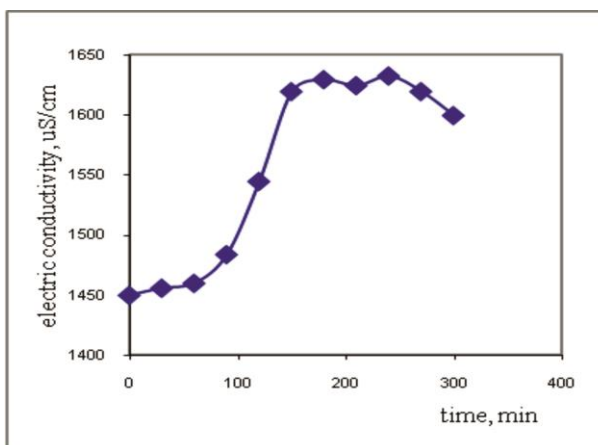


Figura 25. Variația conductivității electrice a apelor naturale minerale carbonatate tratate cu o soluție de H_2O_2 de concentrație $2,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

În Figura 24 este prezentată variația valorilor pH -ului soluției de apă naturală minerală carbonată, timp de șase ore, de la o valoare inițială de 5,85, în urma tratării cu o soluție de H_2O_2 de concentrație $2,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Evoluția pH -ului în timpul tratamentului oxidativ prezintă la început o creștere ușoară care s-ar putea datora deplasării echilibrului ionului carbonat, din cauza degazării prin îndepărtarea CO_2 din soluție.³¹ O altă cauză ar putea fi datorată consumului de ioni H^+ în timpul reacției Fenton, probabil acesta influențând semnificativ variația pH -ului probelor analizate.³²

În urma proceselor de tratare oxidativă cu soluțiile de H_2O_2 de diferite concentrații, în urma cărora au loc reacții de tip Fenton, valorile pH -ului soluțiilor pot crește din următoarele cauze :

- degradarea bacteriană a compușilor cu azot, care poate conduce la formarea unor produși secundari alcalini;
- deplasarea reacției de echilibru a CO_2 – carbonat prin încălzirea soluției apoase și degazarea CO_2 ;
- oxidarea ionilor amoniu, prezenți inițial în matricile apelor naturale minerale, la azotat și azotit.

Valorile pH -ului devin mai alcaline în timpul procesului de tip Fenton de tratare oxidativă, observându-se o creștere a acestuia de 0,5 până la o unitate. Aceasta creștere ușoară a valorilor pH -ului ar putea fi benefică pentru apele naturale minerale carbonatate, de obicei mai acide. Eficiența procesului de oxidare a azotitului cu oxigenul dizolvat crește odată cu descreșterea pH -ului ($pH = 3,0 - 6,0$). Aceasta se datorează creșterii concentrației HNO_2 , unul din compușii care apare la valori mai mici de pH . Pentru valori ale pH -ului în jur de $pH = 3,5$, aproximativ 80% din ionii azotit se oxidează la azotat. Pentru valori ale pH -ului > 6 , nu se observă formarea anionului azotat.³³

În Figura 25 se prezintă variația conductivității electrice a apelor naturale minerale carbonatate. Valorile mai mari ale conductivității electrice se pot explica prin mobilitățile mai mari ale speciilor cu azot oxidate, azotatul și azotitul în comparație cu amoniul, ionii azotat și azotit rezultați în urma proceselor de oxidare a amoniului, față de concentrația inițială a ionilor amoniu din probe.

Acest studiu a relevat existența mai multor tipuri de compuși cu azot în urma tratamentului de dezinfectie de tip Fenton în rezervoarele colectoare de ape minerale naturale carbogazoase.

S-au studiat mai mulți factori care influențează formarea compușilor cu azot care apar și variația distribuției concentrațiilor acestora, printre care:

Oxidarea ionilor NH_4^+ conduce, în final, la o scădere a concentrației inițiale a acestora, concentrația de nitrați crescând datorită oxidării ionilor amoniu sau a reacțiilor de nitrificare a mai multor microorganisme precum: bacteriile nitrobacter și nitrosomonas. Această creștere rămâne însă foarte scăzută, în corelație directă atât cu concentrația inițială de amoniu, cât și cu concentrația inițială a speciilor cu azot în matrice.

Valorile pH -ului cresc după utilizarea H_2O_2 ca agent igienizant, dar luând în considerare valoarea inițială ușor acidă a pH -ului în apele minerale carbogazoase, această creștere nu afectează nici gustul, nici compoziția chimică a majorității compușilor.

Capitolul 6. Adsorbția ionului de amoniu pe nanoplatelete de grafit exfoliat nemodificate (pristine) și oxidate

Aplicațiile nanomaterialelor pe bază de carbon nanostructurate pleacă de la proprietățile lor:

- suprafața specifică mare;
- posibilități de dispersare rapidă și în medii controlate;
- reactivitate înaltă;
- capacitate mai mare de îndepărtare a poluanților.³⁴

Nanomaterialele pe bază de carbon încep să fie utilizate, în special în ultimii zece ani³⁵, ca sorbenți eficienți pentru îndepărtarea unor contaminanți din matricile apoase, grafena nemodificată sau modificată și nanotuburile de carbon fiind deja prezentate în literatură ca având capacități de sorbție importante pentru anumite tipuri de contaminanți din apele naturale, iar limitările legislative impuse asupra tehnologiilor de tratare și infrastructurilor asociate integrându-le în instalații și dispozitive în sistemele de furnizare a apei potabile.

Nanomaterialele sunt aplicate în tratarea apei potabile în:

- procese de adsorbție-desorbție,
- procese membranare, fotocatalitice,
- tratamente de dezinfectare și control microbial procesele de detecție,
- evaluare și monitorizare a surselor de apă înainte și după tratare.³⁶

Rolul chimiei suprafețelor a fost confirmat de studiile anterioare privind sorbția de ioni amoniu folosind nanomateriale pe bază de carbon³⁷, dar foarte puține articole raportează date despre adsorbția amoniului pe nanomaterialele modificate pe bază de carbon, în special prin oxidare, aplicațiile acestor materiale avansate fiind încă în stadiul cercetării de laborator sau pilot, în special în ceea ce privește aplicațiile de mediu.

Există mai multe metode de tratare care pot fi utilizate (purificarea prin membrane, fotocataliza, schimbul ionic sau metode combinate), dar procesele de adsorbție prezintă caracteristici avantajoase, precum o eficiență ridicată de îndepărtare a contaminanților, instalații tehnologice simple și un consum redus de energie. În plus, tratamentele bazate pe proceduri de adsorbție sunt printre singurele tratamente admise pentru apele naturale minerale, pe baza legislației europene.

Grafena simplă și funcționalizată, cât și nanoplateletele de grafit simple și funcționalizate sunt utilizate în aceste procese pentru îndepărtarea contaminanților organici și anorganici³⁸, fiind menționate în literatură procese de adsorbție ale ionului amoniu din ape naturale pe baza interacțiunilor acido-bazice cu grupele funcționale care conțin oxigen, situate la marginile straturilor grafenice.³⁹

În acest studiu au fost investigate:

- caracteristicile procesului de adsorbție al amoniului pe nanoplateletele de grafit exfoliat (xGnP) pristine și oxidate, analizându-se atât cinetica procesului, cât și izotermele de adsorbție, datele experimentale fiind apoi modelate cu diferite tipuri de modele de sorbție Langmuir, Freundlich, Temkin, Harkin-Jura și Halsey, pe baza corelărilor dintre ecuațiile acestor modele și datele experimentale stabilindu-se coeficienții de corelare corespunzători fiecărui model aplicat.

- au fost calculați parametrii termodinamici și cinetici pentru determinarea mecanismelor de adsorbție, studiindu-se și influențele mai multor factori specifici probelor apoase naturale (influența pH-ului, influența temperaturii și influența concentrației inițiale de NH_4^+).

- au fost studiate caracteristicile procesului de adsorbție al ionilor amoniu pe nanoplatelete de grafit exfoliat (xGnP), și oxidate (ox-xGnP), datele de echilibru fiind modelate cu ajutorul ecuațiilor izotermelor de sorbție Langmuir 2, Freundlich, Temkin și Harkins-Jura în vederea determinării corelării dintre datele experimentale și cele calculate.

Rezultatele obținute au fost comparate cu acelea din literatură, raportate deja în alte studii de sorbție ale ionilor amoniu pe cărbune activ^{40,41}, zeoliti poroși⁴², grafenă și grafenă funcționalizată^{43,44}, procese mai intense de sorbție observându-se pe grafena oxidată.⁴⁵ S-a observat, de asemenea, că o porozitate mai mare a suprafețelor nu conduce la adsorbția superioară a amoniului pe suprafețele nanostructurate.⁴⁶

Materialele grafenice^{47,48,49} și nanotuburile de carbon⁵⁰ prezintă bune capacități de adsorbție a unor poluanți din medii apoase, iar prin modificarea cu diferiți substituenți pot căpăta selectivități numai față de anumite specii prezente în mediile apoase, de exemplu radionuclizii naturali prezenți în aceste matrici.⁵¹

6.2.3. Metode de lucru

- Metoda cromatografică utilizată a fost SR EN ISO 14911:2003 pentru determinările de cationi din ape;
- Suprafața specifică a sorbentului s-a determinat prin măsurarea izotermelor de adsorbție-desorbție ale azotului, utilizând metoda BET la presiuni relative (P/P_0) în intervalul 0,0001-0,9900.
- Numărul și tipul grupelor funcționale de pe suprafețele oxidate ale xGnP s-au estimat cantitativ utilizând metoda titrarilor Boehm, descrisă în⁵², la fel și pH -ul punctului de sarcină zero (pH_{PZC}).

6.5. Nanoplatelete de carbon exfoliat oxidate suplimentar ca sorbenți pentru ionii amoniu

Pentru a cuantifica concentrația centrilor de reacție acizi, prin titrarea Boehm⁵³, se utilizează diferite soluții bazice cu valori potrivite ale pK_b , care reacționează selectiv la nivelul centrilor acizi cu diferite constante de disociere, pK_a . Astfel, soluția de NaOH este utilizată ca reactiv de titrare pentru grupele carboxil, carbonil și hidroxil fenolice, iar $NaHCO_3$ este utilizat ca reactiv de titrare doar pentru grupele carboxil.

Obiectivul acestei cercetări a fost studierea procesului de adsorbție a ionilor amoniu utilizând ca sorbenți - nanomateriale pe bază de carbon, de tip nanoplatelete de grafit exfoliat (xGnP), oxidate cu HNO_3 cu un timp de reflux de trei ore.

6.5.2.3. Experimente de adsorbție pentru probe

Metode de analiză :

- pentru determinările ionilor amoniu din toate soluțiile apoase metoda cromatografică
- suprafața BET a xGnP și ox-xGnP a fost analizată prin adsorbția azotului la temperatura de lucru de 77 K, la care s-au înregistrat izotermele de adsorbție-desorbție, probele fiind degazate în vid la 60 °C, timp de 4 ore.
- caracterizarea nanomaterialelor pe bază de carbon s-a efectuat prin utilizarea spectroscopiei în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR) și a microscopiei electronice cu baleiaj (SEM).
- tipul și concentrația grupelor funcționale acide de pe suprafață obținute prin oxidare au fost determinate utilizând metoda Boehm.
- pH -ul punctului de sarcină zero (pH_{PZC}) a fost determinat pe baza metodei de variație a pH -ului.⁵⁴

6.5.3. Rezultate și discuții

6.5.3.1. Caracterizarea xGnP oxidate

6.5.3.1.1. Spectrele în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)

Pentru a investiga structura ox-xGnP, spectrometria în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR) a fost utilizată ca metoda de analiză ale xGnP și ox-xGnP pastilate cu KBr, iar spectrele sunt prezentate în Figura 44.

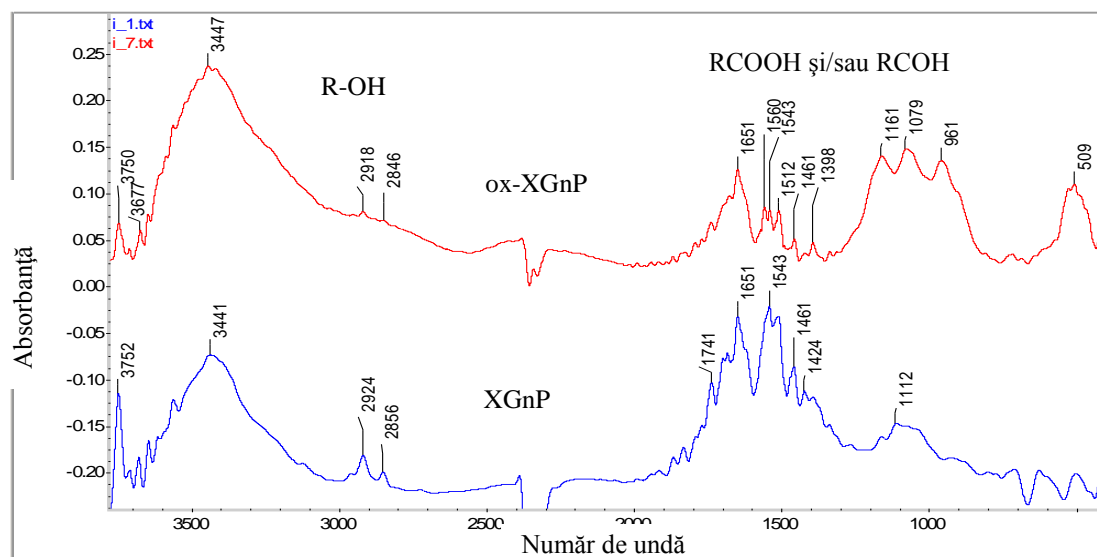


Figura 44. Spectrele în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR) ale xGnP neoxidat (linia albastră) și xGnP oxidat (linia roșie).

6.5.3.1.2. Microscopie electronică cu baleiaj (SEM)

În investigațiile microstructurilor xGnP și pentru vizualizarea acestora, a fost utilizată microscopia electronică cu baleiaj (SEM).

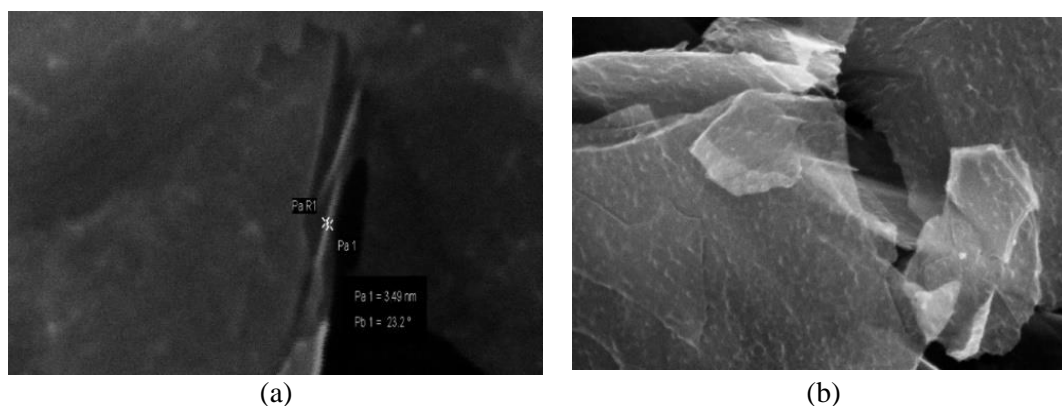


Figura 45. Imagini SEM ale xGnP (a) și ox-xGnP (b).

După oxidarea xGnP, la marginile suprafețelor (petele albe) au apărut grupe funcționale care conțin oxigen. De asemenea, fragmentarea foilor a indicat faptul că a avut loc procesul de oxidare. Diferitele grupe funcționale acide pe suprafața xGnP, cum ar fi grupele carboxil, carbonil și hidroxil

fenolice, rezultate în urma oxidării au conferit proprietăți hidrofile îmbunătățite, crescând și gradul de dispersie a ox-xGnP în medii apoase, în comparație cu cel al xGnP. Dacă pH-ul soluției de lucru este mai mare decât pH-ul de sarcină zero, sarcina negativă totală a suprafeței asigură interacțiuni electrostatice, favorabile adsorbției speciilor încărcate pozitiv.

6.5.3.1.4. Titrarea Boehm

Grupele funcționale acide și bazice au fost determinate pe baza metodei de titrare Boehm. Diferitele grupe funcționale acide pot fi identificate și cuantificate utilizând soluții de hidrogenocarbonat de sodiu pentru a neutraliza doar grupele carboxil și soluții de carbonat de sodiu pentru a neutraliza grupele carboxil și lactonă. Pe baza acestui comportament chimic, NaHCO₃ (pK_a = 10,25) a reacționat cu grupele carboxil (pK_a<5), dar nu și cu grupele hidroxil din fenoli sau din alcooli (pH > 9). Hidroxidul de sodiu neutralizează dintre grupele acide de pe suprafață, grupele carboxil, lactonice și cele fenolice. Diferite tipuri de grupe funcționale acide au fost cuantificate utilizând volumul de titrare al acidului pentru determinarea mmol de H₃O⁺ echivalent/g de ox-xGnP.

Pentru determinarea grupelor funcționale acide totale, etapele sunt prezentate în Figura 48.

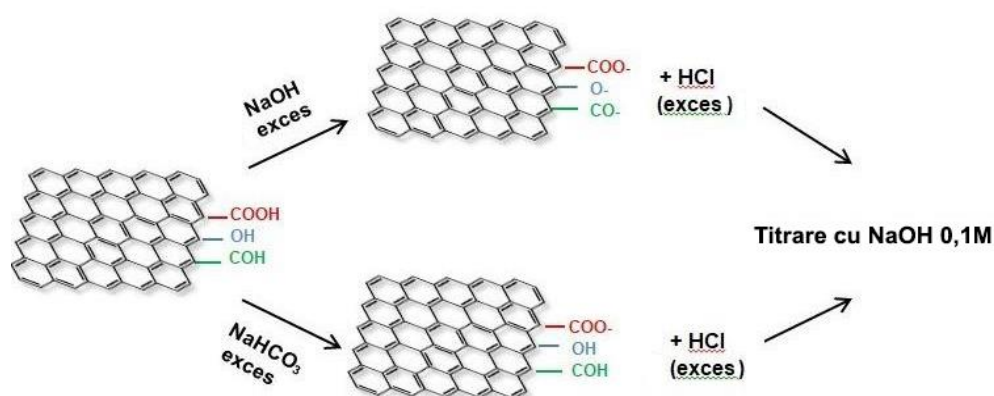


Figura 48. Schema metodei analitice dezvoltată pentru titrarea selectivă a grupelor funcționale acide totale și a grupelor carboxil create la suprafața ox-xGnP.

Se poate observa din Tabelul 31 că valorile concentrațiilor de grupe acide obținute prin diferite metode de oxidare au diferit în funcție de condițiile de reacție, de aceea a fost necesară o determinare a fiecăreia dintre ele prin mai multe metode, titrarea Boehm fiind o astfel de metodă.

Tabelul 31. Suprafața specifică, pH-ul punctului de sarcină zero și numărul de grupe funcționale oxidate de pe suprafața xGnP (ox-xGnP) determinate prin titrarea Boehm

Proba	Suprafața specifică ¹ SBET, m ² ·g ⁻¹	pH-ul punctului de sarcină zero, pH _{PZC} ²	Concentrația grupelor carboxil (mmol·g ⁻¹)	Concentrația grupelor lactona (mmol·g ⁻¹)	Concentrația a grupelor fenolice (mmol·g ⁻¹)	Ref.
Pristine xGnP	110	8,5	-	-	-	69
xGnP oxidat cu HNO ₃ , la un timp de reflux de o oră	174	2,7	4,5	1,40	1,72	70
xGnP oxidat cu KMnO ₄	153	4,3	0,87	1,26	1,09	55
xGnP tratat cu NaOH	135	8,9	0,05	0,03	0,02	58
xGnP oxidat cu HNO ₃	208	5,8	5,44	1,25	0,31	63

Proba	Suprafața specifică ¹ SBET, m ² ·g ⁻¹	pH-ul punctului de sarcină zero, pH _{PZC} ²	Concentrația grupelor carboxil (mmol·g ⁻¹)	Concentrația grupelor lactona (mmol·g ⁻¹)	Concentrația a grupelor fenolice (mmol·g ⁻¹)	Ref.
65%, la un timp de reflux de 3 ore						

¹ SBET (Brunauer-Emmet-Teller), m²·g⁻¹, suprafața specifică.

² pH_{PZC}, pH-ul punctului de sarcină zero.

Modificările suprafeței specifice (SBET) și ale pH-ului punctului de sarcină zero (pH_{PZC}) au fost în concordanță cu literatura.⁵⁶ Suprafețele specifice au fost calculate pe baza datelor de adsorbție / desorbție, utilizând ecuațiile Brunauer, Emmet, Teller (BET). Suprafața specifică a fost măsurată prin adsorbție-desorbție a azotului utilizând metoda BET la un interval de presiune relativă (P / P_0) de 0,0001-0,99.⁵⁷ Pe baza ecuației BET, a fost calculată suprafața specifică. A rezultat o suprafață specifică mai mare pentru ox-xGnP obținută prin oxidare cu 65% HNO₃, cu timp de reflux de trei ore.

Concentrația grupelor funcționale carboxilice a crescut în timpul celor trei ore de reflux, cel mai probabil pentru că aceste grupe funcționale acide s-au format progresiv din cele cetonice. Pe baza titrării Boehm, care cuantifică concentrația grupelor carboxil în funcție de timpii diferiți de reflux în procesul de oxidare folosind HNO₃, se pare că numărul lor ar putea fi îmbunătățit până la o anumită valoare a timpului de reflux de trei ore, așa cum se poate observa în Figura 47. Timpii mai lungi de reflux au dus la o oxidare degradativă, posibil bazată pe localizarea grupelor acide la marginile straturilor de nanofolie și transformarea lor în CO₂ în timpul tratamentului mai îndelungat de reflux.

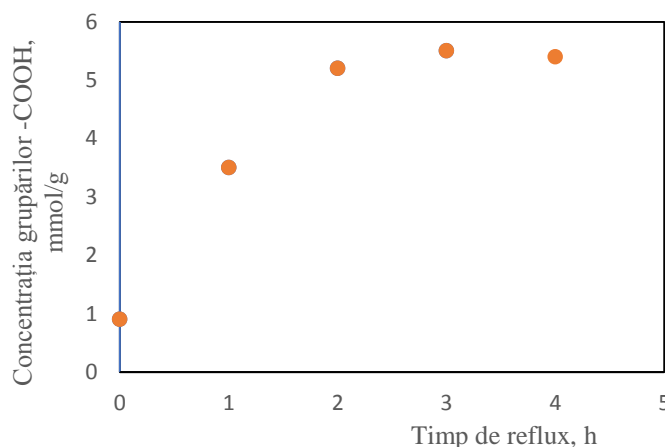


Figura 47. Corelația dintre concentrația calculată de grupe carboxil în funcție de timpii de reflux (timpul total de reflux este 4 h).

6.5.4. Rezultate și discuții

6.5.4.1. Studii cinetice

Modelele cinetice utilizate pentru studierea cineticii de adsorbție pe ox-xGnP au fost de pseudo-ordinul întâi, de pseudo-ordinul doi și modele de difuzie intra-particule.⁵⁸ În toate investigațiile cineticii mecanismului de adsorbție, datele experimentale au fost evaluate în special pe baza modelelor cinetice de pseudo-ordin întâi (Figura 49) și pseudo-ordin doi (Figura 51).

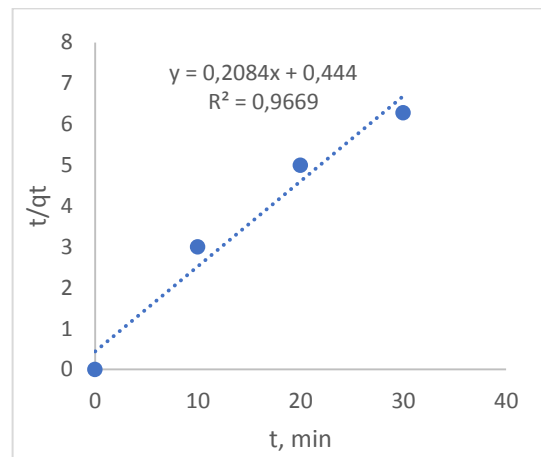
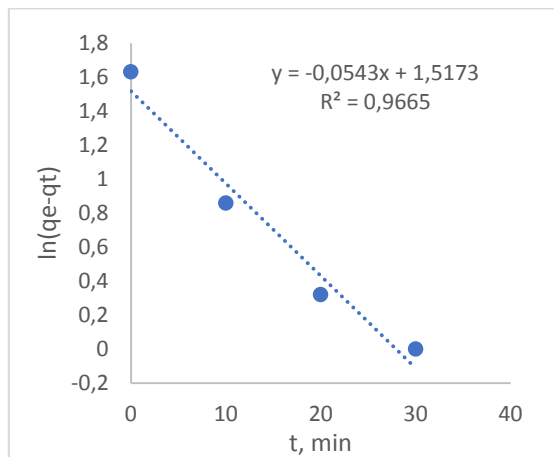


Figura 49. Modelul cinetic de pseudo-ordin întâi pentru ox-xGnP, obținute prin tratarea cu HNO₃, 65%, timp de trei ore, utilizate ca sorbent pentru ionul de amoniu la 25 °C.

Figura 50. Modelul cinetic de difuzie intra-particule pentru ox-xGnP, obținute prin tratarea cu HNO₃, 65%, timp de trei ore, utilizate ca sorbent pentru ionii de amoniu la 25°C

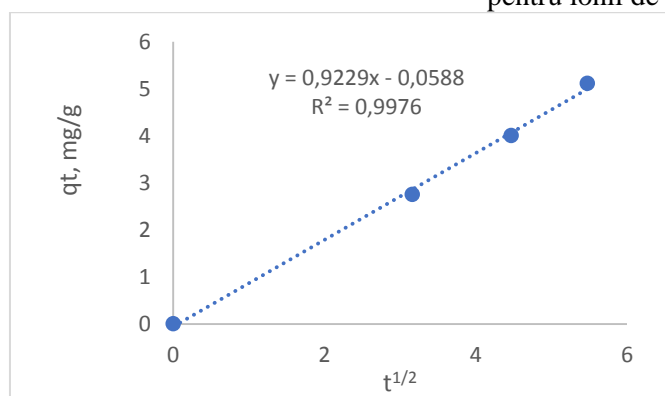


Figura 51. Modelul cinetic de pseudo-ordin doi pentru ox-xGnP, obținute prin tratarea cu HNO₃, 65%, timp de trei ore, utilizate ca sorbent pentru ionul de amoniu la 25°C.

Evaluarea modelelor cinetice s-a făcut pe baza valorii R², valori mai bune obținându-se pentru modelul cinetic de pseudo-ordin doi (Figura 51) și pentru modelul de difuzie intra-particule.

S-a observat, de asemenea, că valoarea experimentală a capacității de sorbție a fost mai apropiată de cea calculată prin modelul cinetic de pseudo-ordin doi, concluzia fiind că procesul de sorbție a urmat mai bine acest model, așa cum este prezentat în Tabelul 32. Atât interacțiunile chimice cât și cele fizice joacă un rol important la interfața soluție-suprafața ox-xGnP, în timp ce etapa determinantă a vitezei pare să fie determinată de procesele de difuzie: difuzia în stratul limită, difuzia în filmul lichid și difuzia internă, datorată dimensiunilor mici ale ionilor de amoniu.

Tabelul 32. Modelele cinetice de pseudo-ordin întâi și pseudo-ordin doi pentru îndepărtarea ionilor NH₄⁺

Sorbent (25 °C)	q _e exp.teza (mg·g ⁻¹)	Model cinetic de pseudo-ordin întâi			Model cinetic de pseudo-ordin doi			Model de difuzie intra-particule			Ref.
		q _e cal. (mg·g ⁻¹)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _e cal. (mg·g ⁻¹)	k ₂ (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	R ²	k _{id} (mg·g ⁻¹ ·min ^{-1/2})	C (mg·g ⁻¹)	R ²	
Lignit	3,43	1,31	0,533	0,7080	0,33	5,949	0,999	1,64	1,17	0,9780	⁵⁹
GO	6,6	3,53	0,071	0,9574	6,95	0,037	0,9967				⁶⁰
Ox-xGnP	6,15	1,76	0,049	0,9380	1,47	0,047	0,9560	0,0226	3,01	0,9890	⁷⁰
xGnP	5,65	4,14	0,042	0,9826	2,79	0,001	0,9831				⁶⁹
Ox-xGnP (3h)	6,76	4,43	0,056	0,9238	5,26	0,046	0,9964	0,922	0,58	0,9976	⁶³

Se observă din Tabelul 32 valorile coeficienților de corelare care arată că datele ar putea fi interpretate și cu alte modele, de exemplu modelul dublu exponential⁶¹. Alshameri⁶², a considerat că un model de pseudo-ordin doi bine adaptat implică mișcarea ionilor amoniu către suprafața solidă, difuzia lor din lichid pe suprafața solidă și apariția interacțiunilor fizice și chimice la suprafață. Schimbul ionic este important, fiind posibil să reprezinte etapa care determină viteza, dar procesele de schimb de ioni se bazează pe interacțiuni electrostatice, în timp ce grupele funcționale acide de pe suprafață implică și legături covalente și de ligand.

6.5.4.2. Studiul izotermelor de adsorbție

Izotermele de sorbție descriu modul în care ionii de amoniu interacționează cu suprafața ox-xGnP, oferind informații despre tipul de interacțiuni și intensitatea acestora. Pentru a descrie efectul acestor interacțiuni asupra procesului de adsorbție, s-au aplicat modelele Freundlich și Langmuir. Modelul Langmuir se referă adsorbția unui monostrat pe suprafața omogenă a adsorbantului, pe baza formelor liniare și neliniare de mai jos:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}, \tag{47}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m K_L}, \tag{48}$$

Un parametru important este valoarea lui R_L:

$$R_L = 1/(1 + K_L C_0). \tag{49}$$

Valorile parametrului de echilibru pentru izoterma Langmuir R_L arată adsorbție nefavorabilă (R_L > 1), adsorbție favorabilă (R_L < 1), adsorbție liniară (R_L = 1) și adsorbție ireversibilă (R_L < 0).⁶³

Modelul Freundlich se bazează pe adsorbția multistrat pe suprafața adsorbantului, fiind un model empiric, în care K_F și n sunt constante caracteristice acestui model de sorbție.

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \tag{50}$$

unde: q_e – cantitatea adsorbită la echilibru (mg·g⁻¹),
 q_m – capacitatea maximă de sorbție (de acoperire monostrat) (mg·g⁻¹),
 C_e – concentrația de echilibru (mg·L⁻¹),
 K_L – constanta izotermei Langmuir (L·mg⁻¹),
 n – intensitatea procesului de adsorbție,

T – temperatura (K),

K_F – constanta izotermei Freundlich ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$),

R – constanta universală a gazului ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

Constanta Freundlich n reprezintă în cazul nostru intensitatea schimbului de cationi, valori $n > 1$ semnificând o intensitate mai mare și chemosorbție facilitată.⁶⁴

Toate experimentele cu izotermă au fost efectuate la un timp de echilibru de trei ore, cu un volum de soluție de 50,0 mL, cu variații ale concentrației inițiale a ionilor NH_4^+ de la 20 la 40 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, la o doză de 10 mg pentru nanomaterialele de carbon din toate experimentele de sorbție, la trei temperaturi: 20, 25 și 30 ° C, așa cum este prezentat în Figura 52.

Procesele de schimb ionic dintre ionii amoniu și ionii H^+ rezultați din ionizarea grupelor funcționale acide de pe suprafață sunt prezente împreună cu adsorbția pe siturile hidrofobe, determinate de forțe intermoleculare, dar schimbul de ioni este influențat și de procesele de difuzie. Se poate observa că valorile lui n cresc cu temperatura; în consecință, valorile lor inverse $1/n$ scad. Acest aspect dovedește că este un proces de adsorbție exoterm, nefacilitat prin creșterea temperaturii, pe baza valorilor prezentate în Tabelul 33.

Din comparația parametrilor izotermei, se poate observa, pe baza valorilor coeficienților de corelație, că modelul Langmuir se potrivește mai bine pentru nanomaterialele pe bază de carbon utilizate ca sorbenți pentru ionii amoniu. Procesul de sorbție are loc la suprafața nanomaterialului pe baza interacțiunilor hidrofobe și interacțiunilor electrostatice și de schimb de ioni în cazul grupelor funcționale acide obținute prin oxidare. Referitor la valorile q_m , prin creșterea numărului de grupe funcționale acide de pe suprafață, valorile capacității maxime de adsorbție cresc, așa cum se vede în Figura 53, demonstrând astfel că grupele funcționale acide de pe suprafață controlează procesul de sorbție a amoniului din soluții apoase pe nanomateriale pe bază de carbon.

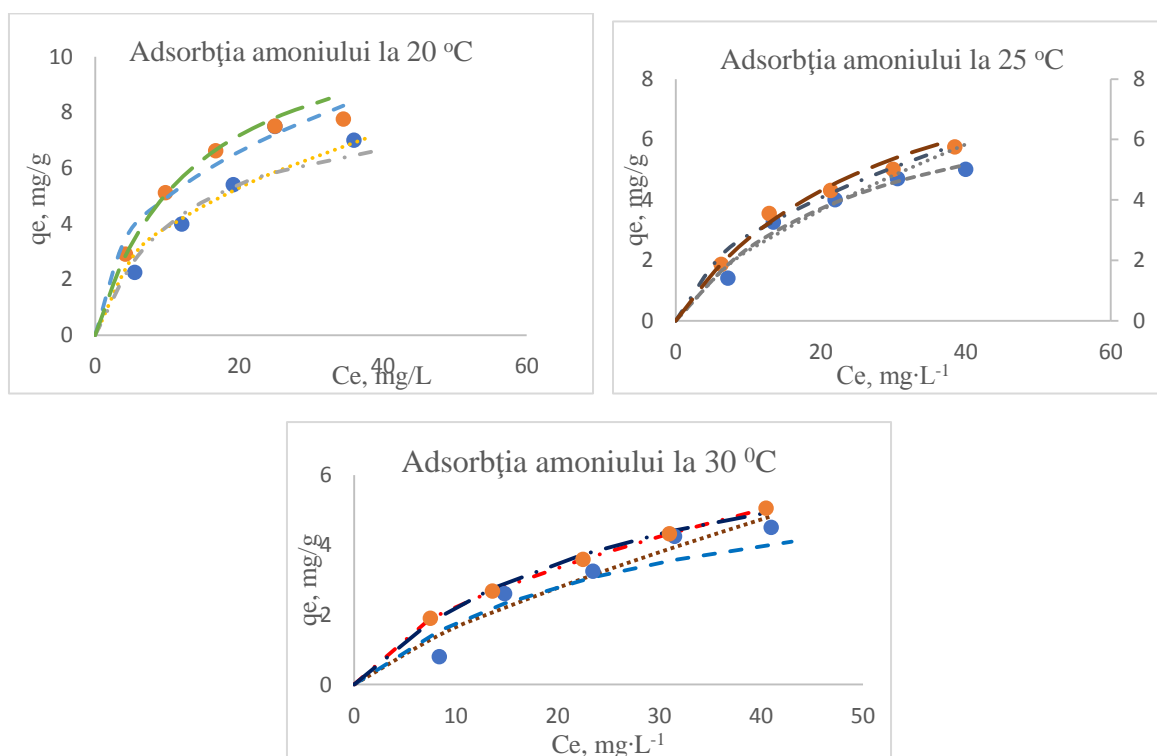


Figura 52. Modelarea datelor experimentale obținute în procesele de sorbție pentru adsorbția de amoniu pe xGnP oxidat tratat cu HNO_3 65%, timp de reflux de trei ore;

⋯ Model Freundlich, --- model Langmuir și • date experimentale la cele trei temperaturi 20, 25 și 30 ° C.

Tabelul 33. Valorile parametrilor izotermelor de sorbție pentru adsorbția amoniului pe ox-xGnP la diferite temperaturi

T (K)	Freundlich				Langmuir			
	Parametrul		Performanța		Parametrul		Performanța	
	K_F	n	1/n	R^2	K_L ($L \cdot mg^{-1}$)	q_m ($mg \cdot g^{-1}$)	R_L	R^2
293	1,91	1,45	0,41	0,9851	0,0736	12,04	0,49	0,9922
298	0,79	1,51	0,54	0,9992	0,0346	10,51	0,45	0,9916
303	0,58	1,50	0,58	0,9652	0,0373	8,17	0,42	0,9768

Tabelul 34. Parametrii izotermelor de adsorbție pe baza modelelor Freundlich și Langmuir (modele neliniare) pentru ionii NH_4^+ (din literatura de specialitate)

Sorbent	T °C	Freundlich			Langmuir			Ref.
		1/n	K_F , ($mg \cdot g^{-1}$)	R^2	q_m ($mg \cdot g^{-1}$)	K_L ($L \cdot mg^{-1}$)	R^2	
NaOH Lignit	20	0,43	0,17	0,9570	0,67	0,392	0,997	58
Cărbune activ, NaOH	20	2,05	1,81	0,9650	17,03	0,039	0,9800	Error! Bookmark not defined.
Coajă de nucă de cocos, cărbune activ	25	0,75	0,04	0,9800	5,47	0,003	0,9800	65
AC	20	1,34	0,03	0,9800	5,47	0,003	0,9800	66
ox-xGnP	25	0,39	1,44	0,9649	9,41	0,051	0,9903	57
xGnP	25	1,60	1,06	0,9897	1,66	0,025	0,9987	67
HNO ₃ ox-xGnP	25	0,64	0,12	0,9940	10,02	0,079	0,9920	68
NaOH xGnP		0,57	0,58	0,9764	8,17	0,037	0,9743	69
HNO ₃ 65%, timp de reflux 3 h ox-xGnP	20	0,54	0,79	0,9952	12,04	0,034	0,9922	teza

Au existat studii anterioare care au arătat că modelele Langmuir și Freundlich se potrivesc mai bine pentru adsorbția amoniului pe nanomateriale pe bază de carbon.⁷⁰ Studiul nostru a arătat același lucru: valorile R_L determinate pentru xGnP oxidate cu HNO₃ 65%, refluxând amestecul timp de trei ore, au fost <1, ceea ce înseamnă adsorbție favorabilă pentru ionii de amoniu în condițiile experimentale date, care contribuie la variația concentrației grupurilor carboxil pe suprafața ox-xGnP. (Figura 53). Pentru nanomaterialele studiate, valorile n au fost mai mari de 1, procesele de schimb de ioni jucând un rol important în mecanismul de adsorbție a amoniului.

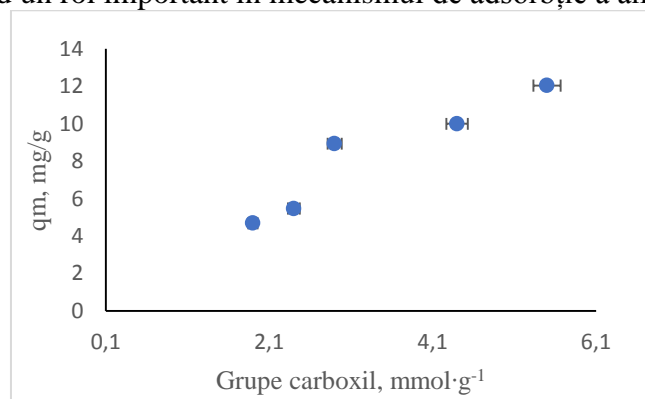


Figura 53. Corelația dintre concentrația grupelor carboxil de pe suprafața ox-xGnP și capacitatea de adsorbție a sorbenților pe bază de carbon.

6.5.4.3 Analiza termodinamică

Analiza termodinamică oferă informații suplimentare în ceea ce privește variațiile energiei interne a sistemului în timpul procesului de sorbție. Parametrii ce pot fi determinați din valoarea coeficientului de distribuție termodinamică K_d se referă la modificările energiei libere standard Gibbs ΔG^0 (kJ/mol), entalpiei standard ΔH^0 (kJ/mol) și entropiei standard ΔS^0 (J/mol K).

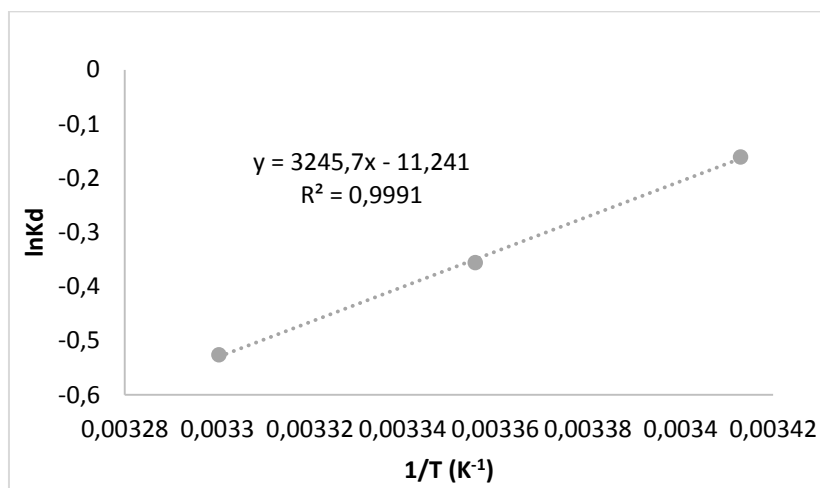


Figura 54. Efectul temperaturii asupra procesului de sorbție a ionului de amoniu din soluții apoase pe ox-xGnP tratate cu HNO_3 65%, timp de reflux de trei ore ; $T(K)$: 293, 298 și 303 K ; C_i (amoniu) = $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $m_{\text{sorbent}} = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Se observă din Figura 54 diminuarea capacității de sorbție cu temperatura pentru sorbenții studiați, în concordanță cu legea lui Arrhenius, dacă reacția care are loc pe suprafață este exotermă, creșterea temperaturii defavorizând desfășurarea acesteia. Valorile parametrilor termodinamici obținuți din reprezentarea grafică $\ln K_d$ vs. $1/T$ sunt negative, acest lucru indicând o reacție spontană, exotermă, ionii de amoniu distribuindu-se uniform pe suprafața sorbentului la temperaturi mai mici.

6.5.4.4. Influența pH-ului

Din rezultatele obținute în cadrul acestor studii de sorbție s-a observat că variația pH-ului în soluțiile apoase de lucru conduce la o variație a valorii capacității maxime de sorbție pentru ionii de amoniu pe nanoplateletelor de grafit oxidate în condițiile indicate în partea experimentală (Figura 55).

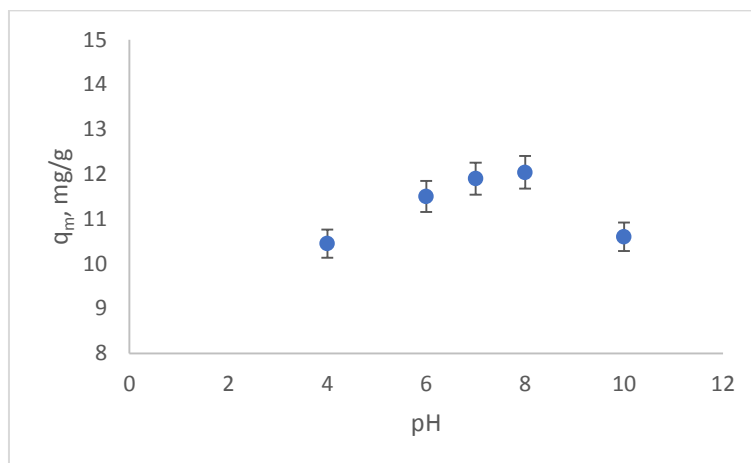


Figura 55. Efectul influenței pH -ului asupra capacității de sorbție a nanoplatelelelor de grafit oxidate pentru ionii de amoniu, la temperatura de lucru de 20 °C.

S-a observat o creștere a capacității de sorbție pentru ionii de amoniu între valori ale pH -ului cuprinse între 4 și 7, capacitatea de sorbție variind apoi foarte puțin între valorile de pH cuprinse între 7 și 8. Această comportare se poate datora prezenței grupelor funcționale cu oxigen introduse prin oxidare pe suprafața nanoplatelelelor de grafit și în special a grupelor carboxilice $-COOH$. Pentru valori de pH cuprinse între 2 și 7, grupele carboxilice de pe suprafața sorbentului sunt protonate, iar interacțiunile electrostatice dintre suprafața sorbentului oxidat și ionii amoniu sunt mai reduse, procesul de sorbție datorându-se preponderent procesului de schimb ionic. O dată cu creșterea pH -ului în intervalul de valori 7–8, grupele $-COOH$ se deprotonează trecând în $-COO^-$, această transformare îmbunătățind atracțiile electrostatice dintre ionii amoniu și forma deprotonată a grupelor carboxilice. Pentru valori ale pH -ului mai mari decât 8, capacitatea de sorbție a nanoplatelelelor de grafit oxidate descrește, aceasta putându-se datora reacției de neutralizare a ionilor de amoniu în mediu slab bazic în prezența ionilor HO^- cu formare de amoniac, pK_a ionilor de amoniu având valoarea 9,24. Se poate astfel presupune că în intervalul de pH 7,0-8,0, grupele carboxil introduse pe suprafața nanoplatelelelor de grafit prin procesul de oxidare se deprotonează, iar grupele funcționale încărcate negativ rezultate devin centri electrostatici de adsorbție pentru ionii amoniu.

6.5.4.5. Influența altor specii cationice asupra sorbției

Capacitatea de sorbție a nanoplatelelelor de grafit oxidate față de ionul amoniu este influențată și de prezența altor cationi din soluție, depinzând atât de concentrația acestora, cât și de valența lor. A fost studiat efectul acestora asupra capacității de sorbție, ținând cont de compoziția medie a apelor naturale, alegându-se cationi monovalenți ca Na^+ și K^+ și cationi bivalenți ca Mg^{2+} și Ca^{2+} , cu valori ale concentrațiilor.

6.5.4.6. Mecanismul de adsorbție

Grupele funcționale care au fost introduse au crescut capacitatea de adsorbție, așa cum se poate observa în Figura 56. Se poate presupune că numărul ionilor de amoniu adsorbiți depinde de natura și cantitatea de grupe funcționale acido-bazice de pe suprafața sorbentului, de grupele funcționale de tip ionic, precum și de pH -ul soluției apoase. Acestea împreună cu suprafața nemodificată a xGnP generează procesul de sorbție prin interacțiunile hidrofobe pe suprafața nanomaterialului pe bază de carbon, procesele de schimb de ionic, de fiziosorbție și de chemosorbție.

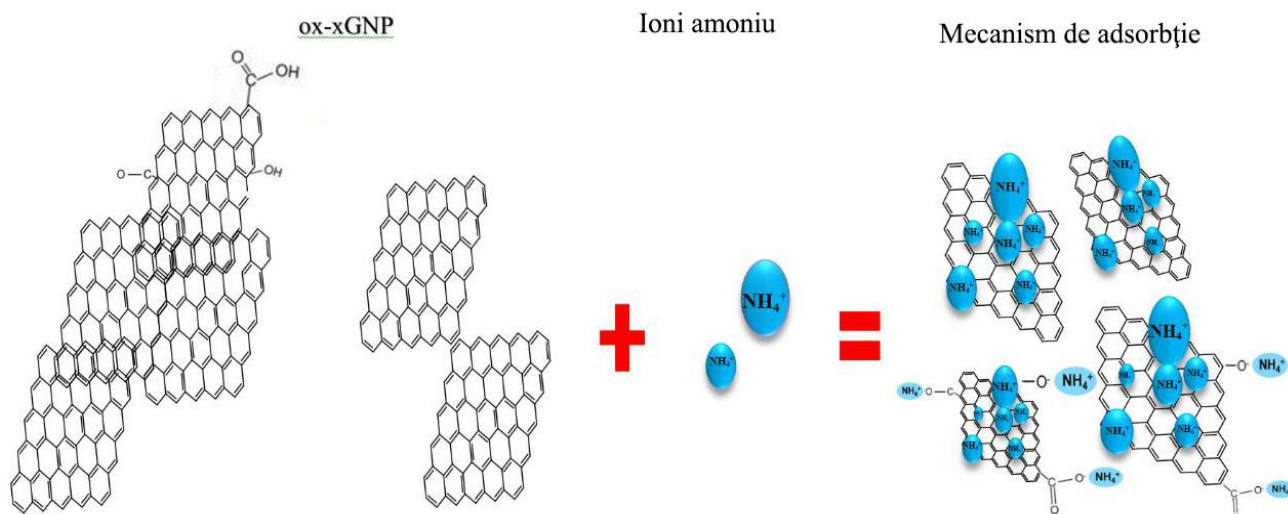


Figura 57. Mecanismul de adsorbție a ionilor amoniu pe ox-xGnP.

Tabelul 37. Compoziția chimică a apei naturale studiate înainte și după sorbția ionului de amoniu pe ox-xGnP studiate: valorile medii de pH , conductivitate electrică și valorile medii ale concentrațiilor principalilor ioni prezenți în apă

Proba	pH	C.e. $\mu\text{S/cm}$	Cl^- mg/L	SO_4^{2-} mg/L	HCO_3^- mg/L	F^- mg/L	NH_4^+ mg/L	NO_3^- mg/L
S1 înainte	6,6	1517	10,28	20,65	1189	0,41	0,06	0,072
S1 după	6,09	1500	9,3	18,7	-	0,3	0,014	0,07
S2 înainte	6,12	1247	1,61	9,11	1130	0,31	0,088	0,037
S2 după	6,04	1220	1,5	8,0	-	0,23	0,056	0,029
S3 înainte	5,98	1449	1,03	2,68	960	0,25	0,05	0,046
S3 după	5,87	1428	0,84	2,20	-	0,11	0,023	0,039

Rezultatele obținute în urma tratării unor probe de ape naturale cu sorbenți pe bază de ox-xGnP studiați conduc la concluzia că aceștia pot fi utilizați pentru îndepărtarea ionilor amoniu cu concentrații reduse de cationi și concentrații mai mari de anioni, așa cum sunt prezentate în Tabelul 37. Concentrațiile ionilor hidrogenocarbonat au fost determinate doar în probele inițiale, deoarece în probele finale, valorile pH -ului și ale conductivităților electrice nu au variat semnificativ.

6.5.5. Concluzii parțiale

Îndepărtarea ionilor de amoniu din ape naturale prin utilizarea nanoplateletelor de carbon oxidate (ox-xGnP) prin refluxare, timp de trei ore, cu HNO_3 65%. Ox-xGnP s-a dovedit a fi un bun adsorbant pentru ionii amoniu, depinzând de tipul și concentrația grupeilor funcționale care conțin oxigen de la suprafața carbonului.

Capitolul 7. Concluzii finale

Teza „Nanomateriale pe bază de carbon în tratarea apelor naturale” prezintă în partea teoretică o clasificare a apelor naturale și metode de tratare a acestora, insistându-se pe metodele de sorbție utilizate în acest scop, folosind ca sorbenți nanomateriale pe bază de carbon.

S-au determinat speciile chimice și radiochimice care intră în compoziția apelor naturale minerale, iar din analiza compoziției radiochimice a acestora s-au observat variații mici ale compoziției în funcție de anotimp, acestea încadrându-se într-o marjă de maximum 10%.

Variațiile concentrațiilor radionuclizilor ^{40}K , ^{238}U , ^{232}Th și ^{226}Ra în apele minerale studiate indică faptul că, deși originile acestor probe de apă sunt aceleași, ele provin din adâncimi diferite și trec prin diferite straturi geologice. Prin metode de spectrometrie radiometrică a fost determinat conținutul de radionuclizi în apele minerale, precum și radioactivitatea acestora, obținându-se seturi noi de date. Dozele efective medii anuale pentru toate probele de apă analizate sunt cuprinse între 15,45–47,38 $\mu\text{Sv}\cdot\text{an}^{-1}$, toate fiind cu mult sub nivelul de referință al dozei efectiv admise (100 $\mu\text{Sv}\cdot\text{an}^{-1}$) recomandat de OMS și sunt conforme cu Directiva 2009/54/CE a Parlamentului European.

Au fost puse la punct metode de analiză a ionilor azotați, azotit și amoniu, prin metode cromatografice de separare a speciilor cationice și anionice, observându-se îmbunătățiri datorate degazării prealabile a probelor supuse analizei și utilizării de coloane de separare cu lungimi diferite, în vederea obținerii unei selectivități sporite.

Acest studiu a relevat o influență a distribuției ionilor azotați, azotit și amoniu în urma tratamentului de sanitizare a instalațiilor de îmbuteliere a apelor naturale minerale, utilizând apa oxigenată ca agent de sanitizare a rezervoarelor colectoare. S-au studiat mai mulți factori care influențează tipurile de compuși cu azot care apar și variația distribuției acestora.

Oxidarea ionilor NH_4^+ conduce, în final, la o scădere a concentrației inițiale a acestora, concentrația de nitrați crescând datorită oxidării ionilor amoniu, în corelație directă atât cu concentrația inițială de amoniu, cât și cu concentrația inițială de azot în matrice.

Valorile $p\text{H}$ -ului cresc după utilizarea H_2O_2 ca agent igienizant, dar luând în considerare valoarea inițială ușor acidă a $p\text{H}$ -ului în apele minerale carbogazoase, această creștere nu afectează nici gustul, nici compoziția chimică a majorității compușilor.

S-au făcut studii de sorbție a ionilor de amoniu din soluții apoase sintetice utilizând ca sorbenți nanoplatelete de carbon oxidate (ox-xGnP) prin diferite proceduri.

Nanoplateletele de carbon oxidate (ox-xGnP) prezintă o mai bună capacitate de sorbție pentru ionii de amoniu, în comparație cu xGnP. Caracteristicile de adsorbție au fost examinate la diferiți timpi de contact, la diferite concentrații inițiale ale ionilor de amoniu, valori ale $p\text{H}$ -ului și respectiv temperaturi. Rezultatele experimentale ale studiilor de sorbție pentru ionii de amoniu din soluții apoase au fost interpretate pe baza modelelor Langmuir, Freundlich, Temkin și Harkins-Jura. Studiile cinetice se bazează pe modelul cinetic de pseudo-ordin întâi al unei curbe Lagergreen, modelul de pseudo-ordin doi și modelul de difuzie intra-particule, pentru a elucida mecanismele de adsorbție și vitezele de adsorbție controlată. A fost, de asemenea, studiată dependența adsorbției ionilor de amoniu de temperatură și s-au calculat parametri termodinamici ΔH° , ΔG° și ΔS° , rezultând date care au descris procesul exoterm.

Mecanismele de adsorbție includ interacțiuni chimice și fizice, adsorbția amoniului pe ox-xGnP având la bază procese de schimb ionic, chemosorbție și adsorbție fizică. Pe baza stabilității sale chimice și structurale, ox-xGnP ar putea deveni un bun sorbent aplicat în tratarea apelor naturale.

Sorbenții de tip ox-xGnP prezintă un caracter multifuncțional care ar putea fi exploatat pentru îndepărtarea simultană a mai multor specii prezente în apele naturale, atât chimice cât și radiochimice.

Dincolo de aceste aplicații, asamblarea ox-xGnP în arhitecturi hibride macroscopice, cu dimensiuni ale porilor controlabile ar putea îmbunătăți semnificativ capacitățile de sorbție ale noilor sorbenți pentru contaminanți anorganici, organici și microbiologici.

În alegerea metodelor de tratare a apelor naturale și minerale trebuie avute în vedere metodele admise prin legislație. Ținând cont ca nanoplateletele de grafit pot reprezenta un înlocuitor al cărbunelui activ în procesele de tratare a acestor tipuri de ape, avantajele lor sunt date de cantitatea mult mai redusă în care pot fi folosite. xGnP oxidate, cu diferite grade de oxidare, utilizând diferiți agenți oxidanți, prezintă selectivitate sporită în comparație cu cărbunele activ față de anumite specii chimice. Regenerarea acestor sorbenți este de asemenea posibilă, iar gradul redus de toxicitate al acestor nanostructuri pe bază de carbon, face posibilă utilizarea lor în diverse aplicații industriale.

Lista lucrărilor publicate și participări la conferințe

Lista de lucrări publicate:

Ion, I.; **Bogdan, D.**; Ion, A.C. Improvement in the determination of traces of nitrate and nitrite in natural mineral waters by ion chromatography. *UPB Sci. Bull. Ser. B. Chem. Mater. Sci.*, **2014**, 76, 113–122.

Bogdan, D.; Rizea, G.A.; Ion, I.; Ion, A.C.; Ammonium adsorption on exfoliated graphite nanoplatelets. *Rev. Chim.*, **2016**, 67, 2231–2236, **IF = 1.755**, WOS:000388361900022

M.R. Călin, I. Rădulescu, I. Ion, **D. Bogdan**, A. C. Ion - Radiometric Studies on Carbonated Natural Mineral Waters from the Northern Part of Romania, *Rev. Chim.*, **2016**, 67, 2537–2540, **IF = 1.755**, WOS:000393230400031

Bogdan, D.; Muklive, A.J.S.; Ion, I.; Ion, A.C. Ammonium adsorption on oxidized exfoliated graphite nanoplatelets, *Environ. Eng. Manag. J.*, **2017**, 16, 543–552, **IF = 0.858**, WOS:000403508600005

Bogdan D., Ion I., Sirbu F., Ion A. C. - A possible distribution of nitrogen compounds during natural mineral waters disinfection treatment, *Environ. Eng. Manag. J.*, **2017**, 16, 597-603, **IF = 0.858**, WOS:000403508600011

Ion I., Ion A. C., Călin M. R., Rădulescu I., **Bogdan, D.** - Assessment of chemical parameters and natural radionuclides concentrations in carbonated natural mineral water and contribution to radiation dose I, *Romanian Journal of Physics*, **2019**, 64 (804), 1-14, **IF = 1.662**, WOS:000460671400013

Ion I., **Bogdan, D.**, Mincu, M. M., Ion, A. C. - Modified Exfoliated Carbon Nanoplatelets as Sorbents for Ammonium from Natural Mineral Waters Ion, *Molecules*, **2021**, 26 (3541), 2-15, **IF=4.927**, WOS:000666059400001

Total IF=1,755+1,755+0,858+0,858+1,662+4.927= 11,815

Lucrări prezentate la conferințe:

Daniela Bogdan, Al-Ogaidi Ahmed Jassim Muklive, Ion Ion, Alina Catrinel Ion, Ammonium adsorption on exfoliated graphite nanoplatelets , 8th International conference on environmental engineering and management 9-12 September 2015, Iasi Romania, S1.3, p13

Daniela Bogdan, Ion Ion, Alina Catrinel Ion, Possible distribution the nitrogen compounds during natural mineral water disinfection treatment, 8th International conference on environmental engineering and management 9-12 September 2015, Iasi Romania, S6-P6, p27

Daniela Bogdan, Al-Ogaidi Ahmed Jassim Muklive, Ion Ion, Alina Catrinel Ion - Ammonium removal from aqueous solutions using oxidized graphite based Nanomaterials, University Politehnica of Bucharest, Department of Analytical Chemistry and Environmental Engineering, Environmental Engineering, Polizu Street no. 1-7, 011061, Bucharest, Romania, SEVENTEENTH ANNUAL CONFERENCE YUCOMAT 2015, Herceg Novi, August 31-September 4, 2015, P.S.C.10, p. xxxii

REFERINȚE (Bibliografie selectivă)

- 1 European Union (2005), List of natural mineral waters recognized by member states. Off. J. Eur. Communities 7-32 EEA 2005/C 59/06
- 2 EU Directive 1980/778/EEC, 1980a Council directive 1980/778/EEC on the approximation of the laws of the Member States relating to the exploitation and marketing of natural mineral water Off. J. Eur. Communities L229, 1-10 30.08.1980
- 3 EU Directive 1996/70/EC of the European Parliament and of the Council of 28 october 1996 amending Council Directive 80/777/EC on the approximation of the laws of the Member States relating to the exploitation and marketing of natural mineral waters. Off. J. Eur. Communities L299, 26-28 23.11.1996
- 4 EU Directive 2003/40/EC, 2003 Establishing the list, concentration limits and labeling requirements for the constituents of natural mineral waters and the conditions of using ozone-enriched air for the treatment of natural mineral waters and spring waters. Off. J. eur. Communities L 126, 34-39 22.05.2003
- 5 IUPAC, *Compendium of chemical terminology, The gold book*, 2nd ed. Blackwell Science, Oxford, UK, **1997**, <http://old.iupac.org/publications/books/author/mcnaught.html>
- 6 Ion A.C.; Ion I.; Antonisse M.M.; Snellink-Ruel B.H.M.; Reinhoudt D.N., Characteristics of fluoride-selective electrode with uranyl salophen receptors in aqueous solutions, *Russ. J. General Chem.*, **2001**, 71(2), 159-161.
- 7 Banks D.; Frengstad B.; Midgard A.K.; Krog, J.R.; Strand T. The chemistry of Norwegian groundwaters: I. The distribution of radon, major and minor elements in 1604 crystalline bedrock groundwaters. *Sci. Total Environ.*, **1998**, 222, 71-91.
- 8 Bellia, C.; Gallardo A.H.; Yasuhara M.; Geochemical characterization of groundwater in volcanic system, *Resources*, **2015**, 4, 358-377.
- 9 Scheiber L.; Ayora, C.; Vasquez-Sune E.; Cendon D.I.; Soler A.; Baquero, J.C. Origin of high ammonium, arsenic and boron concentrations in the proximity of a mine. Natural vs. anthropogenic processes, *Sci. Total Environ.*, **2016**, 541, 655-666.
- 10 Bucur A. *Elemente de chimia apei*, Ed. H*G*A*, București, **1999**.
- 11 Caschetto M.; Winner A. Ammonium natural attenuation in complex hydrogeological settings: insights from a multi-isotope approach, *Italian J. Groundwater*, **2017**, As23-307, 7-13.
- 12 Pintilie V.; Ene A.; Georgescu L.P.; Moraru D.I. Gross alpha, gross beta and ⁴⁰K activities and daily effective dose due to natural radionuclides from food supplements, *Rom. J. Pys.*, **2017**, 62, 703
- 13 Tannenbaum S.R.; Walstra, P. *Handbook of Water Analysis*, Edit. Nollet L.M., M. Dekker, New York, **2000**.

-
- 14 Kim, J-H.; LEE J-H. Simultaneous Determination of Six Cations in Mineral Water by Single-column Ion Chromatography. *J. Chromatogr.*, **1997**, 782, 140-146.
 - 15 Schumann, H.; ERNST M. Monitoring of Ionic Concentrations in Airborne Particles and Rain Water in an Urban Area of Central Germany. *J. Chromatogr.*, **1993**, 640, 241-249.
 - 16 Rocklin, R. D.; Rey, M. A.; Stillian, J. R.; Campbell, D. L. Ion Chromatography of Monovalent and Divalent Cations. *J. Chromatogr. Sci.*, **1989**, 27, 474-482.
 - 17 Hoffman, P.; Karandashev V. K.; Sinner T.; Ortner H. M. Chemical Analysis of rain and Snow Samples from Chernogolovka/Russia by, IC, TXRF and ICP-MS. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1997**, 357, 1142-1148.
 - 18 Jackson, P. E. Determination of Inorganic Ions in Drinking Water by Ion Chromatography. *Trends Anal. Chem.*, **2001**, 20, 320-329.
 - 19 Astel A.; Mazerski, J.; Polkowska Z.; Namiesnik, J. Application of PCA and Time Series Analysis in Studies of Precipitation in Tricity (Poland). *Advan. Environ. Res.*, **2004**, 8, 337-349.
 - 20 Gibb S.; Mantoura R. Fauzi, C.; Liss, P. S. Analysis of Ammonia and Methylamines in Natural Waters by Flow Injection Gas Diffusion Coupled to Ion Chromatography. *Anal. Chim. Acta.*, **1995**, 316, 291-304.
 - 21 EN ISO 2009. Water Quality. Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions. Determination of fluoride, chloride, nitrite, orthophosphate, bromide, nitrate and sulfate ions. Method for water with low contamination EN ISO 10304-1. European Committee for standardization/International Organization for Standardization, Brussels, Belgium/Geneve, Switzerland, **2009**.
 - 22 Pulgarin, C.; Fe vs. TiO₂ photo-assisted processes for enhancing the solar inactivation of bacteria in water, *Chimia*, **2015**, 7-9.
 - 23 Nidhees, P.; Gandhimathi R.; Ramesh S. Degradation of dyes form aqueous solutions by Fenton processes: a review, *Environmental Science and Pollution Research*, **2013**, 20, 2099-2132.
 - 24 Chidambara, C.B.; Quen H.L. Advanced oxidation process for wastewater treatment: optimization of UV/H₂O₂ process through a statistical technique, *Chemical Engineering Science*, **2005**, 60, 5305-5311.
 - 25 Malato S.; Fernández-Ibáñez, P.; Maldonado M.I.; Blanco, J.; Gernjak, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catalysis Today*, **2009**, 147, 1-59.
 - 26 Pulgarin, C.; Kiwi, J. Overview on photocatalytic and electrocatalytic pretreatment of industrial non-biodegradable pollutants and pesticides, *Chimia*, **1996**, 50, 50-55.
 - 27 Ryu, H., Thompson, D., Huang, Y., Li, B., Lei, Y., Electrochemical sensors for nitrogen species: a review, *Sensors and Actuators Reports*, **2020**, 2(1), 100022.
 - 28 EU Directive 54, (2009), EU Directive 2009/54/EC of the European Parliament and of the Council, June 18th 2009, on the exploitation and marketing of natural mineral waters, Official Journal of the European Union, **L164**, 45-58.
 - 29 Kavitha V.; Palanivelu K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol, *Chemosphere*, **2004**, 55, 1235-1243.
 - 30 Nidhees, P.; Gandhimathi R.; Ramesh S. Degradation of dyes form aqueous solutions by Fenton processes: a review, *Environmental Science and Pollution Research*, **2013**, 20, 2099-2132.

-
- 31 Fanning, J.C. The chemical reduction of nitrate in aqueous solution, *Coordination Chemistry Reviews*, **2000**, *199*, 159-179.
- 32 Kotzias D.; Hustert K.; Wieser A. Formation of oxygen species and their reactions with organic chemicals in aqueous solution, *Chemosphere*, **1987**, *55*, 1235-1243.
- Kotzias D.; Hustert K.; Wieser A. Formation of oxygen species and their reactions with organic chemicals in aqueous solution, *Chemosphere*, **1987**, *16*, 505-511.
- 33 Toriyama, K.; Fukae, K.; Suda, Y.; Tomofumi Kiyose; Takumi Oda; Fujii, Y.; Nguyen Doan Thien Chi; Duong Huu Huy; To Thi Hien; Takenaka, N. NO₂ and HONO concentrations measured with filter pack sampling and high HONO/NO₂ ratio in Ho Chi Minh city, Vietnam, *Atmospheric Environ.*, **2019**, 116865 (1-7).
- 34 Qu, X.; Alvarez, P.J.J.; Li Q. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment, *Water Res.*, **2013**, *47*, 3931–3946.
- 35 Upadhyayayula V.K.K.; Deng S.; Mitchell M.C.; Smith G.B. Application of carbon nanotube technology for removal of contaminants in drinking water: a review, *Sci. Total Environ.*, **2009**, *408*, 1–13.
- 36 Qu, X.; Alvarez, P.J.J.; Li Q. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment, *Water Res.*, **2013**, *47*, 3931–3946.
- 37 Tang, Y.; Alam, M.S.; Konhauser, K.O.; Alessi, D.S.; Xu, S.; Tian, W.; Liu, Y. Influence of the pyrolysis temperature on production digested sludge biochar and its application for ammonium removal from municipal wastewater. *J. Clean. Prod.*, **2019**, *209*, 927–936.
- 38 Seredych, M.; Bandoz , T. J.; Mechanism of ammonia retention on graphite oxides: role of surface chemistry and structure, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 15596–15604.
- 39 Petit, C.; Seredych M.; Bandoz T.J. Revisiting the chemistry of graphite oxides and its effect on ammonia adsorption, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 9176–9185.
- 40 Goncalves M.; Sanchez-Garcia L.; Oliveira Jardim E.D.; Silvestre-Albero, J.; Rodriguea-Reinoso F. Ammonia removal using activated carbons: effect of the surface chemistry in dry and moist conditions, *Environ. Sci. Technol.*, **2011**, *45*, 10605–10610.
- 41 Feng, W.; Kwon S.; Bourguet E.; Vidic R. Adsorption of hydrogen sulfide onto activated carbon fibers: effect of pore structure and surface chemistry, *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, *39*, 9744–9749.
- 42 Kang, S.; Pinault, M.; Pfefferle, L. D.; Elimelech, M.; Single-Walled Carbon Nanotubes Exhibit Strong Antimicrobial Activity, *Langmuir*, *23*, 8670–8673.
- Kim K.-J.; Ahn H.-G. The effect of pore structure of zeolite on the adsorption of VOCs and desorption properties by microwave heating, *Microporous Mater.*, **2012**, *152*, 78–83.
- 43 Seredych M.; Bandoz T.J. Mechanism of ammonia retention on graphite oxides: role of surface chemistry and structure, *J. Phys. Chem., C*, **2007**, *111*, 15596–15604.
- 44 Seredych M.; Bandoz T.J. Removal of ammonia by graphite oxide via its intercalation and reactive adsorption, *Carbon*, **2007**, *45*, 2130–2132.
- 45 Seredych M.; Rossin, J.A.; Bandoz T.J. Changes in graphite oxide texture and chemistry upon oxidation and reduction and their effect on adsorption of ammonia, *Carbon*, **2011**, *49*, 4392–4402.

-
- 46 Tang S.; Cao Z. Adsorption and dissociation of ammonia on graphene oxides: a first-principles study, *J. Phys. Chem., C.*, **2012**, *116*, 8778–8791.
- 47 Sabsehmeidani, M.M., Mahnaee, S., Ghaedi, M., Heidari, H., Roy, V.A.L., Carbon based materials: A review of adsorbents for inorganic and organic compounds, *Mater. Adv.*, **2021**, *2*, 598-627.
- 48 De la Luz-Assuncion, M., Sanchez-Mendieta, V., Martinez-Hernandez, A.L., Castano, V.M., Velasco-Santos, C., Adsorption of phenol from aqueous solutions by carbon nanomaterials of one and two dimensions: kinetic and equilibrium studies, *J. Nanomaterials*, **2015**, *176*, 405036.
- 49 Mohan D.; Pittman, C.U. Jr. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water, *J. Hazard. Mater.*, **2006**, *137*, 762–811.
- 50 Upadhyayayula V.K.K.; Deng S.; Mitchell M.C.; Smith G.B. Application of carbon nanotube technology for removal of contaminants in drinking water: a review, *Sci. Total Environ.*, **2009**, *408*, 1–13.
- 51 Wang, X. et al. Synthesis of novel nanomaterials and their applications in efficient removal of radionuclides *Science China Chemistry*, **2019**, *62(8)*, 933-967.
- 52 Gonçalves, M.; Sánchez-García, L.; de Oliveira Jardim, E.; Silvestre-Albero, J.; Rodríguez-Reinoso, F.; Ammonia Removal Using Activated Carbons: Effect of the Surface Chemistry in Dry and Moist Conditions, *Environ. Sci. Technol.*, **2011**, *45*, 10605–10610.
- 53 Gonzales-Guerrero, A.B.; Mendoza, E.; Pellicer, E.; Alsina, F.; Fernandez-Sanchez, C.; Lechuga, L.M. Discriminating the carboxylic groups from the total acidic sites in oxidized multi-wall carbon nanotubes by means of acid-base titration. *Chem. Phys. Lett.*, **2008**, *462*, 256–259.
- 54 Spataru, P. Influence of organic ammonium derivatives on the equilibria between ammonium, nitrite and nitrate ions in the Nistru river water. *Scientific Reports*, **2022**, *12*, 13505.
- 55 Ion, A.C.; Ion, I.; Culetu, A. Lead adsorption onto exfoliated graphitic nanoplatelets in aqueous solutions. *Mater. Sci. Eng. B.*, **2011**, *176*, 504–509.
- 56 Gusain, R.; Kumar, N.; Ray, S.S. Recent advances in carbon-nanomaterial-based adsorbents for water purification. *Coord. Chem. Rev.*, **2020**, *405*, 213111.
- 57 Quach, N.K.N.; Yang, W.D.; Chung, Z.J.; Tran, H.L. The influence of the activation temperature on the structural properties of the activated carbon xerogels and their electrochemical performance. *Ann. Mater. Sci. Eng.*, **2017**, *9*, 1-10.
- 58 Kizito, S.; Wu, S.; Kirui, W.K.; Lei, M.; Lu, Q.; Bah, H.; Dong, R. Evaluation of slow pyrolyzed wood and rice husks biochar for adsorption of ammonium nitrogen from piggery manure and anaerobic digestate slurry. *Sci. Total Environ.*, **2015**, *505*, 102–112.
- 59 Tu, Y.N.; Feng, P.; Ren, Y.G.; Cao, Z.H.; Wang, R.; Xu, Z.Q. Adsorption of ammonia nitrogen on lignite and its influence on coal water slurry preparation. *Fuel*, **2019**, *238*, 34–43.
- 60 Wu, C.; Zhang, X.; Li, C.; Cheng, C.; Zheng, Y. Adsorption of ammonium by graphene oxide based composites prepared by UV irradiation and using a slow-release fertilizer, *J. Polym. Environ.*, **2018**, *26*, 4311–4320.
- 61 Ion, I., Bogdan, D., Mincu, M.M., Ion, A.C., Modified exfoliated carbon nanoplatelets as sorbents for ammonium from natural mineral waters, *Molecules.*, **2021**, *26(12)*, 3541.

-
- 62 Alshameri, A.; He, H.P.; Zhu, J.X.; Xi, Y.F.; Zhu, R.L.; Ma, L.Y.; Tan, Q. Adsorption of ammonium by different natural clay minerals: Characterization, kinetics and adsorption isotherms. *Appl. Clay Sci.*, **2018**, *159*, 83–93.
- 63 Reguyal, F.; Sarmah, A.K.; Gao, W. Synthesis of magnetic biochar from pine sawdust via oxidative hydrolysis of FeCl₂ for the removal sulfamethoxazole from aqueous solution, *J. Haz. Mater.*, **2017**, *321*, 868–878.
- 64 Foo, K. Y.; Hammed, B.H. Insights into the modelling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J.*, **2018**, *158*, 2–20.
- 65 Rambabu, N.; Rao, B.V.S.K.; Surisetty, V.R.; Das, U.; Dalai, A.K. Production, characterization and evaluation of activated carbon from de-oiled canola meal for environmental applications, *Ind. Crop. Prod.*, **2015**, *65*, 572–581.
- 66 Sumaraj, X.; Sarmah, A.K.; Padhye, L.P. Acidic surface functional groups control chemisorption of ammonium onto carbon materials in aqueous media, *Sci. Total. Env.*, **2020**, *698*, 134193.
- 67 Bogdan, D.; Rizea, G.A.; Ion, I.; Ion, A.C.; Ammonium adsorption on exfoliated graphite nanoplatelets. *Rev. Chim.*, **2016**, *67*, 2231–2236.
- 68 Bogdan, D.; Muklive, A.J.S.; Ion, I.; Ion, A.C. Ammonium adsorption on oxidized exfoliated graphite nanoplatelets, *Environ. Eng. Manag. J.*, **2017**, *16*, 543–552.
- 69 Mathurasa, S.; Damrongsiri S. Low cost and easy rice husk modification to efficiently enhance ammonium and nitrate adsorption. *Intern. J. Recyc. Org. Waste Agric.*, **2018**, *7*, 143–151.
- 70 Gai, X.; Wang, H.; Liu, J.; Zhai, L.; Liu, S.; T.; Ren, T. Effects of feedstock and pyrolysis temperature on biochar adsorption of ammonium and nitrate. *PLoS ONE*, **2014**, *9*, 1–19.