

Acest dosar este prezentat exclusiv pentru informare.

Stimate cititor!

Daca DVS doriți sa copiați acest dosar, el urmează a fi inlaturat fara intirziere, imediat dupa ce ati făcut cunoștința cu conținutul lui.

Copiind si pastrind dosarul in cauza,

DVS va asumați toata responsabilitatea in conformitate cu legislația in vigoare.

Toate drepturile de autor asupra dosarului dat se păstrează dupa deținătorul de drept.

Orice utilizare in scopuri comerciale sau alte scopuri, cu excepția utilizării in scopuri de informare prealabila este interzisa.

Publicarea acestui document nu atrage dupa sine nici un fel de cistig comercial.

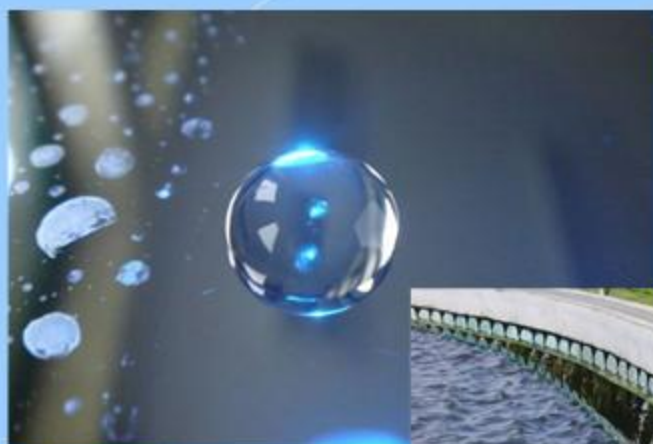
Insa astfel de documente contribuie rapid la ridicarea profesionalismului si spiritualității cititorilor si servește drept reclama a edițiilor de hirtie a acestor documente.

UNIVERSITATEA TRANSILVANIA DIN BRAȘOV

LUMINIȚA ANDRONIC

ANCA DUȚĂ

**ANALIZE FIZICO-CHIMICE ȘI
METODE AVANSATE DE
EPURARE A APELOR UZATE**



**BRAȘOV
2013**

CUPRINS

INTRODUCERE	5
1 POLUAREA ȘI POLUANȚII APELOR	7
2 PRELEVAREA ȘI ANALIZA PROBELOR DE APE UZATE	14
2.1. Prelevarea probelor de apă uzată	14
2.2. Metode de analiză a apelor uzate	18
2.3. Parametri de calitate ai apelor	26
2.4. Modalități de exprimare a concentrației poluanților din apă	30
3 CALITATEA APEI ȘI INDICATORII DE CALITATE AI APEI	33
3.1. Indicatori de calitate ai apei uzate	34
3.2. Determinarea experimentală a indicatorilor fizici ai apelor	39
3.2.1. Determinarea temperaturii.....	39
3.2.2. Determinarea turbidității	39
3.2.2.1. Metoda etalon cu suspensie de caolin	39
3.2.2.2. Metoda cu etalon suspensie de formazină	41
3.2.2.3. Metoda rapidă de determinare a turbidității	42
3.2.3. Determinarea culorii	43
3.2.3.1. Metoda calitativă de determinare a culorii	44
3.2.3.2. Metode cantitative de determinare a culorii	44
3.2.4. Determinarea conductivității și a salinității	47
3.2.5. Determinarea pH-ului	48
3.2.6. Determinarea alcalinității și acidității apei.....	51
3.2.6.1. Determinarea alcalinității față de fenolftaleină. Alcalinitatea p	54
3.2.6.2. Determinarea alcalinității față de metiloranj. Alcalinitatea m	55
3.3. Determinarea experimentală a indicatorilor chimici de calitate ai apelor	56

3.3.1.	Determinarea durtății apei	56
3.3.1.1.	Determinarea durtății temporare a apei	57
3.3.1.2.	Determinarea durtății totale a apei	58
3.3.2.	Determinarea reziduului.....	60
3.3.2.1.	Determinarea reziduului total uscat la 105°C	62
3.3.2.2.	Determinarea reziduului total fix la 550°C.....	63
3.3.3.	Determinarea solidelor dizolvate	63
3.3.4.	Determinarea solidelor în suspensie.....	64
3.3.5.	Analiza substantelor organice din apele uzate.....	66
3.3.5.1.	Determinarea consumului chimic de oxigen. Metoda cu $K_2Cr_2O_7$	67
3.3.5.2.	Determinarea consumului chimic de oxigen. Metoda cu $KMnO_4$	69
3.3.5.3.	Determinarea oxigenului dizolvat în apă.....	71
3.3.5.4.	Determinarea consumului biochimic de oxigen din apă.....	73
3.3.6.	Determinarea nutrienților din apă.....	75
3.3.6.1.	Determinarea fosforului total prin metoda spectrofotometrică.....	75
3.3.6.2.	Determinarea azotului amoniacal prin metoda distilării	78
3.3.6.3.	Determinarea spectrofotometrică a azoților.....	81
3.3.7.	Determinarea sulfurilor prin metoda iodometrică.....	83
3.3.8.	Determinarea sulfatilor prin titrare	86
3.3.9.	Determinarea clorului și a clorului rezidual.....	88
3.3.9.1.	Metoda iodometrică	89
3.3.9.2.	Determinarea clorului rezidual cu N,N-dietil-p-fenilen diamină.....	91
3.3.10.	Determinarea surfactanților anionici prin metoda MBAS	92
3.3.11.	Determinarea spectrofotometrică a zincului	96
3.3.12.	Determinarea produselor petroliere. Metoda spectrofotometrică	98
4	METODE AVANSATE DE EPURARE A APELOR UZATE.....	101
4.1.	Epurarea apelor uzate prin adsorbție	104
4.1.1.	Îndepărtarea metalelor grele prin adsorbție pe cărbune activ.....	108
4.1.2.	Îndepărtarea metalelor grele din apele uzate prin adsorbție de schimb ionic pe cationiți	111
4.1.3.	Îndepărtarea azoților din apele uzate prin adsorbție de schimb ionic... ..	117
4.2.	Metode avansate de oxidare a poluanților organici din apele uzate	121
4.3.1.	Procese Fenton și foto-Fenton de degradare a coloranților.....	126
4.3.2.	Degradarea coloranților prin fotocataliza heterogenă.....	129

4.4	Metode electrochimice de epurare a apelor uzate	132
4.4.1.	Epurarea apelor uzate din industria textilă prin electro-coagulare ...	133
4.4.2.	Degradarea fenolilor din apele uzate prin metoda electro-Fenton.....	138
5	PROBLEME	145
	ANEXA 1 NORME DE TEHNICA SECURITĂȚII MUNCII ÎN LABORATOR.....	149
	ANEXA 2 ACCIDENTE ȘI MĂSURI DE PRIM AJUTOR	151
	ANEXA 3 NORMATIVUL NTPA-001/2002	153
	ANEXA 4 NORMATIVUL NTPA-002/2002	155
	BIBLIOGRAFIE.....	157

INTRODUCERE

Industrializarea rapidă a țărilor a contribuit substanțial la dezvoltarea economică dar a generat dezechilibre ale ecosistemelor prin acumularea poluanților cu un impact semnificativ asupra viitorului întregii omeniri. Toți factorii de mediu sunt afectați, însă efectul asupra apelor este îngrijorător, atât datorită extinderii lui cât și datorită complexității, de aceea din ce în ce mai multe țări se preocupă de elaborarea strategiilor și tehnologiilor necesare pentru a controla poluarea.

Principalele probleme legate de apele uzate sunt asociate cu: (1) toxicitatea poluanților, datorată conținutului chimic și biologic, (2) dificultatea de a găsi instrumentul potrivit pentru caracterizarea și monitorizarea poluanților cauzată de complexitatea acestor ape, și (3) identificarea metodei potrivite pentru detoxifierea efluenților.

Apele uzate care ajung în stația de epurare conțin ape pluviale, deșeuri menajere, și deșeuri industriale (pentru care este necesară o pre-epurare la agentul industrial). Funcția majoră a stației de epurare este de a reduce caracteristicile fizice, chimice, bacteriologice și biologice ale apei uzate astfel încât aceasta să îndeplinească standardele de calitate pentru a putea fi deversată în emisar. Analiza apelor uzate este un instrument important pentru realizarea etapelor/proceselor dintr-o stație de epurare, pentru a înlătura efectele negative asupra mediului.

Parametri convenționali de calitate ai apei asociați cu epurarea apelor uzate sunt: carbonul organic total (TOC), consumul chimic de oxigen (CCO), consumul biochimic de oxigen (BOD), total solide dizolvate (TSS), fosfor, azot total, bacterii coliforme fecale. Gradul de epurare al fiecărui parametru depinde de tehnologia de epurare utilizată. Prin etapa de epurare mecanică și biologică sunt îndepărtați cu eficiență ridicată BOD 90-95%, TSS 90-95%, bacterii coliforme fecale 92-99,9%, dar cu eficiență scăzută fosforul 10-20%, azotul total 15-25%, metalele grele 24-82% [1].

În carte sunt prezentate metodele experimentale de determinare a principalilor indicatori fizici și chimici de calitate ai apelor uzate. Metodele de analiză abordate sunt fie cele standardizate, fie metode alternative de analiză. Analiza indicatorilor de calitate este necesară, în principal, pentru monitorizarea poluanților din apele uzate dar și pentru abordarea unor metode de epurare noi, fezabile din punct de vedere tehnico-economic.

Metodele tradiționale de epurare se dovedesc adesea insuficiente pentru a proteja receptorii sau pentru reutilizarea apei direct, în procesele industriale. O evoluție rapidă în ultimii 20-30 de ani a condus la alternative pentru metodele tradiționale de epurare, precum și la dezvoltarea metodelor avansate de epurare [2].

În contextul actual al dezvoltării industriei precum și al cerințelor impuse de Uniunea Europeană prin legislația de mediu, necesitatea adaptării proceselor de epurare pentru diminuarea impactului negativ asupra mediului conduce la cercetarea de noi procedee avansate de epurare, transferabile la scară industrială pentru îndepărtarea poluanților până la limita acceptată prin standarde pentru deversarea în emisar. Astfel, cartea descrie metode avansate de epurare a apelor uzate prin procese Fenton și foto-Fenton, fotocataliză heterogenă, adsorbție de schimb ionic, electro-coagulare și procese electro-Fenton. Aceste metode avansate pot fi aplicate la o mare varietate de poluanți anorganici sau organici și fac obiectul de cercetare a numeroase grupuri din întreaga lume, inclusiv al centrului de cercetare științifică *Sisteme de Energii Regenerabile și Reciclare* din Institutul de Cercetare-Dezvoltare al Universității Transilvania din Brașov.

Cartea „*Analize fizico-chimice și metode avansate de epurare a apelor uzate*” se adresează studenților din ciclul de licență, cu precădere celor de la programele de studii de Ingineria Mediului și studenților de la programe de masterat din același domeniu sau din domenii conexe: știința materialelor, ingineria materialelor, ingineria calității, etc.

Prin conținut și modul de structurare al informației, cartea se adresează și profesioniștilor care lucrează în instalațiile de epurare și în laboratoarele de testare a calității apei precum și celor care sunt implicați în proceduri de standardizare și în cercetare științifică.

Autoarele

1 POLUAREA ȘI POLUANȚII APELOR

Poluarea apei este definită în mai multe moduri:

- Distrugerea calității mediului acvatic prin introducerea de substanțe toxice și nocive pentru viață [3];
- Prezența în apă a oricărei specii (anorganice, organice, bacteriologică sau biologică) care degradează calitățile apei astfel încât să constituie un pericol sau să afecteze utilizarea apei [4];
- Descărcarea deșeurilor menajere sau industriale nocive care modifică calitatea apei [5];
- Introducerea directă sau indirectă, ca rezultat al activității umane, a unor substanțe, sau a căldurii în aer, apă sau pe sol, care poate dăuna sănătății umane sau calității ecosistemelor acvatice sau celor terestre dependente de cele acvatice, care poate conduce la pagube materiale ale proprietății, sau care pot dăuna sau obstrucționa serviciile sau alte folosințe legale ale mediului [6].

Poluarea apelor se produce, în principal din *surse de contaminare directe* (industrie, rafinării, stații de epurare a apelor) și din *surse de contaminare indirecte*, cum sunt poluanții care provin din sol și ajung în apele freatice (îngrășăminte, pesticide), deșeurile depozitate impropriu sau poluanții care provin din aer și sunt dizolvați în ape ca atare sau sunt inserați în ape, prin precipitații.

Poluanții sunt substanțe care există în mediu ca urmare a activității umane și care au un efect nociv asupra mediului înconjurător. Termenul de poluant se referă la o gamă largă de substanțe de la nutrienți până la compuși toxici [7].

Poluanții apelor provin în majoritatea cazurilor din următoarele activități antropice [8]:

- Deversarea apelor uzate neepurate care conțin deșeuri chimice, nutrienți și substanțe aflate în suspensie. Acestea provin fie din deversarea direct în emisar a apelor uzate menajere sau provenite de la animale fie din gestionarea incorectă a rețelei de canalizare;
- Eliminarea accidentală sau intenționată a deșeurilor industriale sau a produselor secundare;
- Eliminarea compușilor chimici utilizați în agricultură (pesticide, fertilizatori, ierbicide, îngrășăminte) care ajung în sol iar mai apoi în apele freactice sau în apele de suprafață din imediata apropiere.

Apele uzate cu cea mai mare încărcătură de poluanți sunt apele uzate menajere și cele industriale.

Poluanții se *clasifică după natura poluanților* prezenți în apele uzate în [9]:

- Poluanți anorganici: compuși anorganici cu azot (azotați, azotiți, ioni amoniu), compuși anorganici cu fosfor (îngrășăminte, detergenți, ortofosfați, polifosfați), metale grele;
- Poluanți organici: compuși organici volatili, compuși organici nevolatili;
- Poluanți biologici;
- Elemente radioactive.

Nutrienții reprezintă compușii utilizați de plante pentru creștere și dezvoltare. Cei mai importanți nutrienți sunt compușii cu azot și fosfor, dar și alți compuși cu carbon, calciu, magneziu, fier, potasiu, sodiu, și alte elemente. Cele mai importante elemente nutritive necesare în cantități mari sunt denumite *macronutrienți*. Macronutrienții sunt calciu, magneziu, fier, potasiu, sodiu. Nutrienții necesari în cantități mici sunt numiți micronutrienți; din această ultimă categorie fac parte, în cantități bine controlate, următoarele elemente nutritive: crom, cobalt, cupru, mangan, nichel, seleniu, zinc [10].

Compușii anorganici cu azot sunt: azotați, azotiți și ioni amoniu. Prezența lor în ape determină creșterea excesivă a algelor conducând la eutrofizare [11].

Fosforul este un nutrient des întâlnit în apele uzate și este utilizat de plante în procesul de creștere. Excesul de fosfor din ape conduce la fenomenul de eutrofizare. Sursele de proveniență ale **compuşilor cu fosfor** pot fi geologice (naturale), îngrășăminte utilizate în agricultură, ape uzate menajere (detergenți), ape uzate industriale unde compușii cu fosfor sunt utilizați la controlul procesului de coroziune sau aditivi. Compușii cu fosfor care se regăsesc cel mai des în ape sunt ortofosfați, polifosfați și compuși organici cu fosfor [12].

Unele **metalele grele**, în concentrație foarte mică, reprezintă micronutrienți pentru plante și animale, în doză mare însă ele devin deosebit de toxice pentru organismele vii, acumulându-se în tesuturile vii [13]. Există metale grele care sunt toxice în orice concentrație, cum sunt cadmiu, mercur sau radionuclizi.

Cele mai importante clase de **poluanți organici** sunt poluanții organici persistenți (POP), pesticidele, detergenții, rezidurile petroliere, compușii organici volatili, pigmentii.

Walter Tang [14] a clasificat poluanții organici în:

- *compuși organici volatili* (VOC), care pot fi halogenați (trihalometani, alți solvenți organici clorurați și fluorurați) și nehalogenați, cu precădere hidrocarburi ușoare, componente ale combustibililor, și solvenții cu moleculă mică;
- *compuși organici semivolatili* (SVOC) sunt compuși organici halogenați (bifenili policlorurați, pentaclorfenol, hexaclorbenzen și derivații substituiți) și compuși organici nehalogenați (piren, fluorenă, dibenzofuran și derivații substituiți).

Comportamentul compușilor organici în apele uzate este influențat de structura moleculară, mărimea moleculei și prezența grupărilor funcționale care determină toxicitatea și biodegradabilitatea compușilor [15].

Compușii organici halogenați conțin atomi de fluor, clor, brom sau iod; natura legăturii halogenului precum și tipul atomului influențează semnificativ tipul tehnologiei de epurare. Atenția specială care este acordată acestor compuși se datorează atât toxicității (caracter carcinogen) cât și reacției lor cu O₃ și, ca urmare contribuției pe care o au la fenomenul de încălzire globală prin reducerea stratului de ozon.

Uniunea Europeană a întocmit o listă cu compuși chimici periculoși prezenți în ape, considerați contaminanți, numită lista neagră a U.E. (Tabelul 1), această listă este completată periodic cu noi substanțe poluante. Pentru ca o substanță să fie inclusă în această listă trebuie să fie toxică, persistentă, să fie predispusă la (bio)acumulare și să fie de obicei transportată pe distanțe mari.

Tabelul 1 Substanțe chimice aflate pe lista neagră a U.E. [16].

Clasa de compus chimic	Compuși
Hidrocarburi clorurate	Aldrin, dieldrin, clor-benzen, diclor-benzen, clor-naftalină, cloropren, clor-propenă, hexaclor-butadienă, hexaclor-ciclohexan, hexaclor-etan, tetraclor-benzen, triclor-benzen
Clor-fenoli	Monoclor-fenol, 2,4-diclor-fenol, 2-amino-4-clor-fenol, penta-clor-fenol, 4-clor-3-metil-fenol, triclor-fenol
Cloroaniline și nitrobenzeni	Monoclor-anilina, 1-clor-2,4-dinitro-benzen, diclor-anilină, 4-clor-2-nitro-benzen, cloro-nitro-benzen, cloro-nitro-toluen, dicloro-nitro-benzen
Hidrocarburi aromatice policiclice	Antracen, naftalină, bifenil
Compuși anorganici	Arsen, cadmiu, mercur și compușii lor
Solvenți	Benzen, tetraclorură de carbon, cloroform, diclor-etan, diclor-etilenă, diclor-metan, diclor-propan, diclor-propanol, diclor-propenă, etil-benzen, toluen, tetraclor-etilenă, triclor-etan, triclor-etilenă
Pesticide	Acid 2,4-diclor-fenoxiacetic și derivații, acid 2,4,5-triclor-fenoxiacetic și derivații, DDT, etc.
Altele	Benzidină, acid cloracetic, dibrommetan, diclorbenzidină, diclor-diizopropil-eter, dietil-amină, dimetil-amină, izopropilbenzen, tributilfosfat, triclor-trifluor-etan, xileni

În Tabelul 2 sunt enumerate principalele **surse de proveniență** ale poluanților anorganici și organici care se găsesc în apele uzate menajere precum și în apele rezultate din procesele industriale și din agricultură.

Tabelul 2 Poluanți anorganici și organici prezenți în ape și sursele de proveniență.

Sursa de proveniență	Poluanți anorganici	Poluanți organici	Poluanți biologici
Ape uzate menajere	Nutrienți, solide suspendate	Săpunuri, detergenți	Microorganisme patogene
Ape uzate din circuitul spitalicesc	Azotați, fosfați	Săpunuri, dezinfectanți, detergenți, VOC	Agenti patogeni
Industria minieră	Cloruri, metale grele, H ₂ S, H ₂ SO ₄ sulfatați, suspensii, metale	Agenti de flotație, detergenți	-
Industria metalurgică	Fier, cianuri, sulfuri, metale grele, H ₂ SO ₄ , suspensii	Uleiuri, fenoli, naftaline	-
Industria chimică	Compuși alcalini, acizi, sulfatați, nitratați, fosfați, siliciu, suspensii	Compuși aromatici, solvenți organici, acizi organici, coloranți, (S)VOC	-
Industria săpunurilor și detergenților	Săruri terțiare de amoniu, metale alcaline, fosfați	Grăsimi, acizi grași, glicerină, fosfați organici	-
Industria celulozei și hârtiei	Sulfuri, sulfiți	Fibre celulozice, zaharuri, acizi organici, rumeguș	-
Industria alimentară	Azotiți	Materie organică	Agenti patogeni
Industria farmaceutică	-	Proteine, zaharuri, solvenți organici, medicamente, antibiotice	Agenti patogeni
Agricultură	Azotați, fosfați, potasiu, amoniu	Pesticide, insecticide, fungicide, uree	Agenti patogeni

Sursele de proveniență ale poluanților sunt extrem de diversificate; o selecție a surselor majore de poluare este prezentată mai jos [17]:

- Metale grele (cadmiu, cupru, mercur, plumb și zinc): acoperiri galvanice, placarea metalelor, fabricarea pigmentilor, industria metalurgică;
- Pesticide: agricultură;
- Dioxine: industria chimică (obținerea pesticidelor clorurate), incinerarea deșeurilor industriale, arderea pădurilor sau a combustibililor fosili;
- Bifenili policlorurați: proveniți din echipamentele electronice;
- Compuși organici volatili și semivolatili: transporturi, construcții, industria mobilei, industria chimică, rafinării de petrol;
- Azotați: îngrășăminte;
- Fosfați: detergenți și îngrășăminte.

Corelarea tipurilor de poluanți prezenți în apele uzate, importanța, efectele și consecințele lor sunt prezentate în Tabelul 3.

Principalele priorități identificate cu privire la sursele de contaminare, al evoluției și comportamentul în apă al poluanților sunt:

- Reducerea incertitudinii de cuantificare a poluanților prin controlul deversărilor agenților economici mici și a unităților medicale,
- Analiza critică a comportamentului, degradabilitatea, toxicitatea și a consecințelor asupra mediului a compușilor utilizați în procesele tehnologice și posibilitatea de substituire a lor cu alți compuși cu influențe mai puțin nocive asupra mediului,
- Evaluarea procentului de poluanți organici și anorganici concentrați în nămolurile de epurare și procentul de poluanți eliberați în efluenți după etapele de epurare,
- Reducerea evacuării poluanților în emisar din cauza potențialului de acumulare pe termen lung în soluri și sedimente.

Tabelul 3 Principalele clase de poluanți corelate cu importanța lor, efectele și consecințele asupra apelor uzate

Clasa de poluanți	Efecte, Consecințe
<i>Poluanți anorganici</i>	
Îngrășăminte	Eutrofizare și efecte negative asupra sănătății
Substanțe sedimentabile	Afectează calitatea și aspectul apei, flora și fauna acvatică; pot acumula poluații mult mai toxici în sedimente
Exces de aciditate sau alcalinitate	Caracter poluant, afectează calitatea apei, viața acvatică
<i>Poluanți anorganici și organometalici aflați în urme*)</i>	
Metale grele	Toxicitate ridicată; afectează sănătatea oamenilor, fauna și vegetația acvatică;
Compuși organometalici	Toxicitate ridicată; afectează sănătatea oamenilor, fauna și vegetația acvatică;
Substanțe radioactive	Toxicitate ridicată; afectează sănătatea oamenilor, fauna și vegetația acvatică;
<i>Poluanți organici în urme*)</i>	
Bifenili clorurați	Toxicitate, posibile efecte biologice
Pesticide	Toxicitate ridicată; afectează vegetația și fauna acvatică, animalele sălbatice
Detergenți	Eutrofizare, necesarul de oxigen, estetica
Deșeuri petroliere	Afectează echilibrul biologic din ape
<i>Poluanți biologici</i>	
Agenți patogeni	Toxicitate, cu efect major asupra sănătății

*) Elementele aflate în urme se referă la acele elemente care se găsesc în concentrație foarte mică de ordinul ppm sau mai puțin.

2 PRELEVAREA ȘI ANALIZA PROBELOR DE APE UZATE

2.1. Prelevarea probelor de apă uzată

Prelevarea reprezintă operația de colectare a unei probe de apă considerată reprezentativă, în scopul examinării unor caracteristici date.

Regulile generale de **prelevare a probelor de apă uzată** sunt cuprinse în standardul SR ISO 5667-10/1994 [18]; acesta descrie și tehnicile care trebuie utilizate pentru a nu denatura compoziția apei prin prelevare.

Se definește **proba medie** obținută prin amestecarea în proporții corespunzătoare (intermitentă sau continuă) a cel puțin două probe sau părți de probe, de la care se poate obține valoarea medie a caracteristicii studiate. Proporțiile amestecului sunt calculate pornind de la măsurători de timp sau de debit. **Proba punctuală** (localizată) este o probă prelevată dintr-o masă de apă în mod aleatoriu (în timp sau spațiu). **Punctul de prelevare** este poziția precisă într-un amplasament, de unde sunt prelevate probele.

Locul de unde sunt prelevate probele de ape uzate se alege în funcție de scopul urmărit [19], astfel:

- ✚ Dacă scopul urmărit este eficientizarea stației de epurare atunci prelevările se vor efectua la intrările și ieșirile importante din stație;
- ✚ Dacă scopul este controlul unei trepte de epurare, prelevările se vor efectua la intrările și ieșirile din acea treaptă;
- ✚ Dacă scopul este controlul mai multor unități/utiliaje (de exemplu bazinele de decantare, bazinele de sedimentare), probele prelevate trebuie să fie reprezentative pentru toate unitățile nu numai pentru o singură unitate.

Recomandările de care trebuie să se țină cont atunci când se fac prelevări de ape uzate sunt următoarele [20]:

- Prelevarea de ape uzate trebuie să țină cont de caracterul lor puternic heterogen datorită frecvenței materiilor în suspensie;
- Stratificarea termică a efluenților industriali se evită prin amestecarea apelor înainte de a fi prelevate;
- Punctul de prelevare trebuie să fie situat la o adâncime de imersare reprezentând o treime din înălțimea totală a efluentului rezidual;
- Pentru prelevare se utilizează recipiente care nu produc pierderi prin absorbție, volatilizări sau contaminări cu substanțe active;
- Pentru apele uzate se folosesc recipiente din material plastic sau din sticlă pentru evaluarea detergenților, grăsimilor, hidrocarburilor sau pesticidelor;
- Analizele de probe prelevate se realizează la intervale regulate numite *perioade de control*, aceste probe fiind probe medii;
- *Probele medii dependente de timp* sunt formate din probe punctuale, de volum constant, prelevate la intervale de timp constante, care sunt necesare dacă interesează calitatea medie a apei;
- *Probele medii dependente de debit* sunt formate din probe punctuale prelevate și amestecate astfel încât volumul fiecărei probe să fie proporțional cu debitul sau cu volumul efluentului în perioada de prelevare. Este indicat să se utilizeze aceste probe atunci când obiectivul prelevării este determinarea unui anume poluant sau caracteristică a apei (de exemplu: consumul biochimic de oxigen la intrarea într-o stație de epurare a apelor uzate, procentul de eliminare al materiilor solide, încărcarea cu substanțe nutritive și alte substanțe evacuate în mediul înconjurător);
- Unele analize necesită probe punctuale (de exemplu: pentru dozarea materiilor grase, a oxigenului dizolvat, a clorului și a sulfatilor). Rezultatele obținute nu vor fi aceleași dacă analizele nu sunt efectuate imediat după prelevarea probelor sau dacă volumul prelevat nu este utilizat în același timp.

Echipamentul cel mai simplu **utilizat pentru prelevarea** din efluenți se compune dintr-un borcan, dintr-o lopațică de apă sau dintr-un flacon cu gât larg. Înainte de a începe prelevarea este necesar să se curețe echipamentele de prelevare cu apă și detergent apoi să se clătească cu apă. Dacă se analizează detergenții vasele nu se curăță cu substanțe tensioactive. Majoritatea standardelor în vigoare indică și metodele de prelevare.

Prelevarea se poate face cu aparate pentru prelevare automată de probe în mod continuu sau în serie. Se impune deci ca la elaborarea planului de prelevare să se apeleze la persoane competente, uneori la colective care să cuprindă profesioniști din mai multe domenii conexe, chimiști, hidrologi, specialiști în mediu.

Dispozitivul ideal de prelevare a probelor trebuie să îndeplinească următoarele condiții [21]:

- să fie alimentat cu o baterie uscată cu autonomie de 120 h dacă intervalul de prelevare este de o oră;
- să poată fi ușor de transportat în mână, să poată fi ușor controlat și să fie ușor de manipulat la scoaterea probelor din aparat;
- masa totală să nu depășească 18 kg;
- să permită prelevarea de probe în intervale diferite cuprinse între 4 ore și 10 minute;
- să permită colectarea de *probe compozite*, prin amestecarea mai multor probe din puncte diferite sau de la momente diferite. Acest tip de probe sunt utilizate pentru a obține valori medii ale parametrilor încă din etapa de prelevare și se realizează prin amestecarea proporțională a probelor individuale prelevate în același recipient;
- să permită prelevarea de probe în cantități diferite, de la 400 mL la 9,5 L (acestea din urmă necesare pentru detectarea poluanților în urme);
- să permită prelevarea de probe în regim multiplex (mai multe probe simultan) în recipiente diferite;
- să aibă un singur furtun de aspirație (diametru interior de 0,64 cm și lungime de minim 6m);
- viteza de curgere a lichidului în furtun să fie reglabilă, între 0,61 și 3 m/s;
- să fie etanș pentru apă la exterior pentru a nu fi defectat în caz de ploaie sau de imersie;
- cutia exterioară să poată fi încuiată pentru protecție și siguranță;
- să nu existe părți metalice în contact cu proba; pentru poluanți toxici se recomandă recipiente din teflon, sticlă sau cauciuc siliconic de puritate medicală dacă sistemul de aspirație al probei este cu pompă peristaltică;
- exceptând furtunul de admisie al probei, întreg dispozitivul să poată opera la temperaturi între -30 și + 50°C;
- să aibă posibilitate de purjare înainte și după colectarea probei;

- să nu ridice probleme majore de mentenanță;
- recipientele de plastic și cele de sticlă să fie interschimbabile;

Prelevarea se poate face:

- cu rezultate discutabile dacă există dubii cauzate de o valoare extrem de diferită a unui parametru comparativ cu "istoricul" aceluiași parametru. De obicei acest tip de prelevare se face în imediata vecinătate a punctului de deversare iar rezultatul are valoare în sensul că poate da indicații despre "cel mai dezavantajos scenariu";
- sistematic prin împărțirea virtuală a zonei monitorizate într-un sistem tip grilă și prelevarea din fiecare zonă;
- aleator prin alegerea punctelor de prelevare fără un model anume;
- o combinație a celor trei.

Pentru ca probele colectate să fie reprezentative și de calitate trebuie evaluată permanent posibilitatea de contaminare.

Informațiile care însoțesc activitatea de prelevare a probelor de ape uzate sunt:

- *descrierea mediului*: localizarea punctelor de prelevare, introducerea coordonatelor, aria de prelevare, viteza de curgere, debitul de deversare, sedimentarea;
- *descrierea apei de monitorizat*: puncte de deversare, organisme, contaminare vizibilă, prezența gazelor.

În decursul prelevării apei uzate se fac și se înregistrează observații referitoare la proprietățile organoleptice: mirosul (se notează tipul de miros și persistența lui), turbiditatea (limpede, opalescent, slab tulbure, puternic tulbure sau opac), culoarea (aprecierea realității din teren se va face cu una din variantele: incolor, foarte slab colorat, slab colorat sau puternic colorat).

Măsurarea temperaturii se face la locul de prelevare cu un termometru cu mercur cu precizia de 1°C sau cu un termometru digital.

Probele prelevate se depozitează în condiții de etanșitate a recipientilor, în condiții de temperatură astfel încât proprietățile probelor de apă uzată să nu fie modificate până când se efectuează analiza calității apelor.

Conservarea probelor de apă se realizează în funcție de tipul analizelor care urmează să fie efectuate. Metoda de conservare este prevăzută în standardul care corespunde analizei.

După ce s-a realizat prelevarea, într-un **buletin de prelevare** sunt înregistrate următoarele informații:

- Originea probei și condițiile de prelevare;
- Amplasamentul locului de prelevare și informații despre locul de prelevare;
- Data prelevării;
- Metoda de prelevare;
- Numele persoanei care a făcut prelevarea;
- Rezultatele analizelor care s-au făcut la fața locului;

După prelevare, probele sunt transportate către laborator. În timpul transportului trebuie asigurate condiții care evită contaminarea probelor prelevate sau degradarea acestora. Pentru probele care vor fi supuse analizelor corespunzătoare poluanților organici sau biologici trebuie cu precădere evitată încălzirea în timpul transportului.

În laborator, probele prelevate fie intră în fluxul de analiză fie sunt stocate, în condiții conform standardelor.

2.2. Metode de analiză a apelor uzate

Tehnicile moderne de analiză a apelor uzate sunt continuu dezvoltate [22], cu scopul de a crește sensibilitatea și a scădea limita de detecție, precum și pentru îmbunătățirea preciziei și acurateței. Dezvoltarea de echipamente de caracterizare cu sensibilitate deosebit de ridicată a permis în ultimul deceniu identificarea poluanților în urme (părți pe miliard) și monitorizarea acestora și a dus la extinderea listei de compuși poluanți și/sau toxici, prin includerea unor compuși periculoși la concentrații extrem de scăzute, nedetectabile anterior din lipsă de aparatură.

Costul analizelor este determinat de reactivii utilizați și de aparatura necesară care este operată de personal specializat.

În Tabelul 4 sunt prezentate metodele de analiză cele mai des utilizate pentru evaluarea câtorva parametri uzuali de calitate a apei.

Tabelul 4 Metode de analiză utilizate pentru determinarea parametrilor de calitate ai apelor.

Parametrul	Metoda de analiză
Sodiu	Gravimetric, spectroscopic
Calciu	Titrimetric, gravimetric, spectroscopic
Magneziu	Titrimetric, gravimetric, spectroscopic
Fier	Colorimetric, titrimetric, spectroscopic
Bariu	Turbidimetric, spectroscopic
Stronțiu	Spectroscopic
Clorură	Titrimetric
Sulfat	Turbidimetric, gravimetric
Bicarbonat	Titrimetric
Carbonat	Titrimetric
pH	Potențiomtric, colorimetric, hârtie de pH
Bacterii	Cultură, microscopic
Solide în suspensie	Gravimetric
Turbiditate	Turbidimetric
Oxigen dizolvat	Potențiomtric, titrimetric, colorimetric
Dioxid de carbon	Titrimetric
Sulfuri totale	Colorimetric, titrimetric
Uleiuri	Colorimetric, spectroscopic, gravimetric
Total solide dizolvate	Gravimetric, conductometric

Gravimetria

În gravimetrie un analit (de cele mai multe ori compus ionic) este transformat în precipitat. După filtrarea și uscarea lui este cântărit la o balanță analitică.

Metodele gravimetrice sunt printre cele mai uzuale metode standardizate deși acestea au fost înlocuite cu metode volumetrice și instrumentale. Metodele gravimetrice au devenit din ce în ce mai exacte datorită posibilității de cântărire la balanțe analitice de mare precizie.

Exactitatea acestei metode depinde în primul rând de tehnica de precipitare și proprietățile precipitatului. Pentru ca metoda să aibă precizie ridicată, precipitatul trebuie să îndeplinească următoarele cerințe:

- Compoziția să fie reproductibilă;

- Să prezinte o solubilitate scăzută în solventul de spălare (precipitatul trebuie să se regăsească cantitativ după spălare);
- Să nu interfereze cu componentele sistemului;
- Suprafața specifică mică astfel încât adsorbția impurităților să fie minimă;
- Stabilitate termică mare astfel încât la uscare să nu-și modifice compoziția.

Scopul analizei gravimetrice este de a determina concentrația unui component A dintr-o anumită probă de apă. Rezultatul se determină pe baza a două cântăriri precise, conform ecuației [23]:

$$A = \frac{m_A}{m_0} \cdot 100 = \frac{a \cdot f}{m_0} \cdot 100 \quad (1)$$

Unde:

A = conținutul procentual al componentului (sau speciei) A prezent inițial, %;

m_A = masa de component A, mg;

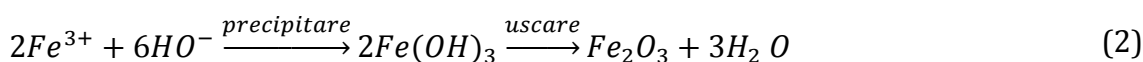
m_0 = masa inițială a probei (determinată stoechiometric), mg;

a = masa substanței cântărită după precipitare și uscare, mg;

f = factorul stoechiometric.

Factorul stoechiometric (f) reprezintă raportul stoechiometric dintre masa molară a speciei inițiale și masa molară a compusului rezultat după precipitare și uscare.

De exemplu, pentru reacția de precipitare a ionilor Fe^{3+} , factorul stoechiometric se calculează cu ecuația 3:



$$f = \frac{2M_{Fe^{3+}}}{M_{Fe_2O_3}} = \frac{2 \cdot 56}{(2 \cdot 56 + 3 \cdot 18)} = 0,675 \quad (3)$$

Cu cât factorul stoechiometric este mai mic cu atât metoda gravimetrică este mai sensibilă.

Titrimetria sau volumetria este o metodă de determinare a concentrației (cantității) de constituent analizat, prin măsurarea volumului de soluție de reactiv

de concentrație cunoscută (soluție standard), consumat în reacția cantitativă cu un volum cunoscut în care este dizolvat compusul de analizat. În volumetrie, soluția de reactiv se adaugă în proporție stoechiometrică (echivalentă).

Titrarea este o operație care constă în adăugarea de cantități (volum) mici de reactiv în soluția de substanță supusă analizei, până la punctul de echivalență. Substanța care se analizează poartă denumirea de titrat sau analit, iar reactivul titrant [24].

Punctul de echivalență (PE) se atinge atunci când cantitatea de reactiv adăgat este echivalentă cu cantitatea de substanță analizată. Punctul de echivalență se pune în evidență cu ajutorul indicatorilor de titrare.

Indicatorii sunt substanțe de natură organică (majoritatea), care își pot modifica unele proprietăți (culoare, fluorescență etc.) în funcție de sistemul chimic în care sunt introduse [25]. Considerând tipul reacției care stă la baza operației de titrare, indicatorii de titrare pot fi:

- *acido-bazici*, ex. metiloranj, fenolftaleină;
- *redox*, ex. fenantrolină, biperidină;
- *de precipitare*, ex. cromat de potasiu, sulfocianură de potasiu;
- *de complexare*, ex. negru Eriocrom T, murexid, violet de pirocatechină.

În Tabelul 5 sunt redați cei mai utilizați indicatori acido-bazici, intervalul de viraj și schimbările de culoare respective (în mediu acid, în mediu bazic și la punctul de echivalență).

Tabelul 5 Indicatori acido-bazici uzuali.

Indicator	Concentrație	Interval de viraj pH	Culoare		
			acid	PE	bazic
Fenolftaleină	Soluție alcoolică 0,3....1%	8,2-10,0	incolor	incolor	roșu
Metiloranj	Soluție apoasă 0,1%	3,0-4,4	roșu	oranj	galben
Turnesol	Soluție apoasă sau alcoolică	5,0-8,0	roșu	violet	albastru

Pentru a efectua o **titrare**:

- ✓ Biuretele se fixează într-un stativ în poziție verticală. Biuretele cu tub de cauciuc se folosesc pentru măsurarea volumelor de soluții alcaline sau alte soluții care nu distrug cauciucul. Cu biuretele cu robinet de sticlă se pot măsura orice fel de soluții cu excepția acelor cu caracter alcalin.
- ✓ Umplerea biuretelor se face pe la partea superioară, folosind un pahar Berzelius de 25 – 50 mL și o pâlnie de laborator. Umplerea se face până deasupra cotei zero;
- ✓ Se evacuează bula de aer din ciocul biuretei;
- ✓ Se aduce biureta la cota zero sau la altă cotă de la care se va începe titrarea. Se notează această cotă;
- ✓ Se efectuează titrarea până la punctul de echivalență;
- ✓ La sfârșitul titrării se citește cota la care a ajuns lichidul în biuretă.

Diferența dintre cota finală și cea inițială reprezintă volumul de reactiv utilizat pentru titrare.

Spectroscopia

Metodele spectrometrice se bazează pe interacția mediului de analizat cu radiația electromagnetică.

Spectroscopia de emisie implică excitarea probei în flacără sau în plasmă, urmată de emisie de radiație cu lungimi de undă specifice speciilor de analizat.

Spectroscopia de absorbție, mult mai des utilizată, permite analiza speciilor de analizat prin identificarea lungimii de undă a radiației absorbite (analiza calitativă) și a cantității de radiație absorbită (analiza cantitativă). Funcție de radiația folosită, spectroscopia de absorbție poate fi în UV, VIS, IR, etc. Spectrometrele monofascioli analizează direct proba iar spectrometrele cu fascicul dublu realizează o analiză comparativă a probei față de o referință, de obicei solventul.

Utilizarea spectroscopiei de absorbție în analiza cantitativă se realizează la lungime de undă constantă, fixată la valoarea corespunzătoare maximului de absorbție a speciei de analizat. Metoda se bazează pe compararea intensității culorii probei de analizat cu intensitatea culorii unor soluții de concentrații cunoscute și diferite ale aceleiași specii, prin evaluarea cantității de radiație absorbită (absorbantă) sau transmisă (transmitanță) de/sau prin probă.

Experimentele se analizează utilizând **legea lui Lambert-Beer** (ecuația 4) care corelează absorbanta unei soluții cu concentrația acesteia [26].

$$A = \lg I_0/I_t = -\lg T = \varepsilon l c \quad (4)$$

Unde:

A = absorbantă (extincție);

I_0 = intensitatea radiației incidente;

I_t = intensitatea radiației transmise după ce a parcurs proba de analizat;

T = transmisie;

l = grosimea stratului de probă;

c = concentrația speciei în soluția de analizat;

ε = coeficient molar de extincție.

Această lege este valabilă pe întreg domeniul spectral, pentru orice lungime de undă (constantă), pentru orice mediu omogen; legea Lambert-Beer nu se respectă în sisteme heterogene: suspensii, sisteme coloidale.

Determinarea concentrației de analit din probă se realizează pe baza unei curbe de etalonare/calibrare, construită prin reprezentarea grafică a absorbantei unor soluții de analit de concentrație cunoscută (minim 5 puncte).

Conform cu ecuația 4 curba de etalonare absorbantă – concentrație este liniară și trece prin origine, Fig. 1.

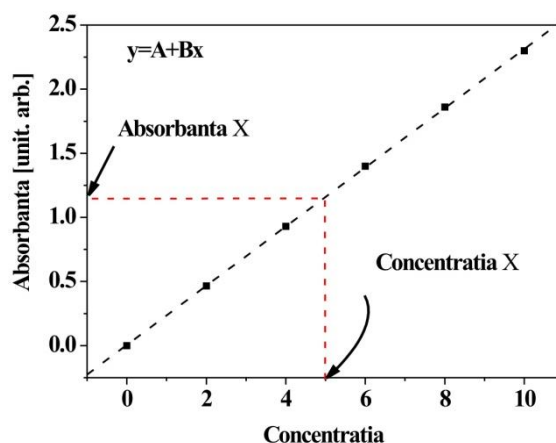


Fig. 1 Curba de calibrare pe baza căreia se determină concentrația X a unui compus cu formulă cunoscută.

La concentrații foarte mici sau foarte mari dependența liniară dintre absorbantă și concentrație nu se mai păstrează deoarece pot apărea disocieri sau asocieri între particulele de analit. Ca urmare, la utilizarea unei curbe de calibrare trebuie riguros respectat domeniul de concentrație pentru care aceasta este valabilă și trebuie ținut seama că, în afara acestui domeniu rezultatele sunt eronate, oricât de performant este echipamentul cu care se lucrează.

În Fig. 2 este reprezentat schematic un spectrofotometru monofascicol. Conform Legii Lambert-Beer, dacă un fascicol de lumină monocromatică de intensitate I_0 străbate un mediu de absorbție (soluția de analizat-notată cu P), el va avea la ieșirea din mediu o intensitate I_t , mai mică decât I_0 , o parte din radiație fiind absorbită de mediu parcurs [31]. Cantitatea de radiație absorbită depinde de concentrație și de grosimea stratului străbătut. Ca urmare, probele se introduc în cuvette cu grosime riguros constantă pe toată înălțimea, realizate din material transparent la radiația incidentă. Astfel, în spectroscopia UV se utilizează cuve de cuarț deoarece sticla nu este transparentă în acest domeniu spectral.

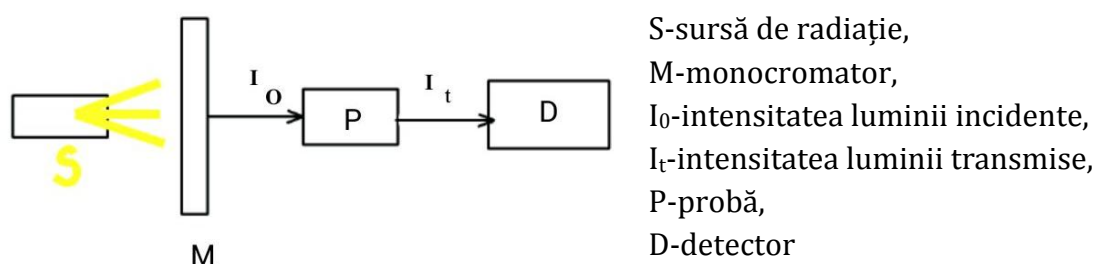


Fig. 2 Reprezentarea schematică a unui spectrofotometru.

Pentru marea majoritate a poluanților dizolvați în ape, domeniul de liniaritate al legii Lambert-Beer corespunde concentrațiilor cuprinse în intervalul 10^{-2} - 10^{-4} mol/dm³. Practic, spectroscopic se pot determina concentrații de până la 0,1 μ g element/g probă, respectiv 0,1 ppm.

Metodele bazate pe spectroscopie se caracterizează prin sensibilitate, selectivitate și rapiditate și se aplică la dozări de microconcentrații. Cu o aparatură modernă se poate atinge o exactitate și o precizie de 0,2%.

O variantă a spectroscopiei în VIS este **colorimetria**. Principiul de bază al analizelor colorimetrice constă în compararea în condiții bine definite a culorii

unui compus de concentrație necunoscută cu aceeași culoare a unui compus de concentrație cunoscută [27]. Numeroase echipamente portabile de analiză a (micro)poluanților sunt colorimetre; utilizarea lor trebuie făcută corect, în special în privința preparării și dozării reactivilor colorimetrici.

Turbidimetria este o metodă de analiză a sistemelor heterogene, bazată pe capacitatea unei particule solide de a împrăști lumina și este influențată de dimensiunea, culoarea, forma și indicele de refracție ale particulelor, precum și de indicele de refracție al mediului de dispersie [26]. Cauza principală a turbidității în ape este prezența speciilor coloidale, a suspensiilor și a microorganismelor. Turbiditatea este corelată în cele mai multe cazuri cu conținutul de solide în suspensie iar măsurătorile de turbiditate conduc la obținerea curbelor de distribuție ale particulelor în suspensie.

Turbiditate se exprimă în *grade de turbiditate*. Unitățile de turbiditate sunt definite standardizat pentru o concentrație a apei de analizat diluată 1:1 cu apă pură iar calibrarea este recomandată cu formazină sau cu caolin. Unitățile poartă denumiri diferite și echivalente: unități Jackson de turbiditate (JTU), unități nefelometrice de turbiditate (NTU) sau unități de turbiditate cu formazină (FTU).

O metodă simplă de estimare a turbidității apei din lacuri sau râuri este *discul Secchi* cu diametrul de 0,2 m, de culoare albă sau cu cadrane alternante albe și negre. El este legat de o frânghie având marcate punctele de măsurare a adâncimii și se imersează în apă măsurând adâncimea până la care mai este vizibil. Adâncimea Secchi este invers proporțională cu turbiditatea și variază între câțiva centimetri pentru ape tulburi și câțiva metri pentru ape limpezi.

Aparatele bazate pe măsurătorile electronice implică transmisia, reflexia sau refracția luminii. Valorile mari ale turbidității se estimează prin evaluarea transmisiei luminii. Echipamentele corespunzătoare pot fi absorbtimetru, bazat pe transmisia luminii prin probă, nefelometru bazat pe dispersia la 90° a luminii prin probă sau aparate bazate pe reflexie. Schema unui nefelometru este prezentată în Fig. 3.

Când se utilizează un nefelometru, probele care au mai mult de 40 NTU trebuie diluate înaintea analizei. Metoda poate induce erori prin depunerile care în timp se produc pe pereții cuvei de sticlă determinând valori măsurate ale turbidității mult mai mari decât cele reale.

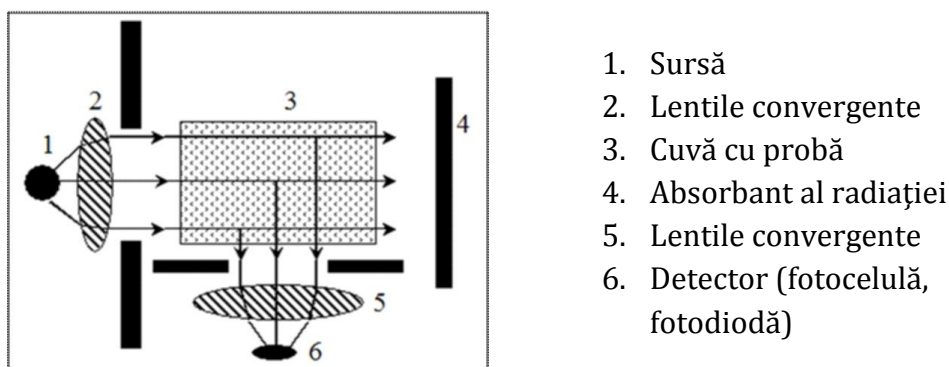


Fig. 3 Schema de principiu a unui nefelometru

2.3. Parametri de calitate ai apelor

Laboratoarele de analiză a apelor reziduale utilizează metodele standardizate pentru determinarea parametrilor de calitate ai apelor, formulate în concordanță cu normele europene. Conform legii HG 352/2005 sunt acceptate și metodele alternative de analiză cu condiția ca acestea să aibă aceeași sensibilitate și limită de detecție [28]. În Tabelul 6 sunt sintetizate principalele metode de analiză corespunzătoare indicatorilor de calitate ai apelor uzate și câteva metode alternative [29, 30].

Alegerea metodei de analiză trebuie să țină seama de o serie de indicatori de calitate: limita de detecție (LOD), acuratețea (rigoarea), precizia, sensibilitatea, selectivitatea, robustețea, evitarea interferenței cu prezența altor specii prezente în probă, exactitatea și rapiditatea determinărilor [31].

Acuratețea (rigoarea) metodei este o măsură a corectitudinii măsurătorii (cât de apropiată este valoarea măsurată față de cea reală). Diferența dintre rezultatele obținute și rezultatele reale raportate la rezultatele reale este definită ca **eroare relativă**.

$$\% \text{ Eroare} = \frac{\text{Rezultat măsurat} - \text{Rezultat real}}{\text{Rezultat real}} \cdot 100 \quad (5)$$

Tabelul 6 Metode de analiză a apelor reziduale, conform HG 352/2005 și altor metode alternative.

Nr. crt.	Indicator de calitate	Metoda de analiză		
		Metoda standard		Metoda alternativă
1.	pH	SR ISO 10523-97	pH-metric	
2.	Materii in suspensii	STAS 6953-81	gravimetric	
3.	CCOCr	SR ISO 6060-96	titrimetric (K ₂ Cr ₂ O ₇)	
4.	CBO ₅	STAS 6560/1982	Winckler (determina OD)	
5.	Reziduu filtrat	STAS 9187/84	gravimetric	
6.	Azotati	STAS 8900-1/1971	spectrometric	- potentiometric
7.	Azotiti	STAS 9800-2/1971		- voltammetric
8.	Azot amoniacal	STAS 8683/1970		- amperometric
				- cromatografie ionica
				- electroforeza capilara
				- colorimetric
				- cu reactiv Nessler
				- colorimetric
				- automat R. Berthelot
				- metoda distilării
9.	Sulfuri	STAS 7510/1997	titrimetric (Na ₂ S ₂ O ₃)	- cromatografie ionica
				- amperometric
				- spectrometrie UV
10.	Fosfor total	SR EN 1189/2000	spectrometric (molibdat)	- oxidare cu persulfat
				- spectrometrie
				- cromatografie ionica
				- electroforeza capilara
				- electrochimic
11.	Fenoli	SR ISO 6439/2001 SR ISO 8165/1/2000	antrenare cu vapori	- amperometric
				- biosenzori
				- cromatografie lichida
				- cromatografie de gaze

Dacă eroarea relativă este sub 1% atunci metoda de analiză este considerată foarte exactă, dacă eroarea relativă este cuprinsă între 1% și 5% metoda este aproximativ exactă, iar valori peste 5% sunt caracteristice metodelor analitice a căror acuratețe este scăzută.

Precizia metodei de analiză este un indicator de reproductibilitate a metodei sau al unui rezultat (analiza repetată conduce la aceleași rezultate).

Specificitatea metodei: indică absența interferenței (răspuns similar de la mai multe specii, în afara celei de analizat); metoda trebuie să permită răspunsuri univoce, fără interferențe.

Sensibilitatea metodei reprezintă capacitatea unei metode de a distinge între două probe cu concentrație diferită ale aceluiași analit. O metodă se alege în funcție de limita de detecție a echipamentului și de domeniul probabil de concentrație al poluantului.

Echipeamente, durată și costuri: Metodele de analiză pot fi comparate între ele în termeni de echipament utilizat, timpul necesar pentru a finaliza analiza și costul unei probe analizate. Costul unei probe analizate diferă de la metodă la metodă, este dependent de numărul probelor analizate per oră, de echipamentul utilizat și costul cu manopera al lucrătorului care efectuează analiza. Metodele care au sensibilitate și acuratețe ridicate necesită de obicei echipamente scumpe și sunt utilizate pentru elaborarea de standarde și metode noi. Metodele curente de analiză utilizează, pentru indicatori uzuali de calitate ai apei, echipamente curente, cu sensibilitate și acuratețe medie.

Pentru un anumit poluant există mai multe metode de detecție și analiză; în Tabelul 7 sunt prezentate metodele instrumentale cel mai des folosite în analizele de mediu.

Înainte de efectuarea analizelor cu un nou echipament este obligatorie verificarea caracteristicilor enunțate de producător (sensibilitate, limită de detecție, acuratețe) și efectuarea calibrării acestuia. Protocolul de calibrare se parcurge periodic pentru a verifica încadrarea în specificațiile de funcționare ale aparatului.

Tabelul 7 Metode analitice instrumentale [3].

Metodă	Tip de probă*)	Specificitate	Sensibilitate
Gravimetrie	S, L, G	bună	> 1μg
Volumetrie (Titrime)	S, L, G	bună	> 10 ⁻⁷ în soluție
Spectroscopie în vizibil	S, L	medie	> 0,005 ppm în soluție
Spectroscopie în u.v.	S, L, G	medie	> 0,005 ppm în soluție
Flamfotometrie	S, L	bună	> 0,001 ppm în soluție
Spectroscopie de absorbție atomică	S, L	excelentă	> 0,001 ppm în soluție
Cromatografie de gaze	L, G	excelentă	> 10 ppm în soluție
Cromatografie de lichide	S, L	bună	> 0,001 ppm
Polarografie	L	bună	> 0,1 ppm
Voltammetrie anodică	L	bună	> 0,001 ppm
Spectrofluorometrie	S, L	bună	> 0,001 ppm
Spectroscopie de emisie	S, L	excelentă	> 0,1 ppm
Fluorescență de raze X	S, L	bună	> 10 ppm
Spectroscopie de masă	S, L, G	bună	> 0,003 ppm

*S = solid, L = lichid, G = gaz

2.4. Modalități de exprimare a concentrației poluanților din apă

Modalitățile uzuale pentru exprimarea concentrației poluanților în apele uzate sunt: concentrația procentuală, concentrația normală, concentrația molară, concentrația molală, fracția molară, procente de volum, raport de amestecare masă/volum, părți pe milion, părți pe miliard.

Concentrația procentuală (procentualitate) (c%):

Concentrația procentuală masică: reprezintă masa de substanță, exprimată în grame, dizolvată (d) în 100 g soluție (s);

$$c = \frac{m_d}{m_s} \cdot 100 \text{ [g / 100 g soluție]} \quad (6)$$

În cazul amestecurilor de gaze se utilizează *concentrația procentuală volumică*, reprezentând volumul de gaz dispersat în 100 de volume de soluție gazoasă.

$$c = \frac{V_d}{V_s} \cdot 100 \text{ [vol. / 100 vol. soluție gazoasă]} \quad (7)$$

Concentrația molară (molaritate) (C_M, M; m): reprezintă cantitatea de substanță, exprimată în moli, dizolvată într-un litru de soluție.

$$C_M = \frac{m_d}{M \cdot V_s} \text{ [mol / L]} \quad (8)$$

Concentrația molală (molalitate) (C_m, M): reprezintă cantitatea de substanță, exprimată în moli, dizolvată în 1000 g solvent (sv).

$$C_m = \frac{m_d}{M \cdot m_{sv}} \cdot 1000 \text{ [mol / 1000 g solvent]} \quad (9)$$

Concentrația normală (normalitate) (C_N, N, n): reprezintă cantitatea de substanță, exprimată în echivalenți-gram, dizolvată într-un litru de soluție.

$$C_N = \frac{m_d}{E_g \cdot V_s} \text{ [Eg / L]} \quad (10)$$

Titrul (T): reprezintă masa de substanță, exprimată în grame, dizolvată în 1mL de soluție.

$$T = \frac{m_d}{V_s} \cdot 10^{-3} \text{ [g / mL]} \quad (11)$$

Fracția molară a componentului i (x_i): este raportul dintre numărul de moli ai componentului i și numărul total de moli din soluție.

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \quad (12)$$

Părți pe milion (ppm): reprezintă masa de substanță, exprimată în μg , dizolvată în 1g de soluție.

$$ppm = \frac{m_d}{m_s} \cdot 10^{-6} \text{ [\mu g / g soluție]} \quad (13)$$

Părți pe miliard (ppb): reprezintă masa de substanță, exprimată în ng, dizolvată în 1g de soluție.

$$ppb = \frac{m_d}{m_s} \cdot 10^{-9} \text{ [ng / g soluție]} \quad (14)$$

În general, soluțiile din punct de vedere al modului preciziei de preparare sunt de două tipuri [25]:

- *Soluții de uz general* folosite în analizele calitative, iar concentrația lor este prezentată cu două zecimale,
- *Soluții analitice* utilizate în analizele cantitative, atunci când valoarea concentrației este exprimată cu patru zecimale (de exemplu: 0,0001 moli/L). Aceste soluții sunt utilizate în metodele volumetrice, spectrofotometrice, electrochimice, cromatografice etc.

Procedurile de cântărire și sticlăria folosită pentru prepararea acestor soluții diferă în funcție de nivelul de precizie necesar determinării.

Procedeul standard utilizat pentru *diluția soluțiilor* este:

- Se determină volumul de soluție standard (sau stoc) necesară pentru obținerea unei soluții diluate de volum și concentrații cunoscute, se utilizează relația[32]:

$$c_1V_1=c_2V_2 \tag{15}$$

- Se transferă un volum corespunzător de soluție standard (sau soluție stoc) într-un balon cotate, pentru măsurarea volumelor se pot utiliza pipete gradate, pipete cotate, cilindrii gradati, biurete, micropipete, în funcție de precizia determinării,
- Se adaugă jumătate din solvent și se agită energic,
- Se completează până la semn cu solvent (în partea de jos a meniscului dacă lichidul este incolor sau în partea de sus a meniscului dacă lichidul este colorat),
- În final, soluția obținută se amestecă fie prin inversare (se pune cu grijă dopul balonului cotate ca să nu existe pierderi de soluție) sau se agită magnetic (agitatorul magnetic se introduce după ce s-a completat cu solvent până la semn).


3 CALITATEA APEI ȘI INDICATORII DE CALITATE AI APEI

Calitatea apei este reprezentată de ansamblul de caracteristici fizice, chimice, biologice și bacteriologice care sunt în relație directă cu scopul pentru care aceasta este utilizată. Datele privind calitatea apei sunt necesare pentru controlul poluării, evaluarea acesteia pe termen lung și impactul asupra mediului. Criteriile de calitate ale apei sunt cuprinse între nivelul maxim al concentrației unei substanțe prezente în apă sau sedimente, concentrație care nu dăunează atunci când apa este folosită pentru un scop anume (industria alimentară, industria medicamentelor, piscicultura, irigații, etc), și concentrația minimă de substanță pentru a asigura menținerea funcțiilor biologice ale organismelor prezente în emisar.

Sistemul mondial de supraveghere a mediului înconjurător prevede urmărirea calității apelor prin trei categorii de parametri:

- *parametri de bază*: temperatură, pH, conductivitate, oxigen dizolvat, colibacili;
- *parametri indicatori ai poluării persistente*: cadmiu, mercur, compuși organo-halogenati și uleiuri minerale ;
- *parametri opționali*: carbon organic total (COT sau TOC), consum biochimic de oxigen (CBO), detergenți anionici, metale grele, arsen, bor, sodiu, cianuri, uleiuri totale, streptococi.

Pentru precizarea caracteristicilor de calitate a apei se utilizează următorii termeni:

 *criterii de calitate a apei* - totalitatea indicatorilor de calitate a apei care se utilizează pentru aprecierea acesteia în raport cu măsura în care satisface un anumit domeniu de folosință sau pe baza cărora se poate elabora o decizie asupra

gradului în care calitatea apei corespunde cu necesitățile de protecție a mediului înconjurător ;

📖 *indicatori de calitate ai apei* - reprezentați de caracteristici nominalizate pentru o determinare precisă a calității apelor ;

📖 *parametri de calitate ai apei* – sunt valori și exprimări numerice ale indicatorilor de calitate a unei ape ;

📖 *valori standardizate ale calității apei* - reprezintă valori ale indicatorilor de calitate a apelor care limitează un domeniu convențional de valori acceptabile pentru o anumită utilizare a apei.

Standardele și criteriile de calitate ale apei sunt adoptate de Organismul Internațional de Standardizare (ISO) sau sunt aprobate de Uniunea Europeană (EN). Fiecare țară a adoptat pe lângă standardele internaționale și propriile standarde și criterii de evaluare a calității apelor.

3.1. Indicatori de calitate ai apei uzate

Pentru caracterizarea calității apei și evaluarea gradului de poluare se utilizează indicatorii de calitate. Aceștia se pot clasifica, după natura lor, în indicatori organoleptici, indicatori fizici, indicatori chimici generali, indicatori radioactivi, indicatori bacteriologici și indicatori biologici.

O altă clasificare ține seama de natura și efectele pe care compușii dizolvați le au asupra apei [33], după cum urmează:

- *indicatori fizico-chimici generali*: temperatura; pH;

- *indicatori ai regimului de oxigen*: oxigen dizolvat (OD), consumul biochimic de oxigen (CBO₅), consumul chimic de oxigen (CCO_{Cr} și CCO_{Mn});

- *indicatori ai gradului de mineralizare*: reziduul fix, cloruri, sulfați, etc.;

- *indicatori fizico - chimici selectivi*: carbon organic total (COT), azot Kjeldhal și azot total, fosfați, duritate, alcalinitate;

- *indicatori fizico - chimici specifici* (compuși toxici): cianuri, fenoli, hidrocarburi aromatice mono și polinucleare, detergenți, metale grele (mercur, cadmiu, plumb, zinc, cobalt, fier, etc.), pesticide, arsen, uraniu natural, trihalometani, indicatori

radioactivi (activitate globală α și β , activitate specifică admisă a fiecărui radionuclid);

- *indicatori biologici* care reflectă gradul de saprobitate al apei, prin analiza speciilor de organisme care populează mediul acvatic;

- *indicatori bacteriologici* care indică nivelul de poluare bacteriană, în principal prin determinarea numărului de bacterii coliforme totale și de bacterii coliforme fecale.

Condițiile generale de calitate a tuturor categoriilor de ape uzate sunt reglementate în prezent în următoarele două normative:

- NTPA-001/2002 (și consolidat în 2007) privind stabilirea limitelor de încărcare cu poluanți a apelor uzate industriale și orășenești la evacuarea în receptorii naturali [34];

- NTPA-002/2002 (și consolidat în 2005) privind condițiile de evacuare a apelor uzate în rețelele de canalizare ale localităților și direct în stațiile de epurare [35].

Indicatorii de calitate ai apelor sunt evaluați practic prin metode standardizate (cuprinse în NTPA-001/2002 și NTPA-002/2002) sau prin metode alternative. Metodele de analiză standardizate și limitele maxime admisibile (LMA) pentru evacuarea în receptorii naturali (NTPA-001) sau în rețelele de canalizare ale localităților, respectiv direct în stațiile de epurare (NTPA-002) sunt cuprinse în Tabelele 8-11.

Indicatorii de calitate ai apelor uzate evacuate în receptori sunt înscrși în actele de reglementare emise pentru fiecare industrie producătoare de ape uzate.

Tabelul 8 Indicatori fizici de calitate ai apelor uzate monitorizați în stațiile de epurare.

Nr. Crt.	Indicatori de calitate	LMA NTPA-001	LMA NTPA-002	METODA DE ANALIZĂ
1.	Temperatură (°C)	35	40	-
2.	pH	6,5-8,5	6,5-8,5	SR ISO 10523-97

Tabelul 9 Indicatori chimici generali de calitate ai apelor uzate monitorizați în stațiile de epurare.

Nr. Crt.	Indicatori de calitate	LMA NTPA-001	LMA NTPA-002	METODA DE ANALIZĂ
1.	Materii totale în suspensie (mg/L)	35(60)	350	STAS 6953-81
2.	Cloruri (mg/L)	500	-	STAS 8663-70
3.	Clor rezidual liber (Cl ₂) (mg/L)	0,2	0,5	SR EN ISO 7393-1:2002; SR EN ISO 7393-2:2002 SR EN ISO 7393-3:2002
4.	Sulfizi (mg/L)	1,0	2,0	STAS 7661-89
5.	Sulfați (mg/L)	600	600	STAS 8601-70
6.	Azot amoniacal (mg/L)	2,0 (3,0)	30	SR ISO 5664: 2001 SR ISO 7150-1/2001
7.	Azotiți (mg/L)	1,0 (2,0)	-	SR EN 29777:2002
8.	Azotați (mg/L)	25 (37)	-	SR ISO 7890-2:2000 SR ISO 7890-3:2000 SR ISO 7890/1-98
9.	Consum biochimic de oxigen (CBO ₅) (mg O ₂ /L)	25	300	SR EN 1899-22002
10.	Consum chimic de oxigen CCO-Cr (mg O ₂ /L)	125	500	SR ISO 6060-96
11.	Fosfor total (mg/L)	1,0 (2,0)	5,0	STAS 10064-75
12.	Substanțe extractibile cu solvenți organici (mg/L)	20	30	SR 7587-96
13.	Produse petroliere (mg/L)	5,0	-	SR 7877/1-95 SR 7877/2-95
14.	Reziduu filtrat uscat la 105°C (mg/L)	2000	-	STAS 9187-84

Tabelul 10 Indicatori chimici specifici de calitate ai apelor uzate monitorizați în stațiile de epurare.

Nr. Crt.	Indicatori de calitate	LMA NTPA-001	LMA NTPA-002	METODA DE ANALIZĂ
1.	Fenoli antrenabili cu vapori de apă (mg/L)	0,3	30	SR ISO 6439: 2001 SR ISO 8165/1/00
2.	Crom total (Cr ³⁺ +Cr ⁶⁺) (mg/L)	1,0	1,5	SR EN 1233:2003 SR ISO 9174-98
2.	Sulfuri și hidrogen sulfurat (mg/L)	0,5	1,0	SR ISO 10530-97
4.	Fier total ionic (Fe ²⁺ +Fe ³⁺)	5,0	-	SR ISO 6332-96

Tabelul 11 Indicatori chimici toxici și foarte toxici de calitate ai apelor uzate monitorizați în stațiile de epurare.

Nr. Crt.	Indicatori de calitate	LMA NTPA-001	LMA NTPA-002	METODA DE ANALIZĂ
1.	Cianuri totale (mg/L)	0,1	1,0	SR ISO 6703/1/2-98/00
2.	Detergenți sintetici biodegradabili(mg/L)	0,5	25	SR EN 903: 2003 SR ISO 7875/2-1996
3.	Zn ²⁺ (mg/L)	0,5	1,0	STAS 8314-87 SR ISO 8288:2001
4.	Cr ⁶⁺ (mg/L)	0,1	0,2	SR EN 1233:2003
5.	Cu ²⁺ (mg/L)	0,1	0,2	STAS 7795-80
6.	Pb ²⁺ (mg/L)	0,2	0,5	STAS 8637-79
7.	Ni ²⁺ (mg/L)	0,5	1,0	STAS 7987-67 SR ISO 8288:2001
8.	Cd ²⁺ (mg/L)	0,2	0,3	SE EN ISO 5961:2002
9.	Mangan total	1,0	2,0	STAS 8662/1-96 SR ISO 6333-96

Agenții economici care deversează ape uzate sunt cuprinși într-un program de monitorizare și sunt clasificați în funcție de tipul de poluanți și parametri de calitate care sunt monitorizați, astfel:

- *Grupa I de risc* - cuprinde agenți economici poluatori sau potențial poluatori care deversează ape uzate cu conținut de poluanți chimici. Controlul acestor poluatori se realizează prin monitorizarea următorilor indicatori de calitate: materii în suspensie, CCO-Cr, CBO₅, azot amoniacal (amoniu), substanțe extractibile cu solvenți organici, produse petroliere, sulfați, cloruri, pH.
- *Grupa a II-a de risc* - cuprinde agenți economici poluatori sau potențial poluatori care deversează ape cu conținut de poluanți chimici specifici și poluanți chimici toxici și foarte toxici. Controlul acestor poluatori se realizează prin monitorizarea următorilor indicatori de calitate: fenoli antrenabili cu vapori de apă, Cr³⁺, sulfuri, hidrogen sulfurat, cianuri, detergenți sintetici biodegradabili, Zn²⁺, Cr⁶⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺.

Monitorizarea apelor uzate deversate sunt reglementate prin Directiva 96/61/EEC [36,] care se referă la prevenirea și controlul integrat al poluării și Directiva 91/271/EEC [37] privind epurarea apelor uzate orășenești modificată cu Directiva 98/15/CE [38]. Aceste directive au obligat agenții industriali să respecte condițiile de evacuare a apelor uzate industrial și urbane, deoarece legea prevede că “poluatorul plătește” daunele provocate de deversările de ape cu încărcare de poluanți peste limitele accesibile.

Analiza apelor uzate cuprinde determinări care se realizează după un plan bine stabilit:

- Determinări la locul de prelevare: temperatura, fixarea oxigenului dizolvat și a hidrogenului sulfurat, determinarea clorului rezidual, determinarea de pH.
- Determinări realizate în maxim 4 ore de la prelevare, pentru probele care nu au fost conservate: turbiditate, suspensii, reziduul fix, fosfați, determinarea oxidabilității.
- Determinări efectuate în primele 24 de ore de la prelevarea probelor: alcalinitate, aciditate, duritate totală.

Pentru stabilirea calității apei, nu se evaluează în mod curent toate caracteristicile fizice, chimice și biologice; fiecare laborator de analiză stabilește un număr limitat de analize, considerate semnificative, funcție de sursa apelor uzate și de utilizarea acestora după epurare.

3.2. Determinarea experimentală a indicatorilor fizici ai apelor

3.2.1. Determinarea temperaturii

Senzorii pentru măsurarea temperaturii trebuie să funcționeze cu acuratețe, să aibă răspuns liniar care să depindă numai de temperatură și nu de timp. Pentru ape, domeniul de temperatură este cuprins între 0° și 40°C iar precizia este situată între $\pm 0,01^\circ\text{C}$ pentru măsurători utilizate în trasarea profilelor termice de adâncime și 0,1 – 0,5°C pentru măsurători curente.

Măsurarea temperaturii se poate face cu termometrul cu mercur, introdus în carcase protectoare de oțel inoxidabil, pentru a preveni coroziunea. În acest caz citirea se face după câteva minute de la imersarea termometrului în apă pentru a permite stabilirea echilibrului termic

Pentru măsurători de mare precizie se utilizează termometre cu termorezistență de platină care au răspuns liniar pe un domeniu larg de temperatură (-15° – 140°C). Dacă precizia de măsurare acceptată este 0,1°C este suficientă utilizarea unui termocuplu de exemplu cromel-alumel care însă trebuie obligatoriu calibrat. În ultimii ani se utilizează frecvent termistori care permit măsurători foarte rapide dar pentru care modificarea rezistenței cu temperatura nu se petrece liniar ci exponențial.

Pentru măsurarea temperaturii suprafețelor de apă se folosesc termometre IR, mai ales pentru a identifica punctele de deversare a apei calde în emisari.

3.2.2. Determinarea turbidității

Turbiditatea apei este cauzată de compuși insolubili și coloidalii de origine minerală (minerale argiloase, oxizi de siliciu, oxizi hidratați și hidroxizi de fier și magneziu, etc), sau de origine organică (coloizi organici, bacterii, plancton, etc).

3.2.2.1. Metoda etalon cu suspensie de caolin

Principiul metodei: Turbiditatea se determină prin măsurarea intensității unui flux luminos difuzat la trecerea prin proba de apă (variante I), sau prin măsurarea atenuării intensității unui flux luminos incident la trecerea prin proba de apă

(varianta II); în ambele cazuri, cu valoarea obținută se citește turbiditatea pe o curbă de etalonare trasată utilizând suspensie de caolin ca etalon conform standardului SR EN ISO 7027:2001 [39].

Turbiditatea se exprimă în grade, un grad de turbiditate reprezentând turbiditatea produsă de 1 mg caolin într-un litru de apă distilată. Determinarea se face spectrofotometric.

Reactivi:

☞ **Pulbere de caolin:** se usucă la etuvă, la 105 ± 2 °C, circa 25 g caolin, mărunțit fin în mojar de agat și apoi se trece prin sită cu latura ochiului de 0,1 mm.

Modul de lucru:

✎ *Pregătirea etalonului* presupune prepararea a două suspensii etalon.

- *Suspensia etalon A:* Se cântăresc 20 g pulbere de caolin și se amestecă sub agitare într-un pahar Berzelius cu 2 mL apă distilată, apoi se lasă în repaus 24 de ore. Se sifonează stratul de mijloc al lichidului turbure, fără a deranja sedimentul. La sedimentul rămas se adaugă apă distilată până la volumul inițial, se agită puternic și după 24 de ore se repetă operația de sifonare a stratului median. Se amestecă cele două soluții sifonate și se lasă în repaus 3 zile, după care se îndepărtează lichidul de deasupra sedimentului format prin sifonare. Sedimentul obținut se preia cu un litru de apă distilată. Pentru evaluarea concentrației suspensiei A, se agită energic suspensia, se introduc 100 mL într-o capsulă de porțelan adusă în prealabil la masă constantă, se evaporă pe baie de apă și se usucă la 105 ± 2 °C, la masă constantă. Diferența între masa capsulei cu suspensie după uscare și masa capsulei goale dă concentrația suspensiei de caolin.
- *Suspensia etalon B:* cu turbiditate de 100 mg SiO₂/dm³, se introduce într-un balon cotat de 1 L un volum de soluție etalon A bine omogenizat, astfel încât, prin aducerea la semn cu apă cu turbiditate neglijabilă, să se realizeze concentrația de 100 mg SiO₂/dm³. Dacă proba de apă de analizat este colorată, se filtrează o parte din proba prin hârtie de filtru cu porozitate mică, proba de apă astfel obținută fiind utilizată în locul apei distilate cu turbiditate neglijabilă, ca probă martor la determinarea turbidității, pentru a compensa interferențele introduse de culoare. Din

proba de apă bine omogenizată se pune în cuva aparatului și se citește absorbanta față de proba martor la lungimea de undă de 500 nm. Citirea obținută se raportează la curba de etalonare preparată după schema prezentată în Tabelul 12.

Tabelul 12 Prepararea soluțiilor pentru obținerea curbei de calibrare.

Soluție etalon (mL)	1	2	5	10	20	60
Apă bidistilată (mL)	99	98	95	90	80	40
Turbiditate (Grade)	1	2	5	10	20	60

Principiul de calcul: Cu valorile obținute pentru fiecare concentrație din scară se trasează curba de etalonare, înscriind pe ordonată absorbantele și pe abscisă gradele de turbiditate corespunzătoare. Pentru exprimarea rezultatelor se citește pe curba de etalonare turbiditatea corespunzătoare adsorbantei determinate. Dacă valoarea turbidității depășește valoarea înscrisă pe curba de etalonare, se diluează proba cu apă de turbiditate neglijabilă, valoarea obținută în final pentru turbiditate înmulțindu-se cu factorul de diluție.

3.2.2.2. Metoda cu etalon suspensie de formazină

Principiul metodei: este identic celui prezentat anterior, diferind natura substanței utilizate pentru obținerea etalonului, conform standardului SR EN ISO 7027:2001 [39].

Reactivi:


- ☞ Hexametilentetramină;
- ☞ Sulfat de hidrazină.

Modul de lucru:

Se pregătesc două suspensii de etalonare.

✎ *Suspensiei de formazină A, cu turbiditate de 400 UTF:* într-un balon cotat de 500 mL se dizolvă 2,5 g hexametilentetramină în 25 mL apă distilată. Se adaugă

soluție de sulfat de hidrazină (0,25 g sulfat de hidrazină în 25 mL, cu turbiditate neglijabilă). Amestecul se agită, iar după un repaus de 24 de ore, la $25\pm 3^{\circ}\text{C}$, se aduce la semn cu apă distilată și se omogenizează. Suspensia astfel obținută este stabilă aproximativ o lună, în condiții de păstrare la întuneric și la $25\pm 3^{\circ}\text{C}$.

 Suspensia de formazină B, cu turbiditate de 100 UTF, se obține introducând 50 mL suspensie tip A într-un balon cotat de 200 mL și aducând la semn cu apă distilată.

Principiul de calcul: Se realizează o scară de etalonare după schema prezentată în Tabelul 13. Din proba de apă bine omogenizată se pune în cuva aparatului și se citește absorbanta față de proba martor la lungimea de undă de 500 nm. Pentru exprimarea rezultatelor, se citește pe curba de etalonare turbiditatea corespunzătoare adsorbantei determinate.

Tabelul 13 Scara de etalonare.


Soluție etalon (mL)	1	2	5	10	20	40	60
Apă bidistilată (mL)	99	98	95	90	80	160	40
Turbiditate (Grade)	1	2	5	10	20	40	60

Dacă valoarea turbidității depășește valoarea înscrisă pe curba de etalonare, se diluează proba cu apă de turbiditate neglijabilă, valoarea obținută în final pentru turbiditate înmulțindu-se cu factorul de diluție.

3.2.2.3. Metoda rapidă de determinare a turbidității

Principiul metodei: Determinarea rapidă a turbidității poate fi realizată utilizând un fir de platină suspendat pe o tijă de lemn de 1220 mm. La un capăt al tijei este fixat firul de platină lucioasă, de 1 mm grosime și 30 mm lungime, iar la celălalt capăt este fixat un inel de observare, plasat la o distanță de 1200 mm de fir [40].

Modul de lucru:

 Suspensia etalon se prepară în așa fel încât, pentru concentrația de 100 mg/SiO₂/litru, firul tijei să fie vizibil, la limită, la 100 mm – aceasta reprezentând 100 grade de turbiditate.

Principiul de calcul:

✎ Valorile gradului de turbiditate măsurate prin această metodă sunt prezentate în Tabelul 14.

Tabelul 14 Determinarea gradelor de turbiditate.

Grad de turbiditate, mg SiO ₂ /L	Adâncimea firului de platină, mm	Grad de turbiditate, mg SiO ₂ /L	Adâncimea firului de platină, mm	Grad de turbiditate, mg SiO ₂ /L	Adâncimea firului de platină, mm
7	1095	30	296	140	76
8	971	35	257	150	72
9	873	40	228	160	68,7
10	794	45	205	170	65,4
11	729	50	187	180	62,4
12	674	55	171	190	59,8
13	627	60	158	200	57,4
14	587	65	147	250	49,1
15	551	70	138	300	43,2
16	520	75	130	350	38,8
17	493	80	122	400	35,4
18	468	85	116	500	30,9
19	446	90	110	600	27,7
20	426	95	105	800	23,4
22	391	100	100	1000	20,9
24	361	110	93	1500	17,1
26	336	120	86	2000	14,8
28	314	130	81	3000	12,1

3.2.3. Determinarea culorii

Apa pură este incoloră în strat subțire și albastru-verzuie în strat gros. Culori diferite ale apei naturale pot proveni din suspensii anorganice (praf, pământ, nisip), de la materia organică dizolvată sau aflată fin dispersată sau de la ionii de fier și de mangan.

Culoarea apelor uzate este direct influențată de procesele din care au rezultat, ca urmare a suspensiilor și a substanțelor dizolvate. Substanțele în suspensie dau culoarea aparentă a apei, iar cele dizolvate îi conferă culoarea reală.

Evaluarea culorii apei se face printr-o tehnică vizuală de comparare cu un standard; o unitate de culoare este echivalentă cu 1 mg/L de platină sub formă de ion cloroplatinat, într-o soluție care mai conține cobalt cu concentrația jumătate din cea a ionului de platină. Această unitate de evaluare a culorii se numește *unitate Hazen*.

O altă metodă bazată pe etaloane de culoare este *Metoda dicromat-cobalt* care utilizează ca referință soluții acide, cu diverse concentrații conținând dicromat de potasiu, $K_2Cr_2O_7$ și sulfat de cobalt, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ într-un raport constant. Filtrarea prealabilă a probei nu este recomandată în acest caz.

Evaluarea exactă a culorii (lungimea de undă sau frecvența) se poate face utilizând un spectrofotometru. Această tehnică presupune parcurgerea unui domeniu de lungimi de undă cuprins între 400 și 700 nm (domeniu vizibil) și stabilirea unui număr de 10 până la 30 de puncte de referință (funcție de acuratețea măsurătorii).

O metodă mai simplă dar acceptată este aceea de măsurare a absorbanței unei probe filtrate (prin hârtie cu pori de 0,45 μm) atunci când este iradiată cu o radiație cu lungimea de undă de 400 nm. Rezultatul poate fi echivalat cu unitățile Hazen (pe baza unei curbe de calibrare).

3.2.3.1. Metoda calitativă de determinare a culorii

Se bazează pe compararea culorii apei de analizat cu culoarea apei bidistilate. Experimental, într-un tub colorimetric se introduce proba de apă de analizat, iar în alt tub, identic cu primul, se introduce apa bidistilată. Se compară culoarea probei de apă față de apa bidistilată, privind pe verticală, pe un fond alb. Se notează culoarea observată a probei de apă comparativ cu apa bidistilată (galben, galben-verzui etc.).

3.2.3.2. Metode cantitative de determinare a culorii

Principiul metodei: Se compară colorația probei de analizat cu cea corespunzătoare unei scări colorimetrice din soluție de platină-cobalt sau dicromat-cobalt. Analiza este efectuată conform standardului SR EN ISO 7887:2002 [41].

Metoda cu platino-cobalt

Reactivi:

- ☞ hexacloroplatinat de potasiu, $K_2[PtCl_6]$;
- ☞ clorură cobaltoasă hexahidratată, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$;
- ☞ acid clorhidric concentrat,

Modul de lucru:

✎ Soluție stoc echivalentă a 500 unități Hazen se prepară prin dizolvarea a 1,246 g hexacloroplatinat de potasiu și 1 g de clorură cobaltoasă hexahidratată în 500 mL de apă distilată, se adaugă 100 mL acid clorhidric concentrat și se diluează la 1 L de soluție. Culoarea acestei soluții corespunde la 500 grade de culoare. Soluția se poate păstra, la rece și la întuneric, timp de 1 an.

✎ Se prepară apoi în tuburi de 50 mL mostre care acoperă un interval de 5 până la 200 unități Hazen și se utilizează ca etaloane de comparare.

✎ Se iau 100 mL din apa de analizat și se introduc într-un tub colorimetric, se compară culoarea cu o scară de etalonare preparată după schema prezentată în Tabelul 15.

Tabelul 15 Determinarea gradelor de culoare.

Soluție de platină-cobalt, mL	0	2	4	6	8	10	12	14	16
Apă bidistilată, mL	100	98	96	94	92	90	88	86	84
Grad de culoare	0	10	20	30	40	50	60	70	80

Dacă apa are turbiditatea mai mare de 1 NTU (formazină) se recomandă filtrarea probei înaintea determinărilor de culoare. Apele tulburi se lasă să sedimenteze sau se centrifughează înaintea determinării. Din apa de analizat se iau 100 cm³, într-o eprubetă colorimetrică identică cu cea folosită pentru scara etalon, și se compară culoarea privind vertical. Colorația apelor se exprimă în grade de culoare, prin grad de culoare înțelegându-se colorația produsă în cazul unei soluții care conține

1 mg platină, sub formă de ion cloroplatinat $(PtCl_5)^{2-}$, la litru. Se consideră că o apă este corespunzătoare pentru consum dacă nu depășește 20 grade de culoare.

Metoda cu dicromat-cobalt

Reactivi:

- ☞ dicromat de potasiu $K_2Cr_2O_7$, (uscat în prealabil 24 de ore, la 105 °C și apoi ținut în exicator);
- ☞ sulfat de cobalt ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$);
- ☞ H_2SO_4 concentrat.

Modul de lucru:

✎ *Soluția I:* se dizolvă în câțiva mL de apă bidistilată a 0,0875 g dicromat de potasiu și 2 g sulfat de cobalt într-un balon cotat de 1 litru. Se adaugă 1 mL H_2SO_4 concentrat și se completează la semn cu apă bidistilată.

✎ *Soluția II:* se introduc într-un balon cotat de 1 litru aproximativ 500 mL apă bidistilată și 1 mL acid sulfuric concentrat, apoi se completează până la semn cu apă bidistilată.

✎ Se iau 100 mL apă de analizat și se introduc într-un tub colorimetric. Se compară culoarea cu scara de etalonare pregătită după indicațiile din Tabelul 16.

Tabelul 16 Scara de etalonare.

Soluția I, mL	0	1	2	3	4	5	6	7	10	12	14	16
Soluția II, mL	100	99	98	97	96	95	94	93	90	88	86	84
Grad de culoare	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80

Dacă apa de analizat este tulbure, se lasă să se sedimenteze sau se centrifughează înainte de determinare. Nu se filtrează prin hârtie de filtru, deoarece aceasta are un efect de decolorare asupra probei.

În cazul apelor cu culoare mai intensă de 80 de grade, se va realiza diluarea acestora, în calcul ținându-se seama de diluție.

3.2.4. Determinarea conductivității și a salinității

Conductivitatea reprezintă capacitatea unei specii sau a unui mediu de a transporta o anumită cantitate de electricitate. Această proprietate apare numai dacă în mediul respectiv există purtători de sarcină care se pot deplasa liberi.

Apa pură are o conductibilitate electrică extrem de mică ($0,037\mu\text{S}/\text{cm}$ la 18°C) datorată ionilor HO^- și H_3O^+ rezultați printr-un proces slab de disociere. Conductivitatea crește semnificativ dacă în apă există specii ionice de aceea evaluarea preliminară a conținutului de ioni se face prin măsurători de conductivitate.

Pentru măsurători, celulele de conductivitate se calibrează cu o soluție de conductivitate cunoscută, cum este soluția de KCl. În Tabelul 17 sunt prezentate valorile conductivității corespunzătoare diferitelor concentrații de clorură de potasiu, măsurate la temperatura standard, 298K.

Tabelul 17 Soluții de clorură de potasiu, KCl, pentru calibrarea celulelor de conductivitate.

Concentrația KCl, [mg/L]	Conductivitatea electrică la 25°C
37,28	74
74,56	147
372,8	718
745,6	1413
1492	2767
3728	6668
7456	12900
14920	24820

Majoritatea conductometrelor sunt astfel construite încât să realizeze și corecția de temperatură. Dacă nu, aceasta se poate realiza utilizând următoarea formulă de

calcul a conductivității la temperatura standard cunoscând valoarea corespunzătoare temperaturii T:

$$\kappa(25) = \frac{\kappa(T)}{[1 + 0,0191 - (T - 25)]} \quad (16)$$

Măsurătorile de salinitate sunt înrudite cu cele de conductivitate [42] și se utilizează în studiile privind apele de mare și din estuare.

Salinitatea reprezintă conținutul total de solide dizolvate din apă după ce toți carbonații au fost transformați în oxizi, toate bromurile și iodurile au fost transformate în cloruri și a fost oxidată întreaga materie organică [43]. Se exprimă în unități la mie (‰) și se calculează cu ajutorul unor formule empirice, cum sunt:

$$\text{Salinitatea (‰)} = 0,03 + 1,805 \times \text{Conținutul de cloruri (‰)} \quad (17)$$

$$\text{Salinitatea (‰)} = 1,80655 \times \text{Conținutul de cloruri (‰)} \quad (18)$$

Conținutul de cloruri al apei se determină prin titrare de precipitare, cu soluție de azotat de argint, utilizând cromat de potasiu ca indicator.

În domeniul soluțiilor diluate între salinitate și conductivitate se află o relație de directă proporționalitate, iar la 298K salinitatea (‰) se calculează înmulțind conductivitatea (mS/cm) cu 0,68.

Variante moderne propun exprimarea salinității direct pe baza măsurătorilor de conductivitate, cărora li se aplică corecții de temperatură și de presiune dacă se realizează *in situ*, la adâncimi mari.

3.2.5. Determinarea pH-ului

Evaluarea acidității unei soluții se face prin pH, care reprezintă logaritmul zecimal negativ al activității ionilor de hidrogen, exprimat în moli pe litru. Datorită interecțiunilor ionice, activitatea ionilor de hidrogen este sensibil inferioară concentrației lor.

Măsurarea aproximativă a pH-ului se face utilizând hârtia de pH. Aceasta este impregnată cu un amestec de indicatori și, introdusă în apă, își modifică culoarea

În acord cu aciditatea/alcalinitatea mediului. Culoarea este apoi comparată cu aceea indicată pe etaloanele de pH atașate cutiei cu hârtia indicator. Precizia determinării este de aproximativ 0,5 unități de pH dar determinarea poate fi denaturată de prezența clorului sau de salinitatea ridicată a unor ape. Denaturarea măsurătorii poate proveni și din păstrarea incorectă a hârtiei indicator sau din expirarea duratei de valabilitate.

Măsurarea exactă a pH-ului se face cu ajutorul aparatului numit pH-metru care în esență este o pilă primară a cărei forță electromotoare depinde de activitatea protonilor în soluție. Determinând această forță electromotoare se poate calcula activitatea ionilor de hidrogen, respectiv pH-ul:

$$pH = - \lg a_{H^+} = - \lg \gamma_{\pm} X_{H^+} \approx - \lg c_{H^+} \quad (19)$$

Celula galvanică fără joncțiune lichidă este alcătuită dintr-un electrod de referință (de argint sau calomel) și un electrod senzor de pH (electrod de sticlă).

Prezența unor specii concurente pot determina denaturarea măsurătorii, de aceea s-a introdus definiția operațională a pH-ului. Ea se bazează pe conceptul că pH-ul se măsoară cu un electrod de hidrogen combinat cu un electrod de referință (pentru a forma celula galvanică adecvată). Soluția electrodului de referință este pusă în contact cu soluția electrodului de hidrogen printr-o punte de KCl cu concentrația de minim 3,5 moli/1000 g solvent. Electrocul de hidrogen este imersat întâi în soluția de analizat, (X, având $pH_{(X)}$ și cu FEM măsurată $E_{(X)}$) și apoi într-o soluție standard, S, cu $pH_{(S)}$ corespunzătoare unei diferențe de potențial $E_{(S)}$. Se presupune o dependență liniară $E = f(pH)$ și atunci:

$$pH_{(x)} = pH_{(s)} + \frac{E_{(s)} - E_{(x)}}{2,303 \frac{RT}{F}} \quad (20)$$

Originea scalei se definește în raport cu un standard. Valoarea de referință a pH-ului standard se determină - prin convenție - pentru o soluție de ftalat de potasiu cu $c = 0,05$ moli/1000 g solvent. Valoarea $pH_{(S)}$ variază cu temperatura și are este 4 la 0 °C.

Ca senzor de protoni (senzori de pH) se pot utiliza diferiți electrozi, iar Tabelul 18. sintetizează informațiile legate de utilizarea acestora.

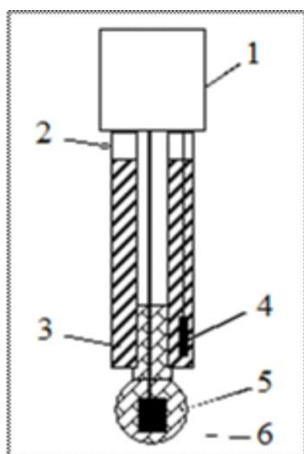
Tabelul 18 Electrozi senzori de pH [3].

Denumire electrod	Tip de electrod	Domeniu de măsură	Factori perturbatori	Observații
Electrod de sticlă	electrod membrană	2 ... 10 1... 13	- fluoruri în soluții puternic acide - concentrații foarte mari de HO ⁻	cel mai des utilizat senzor de pH
Electrod de Bi Electrod de Sb	electrod de ordinul 2	6 ... 14 2 ... 11	- oxidanți și reducători, agenți de complexare, hidrogen sulfurat	stabil mecanic, utilizat de aceea în practica industrială
Electrod de chinhidronă	electrod redox	0 ... 6,5	oxidanți și reducători otrăvuri de contact	fără importanță practică
Electrod de hidrogen	electrod de gaz	0 ... 14	oxidanți și reducători otrăvuri de contact	fără importanță practică

Aparatele de laborator, pH-metrele, prezintă în marea lor majoritate o scală dublă, în unități de pH și în valori de potențial (V) și se livrează cu soluțiile standard de calibrare. Calibrarea se realizează cu următoarele sisteme tampon, aflate la aceeași temperatură cu proba analizată:

- Pentru măsurători în domeniul neutru, sistem tampon pH=7 conținând fosfat monosodic de potasiu 0,025 M + fosfat disodic de potasiu 0,025 M;
- Pentru măsurători în domeniul acid, sistem tampon pH = 4, cu soluție 0,05 M de ftalat acid de potasiu;
- Pentru măsurători în domeniul bazic, sistem tampon pH = 9: soluție 0,01 M de borax sau sistem tampon pH = 10: soluție bicarbonat de sodiu 0,025 + bicarbonat de calciu 0,025 M.

În ultimii ani, pH-metrele au fost dotate cu un electrod combinat, Fig. 4.



1. capăt de material plastic cu șurub
2. orificiu de umplere
3. diafragmă
4. electrod de referință
5. electrod senzor de pH
6. membrană de sticlă

Fig. 4 Electrod combinat pentru măsurarea pH-ului [3].

Electrodul interior (de măsură) este un electrod de argint și constă dintr-o sârmă de argint în contact cu pasta de clorură de argint imersată în acid clorhidric 0,1M saturat cu clorură de argint totul în contact cu membrana specială de sticlă de formă sferică care *trebuie complet introdusă în soluția de analizat*. Electrodul de referință este de asemenea de argint în contact cu pasta de clorură de argint și imersat în clorură de potasiu 3,8 M. Contactul dintre acest electrod și soluția de măsurat este realizat printr-o diafragmă poroasă.

Electrozii noi trebuie activați cu 24 de ore înaintea primei utilizări prin introducere în apă distilată pentru a se putea forma stratul activ, de gel, de pe membrana de sticlă. Apoi, după fiecare utilizare electrodul/sonda de pH trebuie păstrată în soluție de KCl 3%. Această soluție se livrează de obicei împreună cu un manșon de cauciuc care are atât rol protector cât și rol de a menține o cantitate minimă de lichid în contact cu bulbul de sticlă. Pentru a evita contaminarea, electrodul se clătește cu apă distilată înainte și după fiecare utilizare și calibrare.

3.2.6. Determinarea alcalinității și acidității apei

Ionii de hidrogen (H^+) apar în urma procesului de disociere parțială a apei și a compușilor acizi dizolvați în aceasta. Apa pură are o constantă de disociere foarte redusă; introducerea de acizi, de săruri cu hidroliză acidă, de gaze care

reacționează cu apa duce la formarea de ioni de hidrogen, și la creșterea acidității acesteia.

Aciditatea apei se datorează prezenței în apă a dioxidului de carbon liber, a acizilor minerali și a sărurilor de acizi tari sau baze slabe, cum sunt sărurile de fier și de aluminiu, provenite de la exploatarea miniere sau din apele uzate industriale.

Aciditatea totală a unei ape exprimă atât aciditatea datorată acizilor minerali, cât și cea datorată dioxidului de carbon liber, în timp ce aciditatea minerală exprimă numai aciditatea datorată acizilor minerali.

Aciditatea apei, respectiv capacitatea de a reacționa cu o bază tare, se determină prin titrare colorimetrică cu hidroxid de sodiu, NaOH, utilizându-se un indicator de culoare. Pentru evaluarea *acidității totale* se utilizează ca indicator fenolftaleina sau roșu de metacrezol, care au punctul de viraj la pH de 8,3 la 25°C. Dacă se utilizează ca indicator albastru de bromfenol (viraj la pH = 3,7) se determină *aciditatea metiloranjului*. Volumul de soluție bazică necesar neutralizării acidității se poate determina și prin titrare pH-metrică.

Diferențierea acidității totale de aciditatea minerală se poate face, fie prin utilizarea schimbătorilor de ioni, fie prin titrarea cu NaOH 0,1 N până la puncte de echivalență diferite și anume până la pH = 4,5 pentru titrarea acidului mineral și pH = 8,3 pentru titrarea acidității totale.

Alcalinitatea totală se definește cantitativ ca și cantitatea de acid necesară titrării unui volum de apă de la pH-ul inițial până la punctul de echivalență al dioxidului de carbon (pH=4,5).

Speciile care imprimă apei alcalinitate sunt: CO_3^{2-} , HCO_3^- , HO^- .



Relația de determinare a alcalinității este:

$$A = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HO}^-] + [\text{X}] - [\text{H}^+] \quad (24)$$

În general, alți acceptori de protoni (X) decât sistemul carbonat sunt prezenți în concentrații mici și pot fi neglijați (de exemplu: NH_3 , bazele conjugate ale acizilor: fosforic, silicic, boric și ale acizilor organici).

Alcalinitatea apei reprezintă capacitatea apei de a neutraliza acizi și se determină prin titrare cu soluție de acid sulfuric. Pentru determinarea *alcalinității totale* titrarea se oprește la $\text{pH} = 4,5$ de aceea se utilizează ca indicator verde de bromcrezol (cu sau fără adaos de roșu de metil) iar pentru evaluarea *alcalinității fenolftaleină* titrarea se oprește la $\text{pH} = 8,3$.

Din punct de vedere valoric, alcalinitatea este concentrația echivalentă a bazei titrabile și se măsoară la anumite puncte de echivalență date de soluții indicator.

Utilizarea fenolftaleinei duce la determinarea *alcalinității (p)* a apei datorată hidroxidului și carbonatului, iar utilizarea indicatorului metiloranj duce la determinarea *alcalinității (m)*, datorată dicarbonatului.

Valoarea alcalinității (p) și (m) indică raportul existent între ionii de carbonat, dicarbonat și hidroxid în cadrul alcalinității totale, relațiile dintre ele fiind prezentate în Tabelul 19.

Alcalinitatea p corespunde conținutului total de hidroxizi plus jumătate din conținutul de carbonați și în cazul prezenței fosfaților, o treime din conținutul acestora.

Tabelul 19 Calculul relațiilor de alcalinitate.

Valori găsite	OH^- (mval/dm ³)	CO_3^{2-} (mval/dm ³)	HCO_3^- (mval/dm ³)
$p=0, m>0$	0	0	m
$2p<m$	0	2p	$m-2p$
$2p=m$	0	2p	0
$2p>m$	$2p-m$	$2(m-p)$	0
$p=m$	p	0	0

m = alcalinitatea față de metiloranj în mL HCl 0,1 N

p = alcalinitatea față de fenolftaleina în mL HCl 0,1 N

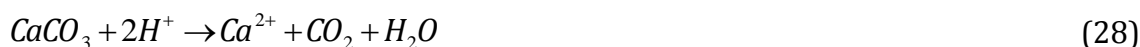
$$p = [HO^-] + \frac{1}{2}[CO_3^{2-}] + \frac{1}{3}[PO_4^{3-}] \quad (25)$$

Alcalinitatea m corespunde conținutului total de hidroxizi și carbonați plus două treimi din conținutul de fosfați (în cazul prezenței acestora).

$$m = [HO^-] + [CO_3^{2-}] + \frac{2}{3}[PO_4^{3-}] \quad (26)$$

$$m = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + \frac{2}{3}[PO_4^{3-}] \quad (27)$$

Alcalinitatea se exprimă de obicei luând ca referință carbonatul de calciu, $CaCO_3$, pentru care reacția de neutralizare în mediu acid este:





Alcalinitatea se poate exprima în mg $CaCO_3/L$ sau în echivalenți $CaCO_3/L$.

Principiul metodei: Constă în determinarea titrimetrică a alcalinității apelor prin titrare cu soluție de HCl 0,1N.

3.2.6.1. Determinarea alcalinității față de fenolftaleină. Alcalinitatea p

Modul de lucru:

 Într-un vas Erlenmeyer de 300 cm³ se introduc 100 cm³ de probă de apă și se adaugă 2-3 picături de fenolftaleină;

 În cazul existenței alcalinității față de fenolftaleină, proba se colorează în roșu și se titrează cu soluție de HCl 0,1 N până la decolorare, apoi se mai adaugă o picătură de soluție de fenolftaleină și se titrează din nou până la decolorare, cea ce corespunde unei valori de pH de circa 8,3;

Principiul de calcul: Dacă se lucrează cu 100 cm³ probă, valoarea alcalinității p se calculează ținând cont că 1 cm³ acid 0,1n = 1 mval alcalinitate/dm³;

$$\text{Alcalinitatea } (p) = \frac{V_1 \cdot 0,1 \cdot 1000}{V} \quad (29)$$

Unde:

V₁ = volumul de HCl 0,1n folosit la titrare, cm³;

V = volumul probei luată în lucru, cm³;

0,1 = normalitatea acidului utilizat la titrare.

3.2.6.2. Determinarea alcalinității față de metiloranj. Alcalinitatea m

Modul de lucru:

✎ Într-un vas Erlenmeyer de 300 cm³ se introduc 100 cm³ probă de apă și se adaugă 1-2 picături de metiloranj. Se titrează cu soluție de HCl 0,1 N până la virajul culorii de la galben până la portocaliu.

✎ Alcalinitatea față de metiloranj poate fi determinată în aceeași probă care a folosit la determinarea față de fenolftaleină.

✎ În acest caz, peste proba utilizată pentru determinarea alcalinității p se adaugă 1-2 picături de metiloranj și se titrează în continuare cu soluție de HCl până la viraj.

✎ Volumul de acid consumat, atât la determinarea alcalinității p cât și în această determinare corespunde neutralizării alcalinității m.

Principiul de calcul: Alcalinitatea m, exprimată în mval/dm³, se calculează cu următoarea formulă:

$$\text{Alcalinitatea } m = \frac{(V_1 + V_2) \cdot 0,1 \cdot 1000}{V} \quad (30)$$

Unde:

V₁ = volumul de HCl 0,1n folosit la titrare pentru determinarea alcalinității p, cm³;

V₂ = volumul de HCl 0,1n folosit la titrare, cm³;

0,1 = normalitatea acidului utilizat la titrare.

Relația dintre alcalinitatea permanentă și totală indică calculul valorilor ionilor: CO_3^{2-} , HCO_3^- , HO^- aflați în proba de apă.

Datele obținute experimental se trec în Tabelul 20.

Tabelul 20 Date experimentale.

Nr. probei	V (cm ³)	V ₁ (cm ³)	V ₂ (cm ³)	p (mval/dm ³)	m (mval/dm ³)

3.3. Determinarea experimentală a indicatorilor chimici de calitate ai apelor

3.3.1. Determinarea durtății apei

Proprietățile conferite apei de prezența ionilor de Ca^{2+} , Mg^{2+} și Fe^{2+} poartă numele de *duritate*. Apele uzate pot avea durtății foarte mari, în special cele provenite din minerit, metalurgie și din construcții.

În funcție de natura anionilor care neutralizează ionii de Ca^{2+} , Mg^{2+} și Fe^{2+} duritatea apei poate fi:

- duritate temporară*, D_t , imprimată de carbonatul acid de calciu, magneziu și fier, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ și $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$;
- duritate permanentă*, D_p , imprimată de celelalte săruri de calciu și de magneziu dizolvate în apă (fără carbonații acizi), ca de exemplu: cloruri, azotați, sulfati, etc.;
- duritate totală*, D_T , suma celor două durtăți:

$$D_t + D_p = D_T \quad (31)$$

Duritatea apei se exprimă în grade de duritate germane, franceze, engleze sau în milivali.

Între diferitele moduri de exprimare a durității există relația:

$$1^{\circ}\text{G} \equiv 0,357 \text{ milivali} \equiv 1,785^{\circ} \text{ franceze} \equiv 1,2522^{\circ} \text{ engleze}$$

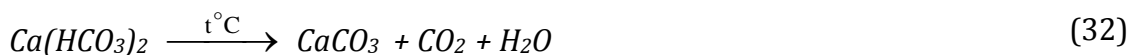
În standardele românești, duritatea apei se exprimă în grade germane.

Apa are **un grad german de duritate** dacă conținutul de compuși solubili de calciu, de magneziu și de fier (II) din 100 mL apă dură este echivalent cu 1 mg CaO.

Apa are **un grad francez de duritate** dacă conținutul de compuși solubili de calciu, de magneziu și de fier (II) din 100 mL apă dură este echivalent cu 1 mg CaCO₃.

3.3.1.1. Determinarea durității temporare a apei

Duritate temporară evaluează compușii de calciu magneziu sau fier care pot fi îndepărtați prin ședere, și mai repede, prin fierbere; acești compuși sunt carbonații acizi care se transformă în timp sau la temperatură în carbonați neutri, greu solubili în apă [44].

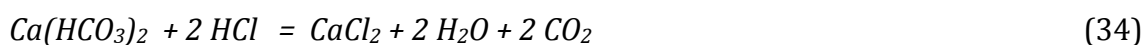


Solubil Insolubil

Apa cu duritate temporară prezintă caracter alcalin ca urmare a hidrolizei Ca(HCO₃)₂ și Mg(HCO₃)₂, ceea ce poate fi evidențiat prin titrare cu un acid.



Principiul metodei: Constă în titrarea unui volum cunoscut de apă dură cu soluție de acid clorhidric cu titru și cu factor cunoscut, în prezența indicatorului metiloranj.



Modul de lucru:

- ✎ Se măsoară cu pipeta, în câte două flacoane Erlenmeyer, câte 100 mL apă dură;
- ✎ Se adaugă 2-3 picături de soluție de metiloranj; în apa dură indicatorul are culoare galbenă;
- ✎ Se titrează, din biuretă, cu soluție de acid clorhidric aproximativ 0,1 normal, cu titru și factor cunoscut, până la culoarea portocaliu;
- ✎ Se citește, la biuretă, volumul de soluție de acid clorhidric utilizat pentru titrare (până la punctul de echivalență): V_{HCl}

Principiul de calcul:

- ✎ Se aplică legea echivalențelor chimice pentru calculul cantității de ioni de calciu și ioni de magneziu;
- ✎ Se exprimă conținutul acestor ioni în echivalent miligrame de oxid de calciu ($^{\circ}\text{G}$) respectiv în miligrame de carbonat de calciu ($^{\circ}\text{F}$);
- ✎ Se raportează acest conținut la 100 mL de apă dură;

Rezultatele se prezintă în Tabelul 21.

Tabelul 21 Date experimentale.

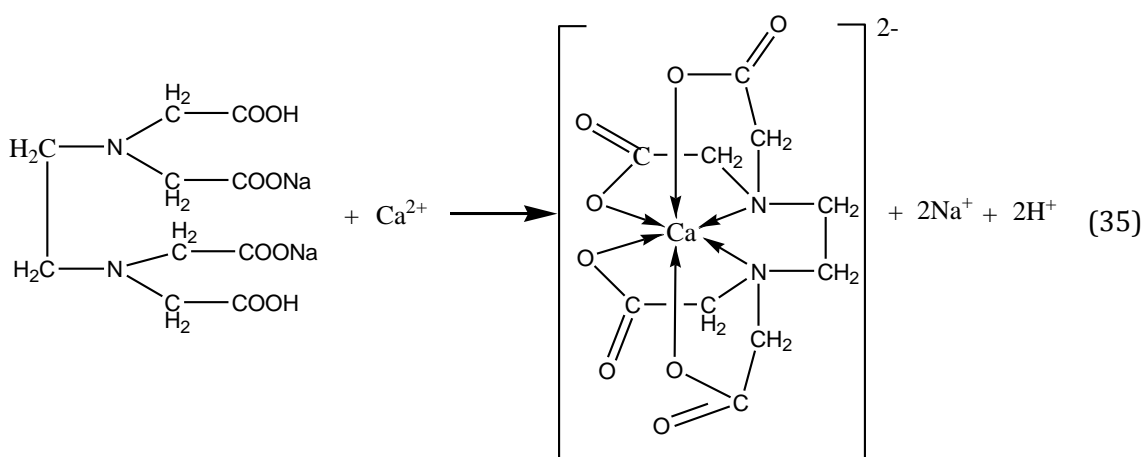
Proba	$V_{\text{apă}}$ [mL]	V_{HCl} [mL]	f_{HCl}	Grade de duritate	
				germane	franceze
1	100				
2	100				
<i>media</i>					

3.3.1.2. Determinarea durității totale a apei







Duritatea totală a apei este determinată de totalitatea compușilor de calciu, de magneziu și fier (II) dizolvați în apă [44].

Principiul metodei de determinare a durtății totale a apei prin metoda complexonometrică se bazează pe proprietatea complexonului III, simbolizat $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, de a forma cu ionii de calciu, de magneziu și de fier din apă compuși solubili și stabili într-un interval bine definit al pH-ului, $\text{pH} = 9 - 10$.

Complexonul III este sarea disodică a acidului etilendiaminotetraacetic (EDTA). Acesta formează, cu ionii de calciu sau cu ionii de magneziu, compuși stabili:



Modul de lucru:

-  Se măsoară, în două flacoane Erlenmeyer, cu pipeta, câte 25 mL apă dură;
-  Se adaugă, în fiecare flacon, câte 75 mL apă distilată, măsurată cu cilindrul gradat;
-  Se adaugă 1-2 mL soluție tampon ($\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$), măsurată cu pipeta. Soluția tampon are rolul de a consuma protonii, H^+ , care rezultă în reacția de titrare și de a menține constant pH-ul în timpul titrării;
-  Se adaugă o cantitate mică (un vârf de spatulă) de indicator, eriocrom negru T. Soluția se colorează în violet;
-  Se titrează, din biuretă, cu soluție de complexon III 0,05 molar cu titru cunoscut până la culoarea albastru net;
-  Se citește volumul soluției de complexon III utilizat pentru titrare: V_{CIII}

Principiul de calcul: Din ecuația reacției se constată că unui mol de complexon III îi corespunde un mol de ioni de Ca^{2+} , de Mg^{2+} sau de Fe^{2+} , echivalent la un mol de CaO sau un mol de CaCO_3 .

Rezultatele se prezintă în Tabelul 22.

Tabelul 22 Date experimentale.

$V_{\text{apă}}$ [mL]	V_{CIII} [mL]	Grade de duritate	
		germane	franceze
<i>media</i>			

Se va caracteriza apa studiată, în funcție de duritate, observațiile prezentându-se în Tabelul 23.

Tabelul 23 Date experimentale.

Tipul apei	D_t		D_T		D_p	
	Grade germane	Grade franceze	Grade germane	Grade franceze	Grade germane	Grade franceze

3.3.2. Determinarea reziduuului

Substanțele organice și anorganice dizolvate în apă se separă prin evaporare și calcinare la diferite temperaturi și apoi se cântăresc.

Conform standardului STAS 9187-84 [45] reziduuul se definește astfel:

- *Reziduuul total uscat la 105°C* - masa de material care rămâne după evaporarea apei dintr-o probă nefiltrată și uscarea reziduuului la 105°C până la masă constantă;

- *Reziduul filtrabil uscat la 105°C* - masa de material care rămâne din proba de apă filtrată, după evaporare și uscare la 105°C până la masă constantă;
- *Reziduul filtrabil uscat la 180°C* - masa de material care rămâne din proba de apă filtrată după evaporare și uscare la 180°C până la masă constantă;
- *Reziduul total fix la 550°C* - masa de material care rămâne după calcinare la 550°C a rezidului total uscat;
- *Reziduul filtrabil fix la 550°C* - masa de material care rămâne după calcinare la 550°C a rezidului filtrabil uscat la 105°C sau la 180°C;
- *Reziduul total volatil (pierdere de calcinare)* - diferența dintre reziduul total uscat și reziduul total fix, după calcinare la 550°C;
- *Reziduul filtrabil volatil (pierdere de calcinare)* - diferența dintre reziduul filtrabil uscat la 105°C sau la 180°C și reziduul filtrabil fix, după calcinare la 550°C;

Volumul de probă care se ia în lucru se stabilește în funcție de cantitatea de reziduu uscat (Tabelul 24) iar alegerea temperaturii de uscare se face conform Tabelului 25.

Tabelul 24 Volumul de probă luat în lucru pentru determinarea rezidului.

Reziduul uscat al probei (mg/dm³)	Volumul de probă luat în lucru (cm³)
10...500	500...1000
500...1000	250...500
1000...5000	50...250
5000...50000	10...50

Tabelul 25 Alegerea temperaturii de uscare în funcție de tipul substanței din proba de apă uzată.

Tipul substanței din probă	T_{uscare} (°C)
Carbonați acizi, săruri de amoniu, sulfuri alcaline, cloruri, azotați	105
Sulfați, săruri higroscopice și ape cu pH peste 9,0	180
Ape cu conținut mineral și organic scăzut	105 sau 180

Aparatură și materiale:

- Baie de apă sau baie de nisip;
- Cuptor electric reglabil la 550°C;
- Creuzete sau capsule din porțelan, de 50-100 cm³;
- Exicator;
- Etuvă termoreglabilă (105°C și 180°C);
- Pipete gradate sau cotate de 10-100 cm³;
- Hârtie de filtru cu porozitate mică.

3.3.2.1. Determinarea rezidului total uscat la 105°C

Principiul metodei: Un volum de apă nefiltrată se evaporă pe baia de apă iar reziduul obținut se usucă la temperatura de 105°C și se cântărește. Analiza se realizează conform STAS 9187-84 [45].

Modul de lucru:

- ✎ Din proba de apă nefiltrată se măsoară cu pipeta un volum conform Tabelul 24 și se trece într-o capsulă în prealabil adusă la masă constantă;
- ✎ Proba se evaporă pe baia de apă până la uscare;
- ✎ Capsula conținând reziduul se usucă în etuvă la 105°C timp de 1h după care se trece în exsicator iar după 30 de minute se cântărește;
- ✎ Operațiile de uscare, cântărire și răcire se repetă până la masă constantă (diferența dintre două cântăriri succesive nu trebuie să depășească 0,0005g).

Principiul de calcul: Reziduul total uscat la 105°C se exprimă în mg/dm³ și se calculează cu formula:

$$\text{Reziduul total uscat la } 105^{\circ}\text{C} = \frac{m_1 - m}{V} \cdot 1000 \quad (36)$$

Unde:

m_1 =masa capsulei cu reziduu total uscat la 105°C al probei nefiltrate, mg;


m =masa capsulei goale, mg;

V =volumul probei luată în lucru, cm³.

3.3.2.2. Determinarea reziduului total fix la 550°C

Principiul metodei: se cântărește reziduul obținut după calcinare la 550°C al reziduului total uscat. Analiza se realizează conform STAS 9187-84 [45].

Modul de lucru:

 Capsula conținând reziduul total uscat la 105°C se introduce în cuptor unde se menține timp de 1h la 550°C. Capsula se scoate din cuptor și se introduce în exicator unde se menține timp de 1h, după care se cântărește. Operațiile se repetă dacă este nevoie până la masă constantă.

Principiul de calcul: Reziduul total fix la 550°C se exprimă în mg/dm³ și se calculează cu formula:

$$\text{Reziduul total fix la } 550^{\circ}\text{C} = \frac{m_3 - m}{V} \cdot 1000 \quad (37)$$

Unde:

m³=masa capsulei cu reziduul total fix calcinat la 550°C al probei nefiltrate, mg;

m=masa capsulei goale, mg;

V=volumul probei luată în lucru, cm³.

3.3.3. Determinarea solidelor dizolvate

Substanțele solide se găsesc în ape fie dizolvate, sub formă de soluție, fie în suspensie. Solide din apă care rămân după filtrare și evaporare ca reziduu sunt denumite *total solide dizolvate*, sau TSD (*Total Dissolved Solids, TDS*). Solidele dizolvate pot fi îndepărtate din apă prin evaporare, electroodializă, osmoză inversă sau schimb ionic. Solide dizolvate pot fi organice sau anorganice, și rezultă în urma contactului apei cu substanțe din sol și din atmosferă sau dintr-o mare varietate de procese industriale.

Ionii care contribuie la valoarea TSD sunt: cationii metalici (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) și anionii (Cl⁻, F⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻, NO₃⁻, SiO₃²⁻). Oxizii insolubili și hidroxizii nu contribuie la TSD în condiții normale de temperatură și pH.

Valoarea TSD se poate calcula ca suma concentrațiilor tuturor ionilor prezenți în apă. Concentrația măsurată trebuie să fie egală sau ușor mai mare față de

concentrația calculată de ioni prezenți în apă, incluzând și speciile neionice, care de obicei au o contribuție redusă [42].

Principiul metodei constă în filtrarea unei probe de ape printr-un filtru de sticlă, filtratul obținut pus într-un creuzet se evaporă până la uscare la temperatura de 180°C. Diferența dintre creuzetul măsurat și adus la masă constantă și masa lui cu proba de apă după evaporare reprezintă TSD.

TSD se poate determina conductometric (exprimat în S/cm sau $\mu\text{S/cm}$).

3.3.4. Determinarea solidelor în suspensie

Conținutul total de solide aflate în suspensie (TSS) reprezintă cantitatea de substanțe în suspensie prezente într-un volum măsurat de apă, filtrat și uscat la 103-105°C.

Solidele în suspensie (TSS) prezente în apele uzate pot fi compuși organici sau anorganici solizi, sau lichide nemiscibile cu apa ca de exemplu uleiurile și grăsimile.

Eficacitatea procesului de sedimentare este monitorizat prin intermediul solidelor totale în suspensie (TSS). Solidele în suspensie din stația de epurare sunt în majoritatea lor de natură organică și poate servi ca refugiu pentru microorganisme și bacterii dăunătoare. Parametru TSS este un parametru de monitorizare, inclus ca un poluant convențional.






Apele uzate au conținut variabil de substanțe solide aflate în suspensie, funcție de proveniență. În stația de epurare, majoritatea solidelor în suspensie sunt eliminate în etapa mecanică (prin trecere pe grătare, ciururi și filtre), dar substanțele coloidale nu pot fi eliminate prin procese convenționale de filtrare.

Principiul metodei: Solidele în suspensie prezente în apele uzate pot fi determinate filtrând un volum de apă determinant printr-un filtru din fibră de sticlă, urmată de dizolvarea sărurilor prezente prin spălarea filtrului cu apă distilată. Solidele din filtru se usucă la o temperatură standard de 100-105°C. Rezultatul obținut reprezintă cantitatea de materie uscată raportată la volumul de apă inițial utilizat [46].

Aparatură:

- Filtre: pâlnie cu membrană filtrantă, filtru Buchner, creuzet Gooch cu capacitatea de 25-40 mL, filtre din fibră de sticle (oricare din aceste filtre pot fi folosite);
- Vas de aspirație de 500 mL;
- Pompă de vid;
- Etuvă cu temperatura de 103-105°C;
- Exicator;
- Balanță analitică.

Modul de lucru:

-  Se pregătește instalația pentru filtrarea la vid;
-  Se agită energic eșantionul și se măsoară 100 mL într-un cilindru gradat, se toarnă această porțiune de probă în pâlnia filtrantă. Se clătește cilindrul cu o porțiune mică de apă distilată, apoi se toarnă conținutul în pâlnia filtrantă. Dacă conținutul în suspensii este mic se poate utiliza un volum mai mare de probă;
-  Atunci când filtrarea este completă, se scoate filtrul cu atenție cu ajutorul unei pensete și se pune în etuvă. Se usucă timp de cel puțin 1 oră la 103-105 °C. Se răcește într-un exicator și se cântărește;
-  Se repetă ciclul de uscare, exicare și cântărire până când pierderea de masă este mai mică de 0,5 mg;
-  Se notează masa finală cântărită (g).

Principiul de calcul: Solidele în suspensie (TSS) (exprimate în mg/L) prezente în apa analizată se vor determina cu următoarea relație:

$$TSS = \frac{m_1 - m}{V} \cdot 10^6 \quad (38)$$

Unde:

m=masa filtrului, g;

m₁=masa filtrului și masa solidelor din proba de apă rămase pe filtru după filtrare, g;

V=volumul probei filtrate, mL.

3.3.5. Analiza substantelor organice din apele uzate

Concentrația compușilor organici în apele uzate este apreciată prin determinarea următorilor parametri:

- ✓ Consumul chimic de oxigen (CCO sau COD) și consumul biochimic de oxigen (BOD), parametri prin care se estimează gradul de oxidabilitate chimică respectiv biochimică;
- ✓ Carbonul total (TC) sau carbonul organic total (COT sau TOC), cuantificați prin analiză instrumentală. TC și TOC nu includ fracțiunea de materie oxidabilă responsabilă cu eutrofizarea.

Între cei patru parametri nu există o relație directă, dar ei sunt necesari în aprecierea gradului de poluare a unei ape uzate.

În apele uzate pot fi prezente nenumărate substanțe organice solubile sau parțial solubile, cel mai des întâlnite fiind din clasele: pesticide, coloranți, detergenți, hidrocarburi, produse petroliere. Apele de suprafață au consumul chimic de oxigen sub 20 mg/L - pentru apa nepoluată iar valorile cuprinse între 200 - 600 mg/L indică o apă poluată. Deversarea în ape a substanțelor care determină o valoare mare a CCO poate duce la dezechilibre ecologice iar în situații extreme, la dezastre ecologice.

Consumul chimic de oxigen (CCO) se apreciază prin determinarea cantității de agent oxidant care reacționează cu substanțele organice dintr-un volum de apă. În funcție de natura agentului oxidant există 2 metode de exprimare a CCO:

- ✓ Substanțe organice oxidabile determinate prin metoda cu permanganat de potasiu (KMnO_4) CCO-Mn
- ✓ Substanțe organice oxidabile determinate cu dicromat de potasiu ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) CCO-Cr

Indicatorul CCO nu face distincția între compușii organici biodegradabili și cei care nu pot fi degradați de către microorganismele (celuloza, fenoli, benzen, acid tanic, pesticide, etc.) și nici nu oferă informații privitoare la viteza proceselor de biodegradare [47].

3.3.5.1. Determinarea consumului chimic de oxigen. Metoda cu $K_2Cr_2O_7$

Consumul chimic de oxigen, CCO, determinat prin metoda cu dicromat de potasiu reprezintă cantitatea de oxigen consumată pentru oxidarea chimică totală a compușilor organici la produși anorganici. Valoarea CCO constituie o bună aproximare a consumului teoretic de oxigen.

Principiul metodei: Se fierbe cu refluxare pentru o durată determinată, o probă de apă în amestec cu sulfat de mercur (II), cu o cantitate cunoscută de dicromat de potasiu, în prezența unui catalizator de argint în mediu puternic acidulat cu acid sulfuric, astfel încât o parte din dicromatul de potasiu este redus de materiile oxidabile prezente. Se titrează excesul de dicromat de potasiu cu o soluție de sulfat de fier (II) și amoniu. Se calculează valoarea CCO plecând de la cantitatea de dicromat de potasiu redus.

Metoda conform standardului SR ISO 6060-96 [48] se aplică probelor al căror CCO este cuprins între 30 mg/L și 700 mg/L. Conținutul de cloruri nu trebuie să depășească 1000 mg/L. O probă de apă care corespunde acestor condiții se folosește ca atare pentru analiză. Dacă valoarea CCO depășește 700 mg/L, proba de apă se diluează.

1 mol de dicromat de potasiu ($Cr_2O_7^{2-}$) este echivalent cu 1,5 moli de oxigen (O_2).

Reactivi:

☞ *Acid sulfuric 4 mol/L:* Se adaugă cu atenție, în porțiuni mici, 220 mL acid sulfuric concentrat ($\rho = 1,84$ g/mL) peste circa 500 mL de apă distilată. Se lasă să se răcească și se diluează la 1000 mL.

☞ *Acid sulfuric – sulfat de argint:* Se adaugă 10 g sulfat de argint (Ag_2SO_4) în 35 mL apă. Apoi se adaugă, în porțiuni mici, 965 mL acid sulfuric concentrat ($\rho = 1,84$ g/mL). Se lasă soluția una până la două zile pentru dizolvare agitându-se din când în când.

☞ *Dicromat de potasiu, soluție etalon de referință,* $c(K_2Cr_2O_7) = 0,04$ mol/L, conținând o sare de mercur (II). Se dizolvă 80 g sulfat de mercur ($HgSO_4$) în 800 mL apă. Se adaugă cu precauție 100 mL acid sulfuric concentrat ($\rho = 1,84$ g/mL). Se răcește soluția și se dizolvă în ea 11,768 g dicromat de potasiu, uscat în prealabil la

105 °C timp de 2 ore. Se transvazează cantitativ soluția într-un balon cotat de 1000 mL. *Soluția este stabilă timp de o lună.* Dacă este necesar soluția se prepară fără sare de mercur. În acest caz se adaugă 0,4 g de sulfat de mercur (II) în proba de apă înainte de adăugarea soluției de dicromat și se agită cu gijă.

☞ *Sulfat de fier (II) și amoniu – Sare Mohr, [(NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6 H₂O], soluție titrantă c~0,12 mol/L. Se dizolvă în apă 47 g sulfat de fier (II) și amoniu hexahidratat. Se adaugă 20 mL acid sulfuric concentrat (ρ = 1,84 g/mL), se lasă să se răcească și apoi se diluează cu apă la 1000 mL.*

Această soluție se etalonează zilnic astfel: Se diluează 10 mL soluție etalon de referință de dicromat de potasiu la circa 100 mL cu acid sulfuric 4 mol/L. Se titrează cu soluție de sulfat de fier (II) și amoniu în prezența a 2-3 picături de soluție indicator de feroină. Concentrația cantității de substanță, c [mol/L], este calculată cu formula:

$$c = \frac{10 \cdot 0,04 \cdot 6}{V} = \frac{2,4}{V} \quad (39)$$

Unde:

V = volumul soluției de sulfat de fier (II) și amoniu consumat la titrare, mL.

Modul de lucru:

✎ Se transvazează 10 mL probă pentru analiză (diluată dacă este necesar) în vasul instalației pentru fierbere cu refluxare și se adaugă 5 mL soluție de dicromat de potasiu și câteva granule ceramice pentru reglarea fierberii și se agită cu grijă;

✎ Se adaugă încet și cu precauție 15 mL reactiv acid sulfuric – sulfat de argint și se racordează imediat vasul la refrigerent;

✎ Se aduce amestecul de reacție la fierbere în 10 minute. Și se continuă fierberea încă 110 minute. Temperatura amestecului de reacție trebuie să fie 148°C ± 3°C;

✎ Se răcește vasul imediat în apă rece, la circa 60°C și se clătește refrigerentul cu un volum mic de apă. Se scoate refrigerentul, se diluează amestecul de reacție cu circa 75 mL și se răcește la temperatura ambiantă;

✎ Excesul de dicromat de potasiu se titrează cu soluție de sulfat de fier (II) și amoniu, în prezența a una sau două picături de indicator feroină;

✎ Probă martor: se efectuează în paralel două probe martor pentru fiecare serie de determinări urmărind același mod de lucru de mai sus (dar fără fierbere), și înlocuind proba de analizat cu 10 mL apă distilată. Se notează volumul soluției de sulfat de fier (II) și amoniu folosit la titrare.

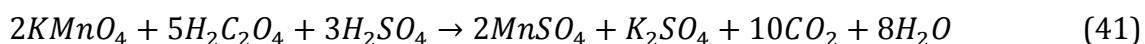
Principiul de calcul: Dacă pentru proba de analizat s-au utilizat V_1 mL de soluție de sare Mohr și pentru proba martor V_2 atunci CCO-Cr (exprimat în mg $K_2Cr_2O_7/L$) se calculează cu formula:

$$CCO - Cr = \frac{(V_1 - V_2) \cdot c \cdot 49,0352 \cdot 1000}{50} \quad (40)$$

Analiza se poate face și colorimetric. Proba de apă se amestecă cu soluție de dicromat, se aerează și apoi se supune unui proces de descompunere când oxidarea substanțelor organice este concomitentă cu reducerea cromului hexavalent din dicromat (galben portocaliu) la crom trivalent (verde). Urmează diluarea și analiza fotometrică a probei la lungimea de undă de 440 nm.

3.3.5.2. Determinarea consumului chimic de oxigen. Metoda cu $KMnO_4$

Principiul metodei: Permanganatul de potasiu oxidează substanțele organice din apă în mediu acid și la cald, iar permanganatul rămas în exces se determină cu acid oxalic, conform ecuației:



Reactivi:

☞ permanganat de potasiu, soluția 0,01 N se prepară din 0,316 g permanganat de potasiu, care se dizolvă în câțiva mL de apă distilată, într-un balon cotat de 1000 mL, apoi se completează la semn cu apă distilată;

☞ acid oxalic soluție 0,01 N;

- ☞ acid sulfuric 1:3 diluat cu apă distilată;
- ☞ hidroxid de sodiu 30%.

Mod de lucru:

✎ în cazul unui conținut de cloruri în apă sub 300 mg/L

100 mL apă de analizat se introduc într-un flacon Erlenmayer pregătit în prealabil fără urme de substanțe organice, peste care se adaugă 5 mL H₂SO₄ 1:3 și 10 mL permanganat de potasiu măsurat exact. Se fierbe pe sită exact 10 minute din momentul când începe fierberea. Se îndepărtează vasul de pe sită și se adaugă în soluția fierbinte 10 mL acid oxalic exact măsurat. Soluția decolorată se titrează cu permanganat de potasiu până la apariția colorației slab roz persistentă.

✎ în cazul unui conținut de cloruri în apă peste 300 mg/l

100 mL apă de analizat se introduc într-un flacon Erlenmayer peste care se adaugă 0,5 mL NaOH 30% și 10 mL KMnO₄ exact mășurați. Se fierbe 10 minute pe sită, din momentul când a început fierberea. Se lasă apoi să se răcească la aproximativ 70°C și se adaugă în probă 5 mL H₂SO₄ 1:3 și 10 mL acid oxalic 0,01 N exact mășurați. Se titrează cu permanganat de potasiu până când lichidul incolor a căpătat o colorație slab roz.

Principiul de calcul:

$$CCO - Mn = \frac{[(V + V_1) f - V_2] \cdot 0,316 \cdot 1000}{V_3} \quad (\text{mg } KMnO_4 / L) \quad (42)$$

Unde:

V = cantitatea în mL de permanganat de potasiu adăugată inițial în probă;

V₁ = mL de permanganat de potasiu 0,01 N folosiți la titrarea probei;

V₂ = mL de acid oxalic adăugați în probă pentru decolorare;

f = factorul soluției de permanganat de potasiu;

0,316 = echivalentul în mg KMnO₄ a unui mL de soluție de KMnO₄ 0,01 N;

V₃ = cantitatea de apă de analizat luată în lucru, în mL.

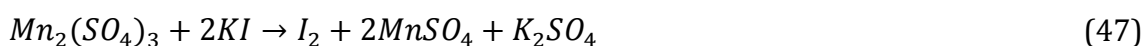
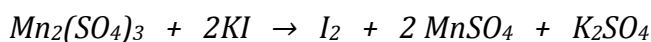
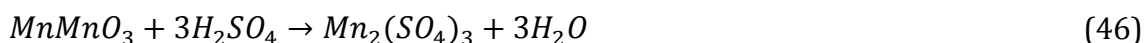
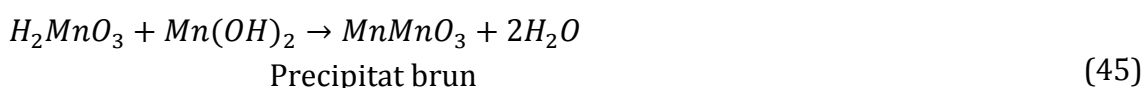
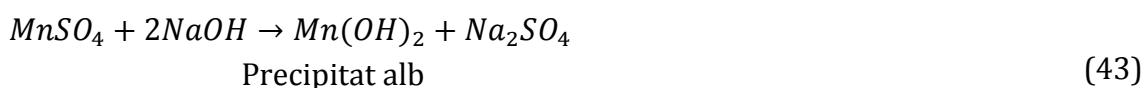
3.3.5.3. Determinarea oxigenului dizolvat în apă

Determinarea O₂ liber din apă prezintă importanță atât pentru viața plantelor și animalelor cât și pentru capacitatea de a participa la reacții de oxido-reducere sau de a produce coroziune.

Conținutul de oxigen din apă se exprimă în mg/L și se poate determina prin metoda Winkler sau pe cale electrochimică.

Principiul metodei: constă în fixarea oxigenului dizolvat în apă pe substanțe ușor oxidabile, respectiv pe Mn(OH)₂. În acest scop, un volum cunoscut de apă se tratează cu sulfat de mangan și cu un amestec de soluție de hidroxid de sodiu, iodură de potasiu și azidă de sodiu (dacă soluția conține compuși de fier sau azotiți). Iodul rezultat se titrează cu soluție de tiosulfat de sodiu, cu titru cunoscut. Această metodă se aplică conform SR EN 25813: 2000/C91:2009 [49].

Ecuațiile reacțiilor sunt:



Cantitatea de iod rezultată este direct proporțională cu cantitatea de oxigen dizolvat în apă.

Modul de lucru:

- ✎ Pentru analiză se utilizează flacoane Winkler marcate sau se pot utiliza flacoane de 250 mL cu dop rodat; se determină capacitatea altor flacoane astfel: se umple un flacon complet cu apă, se pune dopul, se scoate dopul, se varsă apa într-un cilindru gradat și se măsoară acest volum; pentru exactitate se fac două măsurători, luându-se media celor două valori; se notează volumul flaconului cu V_1 ;
- ✎ Se recoltează apa care trebuie analizată într-un flacon, V_1 (mL);
- ✎ Se extrag din flacon, cu o pipetă, 4 mL de apă;
- ✎ Se introduc 2 mL soluție de $MnSO_4$ 40% (sau $MnCl_2$ 40%), măsuțați cu pipeta și 2 mL amestec alcalin de KI și NaOH, măsuțați tot cu o pipetă;
- ✎ Se astupă flaconul cu dopul astfel încât să nu rămână bule de aer și se agită bine conținutul flaconului timp de 3-5 minute; dacă există oxigen liber dizolvat în proba de apă se formează un precipitat brun roșcat de manganit manganos;
- ✎ După depunerea precipitatului, se ridică dopul, se scot cu o pipetă 10 mL din lichidul supernatant (lichidul limpede de deasupra precipitatului) și se aruncă;
- ✎ Se adaugă 5 mL soluție de H_2SO_4 1:3 (sau HCl, dacă s-a lucrat cu $MnCl_2$);
- ✎ Se astupă flaconul, se agită până la dizolvarea completă a precipitatului, culoarea galben-portocalie a soluției indică prezența I_2 rezultat în reacție;
- ✎ Se transvazează conținutul flaconului într-un flacon Erlenmeyer;
- ✎ Se titrează iodul rezultat cu o soluție de $Na_2S_2O_3$ 0,025 N cu titru și factor cunoscut, până la culoarea galben pai, se adaugă 2-3 mL soluție de amidon, (soluția se albăstrește) și se titrează în continuare până la decolorarea completă a soluției sub agitare. Ecuația reacției de titrare este:



Principiul de calcul:

- ✎ Se calculează cantitatea de oxigen din probă aplicând legea echivalențelor chimici.

✎ Se exprimă această cantitate în mg de O₂ la 1 L de apă, folosind relația:

$$x = \frac{V \cdot f \cdot C_N \cdot E_{O_2}}{V_1 - 4} 1000; \text{ mg O}_2/\text{ L apă} \quad (49)$$

Unde:

V = volumul soluției de Na₂S₂O₃ 0,025 N utilizat la titrare, mL;

V₁ = volumul de apă utilizată pentru determinare, mL;

f = factorul soluției de Na₂S₂O₃ 0,025 N utilizat la titrare;

C_N = concentrația normală a soluției de Na₂S₂O₃.

Rezultatele se prezintă în Tabelul 26.

Tabelul 26 Date experimentale.

Nr. det.	V ₁ [mL]	V ₁ - 4 [mL]	V _{Na₂S₂O₃} [mL]	f _{Na₂S₂O₃}	mg O ₂ /L apă

3.3.5.4. Determinarea consumului biochimic de oxigen din apă

Consumul biochimic de oxigen (CBO) reprezintă cantitatea de oxigen consumată de microorganisme într-un interval de timp, pentru descompunerea biochimică a substanțelor organice conținute în apă. Timpul standard stabilit este de 5 zile la temperatura de 20°C. Consumul biochimic de oxigen se notează CBO_5^{20} .

Principiul metodei: Se determină oxigenul consumat timp de 5 zile de către microorganismele din apă prin diferența dintre cantitatea de oxigen dizolvat găsită în proba de apă imediat și după 5 zile de la recoltare, conform standardului STAS 6560-82 [50]. Determinarea CBO₅ se face pe proba de apă diluată și nediluată.

Modul de lucru:

✎ *determinarea pe proba de apă nediluată*

În două sticle cu volum cunoscut se recoltează apa de analizat, în aceleași condiții ca pentru determinarea oxigenului dizolvat. Într-una din sticle se fixează oxigenul

(vezi determinarea oxigenului dizolvat), iar cea de-a doua se păstrează la întuneric la temperatura de cca 20°C, timp de 5 zile. În sticla în care s-a fixat oxigenul se efectuează determinarea așa cum s-a arătat la determinarea oxigenului dizolvat. După 5 zile se determină oxigenul dizolvat în cea de a doua sticlă în aceleași condiții ca și pentru prima sticlă.


Principiul de calcul: Consumul biochimic de oxigen, exprimat în mg/L, pentru proba de apă nediluată se determină cu relația:

$$\text{mgCBO}_5 / \text{L} = m_1 - m_2 \quad (50)$$

Unde:

m_1 = cantitatea în mg oxigen /L existent în proba de apă în momentul recoltării;

m_2 = cantitatea de oxigen în mg/L găsit în proba de apă după 5 zile.

 *determinarea pe proba de apă diluată*

Într-un balon cotat de 1000 mL se introduce apa de diluție, aproximativ 3/4 din balon apoi se adaugă apa de analizat în cantitate măsurată și se completează la semn cu apa de diluție. Se omogenizează ușor și cu ajutorul unui sifon se umplu 2 sticle Wincker cu volum cunoscut. Într-una din sticle se determină oxigenul dizolvat imediat, iar cea de-a doua sticlă se pune la incubat timp de 5 zile, la întuneric și 20°C, după care se determină oxigenul dizolvat.

Paralel cu probele se determină CBO_5 pentru apa de diluție în aceleași condiții ca și proba. Apa de diluție nu trebuie să aibă un consum propriu de oxigen mai mare de 0,2 mg/L.

Principiul de calcul: Consumul biochimic de oxigen, exprimat în mg/L, pentru proba de apă diluată se determină cu relația:

$$\text{CBO}_5 = [(m_1 - m_2) - (a - b)] \cdot f \quad (51)$$

Unde:

m_1 = cantitatea de oxigen dizolvat, determinată în apa de analizat diluată imediat după efectuarea diluției, mg/L;

m_2 = cantitatea de oxigen dizolvat, determinată în apa de analizat diluată, după 5 zile, mg/L;

a = cantitatea de oxigen dizolvat din apa de diluție, determinat imediat după efectuarea diluției, mg/L;

b = cantitatea de oxigen dizolvat din apa de diluție, după 5 zile, mg/L;

f = factorul de diluție.

Observații: Ca apă de diluție se poate folosi apa de la robinet declorinată sau apa bazinului receptor. Înainte de folosire, apa de diluție trebuie saturată cu oxigen prin aerare timp de 24 de ore sub agitare magnetică sau prin vânturare de 30-40 de ori.

3.3.6. Determinarea nutrienților din apă

3.3.6.1. Determinarea fosforului total prin metoda spectrofotometrică

Compușii cu fosfor fac parte uzual din compoziția detergenților și a îngrășămintelor chimice; ca urmare ei pot apărea în apele uzate rezultate din consumul casnic, hoteluri, restaurante, spălătorii ca și în apele din agricultură.

Principiul metodei: Fosforul organic și fosfații prezenți în ape sunt mai întâi transformați în orto-fosfat. Orto-fosfatul reacționează cu molibdatul de amoniu și formează acid molibdo-fosforic care în prezența unui reducător (de exemplu: acid ascorbic) formează un complex albastru de molibden. Adăosul de tartrat de potasiu și stibiu crește intensitatea culorii și viteza de reacție la temperatura camerei. Pentru concentrații de fosfat mai mici de 20 $\mu\text{g/L}$ se recomandă extracția complexului albastru de molibden în 200 mL din apă în hexanol. Metoda este descrisă în standardul SR EN ISO 6878/2005 [51].

Aparatură:

- Plită electrică cu suprafața de 30cmx50cm;
- Spectrofotometru;
- Sticlăria utilizată ar trebui folosită numai pentru determinarea fosfaților, sticlăria nu se spală cu detergenți care conțin fosfați ci cu amestec cromic sau cu un amestec de HNO_3 și HCl în proporții egale sau cu H_2SO_4 .

Reactivi:

☞ *Fenolftaleină indicator:* se dizolvă 0,5 g de fenolftaleină în 50 mL etanol de concentrație 95%, se adaugă 50 mL de apă distilată. Se adaugă în picături o soluție diluată (0,01 sau 0,05 M) de NaOH până când indicatorul devine slab roz;

☞ *Soluție de tiosulfat de potasiu:* se dizolvă 5g $K_2S_2O_3$ în 100 mL apă distilată. Soluția se prepară proaspătă;

☞ *Soluție stoc de fosfat:* se dizolvă 4,390 g KH_2PO_4 într-un litru de apă distilată. Se adaugă la această soluție două picături de toluen cu rol de conservant. 1 mL soluție stoc este echivalentă cu 1 mg P.

☞ *Soluție de lucru de fosfat:* se diluează 10 mL de soluție stoc de fosfat și se aduce la semn cu apă distilată într-un balon cotat de 100 mL agitându-se energetic. Din această soluție se iau 10 mL și se diluează la 1L cu apă distilată. 1 mL soluție stoc este echivalentă cu 1 μ g P. Soluția se prepară proaspătă la fiecare utilizare.

☞ *Soluție de molibdat de amoniu 40 g/L;*

☞ *Soluție de NaOH 5M;*

☞ *Acid sulfuric aproximativ 2,5 M:* Se adaugă cu atenție 140 mL H_2SO_4 concentrat ($\rho=1,84$ g/cm³) în apă, se răcește și se completează cu apă distilată la 1L de soluție;

☞ *Soluție de tartrat de potasiu și stibiu:* Se dizolvă 2,7g tartrat de potasiu și stibiu în apă distilată pentru a prepara 1L de soluție;

☞ *Agentul de reducere:* Se amestecă 250 mL soluție de H_2SO_4 2,5 M, 75 mL soluție de molibdat de amoniu și 150 mL de apă distilată. Peste amestecul agitat bine se adaugă 25 mL soluție de tartrat de potasiu și stibiu și se agită din nou. Această soluție se păstrează la rece și este stabilă câteva săptămâni. Atunci când este folosit agentul de reducere, la 100 mL se adaugă 1,74 g de acid ascorbic iar soluția se folosește proaspătă și se aruncă după utilizare (este instabilă).

Modul de lucru:

✎ Se omogenizează cu grijă proba și se iau 100 mL;

✎ Se adaugă o picătură (0,05 mL) de fenolftaleină, dacă apare o culoare roșie se adaugă soluție de H_2SO_4 până la dispariția culorii;

- ✎ Se adaugă 2 mL soluție de H_2SO_4 și 15 mL soluție de tiosulfat de potasiu;
- ✎ Se fierbe soluția la temperatură mică timp de 90 de minute, adăugând apă distilată astfel încât volumul soluției să se păstreze între 25 și 50 mL;
- ✎ Se răcește soluția și se adaugă o picătură de fenolftaleină și se neutralizează până la o colorație slab roz cu soluție de NaOH;
- ✎ Se adaugă apă distilată până la un volum total de soluție de 100 mL;
- ✎ Se prepară în baloane cotate de 50 mL o serie de soluții standard adăugând volumele de soluție de lucru de fosfat indicate în Tabelul 27, și se completează până la 40 mL cu apă distilată.

Tabelul 27 Prepararea soluțiilor standard.

Volumul soluției de lucru [mL]	Concentrația ($\mu\text{g/L}$ de P)
0 (martor)	0
1	25
2	50
3	75
4	100
8	200
12	300
16	400

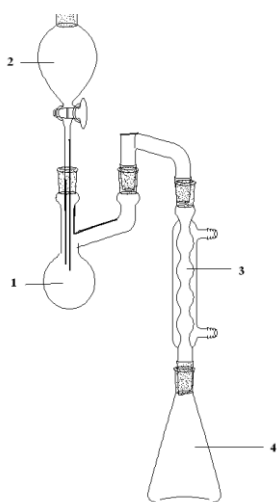
- Se adaugă peste probe 8 mL amestec de agent de reducere, se completează cu apă distilată până la 50 mL, se agită și se lasă în repaos 10 minute;
- Se măsoară absorbanta soluțiilor și se construiește curba de calibrare $A=f(c)$; concentrația se exprimă în $\mu\text{g/L}$;
- Pe baza curbei de calibrare se determină concentrația de fosfor și pentru probele necunoscute.

3.3.6.2. Determinarea azotului amoniacal prin metoda distilării

Azotul amoniacal este un poluant uzual în ape rezultate din agricultură, ca urmare a utilizării îngrășămintelor chimice.

Principiul metodei: Metoda distilării este aplicabilă atât la ape slab cât și mult impurificate, cu concentrații de azot amoniacal de la 0,1.....50 mg N/dm³; cu fotometrare ulterioară, pentru concentrații de azot amoniacal de la 0,1 mg N/dm³ până la 5 mg N/dm³ și eroarea metodei de maxim 0,05 mg N/dm³; cu titrare ulterioară, pentru concentrații de azot amoniacal de la 5 mg N/dm³ până la 50 mg N/dm³ și eroarea metodei de maximum 0,5 mg N/dm³.

Proba de apă se tamponează la pH=7,4, pentru a inhiba hidroliza compușilor organici cu azot. Menținând acest pH se distilă azotul amoniacal, într-o soluție cu acid sulfuric, unde este determinat fotometric cu reactiv Nessler (tetraiodomercurat de potasiu) sau prin titrare alcalinimetrică. Distilarea se face conform instalației din Fig. 5.



1. Balon Claisen cu capacitatea de 1000 cm³;
2. Pâlnie cu robinet;
3. Refrigerent cu bule;
4. Vas Erlenmeyer.

Fig. 5 Determinarea azotului amoniacal prin metoda distilării.

Reactivi:

- ☞ Soluție tampon fosfat, pentru pH = 7,4: se dizolvă 14,3 g fosfat monopotasnic anhidru (KH₂PO₄) și 68,8 g fosfat dipotasnic anhidru (K₂HPO₄), în apă distilată și se diluează la 1000 cm³;

- ☞ acid sulfuric 1 N și 0,1 N;
- ☞ hidroxid de sodium, soluție 25 % 1 N și 0,1 N;
- ☞ carbonat de plumb;
- ☞ tiosulfat de sodium, soluție: 3,5 g tiosulfat de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) se dizolvă în apă distilată și se diluează la 1000 cm³ cu apă distilată;
- ☞ albastru de bromtimol, soluție: 0,1 g albastru de brom timol se dizolvă în 2 cm³ soluție de hidroxid de sodiu 0,1 N și se diluează la 250 cm³, cu apă distilată;
- ☞ reactiv Nessler (tetraiodomercurat de potasiu); Atenție! Reactivul este otrăvitor.
- ☞ indicator mixt, soluție: separat se dizolvă 0,2 g verde de bromcrezol și 0,02 g roșu de metil în câte 50 cm³ alcool etilic 96 % și apoi cele două soluții se amestecă.

Modul de lucru:

- ✎ Probele de apă se analizează imediat după recoltare iar dacă acest lucru nu este posibil probele se acidulează cu acid sulfuric, până la pH = 4 (verificat cu hârtie indicator universal).
- ✎ În balonul Claisen al aparatului de distilare se introduc 500 cm³ probă de analizat;
- ✎ Se adaugă 2-3 picături de soluție indicator albastru de bromtimol și se aduce pH-ul soluției la 7,4, prin adăugare de soluție de hidroxid de sodiu 1N sau de acid sulfuric 1N până la virajul culorii indicatorului în albastru;
- ✎ Se adaugă în balon 10 cm³ soluție tampon fosfat, pentru a menține pH-ul soluției la 7,4 în timpul distilării și câteva granule de ceramică poroasă sau piatră ponce pentru reglarea fierberii;
- ✎ În vasul Erlenmeyer se introduc 25 cm³ acid sulfuric 1N sau 0,1N, funcție de conținutul de azot amoniacal din proba de apă și apoi 2-3 picături de soluție indicator mixt;

✎ Instalația de distilare se assemblează conform figurii, astfel încât capătul refrigerentului să fie scufundat în acidul sulfuric din vasul Erlenmeyer, apoi balonul se încălzește, reglând flacăra astfel încât să distile 6...10 picături/minut;

✎ Dacă în timpul distilării culoarea soluției din balonul Claisen virează spre verde, se mai adaugă 10 cm³ soluție tampon prin pâlnia cu robinet, întrerupând în prealabil fierberea;

✎ După ce s-au colectat 300 cm³ de distilat, se culege într-o eprubetă încă cca. 1mL de distilat și se adaugă 2-3 picături de reactiv Nessler. Dacă apare o colorație galbenă se continuă distilarea până când nu se mai obține colorație cu reactivul Nessler ;

✎ Se întrerupe distilarea, se măsoară volumul lichidului din vasul Erlenmeyer, se adaugă în tot distilatul obținut 2-3 picături soluție de indicator mixt și se titreză cu soluție de hidroxid de sodiu 1N sau 0,1N (funcție de normalitatea acidului sulfuric folosit), până la virajul culorii indicatorului la albastru. Se folosește această metodă atunci când conținutul de azot (N/dm³) este mai mare de 5, în caz contrar conținutul de azot amoniacal se determină fotometric;

✎ În paralel se efectuează o probă martor, folosind 25 cm³ acid sulfuric 1N sau 0,1N, și 2-3 picături soluție de indicator mixt, și apă distilată în locul distilatului.

Principiul de calcul: Cantitatea de azot amoniacal exprimată în mg/L se determină cu relația:

$$\text{Azot amoniacal (N)} = \frac{14,0067 \cdot c_N \cdot (V - V_1)}{V_2} \cdot 1000 \quad (52)$$

Unde:

14,0067 = cantitatea de azot amoniacal (N), în mg, corespunzătoare la 1 cm³ soluție de hidroxid de sodiu 1N;

c_N = normalitatea soluției de hidroxid de sodiu folosit la titrare;

V = volumul soluției de NaOH folosit la titrarea probei martor, cm³;

V₁ = volumul soluției de NaOH folosit la titrarea probei de apă, cm³;

V₂ = volumul inițial al probei de apă luat pentru determinare, cm³.

$$\text{Azot amoniacal (NH}_3\text{)} = m \cdot 1,2158 \quad \text{mg NH}_3/\text{dm}^3 \quad (53)$$

$$\text{Azot amoniacal (NH}_4^+\text{)} = m \cdot 1,2878 \quad \text{mg NH}_3/\text{dm}^3 \quad (54)$$

Unde m = conținutul de azot amoniacal, în mg N/dm³, în proba de apă de analizat.

3.3.6.3. Determinarea spectrofotometrică a azoților

Compușii azotului cu oxigenul, în special anionii azotit și azotat se găsesc atât în apele naturale cât și în cele uzate, putând proveni din numeroase procese industriale și din agricultură.

Principiul metodei: Conținutul de azoți se poate determina spectrofotometric (conform SR ISO 6777/1996 [52]) la 540 nm, când se pune în evidență formarea complexului de culoare roșie pe care îl formează ionii azotit cu reactivul 4-amino benzen sulfonamidă, în prezența acidului ortofosforic (la pH=1,9), iar sarea de diazoniu formată anterior reacționează cu N (1-naftil)-etilen-diamină diclorhidrat (ajutat de reactivul 4-amino benzen sulfonamidă).

Reactivi:

☞ *Acid ortofosforic (soluția 1)*, soluție de 15 mol/L ($\rho=1,7$ g/mL)

☞ *Acid ortofosforic (soluția 2)*, soluție de aproximativ 1,5 mol/L: într-un balon cotat de 250 mL se adaugă 25 mL soluție preparată anterior în 150 mL apă distilată (se răcește la temperatura camerei) și se completează până la semn cu apă distilată. Soluția astfel preparată este stabilă timp de 6 luni într-un flacon de culoare brună.

☞ *Reactiv de culoare:* se dizolvă 40 g 4-amino benzen sulfonamidă într-un amestec format din acid ortofosforic (soluție 15 mol/L) și 500 mL de apă distilată. Se dizolvă 2 g N (1-naftil)-etilen-diamină diclorhidrat în soluția obținută. Se transferă totul într-un balon cotat de 1L și se completează până la semn cu apă distilată. Soluția este stabilă dacă se păstrează în sticlă de culoare brună la temperatura de 2-5°C timp de 1 lună.

☞ *Soluția etalon de nitrit 1 ($C_N=100$ mg/L):* se cântăresc 0,4922 g de nitrit de sodiu (uscat la 105°C minim 2h), se adaugă pulberea într-un balon cotat de 1L și se aduce la semn cu apă distilată. Soluția este stabilă dacă se păstrează în sticlă de culoare brună la temperatura de 2-5°C timp de 1 lună.

☞ *Soluția etalon de nitrit 2 ($C_N=1$ mg/L):* se prepară 1L soluție utilizând 10 mL din soluția etalon de nitrit 1, se completează la semn cu apă distilată. Soluția se prepară proaspătă înainte de utilizare.

Modul de lucru:

✎ Metoda se folosește pentru concentrații de nitrit până la 0,25 mg/L. Pentru concentrații de nitrit mult mai ridicate se utilizează volume mai mici de probă. Dacă proba de apă uzată conține materii în suspensie, se filtrează pe hârtie de filtru cu fibră de sticlă înainte de analiză.

✎ Într-un balon cotat de 50 mL se măsoară cu pipeta 0,5 mL probă de apă de analizat și se completează la 40±2 mL cu apă. Ajustarea volumului de soluție cu apă la 40±2 mL asigură pH-ul adecvat pentru reacție la adăugarea reactivului;

✎ Cu o pipetă se adaugă 1 mL reactiv de culoare. Se omogenizează prin mișcare de rotire, se completează volumul la semn, se omogenizează și se lasă în repaus. După 20 minute de la adăugarea reactivului, se măsoară adsorbanța la lungimea de undă corespunzătoare adsorbanței maxime (540 nm) în cuve de mărime potrivită, utilizând apa distilată ca lichid de referință.

Spectrofotometrul permite citirea directă a concentrațiilor soluției analizate, exprimate în mg/L, utilizând un factor de corecție calculat cu relația:

$$F = \frac{V_{bc}}{V_{an}} \quad (55)$$

Unde:

V_{bc} = volumul balonului cotat, mL (50 mL)

V_{an} = volumul probei luat în analiză, mL

Rezultatul poate fi exprimat atât sub formă de concentrație în masa de azot, c_N , sau de azotit $c_{NO_2^-}$, concentrație exprimată în diverse unități de măsură conform Tabelului 28.

Tabelul 28 Exprimarea rezultatelor

	c_N , mg/L	$c_{NO_2^-}$, mg/L	$c_{NO_2^-}$, μ mol/L
$c_N = 1$ mg/L	1	3,29	71,4
$c_{NO_2^-} = 1$ mg/L	0,304	1	21,7
$c_{NO_2^-} = 1$ μ mol/L	0,014	0,046	1

$c=25$ mg/L $NaNO_2$

3.3.7. Determinarea sulfurilor prin metoda iodometrică

Sulfurile rezultă din procese industriale specifice. Deși nu reprezintă poluanți obișnuiți, datorită toxicității și caracterului cumulativ, acestea sunt monitorizate prin metoda iodometrică.

Metoda iodometrică, conform standardului SR 7510:1997 [53], se aplică în două variante:

- ✚ Varianta 1, cu soluție de iod 0,025 N, pentru ape cu un conținut de sulfuri cuprins între (2.....20) mg/L;
- ✚ Varianta 2, cu soluție de iod 0,1 N, pentru ape cu un conținut de sulfuri mai mare decât 20 mg/L.

Se determină calitativ existența sulfurilor în apă astfel:

☞ Prezența hidrogenului sulfurat se constată după mirosul specific, iar a sulfurilor numai după acidulare sau încălzirea probei.

☞ Sulfurile solubile se determină calitativ astfel: se introduc câțiva mL probă de analizat într-o eprubetă și se adaugă 1 mL soluție de acetat de cadmiu 10%. Se ajustează pH-ul soluției la 5. Dacă soluția se colorează în galben, urmează determinarea cantitativă a sulfurilor conform variantei 1. Dacă se formează un precipitat galben de sulfură de cadmiu, se determină cantitativ sulfurile conform variantei 2.

Se precipită sulfurile existente în proba de apă, cu soluție de acetat de zinc, se filtrează precipitatul de sulfură de zinc și se oxidează cu iod în exces, hidrogenul sulfurat eliberat prin acidularea precipitatului, conform reacției:



excesul de iod se titrează cu tiosulfat de sodiu în prezență de amidon.



Reactivi:

- ☞ Acetat de zinc, soluție: se dizolvă 22 g $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ în apă distilată pentru a forma 100 mL de soluție;
- ☞ Acid clorhidric, $\rho = 1,19 \text{ g/mL}$;
- ☞ Amidon, soluție indicator: 1 g amidon solubil se diluează cu puțină apă, suspensia obținută se toarnă în 100 mL apă fierbinte și se fierbe câteva minute apoi se lasă să se decanteze; se folosește lichidul clar de deasupra. Pentru conservare se adaugă câteva picături de toluen;
- ☞ Atenție! La adăugarea soluției de amidon, soluția de titrat trebuie să fie albastră.
- ☞ Fenolftaleină, soluție 0,1 % în etanol;
- ☞ Hidroxid de sodiu, soluție 4%;
- ☞ Iod, soluții (factorul soluției de iod se stabilește față de soluția de tiosulfat):
 - Iod soluție 0,1 N: se dizolvă 35 g iodură de potasiu în (40...50) mL apă distilată, se adaugă 12,7 g iod resublimat și după dizolvare se diluează la 1000 mL într-un balon cotat;
 - Iod soluție 0,025 N: se trec 250 mL soluție de iod 0,1 N într-un balon cotat de 1000 mL și se aduc la semn cu apă distilată;
- ☞ Tiosulfat de sodiu, soluții (factorul soluțiilor de tiosulfat se determină săptămânal față de soluțiile de dicromat de potasiu):
 - Tiosulfat de sodiu, soluție 0,1 N: se dizolvă 24,82 g tiosulfat de sodiu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), în puțină apă proaspăt fiartă și răcită. Se adaugă 0,2 g carbonat de sodiu și se diluează la 1000 mL cu apă fiartă și răcită într-un balon cotat;
 - Tiosulfat de sodiu, soluție 0,025 N: se trec 250 mL soluție de tiosulfat 0,1 N într-un balon cotat de 1000 mL și se aduc la semn cu apă proaspăt fiartă și răcită.
- ☞ Dicromat de potasiu, soluții:

- Dicromat de potasiu soluție 0,1 N: 4,9035 g dicromat de potasiu, se dizolvă și apoi se diluează cu apă până la 1000 mL într-un balon cotat;
- Dicromat de potasiu soluție 0,025 N: se trec 25 mL soluție de dicromat de potasiu 0,1 N într-un balon cotat de 100 mL și se aduc la semn cu apă distilată;

Modul de lucru:

- ✎ Se introduc într-un pahar cilindric cu capacitatea de 250 mL, un volum de probă și se diluează la 200 mL cu apă distilată;
- ✎ Se adaugă 1 mL soluție de acetat de zinc, câteva picături de fenolftaleină și soluție de hidroxid de sodiu până ce culoarea virează în roz pal;
- ✎ Se omogenizează soluția și se lasă precipitatul să se sedimenteze timp de (15...20) min;
- ✎ Se trece cantitativ precipitatul de sulfură de zinc peste hârtie de filtru de porozitate medie;
- ✎ Într-un flacon Erlenmeyer, de 300 mL și dop șlefuit se introduc: 10 mL soluție de iod (0,1 N sau 0,025 N), 100 mL apă distilată, 5 mL HCl și precipitatul de sulfuri împreună cu hârtia de filtru. Se spală pereții vasului cu puțină apă distilată, apoi se închide cu dopul și se agită energic;
- ✎ Se lasă amestecul să reacționeze timp de 5 minute la întuneric, după care se titrează excesul de iod cu soluție de tiosulfat de sodiu (de concentrație corespunzătoare soluției de iod) până când culoarea soluției devine galben-pai. Se adaugă câteva picături de amidon și se continuă titrarea până la dispariția culorii albastre.

Principiul de calcul: conținutul de sulfuri (solubile sau totale) se exprimă în miligrame la litru și se calculează cu relația:

$$m_{S^{2-}} = (V_1 \cdot f_1 - V_2 \cdot f_2) \cdot N \cdot 16,04 \cdot \frac{1000}{V} \quad (58)$$

Unde:

V = volumul probei de apă utilizat pentru analiză, mL;

V_1 = volumul soluției de iod utilizat la determinare, mL;

V_2 = volumul soluției de tiosulfat de sodiu utilizat pentru titrare, mL;

f_1 = factorul soluției de iod;

f_2 = factorul soluției de tiosulfat de sodiu;

N = normalitatea soluțiilor de iod și tiosulfat;

16,04 reprezintă cantitatea de sulfuri corespunzătoare la 1 mL soluție de iod.

În cazul diluțiilor relația 58 se înmulțește cu raportul de diluție $r=V_3/V_4$, în care V_3 este volumul balonului cotate în care se face diluția (mL) și V_4 este volumul de probă (mL).

3.3.8. Determinarea sulfaților prin titrare

Prezența sulfaților în apele uzate se poate datora dizolvării sulfaților solubili, prezenței acidului sulfuric sau oxidării compușilor în care sulfurul are număr de oxidare inferior. Numeroase procese industriale din minerit, metalurgie, chimie, utilizează sulfați și acid sulfuric iar prezența lor în apele uzate este extrem de răspândită.

Principiul metodei: Sulfatul se poate determina indirect prin diferența durtății unei probe de apă înainte și după adăugarea unui exces de ioni de bariu pentru precipitarea sulfatului.

Reactivi:

☞ *Acid clorhidric 1M* care se obține prin adăugarea a 83 mL HCl ($\rho=1,18 \text{ g/cm}^3$) în 500 mL de apă distilată. Se amestecă și se răcește la temperatura camerei după care se transferă soluția într-un balon cotate de 1L, se aduce la semn cu apă distilată. Soluția se păstrează într-o sticlă ermetic închisă;

☞ *Soluție pentru titrare de EDTA 0.01M:* se prepară 1L de soluție prin dizolvarea a 3,723 g sare bisodică a acidului etilendiaminotetraacetic (EDTA) în apă distilată;

☞ *Indicator Eriocrom negru T:* 0,5 g Eriocrom Negru T se amestecă cu 100 g NaCl;

☞ *Soluție tampon;*

☞ Soluție de clorură de bariu, aproximativ 0,01M preparată prin dizolvarea a 2,443 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ în 500 mL apă distilată, urmată de adaugarea a 2 mL soluție concentrată de HCl; se completează apoi până la 1L cu apă distilată. Soluția se păstrează într-un flacon de polietilenă și este stabilă 6 luni;

Modul de lucru:

☞ Se pun 50 mL probă într-un vas de porțelan (V_1), se adaugă 2 mL de soluție tampon, până la pH = 10;

☞ Se adaugă un vârf de spatulă de indicator;

☞ Se titrează lent cu soluție de EDTA 0,01M agitând continuu, până când culoarea roșiatică dispare iar soluția devine slab albastră. Titrarea trebuie să fie completă la 5 minute după adăugarea soluției tampon. Se notează volumul de soluție de EDTA utilizată (V_0);

☞ Dacă în timpul titrării se utilizează mai mult de 15 mL de titrant, se repetă primele trei etape utilizând 25 mL de probă de apă, diluată până la 50 mL cu apă distilată;

☞ Se calculează duritatea exprimată în mg/L de CaCO_3 ;

☞ Se adaugă 100 mL probă într-un pahar Berzelius (V_2). Se neutralizează alcalinitatea la pH=4,5 cu soluție 1M de HCl sau HNO_3 ;

☞ Se aduce proba la fierbere pentru a elimina dioxidul de carbon. Se adaugă în proba la fierbere 10 mL soluție de BaCl_2 . După ce volumul a fost redus la mai puțin de 100 mL, se lasă proba să se răcescă;

☞ Se transferă proba răcită într-un cilindru gradat de 100 mL și se completează până la 100 mL cu apă distilată, se lasă precipitatul să decanteze;

☞ Se toarnă 50 mL din lichidul supernatant limpede într-un vas de porțelan. Se adaugă 2 mL de soluție tampon până la pH = $10,0 \pm 0,1$;

☞ Se adaugă un vârf de spatulă de indicator;

☞ Se titrează lent cu soluție de EDTA 0,01M agitând în continuu, până când culoarea roșiatică dispare iar soluția devine ușor albastru. Titrarea trebuie să fie completă la 5 minute după adăugarea soluției tampon. Se notează volumul de soluție de EDTA utilizată (V);

✎ Dacă în timpul titrării se utilizează mai mult de 15 mL de titrant, se repetă ultimile trei etape utilizând 25 mL de probă de apă diluată până la 50 mL cu apă distilată;

Principiul de calcul: Se calculează durezza probei înainte de precipitarea ionului sulfat:

$$D_1 = \frac{1000 \cdot V_0}{V_1} \quad (59)$$

Unde:

D_1 =durezza exprimată ca mg/L CaCO_3

V_0 =volumul de titrant utilizat la prima titrare cu EDTA, mL;

V_1 =volumul de probă utilizată la prima titrare, mL.

✎ În etapa a doua se calculează durezza împreună cu cantitatea de BaCl_2 care nu a precipitat cantitatea de sulfat din probă:

$$D_2 = \frac{1000 \cdot V}{V_2} \quad (60)$$

Unde:

D_2 =durezza + V_{BaCl_2} exprimată în mg/L CaCO_3

V = volumul de titrant utilizat la a doua titrare cu EDTA, mL;

V_2 =volumul de probă utilizată la a doua titrare, mL;

V_{BaCl_2} =volumul de BaCl_2 care nu a precipitat sulfatul, mL.

✎ Cantitatea ionilor de sulfat prezenți în proba inițială se realizează cu relația:

$$\frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{SO}_4^{2-} = D_1 + 1000 - D_2 \cdot 0,96 \quad (61)$$

3.3.9. Determinarea clorului și a clorului rezidual

Prezența clorului molecular în ape este direct legată de industriile cloro-sodice, iar a clorului legat în compuși organici solubili, este în corelație cu industriile farmaceutice. Dacă aceste forme ale clorului prezintă caracter poluant și sunt monitorizată, prezența clorurilor este acceptată la valori relativ ridicate fiind o caracteristică și a apelor naturale din mări și oceane.

Clorul rezidual reprezintă excesul de clor care rămâne în apă după 30 de minute de la contactul cu apa.

Clorul rezidual se poate prezenta sub două forme și anume:

- *Clor rezidual liber*: clor elemental (Cl_2), acid hipocloros (HOCl) sau hipoclorit (ClO^-)
- *Clor rezidual legat*: cloramină (mono- și dicloramină)

Aceste 2 forme ale clorului rezidual sunt importante deoarece acțiunea și stabilitatea lor în apă este diferită. Prezența clorului rezidual în apa supusă dezinfecției are o importanță sanitară deosebită, indicând pe de o parte că s-a introdus cantitate suficientă de clor care să asigure dezinfecția, iar pe de altă parte că este asigurată integritatea rețelei de distribuție a apei. Clorul rezidual liber este un indicator mai valoros decât cel legat deoarece este mult mai sensibil.

Observații:

- metodele se folosesc pentru determinarea clorului rezidual total (clor liber + clor legat);
- metoda poate fi interferată de alte substanțe oxidante care eliberează iodul din iodura de potasiu;
- dacă apele de analizat conțin nitriți în cantități mari sau fier trivalent, în locul acidului acetic se va folosi soluția tampon de acetat (6 mL tampon acetat pentru 100 mL apă de probă);
- metoda este folosită pentru concentrații mari de clor rezidual (peste 1 mg/dm³).

3.3.9.1. Metoda iodometrică

Principiul metodei: Clorul molecular eliberează iodul din iodura de potasiu proporțional cu concentrația lui. Iodul eliberat este titrat cu o soluție de tiosulfat de sodiu în prezența amidonului ca indicator.





Reactivi:

- ☞ iodura de potasiu, soluție 10% proaspăt preparată;
- ☞ acid acetic soluție 12%;
- ☞ amidon soluție 0,5%;
- ☞ tiosulfat de sodiu 0,01 N, care se prepară din soluție de tiosulfat de sodiu 0,1 N prin diluare de 10 ori cu apă bidistilată fiartă și răcită (factorul soluției de tiosulfat de sodiu se determină față de o soluție de dicromat de potasiu cu aceeași normalitate);
- ☞ soluție tampon de acetat: 102 mL soluție normală de acid acetic și 48 mL soluție normală de azotat de sodiu se introduc într-un balon cotat de 1000 mL, se completează la semn cu apă bidistilată;
- ☞ acid acetic soluție normală se prepară din 57 mL acid acetic glacial și se diluează până la 1000 mL cu apă bidistilată;
- ☞ acetat de sodiu soluție normală se prepară din 136 g acetat de sodiu, se introduc într-un balon cotat de 1000 mL cu câțiva mL de apă bidistilată, apoi se completează la semn cu apă bidistilată.

Mod de lucru: într-o capsulă de porțelan se introduc 500 mL apă de analizat peste care se adaugă 5 mL KI, 12,5 mL acid acetic și 5 mL soluție de amidon. Se amestecă cu o baghetă și se titrează cu tiosulfat de sodiu dintr-o microbiuretă până la dispariția completă a culorii albastre.

Principiul de calcul:

$$mg\ Cl \frac{rezidual}{dm^3} = \frac{V_1 \cdot f \cdot 0,355 \cdot 100}{V} \quad (64)$$

Unde:

V_1 – mL soluție de tiosulfat de sodiu 0,01 N folosiți la titrare;

f – factorul soluției de tiosulfat de sodiu 0,01 N;

0,355 – echivalentul în mg clor a unui mL soluție de tiosulfat de sodiu 0,01 N;
V – cantitatea de apă de analizat luată în lucru, în mL.

3.3.9.2. Determinarea clorului rezidual cu N,N-dietil-p-fenilen diamină

Principiul metodei: N,N-dietil-*p*-fenilen diamina (cunoscută ca DPD) reacționează cu clorul sau tri-iodura când rezultă o colorație roșie intensă datorită radicalului liber format; acesta este titrat (titrare inversă) cu ionul feros până la decolorarea soluției. DPD reacționează repede cu clorul. Reacția cu monocloramină este lentă și depinde de concentrație iar prezența HgCl₂ inhibă aparent această reacție probabil datorită formării unui complex nereactiv Hg(II) – monocloramină.

La adăugare de iodură, monocloramina reacționează repede formând tri-iodură care prin reacția cu DPD dezvoltă culoarea roșie. Reacția cu dicloramina este lentă și necesită cantități mari de iodură.

Soluția de DPD este păstrată în mediu acid pentru a se evita oxidarea datorată oxigenului atmosferic, reacția fiind catalizată de mediul bazic. Se recomandă înlocuirea periodică a soluției (la aproximativ o lună). Soluția tampon neutră, pentru reacția clorului sau a tri-iodurii cu DPD, trebuie adăugată în momentul efectuării analizei.

Prezența oxidanților cum sunt apă oxigenată, speciile oxidante ale manganului și persulfatii interferează puternic, prin oxidarea iodurii.

Pentru reacția clorului sau tri-iodurii cu DPD se va adăuga un tampon neutru în momentul reacției.

Limita de detecție este de 18 μg/L.

Reactivi:

☞ Soluție tampon fosfat: se dizolvă 24 g Na₂HPO₄ anhidru și 46 g KH₂PO₄ anhidru în apă pură. Se adaugă la această soluție 100 mL apă distilată în care s-au dizolvat 800 mg Na₂-EDTA, apoi se adaugă 20 mg HgCl₂ pentru inhibarea dezvoltării microorganismelor. Se aduce la semn cu apă până la 1 L;

☞ Se dizolvă 1 g de oxalat de N,N-dietil-*p*-fenilendiamină în soluție apoasă care conține 2 mL H₂SO₄ conc. și 200 mg Na₂-EDTA dihidrat. Se aduce la semn până la 1 litru. Soluția rezultată se stochează în sticlă brună bine închisă;

☞ Sulfatul de fier și amoniu folosit ca titrant: se dizolvă 1,106 g Fe (NH₄)₂ (SO₄)₂·6 H₂O în apă acidulată cu 1/4 mL H₂SO₄ concentrat și se completează până la 4 litri;

☞ Iodură de potasiu solidă.

Modul de lucru:

☞ Într-un vas Erlenmeyer se introduc 5 mL de soluție tampon și soluția indicatorului DPD și apoi se adaugă 100 mL din proba de analizat și se agită;

☞ Pentru clorul rezidual liber: se titrează rapid cu sulfat de amoniu și fier(II) până ce culoarea roșie dispăre (volumul A);

☞ Pentru monocloramină: la soluției de la pct.(a) se adaugă o cantitate mică de iodură de potasiu și se amestecă. Se continuă titrarea până ce culoarea roșie dispăre din nou (volumul B);

☞ Dicloramina: se adaugă aprox. 1 g KI la soluție titrată la pct.(b) și se amestecă. După două minute se continuă titrarea până la dispariția culoării roșii (volumul C). La concentrații mari de dicloramină, dacă se înregistrează variații de culoare după 2 minute, înseamnă că reacția e incompletă. Se poate utiliza jumătate din cantitatea de iodură de potasiu pentru concentrații scăzute de dicloramină.

3.3.10. Determinarea surfactanților anionici prin metoda MBAS

Surfactanții sunt utilizați în minerit ca agenți de flotație, în industria alimentară și a cosmeticelor ca emulgatori, intră în compoziția detergenților, etc. Prezența lor în ape determină eutrofizarea de aceea sunt stabilite limite stricte ale concentrațiilor acceptabile la deversare.

Standardul SR EN 903/2003 [54] descrie metoda spectrometrică de determinare a conținutului de agenți de suprafață anionici prin măsurarea indicelui de albastru de metilen MBAS din apele uzate cuprins între 0,1 – 5,0 mg /L. Metoda

spectrometrică poate fi folosită în cazul apelor cu un conținut de agenți de suprafață mai mare de 5,0 mg/L, prin diluarea corespunzătoare a probelor de apă uzată.

Principiul metodei: formarea de săruri colorate, în mediu alcalin, între albastrul de metilen și agenții de suprafață anionici. Extracția acestor săruri în cloroform și tratarea acidă a soluției cloroformice. Eliminarea interferențelor prin extracția complexului substanța anionică – albastru de metilen din soluția alcalină și agitarea extractului cu soluție acidă de albastru de metilen. Separarea fazei organice și măsurarea spectrometrică a absorbanței la lungimea de undă a maximumului de absorbție (650nm). Evaluarea concentrației de pe curba de etalonare.

Reactivi:

- ☞ Cloroform (CHCl₃);
- ☞ Acid sulfuric 95-97% ($\rho = 1,84$ g/mL);
- ☞ Acid clorhidric, soluție 10%: se măsoară un volum de 237,3 mL soluție acid clorhidric 37%, se aduce într-un balon cotat de 1000 mL și se diluează cu etanol până la semn;
- ☞ Etanol (C₂H₅OH), soluție 95%;
- ☞ Albastru de metilen, soluție neutră;
- ☞ Albastru de metilen, soluție acidă;
- ☞ Soluție tampon de pH = 10.

Pregătirea sticlăriei

Sticlăria de laborator folosită trebuie să fie absolut curată și protejată împotriva prafului. Sticlăria de laborator folosită la determinarea agenților de suprafață se spală riguros cu apă, apoi cu o soluție etanolică de acid clorhidric de concentrație aproximativ 10%, se clătește cu apă și apă distilată. *Nu se utilizează detergent la curățarea sticlăriei!*

Prepararea soluțiilor

- **soluție de spălare** – acid clorhidric, soluție 10%: se măsoară un volum de 237,3 mL soluție acid clorhidric 37%, se aduce într-un balon cotat de 1000 mL și se diluează cu etanol până la semn;
- **hidroxid de sodiu etanolic (NaOH) 0,1 mol/L**: se dizolvă 4 g NaOH, în etanol (C₂H₅OH) 95% și se diluează cu etanol la un volum total de 1000 mL de soluție;
- **soluție tampon de pH = 10**: se dizolvă 24 g carbonat acid de sodiu (NaHCO₃) și 27 g carbonat de sodiu anhidru (Na₂CO₃) în apă distilată și se diluează la 1000 mL cu apă distilată;
- **albastru de metilen, soluție neutră**: se dizolvă 0,350 g albastru de metilen în apă distilată și se diluează la semn într-un balon cotat de 1000 mL cu apă distilată;
- **albastru de metilen, soluție acidă**: se dizolvă 0,350 g albastru de metilen în 500 mL apă distilată și se adaugă 6,5 mL acid sulfuric 95-97%, se omogenizează și diluează la semn cu apă distilată, într-un balon cotat de 1000 mL. Soluțiile de albastru de metilen se prepară cu minim 24 h înainte de utilizare.
- **soluție ER** – sare de sodiu a acidului dodecil benzen sulfonic: se cântăresc 400...450 mg sare de sodiu a acidului dodecil benzen sulfonic, se transvazează soluția într-un balon cotat de 1000 mL, se aduce la semn cu apă distilată și se omogenizează;
- **soluție EL** – sare de sodiu a acidului dodecil benzen sulfonic: se măsoară 25 mL soluție ER și se trec într-un balon cotat de 500 mL, se omogenizează, după care se aduce la semn cu apă distilată. Soluția se prepară și se folosește numai în cursul aceleiași zile. Concentrația masică de substanță activă față de albastrul de metilen (MBAS), ρ_x , exprimată în miligrame pe mililitru, pentru soluția etalon este dată de ecuația:

$$\rho_x = (m \times f_1) / V \quad (65)$$

Unde:

m=masa, de substanță activă față de albastrul de metilen – MBAS (ca ester) utilizat pentru prepararea soluției etalon, în mg;

f_1 =factorul de transformare în MBAS a sare de sodiu a acidului dodecil benzen ca substanță activă față de albastrul de metilen (1);
 V =factorul de corecție al volumului ($V= 20$ mL).

Trasarea curbei de etalonare

Din soluția etalon de lucru se măsoară volume de 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0; 8,0 mL și se diluează cu apă distilată până la 100 mL. Fiecare porțiune se introduce în câte o pâlnie de separare de capacitate 500 mL și se tratează ca la modul de lucru, proba zero constituind proba de referință.

Soluțiile finale ale probelor etalon conțin următoarele cantități de agent de suprafață: 0; 22,50; 45,00; 67,50; 90,00; 135,00; 180,00 μg MBAS. Se măsoară absorbanta fiecărei soluții, inclusiv proba zero, la lungimea de undă 650nm în cuve de sticlă, cu drumul optic de 10mm – 50 mm. Absorbantele soluțiilor sunt direct proporționale cu concentrațiile lor.

Mod de lucru:

- ☞ Într-o pâlnie de separare cu capacitatea de 500 mL se transvazează un volum de probă de apă uzată, de cca. 50 – 100 mL. Proba de analizat trebuie să conțină între 20 – 200 μg substanță activă față de albastrul de metilen (MBAS). Pentru un conținut mai mare de substanță activă față de albastrul de metilen (MBAS) se poate utiliza un volum mai mic de probă adus cu apă distilată la 100 mL;
- ☞ Se adaugă 5 mL soluție neutră de albastru de metilen, 10 mL soluție tampon și 15 mL cloroform. Se agită uniform și ușor pâlnia de separare timp de 1 minut;
- ☞ Se rotește ușor pâlnia pentru desprinderea picăturilor de pe pereții acesteia și se lasă apoi la decantat 2 minute pentru separarea cât mai completă a fazelor, apoi se scurge cât mai mult posibil faza cloroformică într-o a doua pâlnie de separare care conține 110 mL apă distilată și 5 mL soluție acidă de albastru de metilen. Se agită uniform, dar nu prea puternic timp de 1 minut;
- ☞ Se filtrează faza cloroformică printr-un filtru cu vată hidrofilă umezită cu cloroform, într-un balon cotat de 50 mL;
- ☞ Se repetă extracția soluției alcaline și acide utilizând câte 10 mL cloroform pentru extracție (se realizează 3 extracții);

☞ Se separă faza cloroformică și se filtrează, prin același filtru, în balonul cotate. Se diluează la semn cu cloroform și se omogenizează;

☞ Absorbanța soluțiilor se analizează spectrofotometric.

3.3.11. Determinarea spectrofotometrică a zincului

Zincul se regăsește cu precădere în apele uzate din stațiile de galvanizare, din industria farmaceutică și din industria electronică. Cantități însemnate de ape încărcate cu zinc rezultă din procesele hidrometalurgice de obținere a aurului și argintului.

Principiul metodei: În mediu acid, ionii de zinc reacționează cu ferocianura de potasiu. Precipitatul format modifică turbiditatea soluției. Intensitatea turbidității se fotometrează la un spectrofotometru UV-VIS. Metoda este cea prezentată în standardul STAS 6327-81 [55].

Reactivi:

☞ Acetat de sodiu, soluție 10%;

☞ Acid clorhidric, $\rho = 1,19 \text{ g/cm}^3$;

☞ Acid sulfuric, $\rho = 1,84 \text{ g/cm}^3$;

☞ Clorură de amoniu, soluție 10%;

☞ Ferocianură de potasiu, soluție 0,5%;

☞ Soluții etalon de zinc;

○ *soluție etalon A:* 0,4398 g sulfat de zinc ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) se introduc într-un balon cotate de 100 cm^3 și se aduce la semn cu apă distilată. 1 cm^3 soluție etalon A conține 1 mg Zn^{2+}

○ *soluție etalon B:* 1 cm^3 soluție etalon A, se introduc într-un balon cotate de 100 cm^3 și se aduce la semn cu apă distilată. 1 cm^3 soluție etalon B conține $0,01 \text{ mg Zn}^{2+}$

☞ Sulfit de sodiu, soluție 10% (se utilizează soluție proaspăt preparată)

☞ Sulfat de fier (II) și amoniu $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ soluție: 0,1404 g sulfat de fier (II) și amoniu se introduc într-un balon cotate de 200 cm³, se adaugă 50 cm³ de apă distilată, 4 cm³ acid sulfuric $\rho = 1,84 \text{ g/cm}^3$ și se aduce la semn cu apă distilată. Soluția se păstrează la rece.

Modul de lucru:

✎ Se adaugă reactivii indicați în Tabelul 29 în flacoane Erlenmeyer respectând ordinea din tabel;

✎ După 5 minute de la adăugarea ultimului reactiv, se adaugă în fiecare flacon câte 1 cm³ soluție de ferocianură de potasiu și conținutul vaselor se agită;

Tabelul 29 Prepararea soluțiilor pentru trasarea curbei de calibrare.

Soluție etalon B de Zn, cm ³	0	1,25	2,5	3,75	5	6,25	12,5
Soluție de acetat de sodiu, cm ³	1	1	1	1	1	1	1
Soluție de sulfat de fier II și amoniu, cm ³	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Apă distilată	25	23,75	22,5	21,25	20	18,75	12,5
Acid clorhidric, cm ³	1	1	1	1	1	1	1
Soluție de clorură de amoniu, cm ³	20	20	20	20	20	20	20
Soluție de sulfat de sodiu, picături	1	1	1	1	1	1	1

✎ După 10 minute de la introducerea soluției de ferocianură de potasiu, fiecare soluție se fotocalorimetrează față de soluția zero, care constituie referința, la $\lambda = 420 \text{ nm}$;

✎ Se trasează curba de etalonare funcție de concentrațiile corespunzătoare de Zn, în mg/dm³: 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 și 5 mg Zn(II)/dm³;

✎ Într-un flacon Erlenmeyer de 100 cm³ se introduc 25 cm³ probă de apă;

✎ Se adaugă: 1 cm³ soluție de acetat de sodiu, 0,2 cm³ soluție de sulfat de fier II și amoniu, 1 cm³ acid clorhidric, 20 cm³ soluție de clorură de amoniu și 1 cm³ soluție de sulfit de sodiu, se agită după fiecare adaus de reactiv;

✎ După 5 minute se adaugă 1 picătură soluție de ferocianură de potasiu și se agită;

✎ După 10 minute se determină extincția la spectrofotometru la $\lambda = 420$ nm.

Se determină concentrația de zinc, mg/dm³, pe baza curbei de etalonare realizată cu soluțiile descrise în Tabelul 29.

3.3.12. Determinarea produselor petroliere. Metoda spectrofotometrică

Marea majoritate a produselor petroliere sunt extrem de puțin solubile în apă dar formează sisteme coloidale stabile cu aceasta. Prezența lor poate denatura semnificativ cantitatea de oxigen dizolvată în apă conducând la dezechilibre ecologice. În cantități mari, deversările accidentale de petrol și combustibili petrolieri grei formează „pete de ulei” care se întind pe suprafețe mari și sunt foarte greu de îndepărtat după primele 24 de ore.

Produsele petroliere prezente în concentrații de 0,1-10 mg/L prezente în apele de suprafață și în apele uzate se determină spectrofotometric conform SR 7877-2/1995 [56].

Principul metodei: produsele petroliere împreună cu unele substanțe prezente în apă se extrag la pH<5 în CCl₄. După extracție se dozează produsele petroliere prin spectrometrie în infraroșu (IR), măsurând absorbanța la 2930 cm⁻¹ corespunzătoare legăturii =CH₂.

Reactivi:

- ☞ Acid clorhidric, $\rho=1,19$ g/cm³;
- ☞ Sulfat de sodiu anhidru;
- ☞ Silicagel cu granulație de 60...10 mesh;
- ☞ Tetraclorură de carbon;

☞ Etalon E1 de produse petroliere format din: 37,5 g hexadecan ($C_{16}H_{34}$), 37,5 g izooctan (C_8H_{18}) și 25 g toluen (C_7H_8);

☞ Soluția etalon E2: se introduc 0,05 g etalon E1 într-un balon cotat de 100 mL și se completează la semn cu CCl_4 ; 1 mL soluție conține 0,5 mg etalon de produse petroliere

☞ Soluția etalon E3: se introduce 1 mL soluție etalon E2 într-un balon cotat de 100 mL și se completează la semn cu CCl_4 ; 1 mL soluție conține 0,005 mg etalon de produse petroliere.

Modul de lucru:

✎ Se pregătește și se aduce în regim de funcționare spectrofotometrul IR. Se înregistrează spectrul în domeniul $3150...2750\text{ cm}^{-1}$ și se măsoară absorbanta la 2930 cm^{-1} ;

✎ Se prepară două serii de soluții etalon:

- Într-o serie de 5 baloane cotate de 50 mL, se introduc 20 mL, 10 mL, 5 mL, 2 mL și 1 mL din soluția etalon E2 și se aduce la semn cu CCl_4 . Soluțiile etalon conțin 0,2 mg/mL, 0,1 mg/mL, 0,05 mg/mL, 0,02 mg/mL și 0,01 mg/mL solvent (CCl_4) sau 10 mg; 5 mg; 2,5 mg; 1 mg și 0,5 mg produse petroliere/L probă.
- Într-o altă serie de 4 baloane cotate de 50 mL, se introduc 25 mL, 20 mL, 15 mL și 10 mL de soluție etalon E3, și se aduce la semn cu CCl_4 . Soluțiile etalon conțin: 0,0025 mg/mL, 0,002 mg/mL, 0,0015 mg/mL și 0,001 mg/mL solvent sau 0,125 mg; 0,1 mg; 0,075 mg și 0,05 mg produse petroliere/L probă.

✎ Se măsoară absorbanțele pentru fiecare soluție etalon E2 și E3 și cele două serii de soluții etalon preparate anterior;

✎ Se trasează curbele de calibrare $f(c)=A$;

✎ Se acidulează 1L probă de apă, care a fost conservată maxim 24 h, prin adăugarea a 5 mL HCl (1:3), $pH < 5$;

✎ Se pregătește coloana cromatografică cu umplutură de silicagel;

- ✎ Se introduce proba în pâlnia de separare și se extrage de 2 ori cu câte 25 mL de CCl_4 , agitând puternic, se lasă 5 minute pentru separarea fazelor. Se filtrează faza organică printr-o hârtie de filtru cutată care conține 1 g sulfat de sodiu anhidru. Se montează pâlnia de filtrare deasupra coloanei cromatografice;
- ✎ Se măsoară la 2930 cm^{-1} absorbanța soluției obținute după trecere ei peste coloana cromatografică, se înregistrează spectrul folosind CCl_4 ca martor;
- ✎ Se citește pe curba de etalonare cantitatea de produse petroliere corespunzătoare absorbanței respective exprimată în mg/L probă.

4 METODE AVANSATE DE EPURARE A APELOR UZATE

Din punct de vedere istoric, primele stații de epurare au apărut în Anglia secolului XIX ca urmare a epidemiilor generate de infestarea biologică a Tamisei; aceste stații epurau apele menajere rezultate din sistemul de canalizare al Londrei. La finalul secolului XIX, în 1898, s-a introdus și primul indicator de calitate al apei, CBO₅.

Istoria dezvoltării industriale este indisolubil legată de creșterea poluării iar apa este factorul de mediu cel mai puternic afectat datorită capacității deosebite de a dizolva nenumărate substanțe (polare, ionice) sau de a forma sisteme disperse stabile. Dacă în secolul XIX, în epoca Revoluției Industriale, problema poluării apelor naturale nu era nici măcar formulată, efectele negative ale dezvoltării și industrializării asupra mediului au condus în a doua jumătate a secolului XX la formularea unui cadru legislativ, cuprinzând regulamente restrictive referitoare la impactul activităților umane asupra calității mediului, cu precădere asupra calității apelor.

Totuși, ritmul dezvoltării globale a omenirii implică fabricarea și utilizarea unei game din ce în ce mai diverse de materiale al căror efect poluant sau toxic este din ce în ce mai accentuat, chiar și la concentrații scăzute.

Pe de altă parte resursele de apă utilizabile în consumul casnic și în procesele industriale nu sunt nelimitate; pe Terra există cantități impresionante de apă, dar covârșitoarea lor majoritate sunt ape saline (mări și oceane) în timp ce rezervele de apă dulce reprezintă sub 3% și sunt distribuite majoritar în calotele glaciale (1,8%) și în apele subterane (0,9%), ca urmare numai 0,3 % din apa de pe pământ este direct utilizabilă în activitățile antropice. Această realitate face ca epurarea apelor uzate să dobândească o nouă dimensiune; cerințele de epurare formulate pentru perspectiva imediată (2014 – 2020) impun epurarea apei pentru re folosire

directă în consumul menajer sau în industrie, evitând deversarea în emisar, pentru a evita re-tratarea, care – la rândul ei - implică costuri semnificative.

Metodele tradiționale de epurare se pot clasifica în:

- Metode care se bazează pe concentrarea poluanților: filtrarea, floclarea, coagularea, adsorbția pe cărbune activ, adsorbția de schimb ionic;
- Metode care urmăresc distrugerea (uzual oxidarea) poluanților: tratamentul biologic, oxidarea catalitică, striparea cu aer, tratamentul chimic utilizând clor, permanganat de potasiu, ozon, apă oxigenată și iradiere cu radiație ultravioletă.

Procesele care se bazează pe concentrarea poluanților trebuie apoi completate cu etape de neutralizare a poluanților rezultați. Uneori recuperarea poluanților prezintă interes economic (de exemplu în cazul metalelor nobile sau a metalelor grele scumpe cum este cobaltul) dar de cele mai multe ori aceste procese ridică probleme de mediu la fel de mari ca și problema inițială a apei poluate.

Procesele care vizează degradarea poluanților ar trebui ideal să conducă la produși netoxici, cum sunt azotul, dioxidul de carbon și apa. În realitate, compușii anorganici și majoritatea compușilor organici nu sunt biodegradabili prin procese aerobe, iar în condiții anaerobe se pot transforma în compuși și ei la rândul lor deosebit de toxici. Procesele chimice oxidative conduc de asemenea la sub-produși poluanți sau toxici care transformă o problemă (a epurării poluanților uzuali) într-o altă problemă, mult mai dificil de rezolvat (epurarea poluanților recalcitranti).

Este bine-cunoscută problema stațiilor de epurare actuale legată de tratarea/neutralizarea nămolurilor de epurare rezultate din procesele convenționale în treapta de epurare chimică. Utilizarea ca îngrășământ necesită prelucrări suplimentare (de dezinfecție) iar dacă stațiile primesc și ape industriale, aceste nămoluri – încărcate cu metale grele și alți poluanți industriali – devin practic inutilizabile în agricultură. Utilizarea lor ca materiale de construcții poate reprezenta o alternativă dar costurile implicate fac ca această soluție să nu fie, deocamdată, comercializabilă.

Ne aflăm astfel în situația în care sunt necesare noi metode de epurare a apelor, capabile să îndeplinească cerințele de dezvoltare durabilă și de eficiență economică.

Câteva dintre procesele de îndepărtare a poluanților din apele uzate sunt prezentate în Tabelul 30 cu avantajele și dezavantajele lor majore.

Tabelul 30 Procese principale de îndepărtare a poluanților din apele uzate [57].

Tehnologia utilizată	Avantaje	Dezavantaje
Biodegradarea	Tehnologie viabilă din punct de vedere economic.	Proces lent care necesită stabilirea de condiții optime de mediu (temperatură, întreținere, nutriție).
Coagularea/ Flocularea	Tehnologie simplă, viabilă economic.	Tehnologie producătoare de mari cantități de reziduuri, dificil de manipulat și îndepărtat.
Separarea pe membrane	Procedeu care permite îndepărtarea unei game variate de poluanți.	Metodă scumpă datorită condițiilor necesare (presiune înaltă). Nu permite tratarea de volume mari de ape uzate.
Procese care utilizează biomasa	Proces ieftin care nu necesită regenerarea.	Proces lent, performanța depinde de factorii externi de mediu (pH, concentrația de săruri).
Adsorbția	Cărbunele activ este practic un „adsorbant universal”, cu eficiență acceptabilă	Nu este eficient în îndepărtarea poluanților la concentrații extreme (foarte mici și foarte mari). Regenerarea este un proces costisitor.
Schimbul ionic	Prin regenerare nu se pierde adsorbant.	Limitare din punct de vedere economic și al speciilor care pot fi epurate.
Oxidare	Proces rapid și eficient.	Cost ridicat datorită consumului de energie și de substanțe chimice.
Procese de oxidare avansată	Nu este un proces consumator de substanțe chimice. Nu produce reziduuri. Este un proces eficient chiar și pentru poluanți recalcitranti.	Nu este viabil încă din punct de vedere economic. Conduce în unele cazuri la formarea de produși secundari toxici. Determină constrângeri de ordin tehnic.

Foarte intens investigate în ultima perioadă sunt *Procesele de Oxidare Avansată* utilizând radiația solară, ca o alternativă pentru procesele convenționale de epurare a apelor uzate [58, 59, 60]. În majoritatea țărilor, energia solară este abundentă astfel încât ea poate fi folosită ca sursă pentru detoxificarea fotocatalitică a apei poluate [61].

4.1. Epurarea apelor uzate prin adsorbție

Adsorbția este un fenomen de suprafață. Atunci când un fluid pur este în contact cu o suprafață solidă (adsorbant), forțele intermoleculare de atracție dintre fluid și solid fac ca moleculele de fluid (adsorbat) să fie concentrate la suprafață.

Adsorbția sau concentrarea substanțelor pe suprafața solidelor prezintă interes în procesele de epurare a apelor în varianta de adsorbție lichid-solid L/S. În urma adsorbției, concentrația poluantului în soluție scade dar adsorbția este un proces de echilibru deci cantități de poluant vor rămâne întotdeauna rezidente în soluție. Funcție de calitatea adsorbantului și eficiența procesului, cantitatea de poluant neepurată poate fi foarte scăzută, permițând deversarea în emisar.

Din punct de vedere cantitativ adsorbția la interfața L/S se exprimă prin următoarele mărimi:

- *coeficientul molar de adsorbție*, Γ_s (exprimat în mol/L), reprezintă numărul de moli de component adsorbit pe unitatea de masă de adsorbant:

$$\Gamma_s = \frac{n_1}{m_2} \quad (66)$$

Unde:

n_1 = numărul de moli de component, moli;

m_2 = masa de adsorbant, g.

- *coeficientul masic de adsorbție*, χ (exprimat în mg/g), reprezintă masa de component adsorbită pe unitatea de masă de adsorbant:

$$\chi = \frac{m_1}{m_2} \quad (67)$$

$$\chi = \frac{(c_i - c_f) \cdot V_p \cdot E_{M^{z+}}}{m_{ss}} \quad (68)$$

Unde:

m_1 = masa de component, mg;

m_2 = masa de adsorbant, g;

c_i = concentrația inițială a soluției de M^{z+} (înainte de adsorbție);

c_f = concentrația finală a soluției de M^{z+} (după adsorbție);

V_p = volumul probei luate în lucru, mL;

$E_{M^{z+}}$ = echivalentul-gram al ionului metalic

- *randamentul de adsorbție (sau eficiența de epurare)*, η (%), indică procentul de component adsorbit:

$$\eta = \frac{c_0 - c_f}{c_0} \cdot 100 \quad (69)$$

Unde:

c_0 =concentrația inițială a Cd^{2+} , mg/L;

c_f =concentrația reziduală a Cd^{2+} după adsorbție, mg/L.

Variația coeficienților de adsorbție cu concentrația de echilibru a componentului adsorbit reprezintă *izoterma de adsorbție*. Forma izotermei de adsorbție, respectiv tipul izotermei este influențată atât de natura fazei lichide (adsorbat) cât și de natura fazei solide (adsorbant).

Adsorbantii sunt sisteme capilare sau pulberi în suspensie a căror suprafață este, de obicei neomogenă. În cazul adsorbantilor solizi suprafața reală este întotdeauna cu mult mai mare decât cea geometrică. Mărima care măsoară suprafața reală a solidelor se numește suprafață specifică (S_{sp}) și este exprimată în m^2/g .

$$S_{sp} = \frac{S}{m} \quad (70)$$

Unde:

S = suprafața adsorbantului, m^2 ;

m =cantitatea de adsorbant, g.

Materialele adsorbante uzuale sunt cărbunii activi vegetali, animalii (de oase, sânge) sau artificiali (rezultați din degradarea anaerobă a polimerilor organici), argilele, pământurile decolorante, zeoliți, aluminosilicați naturali sau de sinteză, rășini sintetice, polimeri și schimbători de ioni.

Cărbunele activ este un adsorbant cu largă utilizare în reținerea poluanților prezenți în apele uzate. Caracteristica principală a cărbunelui activ este suprafața specifică deosebit de mare, datorată prezenței porilor, putând atinge câteva sute de m^2/gram . O altă caracteristică importantă și controlabilă a cărbunilor activi este afinitatea pentru variate tipuri de poluanți; prin procesul de obținere, suprafața cărbunilor activi conține grupări slab polare (carbonil, carboxil) care permit adsorbția eficientă a speciilor nepolare sau polare, cu precădere organice. Cărbunii activi au eficiență medie în îndepărtarea poluanților ionici, cum sunt metalele grele. Această eficiență poate fi crescută prin optimizarea condițiilor de adsorbție, cu precădere durata în care apa uzată este în contact cu adsorbantul.

Izoterme de adsorbție

Se cunosc peste 100 de ecuații ale izotermelor derivate din considerații fizice matematice și/sau experimentale. Acestea sunt justificate de diferitele tipuri de adsorbții: solid/gaz (S/G), solid/lichid (S/L) și lichid/gaz (L/G).

Izotermele de adsorbție reprezintă corelații între coeficientul molar (sau masic) de adsorbție și concentrația de echilibru a speciei adsorbite.

Izotermele de adsorbție sunt utilizate pentru a descrie caracteristicile de adsorbție ale adsorbantului (utilizat pentru epurarea apelor) și mecanismele de adsorbție. Aceste izoterme au fost stabilite inițial pentru procese de adsorbție la interfața gaz/solid și extinse apoi asupra adsorbției din soluții pe adsorbanti solizi la interfața lichid/solid. Dintre izotermele care descriu marea majoritate a proceselor de adsorbție a poluanților din apele uzate pe adsorbantii solizi, cele mai des menționate în literatura de specialitate sunt izoterma Langmuir și izoterma Freundlich.

Izoterma Langmuir caracterizează adsorbția chimică, monostrat, pe un substrat omogen și pe un domeniu larg de concentrații. Expresia matematică a izotermei Langmuir este:

$$\Gamma = \frac{X}{m} = \frac{\Gamma_m b c_e}{1 + b c_e} \quad (71)$$

Unde:

$X = c_i - c_e$, diferența dintre concentrația inițială a solutului și concentrația finală a solutului la echilibru, mg/L);

m = concentrația adsorbantului în sistemul de adsorbție, g/L;

Γ = coeficientul de adsorbție;

Γ_m = coeficientul maxim de adsorbție;

b = constantă de interacțiune adsorbit-adsorbant.

Ecuția 71 poate fi liniarizată:

$$\frac{c_e}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_m b} + \frac{c_e}{\Gamma_m} \quad (72)$$

Coeficientul de adsorbție se calculează cu relația:

$$\Gamma = \frac{(c_i - c_e) V}{m_{ads}} \quad (73)$$

Se reprezintă grafic $c_e/\Gamma = f(c_e)$; panta dreptei de liniarizare este reprezentată de inversul coeficientul maxim de adsorbție al poluantului pe substratul analizat iar din ordonata la origine se poate calcula valoarea parametrului b . Parametri adsorbției Langmuir sunt deci Γ_m și b .

Pentru substraturi cu grad scăzut de omogeneitate s-a constatat că adsorbția unui component din soluție, la concentrații mici, respectă **izoterma Freundlich** descrisă de relația empirică:

$$\Gamma = k \cdot c^{1/n} \quad (74)$$

Unde:

Γ = coeficient molar de adsorbție;

k, n = constante empirice;

k = coeficientul de adsorbție când $c = 1$ mol/L;
 n = abaterea izotermei de la o dreaptă, $n = (0.1 \div 0.5)$.

Ecuția liniarizată a izotermei Freundlich este:

$$\lg \Gamma = \lg k + 1/n \lg c \quad (75)$$

Reprezentarea grafică a $\lg \Gamma = f(\lg c)$ permite determinarea prin extrapolare a parametrilor ecuației Freundlich, k și n , care au valori pozitive dar cu variabilitate mare pentru diferite sisteme adsorbant/adsorbat.

4.1.1. Îndepărtarea metalelor grele prin adsorbție pe cărbune activ


Prezența metalelor în apele reziduale constituie o problemă pentru mediu datorită toxicității acvatice ridicate, toxicității umane, precum și datorită efectului de inhibare a proceselor de epurare biologică (inhibarea acțiunii nămolului activ).

Principiul metodei: optimizarea procesului de adsorbție pe cărbune activ a ionilor de Cd^{2+} prezenți în apele uzate. Concentrația de Cd^{2+} se determină prin spectroscopie de adsorbție atomică (AAS), la $\lambda_{\text{Cd}}=228,8$ nm.


Reactivi:

- ☞ Cărbune activ, Scharlau, $M=12,01$;
- ☞ Soluție de HCl 0,1 N;
- ☞ Soluție de NaOH 0,1 N;
- ☞ Se prepară 1 L de soluție stoc de CdCl_2 500 mg/L (sau 500 ppm).

Modul de lucru și etapele experimentale:

 **Pregătirea cărbunelui activ:** Se cântăresc 25 g cărbune activ și se introduc într-un pahar Berzelius împreună cu 1 L agent spălare (soluție de HCl 0,1N sau soluție de NaOH 0,1N). Se agită pe un agitator magnetic timp de 2h. Amestecul se filtrează, iar cărbunele spălat rămas pe filtru este uscat.

Determinarea timpului optim de contact:

 Se prepară soluția sintetică corespunzând unei ape încărcate cu cadmiu cu $c = 100$ ppm, prin diluarea 1:5 a soluției stoc de 500 ppm;

- ✎ Se determină concentrația exactă a soluției sintetice prin spectroscopie de absorbție atomică, utilizând lampa corespunzătoare ionului Cd^{2+} ;
- ✎ În șase pahare Berzelius se introduce câte 1 g cărbune activ, și 100 mL soluție de CdCl_2 100 ppm și se agită pe un agitator magnetic/mecanic timp diferiți pentru fiecare pahar: 15; 30; 45; 60; 90; 120 și respectiv 150 min;
- ✎ La finalul duratei prestabilite, amestecul din fiecare flacon se filtrează pe hârtie de filtru;
- ✎ Filtratul se analizează prin spectroscopie de absorbție atomică (AAS) pentru a determina concentrația reziduală;
- ✎ Se calculează eficiența adsorbției (randamentul epurării, %) pentru fiecare din timpi de contact analizați, cu relația:

$$\eta = \frac{(c_i - c_t)}{c_i} \cdot 100 \quad (76)$$

Unde: c_i și c_t reprezintă concentrațiile inițiale și la momentul t ale ionului de cadmiu, determinate prin spectroscopie de absorbție atomică.

- ✎ Se trasează graficul de dependență al eficienței adsorbției funcție de durata procesului (timpul de contact) și se estimează prin interpolare timpul optim de contact pentru 100 mL soluție de Cd^{2+} cu concentrația 100 ppm. Acesta este timpul necesar stabilirii echilibrului de adsorbție.

Determinarea masei optime de cărbune activ: Timpul de contact determinat anterior și considerat optim este utilizat pentru determinarea masei optime de cărbune activ necesară pentru 100 mL soluție astfel încât eficiența de epurare să fie maximă.

- ✎ În patru pahare Berzelius se introduc câte 100 mL soluție CdCl_2 100 ppm și cantități diferite de cărbune activ: 0,5 g, 1,5 g, 2 g și 4 g;
- ✎ Sistemele de adsorbție se supun agitării magnetice pe o durată egală cu timpul optim stabilit anterior;
- ✎ Se determină concentrațiile reziduale de Cd^{2+} pentru fiecare probă și se determină eficiențele de epurare, utilizând relația 76;

- Se reprezintă grafic $\eta=f(m_{ss})$, și se determină prin interpolare masa optimă de cărbune activ pentru 100 mL soluție de Cd^{2+} .

Construirea **izotermelor de adsorbție (Langmuir și Freundlich)**, identificarea mecanismului de adsorbție și studierea eficienței procesului.

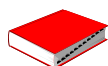
- Din soluția stoc de $CdCl_2$ de 500 ppm se prepară soluții având următoarele concentrații: 200 ppm, 100 ppm, 50 ppm, 25 ppm și 12,5 ppm;
- În cinci pahare Berzelius se introduc câte 100 mL soluție $CdCl_2$ cu concentrațiile anterior precizate, se adaugă masa optimă de cărbune activ și se agită până la atingerea echilibrului (pe o durată egală cu timpul optim de contact);
- Se filtrează și se determină concentrațiile de echilibru de Cd^{2+} , c_e (mg/L);
- Se calculează coeficienții molari și masici de adsorbție și se trasează izotermele de adsorbție;
- Se calculează eficiențele proceselor de adsorbție și se trasează graficele $\eta=f(c_{Cd})$.

Temă de lucru: Modelați izotermele de adsorbție Langmuir și Freundlich, determinați parametri adsorbției și eficiențele de epurare și completați Tabelul 31. Pentru modelarea izotermelor utilizați relațiile 72-75.

Tabelul 31 Valorile parametrilor de adsorbție.

$c_i Cd^{2+}$ (ppm)		Izotermă/ Parametru				
		200	100	50	25	12,5
Langmuir	Γ_m					
	b					
	R^2					
Freundlich	K					
	n					
	R^2					
η (%)	-					

Observație: Metoda poate fi utilizată și pentru adsorbția altor ioni ai metalelor grele (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , etc.) pe cărbune activ. Pentru studii de adsorbție a altor specii și/sau a altor adsorbanți, algoritmul experimental este similar, diferențele fiind impuse de modul de evaluare a concentrației de poluant (spectroscopie, cromatografie, etc.).



Rezultatele obținute vor fi prezentate sub forma unui raport care să includă: stadiu actual în domeniul epurării apelor uzate prin adsorbție pe cărbune activ, prelucrarea datelor experimentale, rezultate și discuții, concluzii și referințe bibliografice.

4.1.2. Îndepărtarea metalelor grele din apele uzate prin adsorbție de schimb ionic pe cationiți

Procesul adsorbției prin schimb ionic este foarte asemănător reacțiilor chimice de schimb (neutralizare, precipitare), deosebirea fiind că se produce exclusiv pe suprafața adsorbantului solid. Adsorbția de schimb ionic constă din înlocuirea unor ioni din soluție cu ionii adsorbantului sau ai schimbătorului de ioni respectiv. Ionii schimbați pot fi cationi, anioni sau ambele categorii, după cum schimbătorul de ioni este cationit, anionit sau amfolit.

Schimbul ionic se referă la interacțiunea unei specii ionice aflată într-o soluție apoasă de electrolit cu un material solid adsorbant care poate fi o matrice polimerică organică funcționalizată sau o structură care conține grupe funcționale capabile de schimb ionic. Schimbătorii de ioni sunt definiți ca materiale solide insolubile (sau lichide nemiscibile) care conțin în structura lor ioni capabili de a fi schimbați cu alți ioni de aceeași sarcină din soluțiile de electrolitiți cu care vin în contact. Desfacerea și reformarea de legături ionice nu afectează structura de bază (scheletul) schimbătorului de ioni.

Importantă pentru aplicațiile practice este reversibilitatea acestui proces, ionii reținuți de schimbător pot fi trecuți din nou în soluție iar schimbătorul de ioni regenerat poate fi reutilizat.

Schimbătorii de ioni utilizați în procesele industriale sunt copolimeri de stiren cu divinilbenzen având grefate grupări acide sau alcaline care permit schimbul de cationi, respectiv de anioni.

Anioniții sau schimbătorii de anioni conțin ca grupare de schimb de obicei o bază cuaternară (forma OH) sau o sare cuaternară de amoniu (forma Cl), iar adsorbția de schimb ionic decurge după reacțiile:



Cationiții sau schimbătorii de cationi se pot clasifica în:

- Cationiți puternic acizi, cu grupări de tip $-SO_3H$ (forma H) sau $-SO_3Na$ (forma Na);
- Cationiți slab acizi, cu grupări $-COOH$ (forma H), $-COONa$ (forma Na) sau $-OH$.

Adsorbția de schimb cationic decurge după reacțiile generale de echilibru:



Principiul metodei: constă în epurarea apelor uzate care conțin ioni ai metalelor grele (Zn^{2+} , Ni^{2+} sau Cu^{2+}) prin adsorbție de schimb ionic pe cationiți.

Reactivi:

☞ Sulfat de zinc, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $M = 287,55$

☞ Azotat de nichel, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $M = 290,80$

☞ Sulfat de cupru, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $M=249,68$

☞ Se prepară soluții stoc de sulfat de zinc, azotat de nichel și sulfat de cupru, cu concentrațiile de 0,1 M, prin dizolvarea cantităților corespunzătoare pentru a forma 500 mL de soluție.

☞ Se prepară soluțiile sintetice de poluant, prin diluarea soluțiilor stoc la 250 mL, astfel:

- Sulfat de zinc: $5 \cdot 10^{-3}$, 10^{-2} , $5 \cdot 10^{-2}$, 10^{-1} M.
- Azotat de nichel: $5 \cdot 10^{-3}$, 10^{-2} , $5 \cdot 10^{-2}$, 10^{-1} M.
- Sulfat de cupru: $5 \cdot 10^{-3}$, 10^{-2} , $5 \cdot 10^{-2}$, 10^{-1} M.

✍ Schimbători de ioni: PUROLITE C-100H, cationit sulfonic, forma Na^+ , cu gruparea de schimb $-\text{SO}_3\text{Na}$. Cationitului C-100H are structură microporoasă (gel), capacitate mare de schimb ionic: 2,5 mE/g, capacitate volumică totală: 2,0 val/L, greutate specifică în apă: 1,29, umiditate: 44-48 g/L, variația de volum maxim: 5% și stabilitate termică până la 120°C.

Dozarea Zn^{2+} prin titrare: Soluția de analizat (10 mL) se aduce la $\text{pH} = 5$ utilizând câteva picături de soluție NaOH 0,1N, se adaugă 10 mL soluție tampon amoniu (1 M de NH_4Cl și soluție 1 M de NH_4OH) până la dizolvarea precipitatului de $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Se adaugă murexid și se titrează cu soluție de complexon III 10^{-2} M până la trecerea culorii de la galben la violet. 1 mL soluție 10^{-2} M complexon III corespunde la 0,6537 mg Zn.

Dozarea Ni^{2+} prin titrare: La 100 mL soluție de titrat se adaugă murexid și 5 mL soluție tampon amoniacal cu $\text{pH} = 10$. Se titrează până aproape de punctul de echivalență, când se mai adaugă 10 mL amoniac concentrat. Se titrează în continuare până la trecerea culorii de la galben la violet. 1 mL soluție 10^{-2} M complexon III corespunde la 0,5871 mg Ni.

Dozarea Cu^{2+} prin iodometrie: Se va determina cantitatea de cupru aflată în soluție prin metoda iodometrică. Sărurile cuprice sunt reduse de ioduri conform reacției:



În soluția acidă de sare cuprică ($\text{pH}=0,3-7$) se adaugă o cantitate de iodură de potasiu de 3,5 ori mai mare decât aceea rezultată din raporturile stoichiometrice ale reacției. Se separă precipitatul de iodură cuproasă albă, iar iodul rezultat se titrează cu tiosulfat de sodiu.

Din cauză că iodul este adsorbit puternic de precipitatul de iodură cuproasă, sfârșitul titrării se observă mai greu, deoarece odată soluția decolorată, are loc





recolorarea, din nou în albastru, ca urmare a iodului eliberat din precipitat. Pentru a înlătura acest dezavantaj, soluția se acidulează cu acid sulfuric la pH=0,5-3, apoi spre sfârșitul titrării se adaugă 10 mL soluție 10^{-1} M de KSCN, când are loc următoarea reacție:



La suprafața precipitatului de CuI se formează un strat de tiocianat cupros mai greu solubil (de 10 ori mai solubil decât iodura cuproasă) și astfel tot iodul înglobat în precipitat ajunge în soluție, ceea ce duce la obținerea unui viraj net și persistent până la sfârșitul titrării.

Modul de lucru și etapele experimentale:

Etapa 1: Determinarea timpului optim de contact:

-  În cinci pahare Berzelius, la 100 mL soluție de Me^{z+} de concentrație $5 \cdot 10^{-3}$ M se adaugă 1 g de schimbător de ioni (C-100); se agită cu agitatorul magnetic pe întreaga durată a timpului de contact, t , stabilit la: 5, 10, 15, 20 respectiv 25 minute;
-  În alte cinci pahare Berzelius se realizează un set experimental paralel utilizând soluții de concentrație 10^{-1} M;
-  La expirarea timpului stabilit, se întrerupe agitarea și se iau 10 mL probă pentru analiză;
-  Se determină titrimetric concentrația de ion metalic rămas după schimbul ionic și *randamentul de schimb ionic* (%) sau eficiența de epurare, utilizând ecuația 83, în care c_i și respectiv c_t reprezintă concentrațiile inițiale, respectiv după t (min) timp de contact:

$$\eta = \frac{(c_i - c_t)}{c_i} \cdot 100 [\%] \quad (83)$$

Datele obținute se trec în Tabelul 32.

Se reprezintă grafic: $c_t = f(\text{timp})$ și $\eta = f(\text{timp})$. Din reprezentarea grafică se determină timpul optim de contact, ca medie a valorilor obținute din testele experimentale efectuate pentru cele două concentrații inițiale.

Tabelul 32 Date experimentale.

t[min]	0	5	10	15	20	25
Conc. Me ^{z+} [mol/L]	5·10 ⁻³					
η [%]						
Conc. Me ^{z+} [mol/L]	10 ⁻³					
η [%]						

Etapa 2: Determinarea raportului optim dintre masa substratului și volumul soluției de poluant:

- ✎ În trei pahare Berzelius, la 100 mL soluție de Me^{z+} de concentrație 5·10⁻³ M se adaugă câte 1, 2 respectiv 3 g de schimbător de ioni (C-100); se agită cu agitatorul magnetic pe durata timpului optim de contact, *t*, stabilit în Etapa 1;
- ✎ În alte trei pahare Berzelius se realizează un set experimental paralel utilizând soluții de concentrație 10⁻¹ M;
- ✎ La expirarea timpului optim de contact, se întrerupe agitarea și se iau 10 mL proba pentru analiză;
- ✎ Se determină titrimetric concentrația de ion metalic rămas după schimbul ionic și *randamentul de schimb ionic* (%) sau eficiența de epurare, utilizând ecuația 84, în care *c_i* și respectiv *c_m* reprezintă concentrațiile inițiale, respectiv finale, pentru fiecare dintre cantitățile de schimbător, *m*:

$$\eta = \frac{(c_i - c_m)}{c_i} \cdot 100 \quad (84)$$

- ✎ Datele obținute se trec în Tabelul 33.
- ✎ Se reprezintă grafic: η=f(*m_s*). Din reprezentarea grafică se determină masa optimă de substrat.

Tabelul 33 Date experimentale

m_s (g)	$c_i = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/L	1	2	3	$c_i = 10^{-1}$ mol/L	1	2	3	
C_m (mol/L)									
η (%)									



Etapa 3: Construirea izotermelor de adsorbție (Langmuir și Freundlich) și discutarea mecanismului de adsorbție precum și studierea eficienței procesului.

- ✎ În patru pahare Berzelius, se introduc 100 mL soluție de Me^{z+} cu concentrațiile: 10^{-1} M, $5 \cdot 10^{-2}$ M, 10^{-2} M, $5 \cdot 10^{-3}$ M;
- ✎ Se adaugă, în fiecare pahar masa optimă de schimbător de ioni determinată în Etapa 2;
- ✎ Se supune agitării magnetice fiecare sistem de adsorbție pentru o durată egală cu timpul optim determinat în Etapa 1;
- ✎ La expirarea timpului optim de contact, se întrerupe agitarea și se iau 10 mL probă pentru analiză;
- ✎ Se determină titrimetric concentrația de ion metalic rămas după schimbul ionic și *randamentul de schimb ionic* (%) sau eficiența de epurare, utilizând ecuația 84;
- ✎ Se calculează coeficienții molari de adsorbție, utilizând ecuația 85:

$$\Gamma = \frac{(c_i - c_e) V}{m_{S.I.}} \quad (85)$$

Unde c_i și c_e reprezintă concentrațiile inițiale și de echilibru (finale) ale cationilor metalici iar $m_{S.I.}$ este masa de schimbător de ioni utilizată.

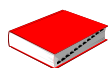
- ✎ Se trasează izotermele de adsorbție, $\Gamma = f(c_e)$ și graficele de eficiență a adsorbției, $\eta = f(c_i)$;

-  Se trasează graficele de liniarizare a izotermelor, pentru ecuațiile Langmuir și Freundlich și se calculează parametri adsorbției;
-  Datele se trec în Tabelul 34.

Tabelul 34 Eficiența adsorbției și valorile parametrilor izotermelor de adsorbție

c_i (mol/L)	10^{-1}	$5 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-3}$
c_e (mol/L)				
η (%)				
Izoterma Langmuir				
Γ_m				
b				
R^2				
Izoterma Freundlich				
K				
n				
R^2				

Observație: Experimentele se realizează secvențial, pentru Zn^{2+} , Ni^{2+} și Cu^{2+} .



Rezultatele obținute vor fi prezentate sub forma unui raport care va include: stadiu actual în domeniul epurării apelor uzate prin adsorbție pe schimbători de ioni, prelucrarea datelor experimentale, rezultate și discuții, concluzii și referințe bibliografice.

4.1.3. Îndepărtarea azotiților din apele uzate prin adsorbție de schimb ionic

Principiul metodei: constă în epurarea avansată a apelor uzate care conțin azotiți prin adsorbție de schimb ionic.

Reactivi:

- ☞ Azotit de nichel $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $M = 290,80$
- ☞ Schimbători de ioni: anionit selectivi pentru nitriți- Purolite A520E

Modul de lucru și etapele experimentale:

✎ Concentrațiile ionilor azotit din soluție se determină conform metodei discutate în paragraful 3.3.6.3.

Etapa 1: Determinarea timpului optim de contact:

- ✎ În cinci pahare Berzelius, la 100 mL soluție conținând 50 mg/L NO_2^- și se adaugă 1 g de schimbător de ioni (A520 E); se agită cu agitatorul magnetic pe întreaga durată a timpului de contact, t , stabilit la: 5, 10, 15, 20 respectiv 25 minute;
- ✎ La expirarea timpului stabilit, se întrerupe agitarea și se iau 10 mL probă pentru analiză;
- ✎ Se determină spectrofotometric concentrația de azotit rămasă după schimbul ionic (metoda a fost prezentată în paragraful 3.3.6.3);
- ✎ Se reprezintă grafic concentrația de NO_2^- rămasă după schimbul ionic $c=f(\text{timp})$, și *randamentul de schimb ionic* (%) sau eficiența de epurare, $\eta=f(\text{timp})$, utilizând ecuația 83, în care c_i și respectiv c_t reprezintă concentrațiile inițiale, respectiv după t (min) timp de contact. Din reprezentarea grafică se determină timpul optim de contact.
- ✎ Datele obținute se trec în Tabelul 35.

Tabelul 35 Date experimentale.

t (min)	0	5	10	15	20	25
Conc. NO_2^- (mg/L)	50					
η [%]						

Etapa 2: Determinarea cantității optime de anionit

- ✎ În trei pahare Berzelius, la 100 mL soluție conținând 50 mg/L NO_2^- se adaugă câte 1, 2 respectiv 3 g de schimbător de ioni (A 520 E); se agită cu agitatorul magnetic pe durata a timpului optim de contact, t , stabilit în Etapa 1.
- ✎ La expirarea timpului optim de contact, se întrerupe agitarea și se iau 10 mL proba pentru analiză.
- ✎ Se determină spectrofotometric concentrația de azotit rămasă după schimbul ionic, și *randamentul de schimb ionic* (%) sau eficiența de epurare, utilizând ecuația 84, în care c_i și respectiv c_m reprezintă concentrațiile inițiale, respectiv finale, pentru fiecare dintre cantitățile de schimbător, m .
- ✎ Datele obținute se trec în Tabelul 36.







Tabelul 36 Date experimentale.

$m_{\text{anionit}} \text{ (g)}$	1	2	3
$C_m \text{ (mg/L)}$			
$\eta \text{ (%)}$			

Se reprezintă grafic: $\eta = f(m_{\text{anionit}})$. Din reprezentarea grafică se determină cantitatea optimă de anionit.

Etapa 3: Construirea izotermelor de adsorbție (Langmuir și Freundlich) și discutarea mecanismului de adsorbție precum și studierea eficienței procesului.

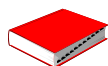
- ✎ În patru pahare Berzelius, se introduc 100 mL soluție de NO_2^- cu concentrațiile: 100 mg/L, 50 mg/L, 25 mg/L și 15 mg/L.
- ✎ Se adaugă, în fiecare pahar masa optimă de schimbător de ioni determinată în Etapa 2.
- ✎ Se supune agitării magnetice fiecare sistem de adsorbție pentru o durată egală cu timpul optim determinat în Etapa 1.

-  La expirarea timpului optim de contact, se întrerupe agitarea și se iau 10 mL probă pentru analiză.
-  Se determină spectrofotometric concentrația de azotit rămasă după schimbul ionic și *randamentul de schimb ionic (%)* sau eficiența de epurare, utilizând ecuația 83.
-  Se calculează coeficienții molari de adsorbție, utilizând ecuația 85.
-  Se trasează izotermele de adsorbție, $\Gamma = f(c_e)$ și graficele de eficiență a adsorbției, $\eta = f(c_i)$
-  Se trasează graficele de liniarizare a izotermelor, pentru ecuațiile Langmuir și Freundlich și se calculează parametri adsorbției.
-  Datele se trec în Tabelul 37.

Pentru modelarea izotermelor utilizați relațiile 72-75.

Tabelul 37 Eficiența adsorbției și valorile parametrilor izotermelor de adsorbție.

c_i (mg/L)	100	50	25	15
c_e (mg/L)				
η (%)				
Izoterma Langmuir				
Γ_m				
b				
R^2				
Izoterma Freundlich				
K				
n				
R^2				



Rezultatele obținute vor fi prezentate sub forma unui raport care va include: stadiu actual în domeniul epurării apelor uzate prin adsorbția anionilor pe schimbători de ioni, prelucrarea datelor experimentale, rezultate și discuții, concluzii și referințe bibliografice.

4.2. Metode avansate de oxidare a poluanților organici din apele uzate

Procesele de oxidare avansată (AOP) sunt procese care au loc în condiții obișnuite de temperatură, implicând generarea unor specii foarte reactive (în special radicali hidroxil) [62], în cantitate suficientă pentru a avea efect în procesele de epurare a apelor uzate [63]. Procesele de oxidare avansată se aplică pentru depoluarea apelor, în general la scară mică sau medie.

Metodele de oxidare avansată se pot utiliza singure sau în combinație cu metodele de tratare convenționale [64], ca etape consecutive acestora, pentru îndepărtarea poluanților în urme sau a poluanților pentru a căror îndepărtare metodele tradiționale nu sunt eficiente.

Procesele de oxidare avansată sunt: fotoliza, fotocataliza omogenă și fotocataliza heterogenă.

Fotoliza reprezintă procesul în care se obțin radicalii HO^\bullet și H^\bullet (ecuația 86). Prin fotoliză legăturile chimice din poluanți se scindează sub influența radiației UV, rezultând diverși produși de fotodegradare, depinzând de structura compușilor precum și de condițiile de mediu [65].



Practic orice poluant organic care reacționează cu radicalii hidroxil poate fi degradat prin această metodă [66]. Prin fotoliză rezultă, alături de produși de mineralizare completă și produși cu grad de oxidare intermediar.

Dezavantajul acestei metode provine din stabilitatea remarcabilă a moleculei de apă ceea ce face ca derularea procesului descris de ecuația 86 să necesite consum ridicat de energie. De aceea, alternativ se pot utiliza alte surse de radicali hidroxil, cea mai frecvent utilizată fiind apa oxigenată, ecuația 87:



Reacțiile fotocatalitice omogene sunt procese în care catalizatorul se găsește în aceeași fază cu reactanții. În fotocataliza omogenă, fotonii interacționează cu

speciile chimice din soluție cu formare de radicali hidroxil specifici proceselor de fotocataliză.

Procesele de fotocataliză omogenă sunt de două tipuri:

- activate de apă oxigenată [67], cel mai răspândit fiind procesul Fenton;
- activate de ozon [68].

Reacția Fenton a fost descoperită de H.J.H. Fenton în 1894. În 1934 a fost postulat mecanismul Haber-Weis care a pus în evidență faptul că agentul oxidant în reacția Fenton este radicalul hidroxil [69]. Reacția globală care descrie procesul Fenton este următoarea:



unde M este un metal tranzițional: Fe sau Cu

Mecanismul de reacție utilizând fierul este descris prin ecuațiile 89...95 și indică un proces catalitic, cu regenerarea ionului Fe^{2+} [70]:



Viteza reacției Fenton crește semnificativ la iradiere cu radiație UV sau vizibilă; acest tip de reacție foto-asistată se numește reacție foto-Fenton:



Creșterea eficienței acestui proces se datorează regenerării Fe^{2+} care reacționează cu H_2O_2 foto-activat generând radicali hidroxil și ioni ferici iar ciclul se reia.

Fotocataliza heterogenă este un proces bazat pe iradierea unor catalizatori, în mod obișnuit semiconductori cu proprietăți fotosensibile. Semiconductorii sunt materiale a căror caracteristică principală este energia benzii interzise, E_g ; prin expunerea lor la radiația luminoasă, doar o parte din radiația incidentă (cea cu energie mai mare decât energia benzii interzise) va fi absorbită de material iar electronii vor fi promovați din banda de valență (BV) în banda de conducție (BC), formând perechi de electroni și goluri cu proprietăți oxidante, respectiv reducătoare. Pentru aplicații care utilizează energia solară, banda interzisă a semiconductorului trebuie să se găsească în domeniul 1,4 – 3,2 eV, domeniu energetic corespunzător radiației solare [71].

Interesul pentru fotocataliza heterogenă este foarte ridicat la momentul actual deoarece reprezintă o alternativă eficientă de îndepărtare completă (prin oxidare) a poluanților (cu precădere organici), cu formare de compuși gazoși nepoluanți, prin mineralizare.

Numeroși semiconductori cu bandă interzisă largă s-au dovedit eficienți în fotocataliza asistată de radiație UV sau VIS, dintre care se pot menționa: dioxid de titan, oxid de zinc, trioxid de wolfram, dioxid de staniu, etc. Dintre aceștia, eficiența cea mai ridicată este asociată cu dioxidul de titan; produsul comercial Degussa P25 (un amestec de anatas și rutil – polimorfi ai TiO_2) este considerat la ora actuală ca fiind referință pentru studiile de fotocataliză, deoarece are una dintre cele mai ridicate eficiențe de fotodegradare a poluanților.

Procesul fotocatalitic heterogen este un proces de suprafață care decurge, pentru fotocatalizatorul de dioxid de titan, conform cu etapele prezentate în Fig. 6 și descrise în continuare.

Etapa 1: generarea purtătorilor mobili de sarcină electrică la iradierea sistemului cu o radiație având energia $E = hv > 3,16$ eV (valoare E_g pentru TiO_2 anatas); electronii generați (e^-) sunt localizați în banda de conducție iar golurile (h^+) rămân în banda de valență:

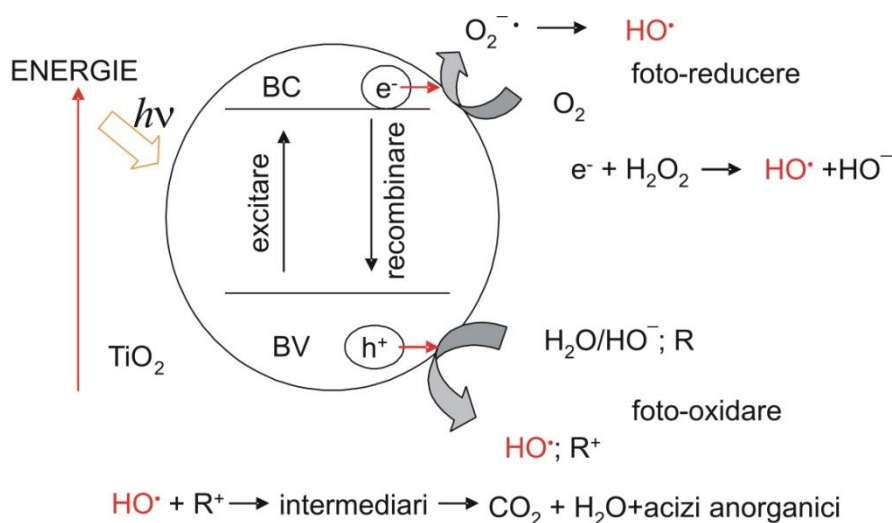
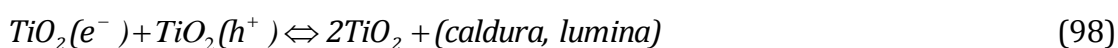


Fig. 6 Schema procesului fotocatalitic în prezența TiO_2 .



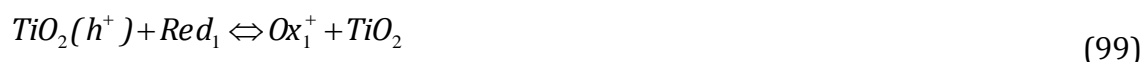
Etapa 2: reacții la suprafața fotocatalizatorului: golurile sunt reducători puternici și oxidează direct compușii sau reacționează cu donorii de electroni, ca de exemplu apa sau ionii hidroxid, formând radicali hidroxil.

Eficiența procesului este limitată de reacția de recombinare a electronilor cu golurile, ecuația 98:

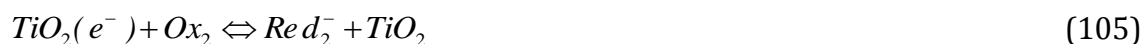


Pentru ca acest proces să fie diminuat, se lucrează cu semiconductori cu bandă interzisă largă (pentru care viteza de recombinare este mai redusă) sau, pentru activare cu radiație în vizibil, se aleg sisteme compuse (tandem) care implică acest tip de semiconductori și metale sau semiconductori cu bandă interzisă îngustă. Utilizarea de captatori de electroni (cum este apa oxigenată) reprezintă o altă cale de limitare a recombinării.

Radicalii hidroxil se pot forma la suprafața TiO_2 prin reacția golurilor din banda de valență cu moleculele de apă sau cu ionii hidroxid adsorbiți pe suprafață, ecuațiile (99-101):



Electronii fotogenerați reacționează cu oxigenul formând radicali superoxid ($O_2^{\bullet-}$), ecuația 102, îndeplinind rolul de agenți de oxidare în reacția cu moleculele neutre, radicalii sau ionii formați la suprafața catalizatorului. Radicalii superoxid reacționează cu protonii formând radicali HO_2^\bullet (ecuația 103) care formează molecule de O_2 și H_2O_2 (ecuația 104).



Electronii din banda de conducție reacționează cu speciile de oxidanți conform ecuației 105.

Radicalii și ionii formați la suprafața semiconductorului participă la următoarele procese:

- reacționează cu compușii adsorbiți pe suprafața semiconductorului și îi degradează oxidativ;
- pot difuza de pe suprafața semiconductorului în soluție participând la reacții chimice sau electrochimice;
- se pot recombina prin reacții cu transfer de electroni; acest proces contribuie la scăderea randamentului procesului de fotodegradare și trebuie limitat.

De remarcat că procesul de distrugere a poluanților are loc numai dacă aceștia se află adsorbiți sau în imediata vecinătate a suprafeței fotocatalizatorului. De aceea, în optimizarea procesului trebuie să se țină seama de sarcina superficială a substratului catalitic și a speciilor poluante și să se selecteze un domeniu optim de pH în care cele două sarcini au semne contrare.

Fiind un proces de suprafață, fotocataliza heterogenă se va desfășura cu viteză mare în sisteme conținând suspensii de catalizator; deși eficientă, această soluție are o limitare tehnologică, legată de separarea și recuperarea substratului catalitic după utilizare; suplimentar, nu se pot utiliza suspensii concentrate deoarece se blochează accesul radiației în sistem.

4.3.1. Procese Fenton și foto-Fenton de degradare a coloranților

Procesele Fenton și foto-Fenton sunt utilizate pentru tratarea diversilor contaminanți, incluzând fenolul, coloranții, alcanii și alchenele halogenate și pesticidele.

Valoarea pH-ului mediului de reacție are o influență semnificativă asupra oxidării compușilor organici, datorită formelor diferite sub care se poate afla fierul la valori diferite de pH; speciația Fe (III) în funcție de pH-ului mediului de reacție este prezentată în Fig. 7.

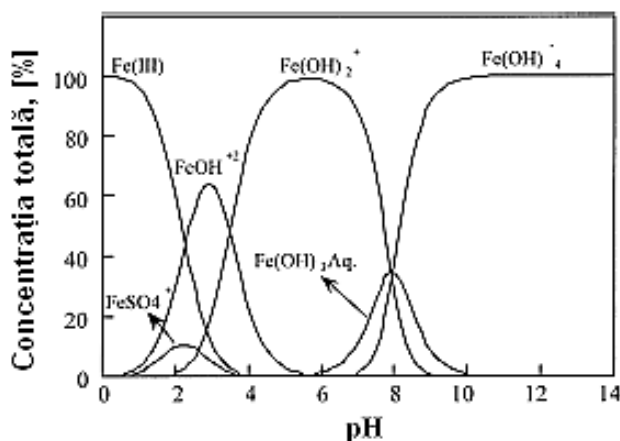


Fig. 7 Diagrama de speciație a Fe (III).

Principiul metodei: Metiloranjul prezent în proba de analizat este decolorat cu ajutorul reactivului Fenton [$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$], concentrația lui se determină spectrofotometric la maximum de absorbție. Se studiază cinetica procesului de degradare a metiloranjului.





Se studiază o serie de parametri care influențează acest proces și anume: pH-ul, concentrația Fe(II) , concentrația H_2O_2 , concentrația inițială a poluantului, temperatura, sursa de iradiere.

Reactivi:

- ☞ 100 mL soluție de FeSO_4 10^{-2}M , preparată din pulbere de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $M=278,028$,
- ☞ Apă oxigenată 30%;
- ☞ Soluție de metiloranj (MO) 10^{-3} M (soluție stoc), se prepară prin dizolvarea 0,3273 g pulbere de metiloranj ($M=327,34$) în 100 mL apă distilată;
- ☞ Soluție de HCl 1N.

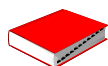
Modul de lucru și etapele experimentale:

- ✎ Testele de fotodegradare se vor efectua într-un reactor fotocatalitic echipat cu 3 tuburi F18W/T8 (Philips) plasate circular în interiorul acestuia. Fiecare tub emite radiații în domeniul UV cu lungimi de undă cuprinse între 340-400 nm, cu $\lambda_{\text{max(emisie)}}=365\text{nm}$;
- ✎ Din soluția stoc de MO se prepară soluții cu următoarele concentrații: 0.05, 0.025, 0.0125, 0.00625 și 0.003125 mM;
- ✎ Se trasează curba de calibrare pentru MO prin determinarea spectrofotometrică a absorbanțelor soluțiilor de concentrații cunoscute la $\lambda = 460$ nm. Pentru trasarea curbei de calibrare se folosesc soluțiile de MO preparate conform punctului anterior;
- ✎ Se măsoară pH-ul soluțiilor de metiloranj și se aduce la $\text{pH} = 4$ cu HCl 1N;
- ✎ Într-un balon cu dop rodat se adaugă 100 mL soluție de metiloranj 0.025mM și amestecul Fenton indicat pentru fiecare probă în Tabelul 38;

-  La intervalele de timp: 0, 5, 10, 15 respectiv 20 min. se iau câte 5 mL probă și se determină spectrofotometric concentrația de MO, pe baza curbei de calibrare;
-  Se repetă experimentele în prezența radiației UV;
-  Pentru ambele serii de experimente, se reprezintă, pe același grafic, eficiența de degradare a MO în funcție de timpul de reacție;
-  Se studiază cinetica de ordinul I a procesului de (foto)degradare.

Tabelul 38 Eficiența proceselor de degradare Fenton.

Proba	Sol. FeSO ₄ 10 ⁻² M, [mL]	H ₂ O ₂ 30%, [mL]	Eficiența reacției Fenton (%)	Eficiența reacției foto- Fenton (%)
1	1	1		
2	2	1		
3	3	1		
4	1	2		
5	2	2		
6	3	2		
7	1	3		
8	2	3		
9	3	3		



Rezultatele obținute vor fi prezentate sub forma unui raport care va include: stadiu actual în domeniul epurării apelor uzate prin degradare Fenton și foto-Fenton, prelucrarea datelor experimentale, rezultate și discuții, concluzii și referințe bibliografice.

4.3.2. Degradarea coloranților prin fotocataliza heterogenă

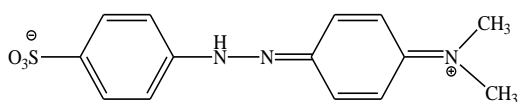
Apele reziduale din secțiile de finisare textilă sunt intens poluate datorită coloranților și agenților auxiliari utilizați într-o multitudine de operații și care sunt numai parțial reținuți de către materialul textil prelucrat. Varietatea coloranților utilizați este deosebit de ridicată.

În mod curent testele de fotocataliză se fac utilizând un colorant de referință, cu stabilitate ridicată la oxidare, metiloranj. Marea majoritate a coloranților industriali se pot fotodegrada cu eficiențe mai ridicate comparativ cu colorantul de referință.

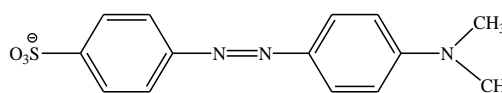
Principiul metodei: Optimizarea procesului de degradare fotocatalitică a metiloranjului în prezența pulberii de TiO_2 .

Structura metiloranjului- metiloranjul este un indicator acido-bazic care în funcție de pH poate exista în două structuri diferite:

- structura A este caracteristică soluțiilor cu pH mai mic decât 3,1;
- structura B este caracteristică soluțiilor cu pH mai mare de 4,4,
- În intervalul de pH 3,1 ... 4,4 MO cele două structuri coexistă.



A



B

Reactivi:

- ☞ Soluție de metiloranj (MO) 10^{-3} M (soluție stoc), se prepară prin dizolvarea 0,3273 g pulbere de metiloranj ($M=327,34$) în 100 mL apă distilată;
- ☞ Din soluția stoc se prepară următoarele soluții de MO: 0,05 mM, 0,025 mM și 0,0125 mM;
- ☞ Pulbere de TiO_2 Degussa P25.

Modul de lucru și etapele experimentale:

✎ Testele de fotodegradare se vor realiza într-un reactor fotocatalitic echipat cu 3 tuburi F18W/T8 (Philips) plasate circular în interiorul acestuia. Fiecare tub emite radiații în domeniul UV cu lungimi de undă cuprinse între 340-400 nm, cu $\lambda_{\max(\text{emisie})}=365\text{nm}$. Pentru a simula radiația vizibilă (VIZ) se pot utiliza 3 tuburi TL-D 18W/865 (Philips);

✎ Se determină curba de calibrare pentru MO prin evaluarea spectrofotometrică a absorbanțelor soluțiilor de concentrații cunoscute la $\lambda=460$ nm. Pentru trasarea curbei de calibrare se folosesc următoarele soluții de MO: 0,05, 0,025, 0,0125, 0,00625 și 0,003125 mM;

✎ **Se determină timpul optim de contact:** din soluția stoc se prepară 1L soluție de MO 0,05 mM. În șase pahare Berzelius din cuarț se introduc 0,1 g de TiO_2 și 25 mL soluție de MO 0,05 mM. Probele se introduc în reactorul fotocatalitic și se lasă sub agitare magnetică. La timpii stabiliți soluțiile se filtrează la vid iar concentrația de MO rămasă după fotocataliza heterogenă se determină spectrofotometric. Se calculează eficiențele de fotodegradare și se reprezintă grafic $\eta = f(t)$; prin interpolare se determină timpul optim. Rezultatele se trec în Tabelul 39.


Tabelul 39 Date experimentale.

Timp (min.)	0	5	10	15	20	25	30
Conc. MO (mM)							
η (%)							

✎ **Determinarea cantității optime de fotocatalizator:** În patru pahare Berzelius din cuarț se introduc cantități diferite de TiO_2 ($m=0,1$ g, 0,25 g, 0,35 g și 0,5 g) și 25 mL soluție de MO 0,05 mM. Probele se introduc în reactorul fotocatalitic și se mențin sub agitare magnetică pe o durată egală cu timpul optim stabilit anterior. Soluțiile se filtrează la vid iar concentrația de MO rămasă după fotocataliza heterogenă se determină spectrofotometric. Se calculează eficiențele de fotodegradare și se reprezintă $\eta = f(m)$; prin interpolare se determină masa optimă de TiO_2 . Rezultatele se trec în Tabelul 40.

Tabelul 40 Date experimentale.

m (g)	0,1	0,25	0,35	0,5
Conc. MO (mM)				
η (%)				

 **Influența concentrației de colorant:** pentru studiul influenței concentrației de MO asupra eficienței procesului de fotodegradare, se vor prepara 3 soluții de concentrații diferite (0,05 mM, 0,025 mM și 0,0125 mM). Condițiile experimentale sunt: Volumul soluției=25 mL, cantitatea de TiO₂ este cea optimizată, timpii de fotocataliză sunt cei notați în tabel. Se determină concentrațiile de MO la timpii stabiliți iar apoi se calculează eficiențele de fotodegradare, datele se trec în Tabelul 41.

Tabelul 41 Date experimentale.

c _i MO (mM)		5	10	15	20	30
t (min.)						
0,05	c _{MO} (mM)					
	η (%)					
0,025	c _{MO} (mM)					
	η (%)					
0,0125	c _{MO} (mM)					
	η (%)					

 **Modelarea cineticii de fotodegradare a metiloranjului:** datele experimentale sunt cele obținute în Tabelul 41.

Ecuția cineticii de ordinul I pentru concentrații inițiale mici ($c < 10^{-3}$ M) este:

$$\ln \frac{c_i}{c} = k \cdot t \quad (106)$$

Unde:

c_i = concentrația inițială de MO, mM;

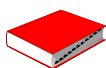
c = concentrația de metiloranj la timpul t , mM;

t = timpul de iradiere, min.;

k = constanta aparentă a vitezei de reacție, min^{-1} .

Constanta aparentă a vitezei de reacție (k) se obține din panta graficului $\ln(c/c_0)$ în funcție de durata de iradiere.

Observație: Experimentele se pot efectua în prezența radiației UV sau VIZ, iar rezultatele pot fi comparate între ele.



Rezultatele obținute vor fi prezentate sub forma unui raport care va include: stadiu actual în domeniul epurării apelor uzate prin fotodegradare heterogenă, prelucrarea datelor experimentale, rezultate și discuții, concluzii și referințe bibliografice.

4.4 Metode electrochimice de epurare a apelor uzate

Metodele avansate electrochimice sunt procese de separare sau procese de degradare. Metodele avansate electrochimice utilizate pentru epurarea apelor uzate sunt: oxidare anodică, electrocoagularea, procese electrochimice bazate pe reacția Fenton (electro-Fenton și electro-foto-Fenton), fotoelectrocataliza.

Tehnologiile electrochimice sunt utilizate în ultimii ani pentru epurarea apelor uzate care conțin în special poluanți organici refractari și produse farmaceutice în concentrație foarte mică (ng sau μg) [72]. Acești poluanți nu pot fi îndepărtați total prin metodele convenționale de epurare, ca de exemplu: coagulare, volatilizare, sedimentare, filtrare, adsorbție.

În procesele electrochimice, poluanții din apele uzate sunt degradați prin oxidare directă sau prin oxidare indirectă. În procesul de oxidare anodică directă, poluanții sunt întâi adsorbiți pe suprafața anodului și apoi degradați în urma reacției

anodice de transfer de electroni. În procesul de oxidare indirectă, la anod se obțin specii puternic oxidante (HOCl , ClO^- , Cl_2 , O_3 , H_2O_2) care oxidează poluanții [73].

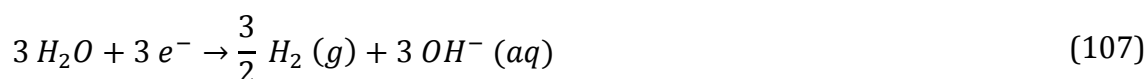
4.4.1. Epurarea apelor uzate din industria textilă prin electro-coagulare

Industria textilă este o mare producătoare de ape uzate cu un conținut ridicat și variat de contaminanți. Apele reziduale provenite din secțiile de finisare textilă pun serioase probleme legate de temperatură, culoare (în funcție de cantitatea și grupa de coloranți utilizați), pH, conținut de substanțe organice: surfactanți, fosfați, produse chimice auxiliare, hidrați de carbon, particule de fibre, materiale fibroase, etc., conținut de substanțe anorganice: săruri, acizi, hidroxizi, etc. și cantitatea de sedimente [74]. Una din cele mai mari probleme de mediu o reprezintă îndepărtarea culorii din apele uzate [75] care poate fi realizată printr-un proces avansat de electro-coagulare [76].

Procesul de electro-coagulare a apelor uzate constă în formarea *in situ* la anod a agentului de coagulare în timp ce la catod se produce hidrogen care contribuie la îndepărtarea poluanților prin procesul de flotație [77].

Dacă de exemplu electrozii sunt de aluminiu, reacțiile care au loc sunt următoarele:

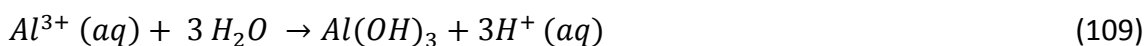
- La catod:



- La anod:



- În soluție:



Electro-coagularea, comparativ cu metodele clasice de coagulare și floculare, are avantajul de a îndepărta cele mai mici particule coloidale și implicit nămolul rezultat este în cantitate mai mică.

Factorii care influențează procesul de electro-coagulare sunt: densitatea de curent (j), timpul de electroliză (t), pH-ul inițial, distanța dintre anod și catod (d).

Principiul metodei: Optimizarea procesului de electro-coagulare a apelor uzate provenite din industria textilă.

Aparatură: Procesul de electro-coagulare are loc într-o celulă de electroliză, care se compune din: vasul electrolitic de 300 mL în care se introduce apa uzată (pH=5), doi electrozi de aluminiu cu suprafața de 25 cm² fiecare și o sursă curent-tensiune (Fig. 8).

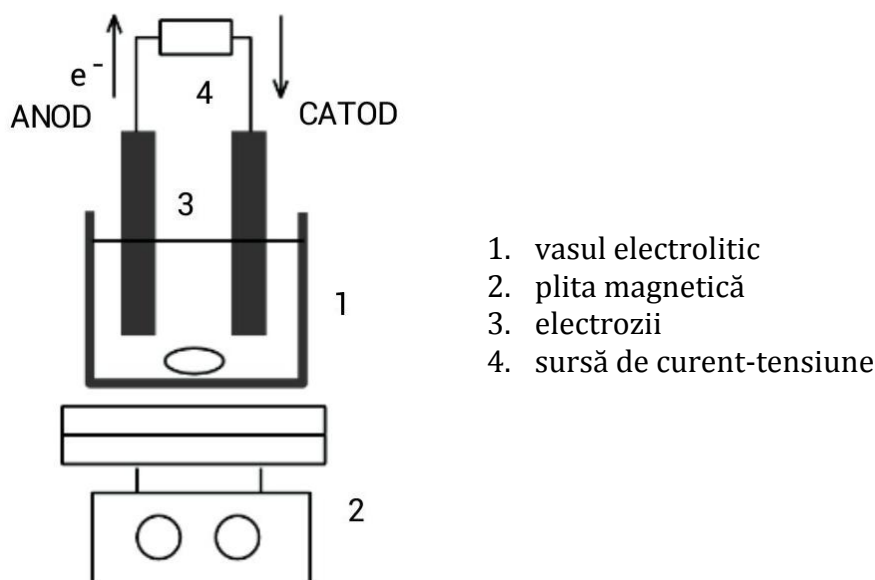


Fig. 8 Schema instalației electrolitice în care are loc procesul electro-Fenton.

Reactivi:

☞ Coloranții utilizați în procesul de vopsire sunt proveniți de la BEZEMA AG-Elveția: Bemacid Gelb N-TF ($C_{25}H_{19}N_4NaO_8S_2$), Bemacid Rot N-TF ($C_{24}H_{20}ClN_4NaO_6S_2$), Bemacid Blau N-TF ($C_{31}H_{28}N_3NaO_6S$) și Bemaplex Schwarz D-R. Structurile chimice ale coloranților luați în studiu sunt redată în Fig. 9.

☞ Soluție de H_2SO_4 1M.

Modul de lucru și etapele experimentale:

✍ Apele uzate sunt prelevate de la procesele de vopsire ale ciorapilor de poliamidă, rețetele de vopsire utilizate în procesul de vopsire sunt trecute în

Tabelul 42. Se ajustează pH-ul la valoarea de 5 prin adăugarea soluției de H₂SO₄ 1 M;

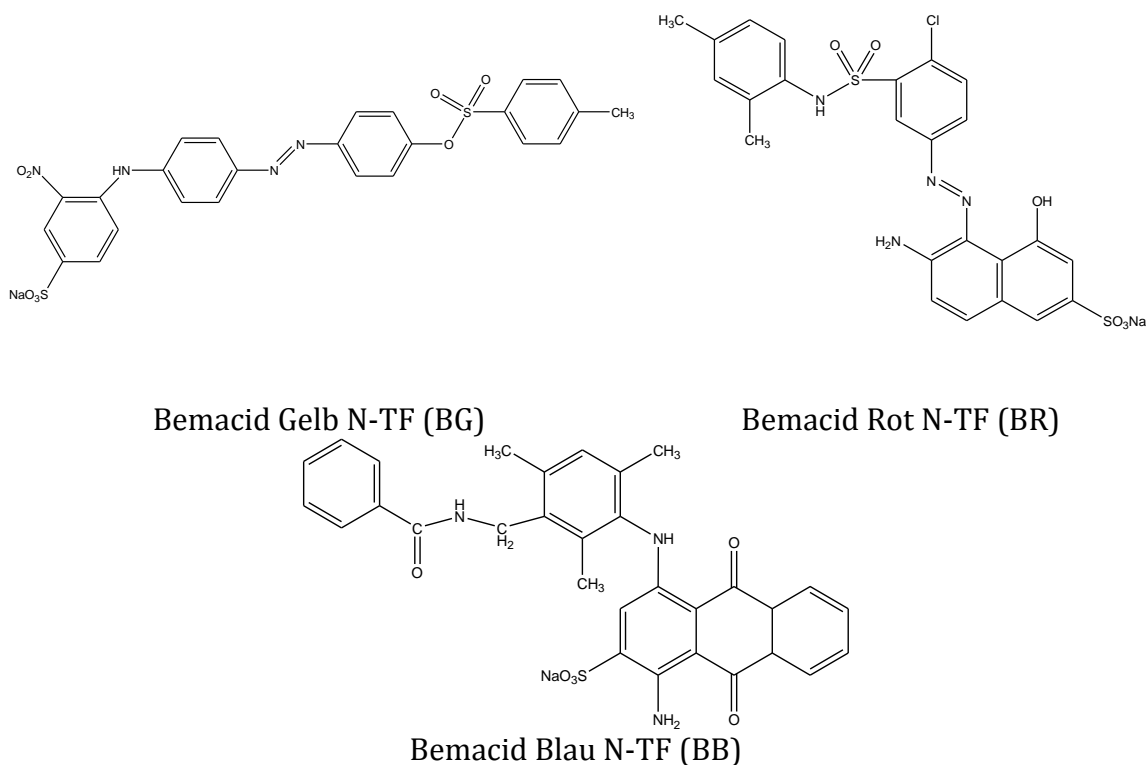


Fig. 9 Structura coloranților utilizați în procesul de vopsire.

Tabelul 42 Rețete de vopsire utilizate în producție.

Denumire	Reteta 1 (%)	Reteta 1 (g/L)	Reteta 2 (%)	Reteta 2 (g/L)
Culoare vopsire	Bej		Bronz	
Sarabid C14 (egalizator)	3	1.5	2	1
Bemacid Gelb N-TF	0,105	0.0525	0,23	0.115
Bemacid Rot N-TF	0,045	0.0225	0,13	0.065
Bemacid Blau N-TF	0,050	0.025	0,17	0.085

✎ Se determină indicatorii inițiali de calitate ai apei uzate: pH, conductivitate, turbiditate, TDS, CBO₅, reziduu fix, culoare. Determinările se fac conform metodelor de analiză descrise în capitolul 3 și specificate în Tabelul 43, valorile obținute se trec în Tabelul 43;

Tabelul 43 Caracteristicile apei uzate înainte de procesul de electro-coagulare.

Parametru	Unitate de măsură	Metoda de analiză*	P _{inițial}
pH	Unit. de pH	3.2.5	
Conductivitate	μS/cm	3.2.4	
Turbiditate	UNT	3.2.2	
TDS	ppm	3.3.3	
CBO ₅	mg O ₂ /L	3.3.5.4	
Reziduu fix	mg/L	3.3.2.2	
Culoare	mg Pt/L	3.2.3.2	

*metoda de analiză se efectuează conform determinărilor de la capitolul 3.

P_{inițial} reprezintă apa uzată înainte de epurare

✎ **Influența densității de curent:** pentru studiul influenței densității de curent asupra eficienței procesului de electro-coagulare, se vor utiliza următoarele valori $j=5\text{mA/cm}^2$ și $j=30\text{ mA/cm}^2$. Condițiile experimentale sunt: pH=5, V=300 mL apă uzată, timpul de electroliza este 20 de minute, distanța dintre anod și catod este de 2 cm. La finalul procesului se determină parametri apei rezultate, valorile obținute se trec în Tabelul 44. Eficiențele de epurare se determină cu relația 110 și se notează în Tabelul 44.

$$\eta = \frac{\text{parametru initial} - \text{parametru final}}{\text{parametru initial}} \cdot 100 \quad (110)$$

✎ **Influența timpului de electroliză:** pentru studiul influenței timpului de electroliză asupra eficienței de epurare se vor alege următorii timpi: t=10 min, și t=30 min. Condițiile experimentale sunt: pH=5, V=300 mL apă uzată, densitatea de curent este cea optimizată în etapa anterioară, distanța dintre anod și catod este de 2 cm. La finalul procesului se determină parametri apei rezultate, valorile obținute

se trec în Tabelul 45. Eficiențele de epurare se determină cu relația 110, și se notează în Tabelul 45.

Tabelul 44 Influența densității de curent asupra eficiențelor de epurare prin electro-coagulare.

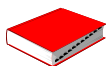
Parametru	Unitate de măsură	P _{inițial}	j=5 mA/cm ²		j=30 mA/cm ²	
			P _{final}	η ₁ (%)	P _{final}	η ₂ (%)
pH	Unit. de pH					
Conductivitate	μS/cm					
Turbiditate	UNT					
TDS	ppm					
CBO ₅	mg O ₂ /L					
Reziduu fix	mg/L					
Culoare	mg Pt/L					

Tabelul 45 Influența timpului de electroliză asupra eficiențelor de epurare prin electro-coagulare.

Parametru	Unitate de măsură	P _{inițial}	t=10 min		t=30 min	
			P _{final}	η ₃ (%)	P _{final}	η ₄ (%)
pH	Unit. de pH					
Conductivitate	μS/cm					
Turbiditate	UNT					
TDS	ppm					
CBO ₅	mg O ₂ /L					
Reziduu fix	mg/L					
Culoare	mg Pt/L					

Observații:

- Rezultatele obținute la $t = 10$ min și $t = 30$ min se compară cu cele obținute după 20 minute de electroliză.
- Experimentele se vor desfășura în două etape: (1) cu apă uzată rezultată în urma utilizării Rețetei 1 și (2) cu apă uzată rezultată în urma utilizării Rețetei 2 (Tabelul 42).



Rezultatele obținute vor fi prezentate sub forma unui raport care va include: stadiu actual în domeniul epurării apelor uzate prin electro-coagulare, prelucrarea datelor experimentale, rezultate și discuții, concluzii și referințe bibliografice.

4.4.2. Degradarea fenolilor din apele uzate prin metoda electro-Fenton

Procesul electro-Fenton este pus în evidență de reacția dintre ionii Fe^{2+} și H_2O_2 (ecuația 111), specii care sunt generate in situ la trecerea curentului electric prin soluția unui electrolit.



Prezența ionilor de Fe^{2+} și a apei oxigenate sunt datorate următoarelor 3 situații:

- sunt introduse în soluția electrolytică,
- ionii Fe^{2+} se obțin prin oxidarea anodică în timp ce H_2O_2 este introdusă în soluția electrolytică,
- ambele pot fi generate electrochimic “in situ”. Apa oxigenată poate fi obținută prin reducerea oxigenului dizolvat (ecuația 112) iar Fe^{2+} se obține fie prin reducerea Fe^{3+} (ecuația 113) fie prin oxidare anodică (ecuația 114).



Procesele electro-Fenton sunt utilizate pentru degradarea următorilor poluanți: coloranți, pesticide, ierbicide, fenoli, produse farmaceutice [78].

Cantitățile cele mai mari de fenoli provin de la rafinările de petrol care produc ape uzate cu un conținut de 20-200 mg/L fenol, 1-100 mg/L benzen, 0,1-100 mg/L

crom, 0,2-10 mg/L plumb, precum și alți poluanți și 300-600 mg/L consumul chimic de oxigen (CCO) [79].

Metodele electrochimice de epurare a apelor uzate care conțin fenoli prezintă următoarele avantaje: versatilitate, selectivitate, sunt eficiente energetic, au un impact scăzut asupra mediului, pot fi automatizate.

Procesele electro-Fenton decurg cu eficiențe ridicate dacă sunt îndepliniți simultan următorii parametri: $\text{pH}=3\div 5$, $j < 10 \text{ A/m}^2$, eficiența procesului crește cu creșterea concentrației Fe^{2+} .

Principiul metodei: Optimizarea procesului de degradare electro-Fenton a fenolului prezent în apele uzate.

Aparatură:

- Instalația în care are loc procesul electro-Fenton este prezentată în Fig. 8.
- **Sistemul electrolitic A:** vasul electrolitic de 300 mL în care se introduce apa uzată, anodul reprezintă electrodul de platină și catodul reprezintă electrodul de grafit și o sursă curent-tensiune.
- **Sistemul electrolitic B:** vasul electrolitic de 300 mL în care se introduce apa uzată, anodul și catodul sunt confecționați din plăcuțe de Fe cu suprafața de 25 cm^2 fiecare și o sursă curent-tensiune.

Reactivi:

☞ Fenol

☞ *Soluție sintetică de fenol:* Se prepară 1L soluție sintetică de fenol 200 mg/L, la această soluție se adaugă 1g Na_2SO_4 (solid). Tăria ionică a soluției de fenol este menținută constantă prin adăugarea de Na_2SO_4 îmbunătățind conductivitatea mediu la densități mari de curent. Se ajustează pH-ul la valoarea 3 prin adăugarea unei soluții de H_2SO_4 1M. Din această soluție se vor lua probe de apă.

☞ Na_2SO_4

☞ Soluție de H_2SO_4 1M

☞ $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$

☞ H₂O₂

Modul de lucru și etapele experimentale:

✎ *Gradul de mineralizare* a soluției de fenol este monitorizată prin măsurarea carbonului organic total (TOC) cu analizorul TOC Shimadzu. Proba de apă se colectează imediat și nu se filtrează. Eficiența de mineralizare (%) se calculează cu relația:

$$\eta = \frac{TOC_{inițial} - TOC_{final}}{TOC_{inițial}} \cdot 100 \quad (115)$$

Unde:

TOC_{inițial} = carbonul organic total măsurat inițial, mg/L;

TOC_{final} = carbonul organic total măsurat la timpul t după procesul electro-Fenton, mg/L;

✎ *Concentrația reziduală de fenol* se determină spectrofotometric la $\lambda=270$ nm. La timpul stabilit, se iau aproximativ 25 mL de probă, iar pentru oprirea reacției peste probă se adaugă soluție de NaOH. Se determină curba de calibrare pentru fenol prin evaluarea spectrofotometrică a absorbanțelor soluțiilor de concentrații cunoscute la $\lambda=270$ nm. Pentru trasarea curbei de calibrare se folosesc următoarele soluții de fenol: 200 mg/L, 100 mg/L, 50 mg/L, 25 mg/L și 12,5 mg/L. Se determină concentrația de fenol reziduală. Eficiența de degradare a fenolului (%) prin procedeul electro-Fenton se determină cu relația:

$$\eta = \frac{c_{inițială} - c_{finală}}{c_{inițială}} \cdot 100 \quad (116)$$

Unde:

c_{inițială} = concentrația inițială de fenol, mg/L;

c_{finală} = concentrația de fenol determinată spectrofotometric la timpul t, mg/L;

✎ **Influența timpul de electroliză:** în vasul electrolitic se introduc 200 mL de soluția preparată anterior, la intervalele de timp de 15, 30, 40, 50 și 60 de minute se iau câte 10 mL din soluția electrolitică și se determină concentrația de fenol și TOC.

Condițiile experimentale în timpul experimentelor sunt trecute în Tabelul 46.

Tabelul 46 Condiții experimentale.

	Sistemul electrolitic A	Sistemul electrolitic B
concentrația de fenol (mg/L)	200	200
pH	3	3
Conc. Fe ²⁺ (mg/L)	6	Se generează în situ
Conc. H ₂ O ₂ (mg/L)	400	400
I (mA)	150	150
Distanța dintre anod și catod (cm)	2	2

Observație: dacă nu se specifică modificarea parametrului, atunci vor fi păstrați constanți în timpul experimentelor.

Valorile obținute și eficiențele de epurare calculate se trec în Tabelul 47 dacă se folosește sistemul electrolitic A și în Tabelul 48 dacă se folosește sistemul electrolitic B. Se determină consumul de energie (exprimat în kWh/kgTOC) cu relația [80]:

$$E = \frac{I \cdot \Delta t}{(TOC_{inițial} - TOC_{final}) \cdot V} \quad (117)$$

Unde:

I = intensitatea curentului, A;

TOC_{inițial} = conținutul de carbon organic inițial, mg/L;

TOC_{final} = conținutul de carbon organic la timpul t, (mg/L),

V=volumul electrolitului, mL;


Tabelul 47 Influența timpului de electroliză asupra eficienței de degradare a fenolului utilizând sistemul electrolitic B.

Timp (min.)	Potențial aplicat (V)	C _{fenol} (mg/L)	TOC (mg/L)	Eficiența de epurare (%)		Consum energetic (kWh/g)
				Fenol	TOC	
0						
15						
30						
40						
50						
60						

Tabelul 48 Influența timpului de electroliză asupra eficienței de degradare a fenolului utilizând sistemul electrolitic B.

Timp (min.)	Potențial aplicat (V)	C _{fenol} (mg/L)	TOC (mg/L)	Eficiența de epurare (%)		Consum energetic (kWh/g)
				Fenol	TOC	
0						
15						
30						
40						
50						
60						

Se reprezintă pe același grafic $\eta = f(t)$ pentru fenol și TOC. Se aleg timpi optimi de proces pentru ambele variante de sisteme electrolitice.

 **Influența concentrației de Fe²⁺:** în vasul electrolitic se introduc 200 mL de soluție electrolitică și se adaugă, într-o succesiune de experimente separate, câte 2 mg/L, 4 mg/L, 6 mg/L și respectiv 8 mg/L de Fe²⁺. La timpul t optimizat în etapa anterioară se iau câte 10 mL din soluție și se determină concentrația de fenol și TOC. Valorile obținute, eficiențele de epurare și consumul energetic se trec în Tabelul 49. *Observație: se folosește sistemul electrolitic A deoarece în sistemul electrolitic B ionii Fe²⁺ sunt generați in situ.*

Tabelul 49 Influența concentrației de Fe²⁺ asupra eficienței de epurare.

Conc. Fe ²⁺ (mg/L)	C _{fenol} (mg/L)	TOC (mg/L)	Eficiența de epurare (%)		Consum energetic (kWh/g)
			Fenol	TOC	
2					
4					
6					
8					

Se reprezintă pe același grafic $\eta = f(\text{conc Fe}^{2+})$ pentru fenol și TOC. Se alege concentrația optimă de Fe^{2+} .

Influența apei oxigenate: în vasul electrolitic se introduc 200 mL de soluție electrolitică și se adaugă, într-o succesiune de experimente separate, câte 100 mg/L, 200 mg/L, 400 mg/L și respectiv 600 mg/L de H_2O_2 . La timpul t optimizat se iau câte 10 mL din soluție și se determină concentrația de fenol și TOC. Valorile obținute, eficiențele de epurare și consumul energetic se trec în Tabelul 50.

Tabelul 50 Influența concentrației de Fe^{2+} asupra eficienței de epurare.

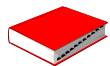
Conc. H_2O_2 (mg/L)	C_{fenol} (mg/L)	TOC (mg/L)	Eficiența de epurare (%)		Consum energetic (kWh/g)
			Fenol	TOC	
100					
200					
400					
600					

Influența intensității curentului: pentru studiul influenței intensității curentului asupra eficienței procesului electro-Fenton, se vor utiliza succesiv, în experimente separate, următoarele valori pentru intensitatea aplicată: 25 mA, 100 mA, 150 mA și 300 mA. Pentru analize se iau câte 10 mL din soluția electrolitică și se determină concentrația de fenol și TOC. Valorile obținute, eficiențele de epurare și consumul energetic se trec în Tabelul 51.

Tabelul 51 Influența intensității curentului asupra eficienței de epurare.

I (mA)	C_{fenol} (mg/L)	TOC (mg/L)	Eficiența de epurare (%)		Consum energetic (kWh/g)
			Fenol	TOC	
25					
100					
150					
300					

Observație: experimentele se vor realiza în duplicat pentru ambele sisteme electrolitice A și B.



Rezultatele obținute vor fi prezentate sub forma unui raport care va include: stadiu actual în domeniul epurării apelor uzate prin electr-Fenton, prelucrarea datelor experimentale, rezultate și discuții, concluzii și referințe bibliografice.

5 PROBLEME

1. Descrieți și efectuați calcule pentru prepararea următoarelor soluții:
 - a. 500 mL soluție de NaOH 0,2M din NaOH solid;
 - b. 1 L soluție Cu^{2+} de concentrație 150 ppm din cupru metalic;
 - c. 250 mL soluție de NH_3 0,1M din soluție stoc de NH_3 concentrat (14,8M).
2. Ce ioni se formează prin dizolvarea în apă a următorilor compuși:
 - a. Sulfat de sodiu, b. Acid azotic, c. Hipoclorit de calciu, d. Carbonat de sodiu
3. O apă conține 50 mg/L Ca^{2+} și 20 mg/L Mg^{2+} , determinați duritatea apei exprimată în mg/L CaCO_3 și în mg/L CaO.
4. În urma analizelor unei ape s-au determinat următoarele concentrații: 35 mg/L Ca^{2+} , 22 mg/L Mg^{2+} , 23 mg/L Na^+ , 31 mg/L K^+ , 181 mg/L HCO_3^- , 45 mg/L SO_4^{2-} , 24 mg/L Cl⁻. Transformați concentrațiile speciilor ionice din apă din mg/L în mechivalenti/L.
5. O apă uzată conține 100 mg/L CO_3^{2-} și 80 mg/L HCO_3^- la pH=10. Calculați alcalinitatea apei la 25°C.
6. Calculați pH-ul unei ape dacă la o apă fără alcalinitate se adaugă 100 mg/L sulfat de aluminiu, calculați cantitatea de NaOH în mg/L necesar pentru a aduce pH-ul la valoarea 7.
7. Calculați alcalinitatea bicarbonat și carbonat, în mg/L CaCO_3 , a unei ape având alcalinitatea total 200 mg/L exprimată în CaCO_3 și pH=10,5.

8. Care este pH-ul unei ape care conține 100 mg/L HCO_3^- și 20 mg/L CO_3^{2-} .
9. Un volum de apă uzată este epurată prin schimb ionic utilizând un schimbător de ioni puternic acid în forma Na cu capacitatea totală de schimb ionic de 4 E/L. Cunoscând concentrația ionilor de calciu de 2,4 mE/L și concentrația ionilor de sodiu de 3,4 mE/L determinați volumul de apă uzată care poate fi epurată prin această metodă.
10. O apă uzată rezultată dintr-o secție de galvanizare conține următoarele cantități de cationi metalici: 141,5 mg/L Cd^{2+} , 63,2 mg/L Cu^{2+} , 8,1 mg/L Na^+ și 12 mg/L K^+ .

Pentru un proces de epurare bazat pe schimb ionic, precizați:

- a) reacțiile de schimb ionic care stau la baza procesului de epurare, dacă se utilizează un cationit puternic acid R-SO₃H. Este necesară o condiționare inițială a acestuia?
- b) pentru cationitul menționat se cunoaște capacitatea de schimb de 9 mE/g. Ce cantitate de cationit este necesară pentru epurarea unui volum de 10000 m³ de apă uzată?
- c) Indicați schema - utilaj pentru secvența de epurare prin schimb ionic.

11. Determinați volumul de var care trebuie depozitat într-o stație de epurare care funcționează în flux continuu, pentru următoarele condiții:

- necesarul mediu de apă = 0.18 m³/s,
- doza maximă de 200 mg/L ca CaO,
- timpul de transport: o săptămână,
- densitatea în vrac a varului este 1,14 kg/m³,
- puritatea varului este 95 %.

12. Pentru un volum de 100 m³ de apă uzată calculați cantitatea de schimbători de ioni necesară tratării, cunoscând:

$$C_{\text{schimb cationit}} = 9 \text{ mE/g}$$

$$C_{\text{schimb anionit}} = 5 \text{ mE/g}$$

Sărurile prezente în apă uzată sunt: MgCl_2 , CaCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ iar concentrația fiecărui compus este de 1M.

13. Estimați volumul maxim de apă uzată care poate fi epurată prin schimb ionic utilizând o rășină în forma H cu o capacitate de 4 E/L. Considerați că apa uzată conține 1,6 mE/L Cu^{2+} și 2 mE/L Cd^{2+} (nu există alți cationi în apa uzată).

14. O stație de epurare a apelor uzate care deservește 30000 locuitori, are un debit pe locuitor de 230 L/zi, o concentrație de TSS de 350 mg/L și o eficiență de eliminarea a TSS de 60%. Explicați semnificația termenul TSS, calculați debitul de apă uzată de la stația de epurare, cantitatea și volumul de nămoluri produse în fiecare zi.

15. Calculați volumul unui rezervor necesar pentru a trata nămolul rezultat dintr-o stație de epurare care deservește o populație de 35000 locuitori. Cantitatea de nămol este de 0,1 kg /locuitor/zi, nămolul are un conținut de substanțe solide de 3,5 % și 78 % compuși volatili care vaporizează în procent de 65 %, densitatea nămolului umed este 1 017 kg/m³. După digestia anaerobă, nămolul conține 6% substanțe solide cu densitatea de 1025 kg/m³. Determinați volumul nămolului rămas după digestia anaerobă, cunoscând timpul de retenție în rezervor 25 zile. Pentru determinarea volumului digesterului utilizați relația $V_d = [V_1 - 0.66(V_1 - V_2)] t$, unde: V_d = volum rezervor ocupat cu nămol, V_1 = Volumul nămol inițial, V_2 = Volumul nămol după digestie, t =timpul de retenție (zile). Nămolul ocupă 2/3 din rezervor.

16. Propuneți o metodă de îndepărtare a fierului și manganului pentru o apă uzată care are un debit de 3800 m³/zi și caracteristicile: Fe(II)=15 mg/L, Mn(II)=0,1 mg/L, H₂S=1,0 mg/L, NH₃=1,3 mg/L, TOC=4,0 mg/L, OD=lipsă

17. O probă de apă uzată conține 0,01 moli/L Cl^- și 0,07 moli/L NH_3 . Dacă la această probă se adaugă 0,01 moli AgNO_3 (solid), va precipita AgCl ? Se consc: $K_s(\text{AgCl})=1,56 \cdot 10^{-10}$, $K_s(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+)=6,8 \cdot 10^{-8}$.

18. O sursă de apă uzată conține CaCl_2 10^{-2} M, MgCl_2 10^{-3} M, dioxină 10^{-5} M, 2,4 diclor toluen 10^{-8} M, NaNO_2 10^{-5} M, NaNO_3 10^{-5} M,

- Precizați sursele posibile de proveniență a acestor compuși în apă.
- Apa este tratată cu cărbune activ, scrieți reacțiile corespunzătoare proceselor de adsorbție.
- Care va fi compoziția apei după epurare dacă randamentul de adsorbție al compușilor moleculari este 98 % iar al compușilor ionici 45 %?
- Care este mecanismul de adsorbție? Motivați.
- Care este duritatea apei înainte și după adsorbție?
- Apa rezultată poate fi utilizată în consumul casnic? Motivați.

19. Trasați o curbă de calibrare pentru determinarea fosforului având datele următoare:

Conc. P ($\mu\text{g/L}$)	25	50	125	250	375	x
Absorbanța	0,058	0,149	0,370	0,683	1,06	0,426

Determinați concentrația necunoscută x, exprimată în mg/L.

ANEXA 1 NORME DE TEHNICA SECURITĂȚII MUNCII ÎN LABORATOR

Pentru buna desfășurare a lucrărilor de laborator, precum și pentru a preveni accidentele, se impune respectarea următoarelor **reguli generale de protecție**:

- Asigurarea protecției personale prin purtarea unui echipament adecvat de protecție (halat și, dacă este cazul, șorț de cauciuc, mănuși și ochelari de protecție);
- Păstrarea ordinii și a curățeniei la locul de muncă și în laborator;
- Nu se mănâncă, nu se bea și nu se fumează în laborator; nu se bea apă din vasele din laborator;
- Nu se gustă substanțele chimice și soluțiile;
- Se utilizează veselă de laborator în stare bună (fără ciobituri, fisuri, spărturi etc.) și curată, pentru a fi evitate reacțiile accidentale sau reacțiile secundare care pot genera rezultate eronate;
- Înainte de începerea experimentelor, se impune citirea cu atenție a instrucțiunilor de lucru, instrucțiuni care trebuie respectate cu strictețe; lucrarea se execută numai în prezența cadrului didactic;
- Se lucrează numai cu substanțele și în cantitățile indicate în referatul lucrării;
- Mirosirea substanțelor se realizează prin îndreptarea unei cantități de vapori spre nas, printr-o mișcare circulară a mâinii deasupra vasului cu substanță (soluție);
- Diluarea acidului sulfuric se face prin adăugarea acestuia în apă, sub continuă agitare și răcire;
- Încălzirea substanțelor inflamabile (eter, alcooli, acetonă, sulfură de carbon etc.) se realizează cu grijă, pe băi de apă (ulei, nisip) prevăzute cu încălzire electrică;
- Pentru încălzirea soluțiilor conținute în vase de sticlă se utilizează sitele metalice cu azbest; pereții exteriori ai vasului care urmează a fi încălzit trebuie să fie uscați;
- Numai eprubetele se pot încălzi direct în flacără atunci când pereții exteriori sunt uscați!

- Obiectele fierbinți, confecționate din sticlă, se vor prinde cu ajutorul unei cârpe de laborator sau a unui manșon de hârtie, iar cele confecționate din metal și cele confecționate din porțelan cu ajutorul unui clește metalic;
- Evoluția unei reacții se observă prin pereții laterali ai vasului sau ai eprubetei; gura acestora nu trebuie să fie îndreptată spre observator sau spre vecini, deoarece unele reacții sunt sau pot deveni violente provocând accidentarea observatorilor neatenți;
- Reactivii și substanțele se păstrează în borcane, în sticle, în cutii metalice sau din mase plastice, obligatoriu etichetate;
- Manipularea reactivilor solizi se face cu ajutorul spatulelor, iar a celor lichizi cu ajutorul pipetelor, cilindrilor gradați sau a paharelor Berzelius;
- Reziduurile solide și lichide solubile în apă se vor arunca la canal, sub jet de apă; resturile substanțelor poluante, toxice sau periculoase (metale alcaline, fosfor etc.) precum și cele insolubile în apă, se vor depozita în recipiente amplasați în locuri special amenajate;
- Nu se lasă nesupravegheate becurile de gaz aprinse și nici lucrările de laborator în curs de desfășurare;
- După terminarea lucrărilor de laborator, se face curat la locul de muncă și se lasă vasele spălate, becurile de gaz închise de la rețea, aparatele electrice deconectate de la priză, apa închisă;

ANEXA 2 ACCIDENTE ȘI MĂSURI DE PRIM AJUTOR

În cadrul lucrărilor practice se utilizează, în cele mai multe cazuri, substanțe chimice periculoase (corozive sau caustice, toxice, iritante, inflamabile etc.) și vase confecționate din sticlă. În Tabelul 52 sunt clasificate **principalele accidente** care se pot produce în laboratorul de epurarea apelor uzate și măsuri de prim ajutor (Tabelul 53).

Tabelul 52 Principalele accidente și caracteristicile lor.

ACCIDENT	CARACTERISTICI
ARSURI	chimice , provocate de contactul pielii, a mucoaselor nazale, a ochilor și a căilor respiratorii cu substanțe corozive (acizi, baze, oxidanți); termice , provocate de contactul cu vase supraîncălzite sau cu lichide fierbinți.
INTOXICAȚII	provocate de pătrunderea substanțelor toxice în organism, peste limita admisă, prin: – tubul digestiv (ingerare); – aparatul respirator (inhalare); – piele (absorbție). După modul în care se produc, intoxicațiile pot fi: acute , datorate pătrunderii substanțelor toxice în organism într-o perioadă scurtă de timp, însă într-o cantitate mai mare decât limita admisă; cronice , datorate pătrunderii substanțelor toxice în organism timp îndelungat, în cantități mici, acumulându-se treptat în organism.
ELECTROCUTĂRI	apar ca urmare a mânuirii incorecte a aparatelor electrice sau a utilizării aparatelor defecte, a cordoanelor sau legăturilor insuficient izolate etc.
TRAUMATISME (fracturi, zgârieturi etc.)	datorate utilizării incorecte a vaselor și a aparatelor din laborator sau datorită exploziilor.

Tabelul 53 Măsurile de prim ajutor acordate în caz de accidentare.

Accident		Măsurile de prim ajutor
ARSURI CHIMICE	LA NIVELUL PIELII	Se spală cu multă apă și apoi se neutralizează, de la caz la caz: <ul style="list-style-type: none"> - arsurile provocate de acizi se neutralizează cu soluție 2 % de $\text{Na}(\text{HCO}_3)_2$; - arsurile provocate de baze tari se neutralizează cu soluție de H_3BO_3 4 % sau cu soluție de CH_3COOH 2 %; - arsurile provocate de soluțiile de iod se tamponează cu soluție de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 2%. - nu se aplică uleiuri, alifii sau pudră;
	LA NIVELUL APARATULUI DIGESTIV	Accidentatului i se dă să bea multă apă, cu înghițituri mici și apoi se neutralizează, de la caz la caz: <ul style="list-style-type: none"> - în cazul arsurilor provocate de acizi, se bea amestec de MgO și apă; - în cazul arsurilor cu soluții de hidroxizi, se bea apă cu suc de lămâie sau oțet puternic diluat.
	LA NIVELUL OCHILOR	Se clătește cu multă apă timp de 10 – 15 minute.
ARSURI TERMICE	LA NIVELUL PIELII	Arsurile fără ulcerații se țin în apă rece, până la calmarea durerilor, sau se tamponează cu spirt medicinal sau alcool etilic 96 %; Arsurile de gradul II, care se prezintă sub formă de ulcerații sau bășici, se tamponează cu alcool etilic 96 % sau cu o soluție de KMnO_4 3 – 5 %.
INTOXICAȚII	PRIN INGERARE	Se bea multă apă și se administrează mai întâi substanțe bogate în proteine (ouă crude, lapte dulce), care vor coagula în prezenta substanțelor toxice înglobându-le în coagul; dacă este cazul, se administrează apoi și substanțe vomitive (soluție caldă de Na_2SO_4 , de exemplu);
	PRIN INHALARE	Intoxicatul se scoate din mediul toxic și este transportat într-o încăpere bine aerisită sau la aer curat; În cazuri grave, se administrează substanțe cu proprietăți de antidot sau se face respirație artificială, după care se anunță urgent medicul.

ANEXA 3 NORMATIVUL NTPA-001/2002

Tabelul 54 Normativul NTPA 001/2002 privind stabilirea limitelor de încărcare cu poluanți a apelor uzate industriale și orășenești la evacuarea în receptorii naturali.

Nr. crt.	Indicatorul de calitate	U.M.	Valorile maxime admise	Metoda de analiză
1.	2.	3.	4.	5.
1.	Temperatura	°C	35	
2.	pH	unități pH	6,5-8,5	SR ISO 10523-97
3.	Materii în suspensie	mg/dm ³	35,0 (60,0)	STAS 6953-81
4.	Consum biochimic de oxigen la 5 zile (CBO ₅)	mg O ₂ /dm ³	20 25,0	STAS 6560-82 SR ISO 5815-98
5.	Consum chimic de oxigen - metoda cu dicromat de potasiu [CCO _{Cr}]	mg O ₂ /dm ³	70 -125,0	SR ISO 6060-96
6.	Azot amoniacal (NH ₄ ⁺)	mg/dm ³	70 125,0	SR ISO 6060-96
7.	Azot total (N)	mg/dm ³	10,0 (15,0)	STAS 7312-83
8.	Azotati (NO ₃ ⁻)	mg/dm ³	25,0 (37,0)	STAS 8900/1-71 SR ISO 7890/1-98
9.	Azotiti (NO ₂ ⁻)	mg/dm ³	1 (2,0)	STAS 8900/2-71 SR ISO 6777-96
10.	Sulfuri si hidrogen sulfurat (S ²⁻)	mg/dm ³	0,5	SR ISO 10530-97 SR 7510-97
11.	Sulfiti (SO ₃ ²⁻)	mg/dm ³	1,0	STAS 7661-89
12.	Sulfați (SO ₄ ²⁻)	mg/dm ³	600,0	STAS 8601-70
13.	Fenoli antrenabili cu vapori de apă (C ₆ H ₅ OH)	mg/dm ³	0,3	STAS R 7167-92

Tabelul 54 (continuare)

1.	2.	3.	4.	5.
14.	Substanțe extractibile cu solvent organici	mg/dm ³	20,0	SR 7587-96
15.	Produse petroliere	mg/dm ³	5,0	SR 7277/1-95 SR 7277/2-95
16.	Fosfor total (P)	mg/dm ³	1,0 (2,0)	SR EN 1189-99
17.	Detergenți sintetici	mg/dm ³	0,5	SR ISO 7825/1-1996 SR ISO 7825/2-1996
18.	Cianuri totale (CN ⁻)	mg/dm ³	0,1	SR ISO 6703/1-98
19.	Clor rezidual liber (Cl ₂)	mg/dm ³	0,2	STAS 6364-78
20.	Cloruri (Cl ⁻)	mg/dm ³	500,0	STAS 8663-70
21.	Fluoruri (F ⁻)	mg/dm ³	5,0	STAS 8910-71
22.	Reziduu filtrat la 105°C	mg/dm ³	2.000,0	STAS 9187-84
23.	Arsen (As ⁺)	mg/dm ³	0,1	SR ISO 6595-97
24.	Aluminiu (Al ³⁺)	mg/dm ³	5,0	STAS 9411-83
25.	Calciu (Ca ²⁺)	mg/dm ³	300,0	STAS 3662-90 SR ISO 7980-97
26.	Plumb (Pb ²⁺)	mg/dm ³	0,2	STAS 8637-79
27.	Cadmiu (Cd ²⁺)	mg/dm ³	0,2	STAS 7852-80 SR ISO 5961-93
28.	Crom total (Cr ³⁺ + Cr ⁶⁺)	mg/dm ³	1,0	STAS 7884-91 SR ISO 9174-98
29.	Fier total ionic (Fe ²⁺ , Fe ³⁺)	mg/dm ³	5,0	SR ISO 6332-96
30.	Cupru (Cu ²⁺)	mg/dm ³	0,1	STAS 7795-80
31.	Nichel (Ni ²⁺)	mg/dm ³	0,5	STAS 7987-67
32.	Zinc (Zn ²⁺)	mg/dm ³	0,5	STAS 8314-87
33.	Mercur (Hg ²⁺)	mg/dm ³	0,05	STAS 8045-79
34.	Argent (Ag ⁺)	mg/dm ³	0,1	STAS 8190-68
35.	Molibden (Mo ²⁺)	mg/dm ³	0,1	STAS 11422-84
36.	Seleniu (Se ²⁺)	mg/dm ³	0,1	STAS 12663-88
37.	Mangan total (Mn)	mg/dm ³	1,0	STAS 8662/1-96 SR ISO 6333-96

ANEXA 4 NORMATIVUL NTPA-002/2002

Tabelul 55 Normativul NTPA-002/2002 privind condițiile de evacuare a apelor uzate în rețelele de canalizare ale localităților și direct în stațiile de epurare.

Nr. crt.	Indicatorul de calitate	U.M.	Valorile maxime admise	Metoda de analiză
1.	2.	3.	4.	5.
1.	Temperatura	°C	40	
2.	pH	unități pH	6,5-8,5	SR ISO 10523-97
3.	Materii în suspensie	mg/dm ³	350	STAS 6953-81
4.	Consum biochimic de oxigen la 5 zile (CBO ₅)	mg O ₂ /dm ³	300	SR EN 1899 2/2002
5.	Consum chimic de oxigen - metoda cu dicromat de potasiu [CCO _{Cr} ¹]	mg O ₂ /dm ³	500	SR ISO 6060/96
6.	Azot amoniacal (NH ₄ ⁺)	mg/dm ³	30	SR ISO 7150-1/2001
7.	Fosfor total (P)	mg/dm ³	5,0	STAS 10064-75
8.	Cianuri totale (CN ⁻)	mg/dm ³	1,0	SR ISO 6703/1-98-2/00
9.	Sulfuri și hidrogen sulfurat (S ²⁻)	mg/dm ³	1,0	SR ISO 10530-97
10.	Sulfiți (SO ₃ ²⁻)	mg/dm ³	2	STAS 7661-89
11.	Sulfați (SO ₄ ²⁻)	mg/dm ³	600	STAS 8601-70
12.	Fenoli antrenabili cu vapori de apă (C ₆ H ₅ OH)	mg/dm ³	30	SR ISO 6439:2001; SR ISO 8165/1/00
13.	Substanțe extractibile cu solvenți organici	mg/dm ³	30	SR 7587-96

Tabelul 55 (continuare)

1.	2.	3.	4.	5.
14.	Detergenți sintetici biodegradabili	mg/dm ³	25	SR ISO 17875:1996 SR EN 903:2003
15.	Plumb (Pb ²⁺)	mg/dm ³	0,5	STAS 8637-79 SR ISO 8288:2001
16.	Cadmiu (Cd ²⁺)	mg/dm ³	0,3	SR EN ISO 5961:2002
17.	Crom total (Cr ³⁺ + Cr ⁶⁺)	mg/dm ³	1,5	SR ISO 9174-98 SR EN 1233:2003
18.	Crom hexavalent (Cr ⁶⁺)	mg/dm ³	0,2	SR EN 1233:2003 SR ISO 11083-98
19.	Cupru (Cu ²⁺)	mg/dm ³	0,2	STAS 7795-80; SR ISO 8288:2001
20.	Nichel (Ni ²⁺)	mg/dm ³	1,0	STAS 7987-79 SR ISO 8288:2001
21.	Zinc (Zn ²⁺)	mg/dm ³	1,0	STAS 8314-87; SR ISO 8288:2001
22.	Mangan total (Mn)	mg/dm ³	2,0	SR 8662/1-96 SR ISO 6333-96
23.	Clor rezidual liber (Cl ₂)	mg/dm ³	0,5	SR EN ISO 7393-1:2002; SR EN ISO 7393-2:2002; SR EN ISO 7393-13:2002

BIBLIOGRAFIE

-
1. Muga H.E., Mihelcic J.R., Sustainability of wastewater treatment technologies, *Journal of Environmental Management* 88 (2008) 437-447.
 2. Sonune A., Ghate R., Developments in wastewater treatment methods, *Desalination* 167 (2004) 55-63.
 3. Duță A., *Poluarea, Monitorizarea și Tratarea Apelor*, Editura Transilvania Brașov, **2001**.
 4. Agarwal S.K., *Water pollution*, APH Publishing Corporation, **2009**.
 5. Tinsley I., *Chemical Concepts in Pollutant Behaviour*, Second edition, John Wiley & Sons, Inc., **2004**.
 6. Legea apelor nr. 107 din 25 septembrie 1996, actualizată în 2007.
 7. Doble M., Kumar A., *Biotreatment of Industrial Effluents*, Elsevier Inc. Publisher, **2005**.
 - 8 Chittaranjan Ray, Ravi Jain, Eds-*Drinking Water Treatment-Focusing on Appropriate Technology and Sustainability*, Springer Publisher, **2011**.
 9. Gray J., Thompson K.C. (Eds.), *Water Contamination Emergencies*, The Royal Society of Chemistry Publisher, **2004**.
 10. Gerardi M.H., *Wastewater Bacteria*, John Wiley & Sons, **2006**.
 11. von Sperling M., *Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal*, IWA Publishing, **2007**.
 12. Bitton G., *Wastewater Microbiology*, John Wiley & Sons, **2011**.

13. Barrera-Díaz C.E., Lugo-Lugo V., Bilyeu B., A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction, *Journal of Hazardous Materials* 223– 224 (2012) 1– 12.
14. Tang W. Z., *Physicochemical Treatment of Hazardous Waste*, CRC Press, **2000**.
15. Melcer H., *Methods for Wastewater Characterisation in Activated Sludge Modeling*, IWA Publishing, **2003**.
16. <http://www.epa.gov/oppfead1/international>
17. Hill M.K., *Understanding Environmental Pollution*, Cambridge University Press, **2010**.
18. Standardul SR ISO 5667-10/1994-Ghidul general de prelevare a probelor de apă uzată.
19. Durand A.M., Rotteveel S., Collombon M.T., van der Grinten E., Maas J.L., Verweij W., *Toxicity measurements in concentrated water samples-Evaluation and validation*, RIVM Report No. 607013010, **2009**.
20. Spellman F.R., *Spellman's Standard Handbook for Wastewater Operators*, Vol. I, CRC Press, **2010**.
21. Newburn L.H., *Modern Sampling Equipment: Design and Application*, in Keith L.H., (Eds) in *Principles of Environmental Sampling*, ACS Professional Book Washington DC, **1988**
22. Kaur K., *Handbook of Water and Wastewater Analysis*, Atlantic Publishers & Distributors LTD., **2007**.
23. Widmer M., *Gravimetry*, R.A. Meyers (Editor) in: *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Application, Theory and Instrumentation*, John Wiley & Sons Publisher, **2000**.
24. F.R. Spellman, J. Drinan, *Wastewater Treatment Plant Operations Made Easy: A Practical Guide for Licensur*, DEStech Publications, Inc., **2003**.
25. Dean J.R., Jones A.M., Holmes D., Reed R., Weyers J., Jones A., *Practical Skills in Chemistry*, Prentice Hall, **2002**.
26. Thomas O., Burgess C., *UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater*, Elsevier Publisher, **2007**.
27. Vogel A.I., *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*, John Wiley & Sons Inc., **1989**.

28. Hotărârea 352/2005 privind modificarea și completarea Hotărârii Guvernului nr. 188/2002 pentru aprobarea unor norme privind condițiile de descărcare în mediul acvatic a apelor uzate
29. Sousa A.R., Trancoso M.A., Validation of an environmental friendly segmented flow method for the determination of phenol index in waters as alternative to the conventional one, *Talanta* 79 (2009) 796-803.
30. Önder E., Koparal A.S., Ögütveren Ü.B., An alternative method for the removal of surfactants from water: Electrochemical coagulation, *Separation and Purification Technology* 52 (2007) 527-532.
31. Harvey D., *Modern Analytical Chemistry*, McGraw Hill, **2000**.
32. Țică R., Perniu D., *Bazele chimiei*, Editura Universității din Brașov, **2004**.
33. Kamalesh J.H., *An Analysis of Wastewater Temperature Variations in Six Remote Monitors*, Proquest Publischer, **2008**.
34. Normativul NTPA-001/2002 (și consolidat în 2007) privind stabilirea limitelor de încărcare cu poluanți a apelor uzate industriale și orășenești la evacuarea în receptorii naturali, publicat în Monitorul Oficial, Partea I nr. 187 din 20.03.2002, text actualizat la data de 19.03.2007.
35. Normativul NTPA-002/2002 (și consolidat în 2005) privind condițiile de evacuare a apelor uzate în rețelele de canalizare ale localităților și direct în stațiile de epurare, publicat în Monitorul Oficial, Partea I nr. 187 din 20.03.2002, versiune consolidată la data de 11.05.2005.
36. Directiva 96/61/EEC din 24 septembrie 1996 privind prevenirea și controlul integrat al poluării.
37. Directiva 91/271/EEC din 21 mai 1991 privind tratarea apelor urbane reziduale.
38. Directiva 98/15/CE din 27 februarie 1998 de modificare a Directivei 91/271/CEE.
39. Standardul SR EN ISO 7027:2001, *Calitatea apei. Determinarea turbidității*.
40. Dodu A. (Ed.), *Manualul inginerului textilist*, Editura Agir, 2002.
41. SR EN ISO 7887: 2002-*Calitatea apei. Examinarea și determinarea culorii*.
42. Arceivala S.J., Asolekar S.R., *Wastewater Treatment for Pollution Control and Reuse*, McGraw Hill Education, **2008**.

43. Mamayev O.I., *Temperature-Salinity Analysis of World Ocean Waters*, Elsevier Publisher, **2010**.
44. Isac L., Țică R., Andronic L., Vlăduță C., *Chimie- Activități experimentale*, Editura Universității Brașov, **2004**.
45. Standardul STAS 9187-84- *Ape de suprafață, ape subterane și ape uzate. Determinarea rezidului*.
46. Martin B. Hocking, *Handbook of Chemical Technology and Pollution Control*, Elsevier Inc., **2005**.
47. Dumitrescu G.L., Manciulea I.C., *Elemente de biochimie*, Editura Universității Transilvania din Brașov, **2006**.
48. Standardul SR ISO 6060-96-*Calitatea apei-Determinarea consumului chimic de oxigen*.
49. Standardul SR EN 25813: 2000/C91:2009, *Calitatea apei. Determinarea conținutului de oxigen dizolvat. Metoda iodometrică*.
50. Standardul STAS 6560-82-*Calitatea apei-Determinarea consumului biochimic de oxigen*.
51. Standardul SR EN ISO 6878/2005-*Calitatea apei-Determinarea fosforului. Metoda spectrofotometrică cu molibdat de amoniu*.
52. Standardul SR ISI 6777-96-*Determinarea conținutului de nitriți. Metoda prin spectrometrie de absorbție moleculară*.
53. Standardul SR 7510:1997- *Calitatea apei. Determinarea conținutului de sulfuri. Metoda iodometrică*.
54. Standardul SR EN 903/2003 - *Calitatea apei. Determinarea agenților de suprafață anionici prin măsurarea indicelui de albastru de metilen MBAS*.
55. Standardul STAS 6327-81- *Calitatea apei. Determinarea zincului*.
56. Standardul SR 7877-2/1995 - *Calitatea apei-Determinarea conținutului de produse petroliere. Metoda gravimetrică*.
57. Crini G., Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review, *Bioresource Technology* 97 (2006) 1061-1085.
58. Hachem C., Bocquillon F., Zahra O., Bouchy M., Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process, *Dyes and Pigments* 49 (2001) 117-125.

59. Wojnarovits L., Palfi T., Takacs E., Kinetics and mechanism of azo dye destruction in advanced oxidation processes, *Radiation Physics and Chemistry* 76 (2007) 1497-1501.
60. Muruganandham M., Swaminathan M., Solar driven decolourisation of Reactive Yellow 14 by advanced oxidation processes in heterogeneous and homogeneous media, *Dyes and Pigments* 72 (2007) 137-143.
61. Duran A., Monteagudo J.M., Solar photocatalytic degradation of Reactive Blue 4 using a Fresnel lens, *Water Research* 41 (2007) 690-698.
62. Wojnarovits L., Takacs E., Irradiation treatment of azo dye containing wastewater: An overview, *Radiation Physics and Chemistry* 77(3) (2008) 225-244.
63. Ollis D.F., Pelizzetti E., Serpone, N., *Photocatalysis: Fundamentals and applications*, Wiley: New York, 1989.
64. Banerjee P., DasGupta S., De S., Removal of dye from aqueous solution using a combination of advanced oxidation process and nanofiltration, *Journal of Hazardous Materials* 140 (2007) 95-103.
65. Behnajady M.A., Modirshahla N., Fathi H., Kinetics of decolorization of an azo dye in UV alone and UV/H₂O₂ processes, *Journal of Hazardous Materials* 136 (2006) 816-821.
66. Djebbar K.E., Zertal A., Debbach N., Sehili T., Comparison of Diuron degradation by direct UV photolysis and advanced oxidation processes, *Journal of Environmental Management* 88 (2008) 1505-1512.
67. Labas M.D., Zalazar C.S., Brandi R.J., Cassano A.E., Reaction kinetics of bacteria disinfection employing hydrogen peroxide, *Biochemical Engineering Journal* 38 (2008) 78-87.
68. Wang X., Huang X., Zuo C., Hu H., Kinetics of quinoline degradation by O₃/UV in aqueous phase, *Chemosphere* 55 (2004) 733-741.
69. Chen J., Zhu L., Heterogeneous UV-Fenton catalytic degradation of dyestuff in water with hydroxyl-Fe pillared bentonite, *Catalysis Today* 126 (2007) 463-470.
70. Neamtu M., Yediler A., Siminiceanu I., Kettrup A., Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-Fenton and Fenton-like processes, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 161 (2003) 87-93.

71. Fujishima A., Zhang X., Tryk D.A., Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 2664 - 2672.
72. Sirés I., Brillas E., Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review, *Environment International* 40 (2012) 212-229.
73. Rajkumar D., Palanivelu K., Electrochemical treatment of industrial wastewater, *Journal of Hazardous Materials* 113 (1-3) (2004) 123-129.
74. Akpan U.G., Hameed B.H., Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review, *Journal of Hazardous Materials* 170 (2009) 520-529.
75. Lee H., Shoda M., Removal of COD and color from livestock wastewater by the Fenton method, *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 1314-1319.
76. Alinsafi A., Khemis M., Pons M.N., Leclerc J.P., Yaacoubi A., Benhammou A., Nejmeddine A., Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 44 (2005) 461-470.
77. Aouni A., Fersi C., Ben Sik Ali M., Dhahbi M., Treatment of textile wastewater by a hybrid electrocoagulation/nanofiltration process, *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009) 868-874.
78. Nidheesh P.V., Gandhimathi R., Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview, *Desalination* 299 (2012) 1-15.
79. Yavuz Y., Koparal A.S., Öğütveren Ü.B., Treatment of petroleum refinery wastewater by electrochemical methods, *Desalination* 258 (2010) 201-205.
80. Babuponnusami A., Muthukumar K., Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes, *Chemical Engineering Journal* 183 (2012) 1-9.