

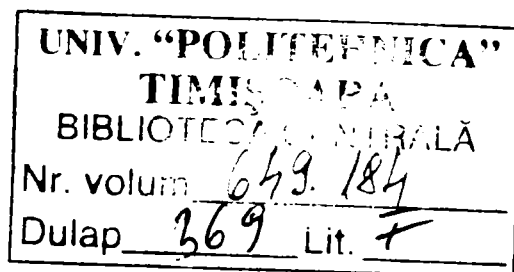
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" DIN TIMIȘOARA
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ ȘI INGINERIA MEDIULUI

Ing. Gheju Marius Traian

**CONTRIBUȚII LA STUDIUL PROCESELOR
SPECIFICE DE ELIMINARE A CROMULUI (Cr^{6+})
DIN APE**

TEZĂ DE DOCTORAT

**Conducător științific
Prof. dr. ing Iovi Aurel**



**Timișoara
2006**

1. CROMUL ȘI MEDIUL ÎNCONJURĂTOR [1]

1.1. Introducere

Industrializarea și urbanizarea rapidă, practicarea unei agriculturi intensive au adus, odată cu beneficiile dorite, și o poluare din ce în ce mai accentuată a tuturor factorilor de mediu. Poluanții, odată emiși în mediu, au putut fi dispersați pe distanțe foarte mari, fie prin intermediul aerului, datorită vânturilor, fie prin intermediul circuitului apei. Astfel s-a ajuns ca aerul să conțină concentrații mari de poluanți, apa să devină improprie consumului casnic și cantități tot mai mari de deșeuri să fie depozitate, în condiții mai mult sau mai puțin proprii, pe sol. Numeroase eforturi financiare și umane s-au făcut în ultimele decenii pentru combaterea efectelor și pentru restaurarea mediului înconjurător afectat de poluare. S-au înregistrat progrese importante în special în ceea ce privește îmbunătățirea calității aerului, a apelor de suprafață, precum și în domeniul depozitării controlate a deșeurilor. Una dintre problemele cele mai dificil de rezolvat rămâne însă cea a apelor subterane contaminate cu diverși poluanți.

Dintre diversele categorii de poluanți, metalele prezintă un grad ridicat de pericolozitate, atât datorită toxicității lor ridicate, cât și datorită faptului că transformarea lor pe cale naturală în combinații mai puțin toxice (atunci când acest lucru este posibil) necesită perioade lungi de timp. Totodată, studiile efectuate au demonstrat faptul că metalele au capacitatea de a se acumula în țesuturile organismelor vii, cu preponderență în organismele care se găsesc în vârful lanțurilor trofice. Chiar și metale precum cuprul sau zincul, considerate a fi esențiale pentru viață datorită proceselor fiziologice în care sunt implicate, devin toxice atunci când se găsesc în concentrații ridicate. Adevăratele motive de îngrijorare le ridică însă o serie de metale, extrem de toxice, precum arsenul, cadmiul, mercurul, plumbul, nichelul, cobaltul, cromul etc. Aceste elemente nu sunt necesare funcțiilor biologice ale plantelor sau animalelor, iar efectele lor toxice, chiar la concentrații foarte mici, sunt extrem de periculoase. Prin urmare, se impune luarea unor măsuri de diminuare a emisiilor acestor metale precum și o atentă monitorizare a prezenței lor în mediu.

Cromul este un metal ale cărui combinații chimice sunt utilizate în numeroase domenii, precum: prelucrarea pieilor, acoperiri metalice, tratarea lemnului, vopsitorie, obținerea pigmentilor, metalurgie, obținerea materialelor refractare etc. Dintre compușii cu crom utilizați, cei ai cromului trivalent se caracterizează printr-un impact redus asupra mediului, datorat mobilității și toxicității lor scăzute. Combinațiile cromului hexavalent reprezintă forma cea mai mobilă, reactivă și, totodată, cea mai toxică a cromului, caracterul mutagen și cancerigen al acestora fiind unanim recunoscut. Una dintre problemele des întâlnite în zonele industrializate este cea a poluării aerului, solului, dar în special a apelor de suprafață și a celor subterane, cu crom hexavalent, riscul de lărgire a ariei de contaminare cu acest poluant fiind foarte ridicat datorită mobilității sale mari.

Prin această lucrare ne propunem să aducem noi contribuții în domeniul epurării apelor poluate cu crom hexavalent. Metoda utilizată în acest scop este reducerea chimică a cromului hexavalent la crom trivalent, urmată de separarea acestuia prin precipitare. Elementul de noutate pe care îl aducem este legat de agentul reducător utilizat; în loc de a folosi unul dintre agenții tradiționali (săruri de Fe(II), SO₂, Na₂SO₃, Na₂S₂O₄, Na₂S₂O₅) vom utiliza în acest scop un deșeu ieftin și disponibil în cantități mari: șpanul rezultat în urma prelucrării mecanice a pieselor metalice din oțel.

1.2. Obținerea cromului

Cromul a fost descoperit în anul 1797 de Nicolas Vanquelin, profesor de chimie la Paris École des Mines din Paris. Denumirea sa provine din cuvântul grecesc *chromos* "culoare", deoarece acest metal formează combinații multicolore. În urma experimentelor efectuate pe acest mineral, Vanquelin a obținut un precipitat de plumb și o soluție de acid cromic. Prin reducerea, la temperaturi ridicate, a acidului cromic astfel obținut cu cărbune, el a obținut pentru prima dată crom metalic. Mai târziu, în 1843, A.E.Becquerel reușește să obțină crom metalic pe cale electrolitică, iar în 1898 Goldschmit îl obține prin reducere cu aluminiu [2 - 4].

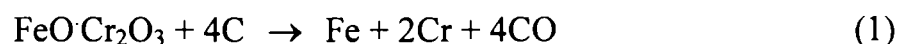
Într-un clasament al abundenței elementelor chimice în scoarța pământului, cromul este al zecelea [5], prezența cromului în diverse medii fiind redată în tabelul 1 [3,6 - 8].

Tabelul 1. Abundența cromului în diverse medii

	Abundența
Univers	15 ppm
Soare	20 ppm
Meteoriti	3100 ppm
Roci	140 ppm
Scoarța continentală	80-200 ppm
Roci vulcanice bazaltice	40-600 ppm
Roci vulcanice granitice	2-90 ppm
Argile	30-590 ppm
Cărbuni	10-1000 ppm
Oceane	0,3 - 0,6 ppb
Râuri	1 ppb
Corpul omenesc	30 ppb

În natură cromul se găsește doar sub formă de combinații. Cel mai des cromul se găsește în minereuri sub formă de *cromit* ($\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$), țările cele mai bogate în acest tip de zăcăminte fiind: Africa de Sud, Rusia, Turcia, SUA, Zimbabwe, Madagascar, Cuba, Brazilia, Japonia, Rhodezia, Finlanda, India, Pakistan, Iran. Mai rar întâlnite sunt zăcămintele de crom în care acesta se găsește sub formă de *crocoit* (PbCrO_4), acestea întâlnindu-se în Rusia, Brazilia, SUA, Tasmania. Foarte rar se găsește cromul sub formă de *magnocromit* ($\text{FeMgCr}_2\text{O}_4$) sau de *picotit* ($\text{FeMg}(\text{CrAl})_2\text{O}_4$) [2,7]. Minereul de bază folosit la extragerea cromului este cromitul. Acesta poate fi redus la crom metalic prin diverse metode, utilizând ca agenți reducători cărbune, siliciu sau aluminiu [9].

Atunci când nu se dorește obținerea cromului de înaltă puritate, cum este cazul celui utilizat la producerea aliajelor feroase, cromitul este redus cu cărbune (cocs), la temperaturi ridicate, rezultând aliajul denumit ferocrom cu 60-80% Cr [4,10]:

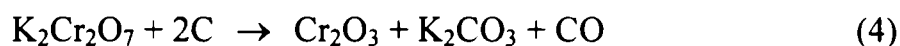


Când se dorește obținerea cromului de înaltă puritate, în metalurgia cromului se disting două etape importante: obținerea și reducerea Cr_2O_3 [3,6]:

În vederea obținerii Cr₂O₃ se procedează mai întâi la oxidarea Cr(III) din cromit la Cr(VI). Aceasta are loc prin topirea cromitului în prezența unor baze și a oxigenului, când are loc formarea cromatilor, conform reacției:

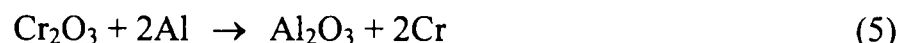


După răcire, cromul hexavalent din cromati este din nou redus la Cr(III), cu obținerea trioxidului de crom. Pentru aceasta, topitura rezultată se dizolvă în apă pentru a se realiza separarea rezidului insolubil format din oxid de fier. Soluția obținută se tratează cu acid sulfuric, din care bicromatul de potasiu precipită sub formă de cristale solide. Prin reducerea bicromatului de potasiu cu sulf sau cărbune, în stare de topitură, rezultă oxidul de crom, conform reacțiilor:

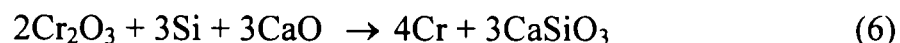


În a doua etapă, cromul metalic este obținut prin reducerea oxidului de crom. Aceasta se poate realiza prin reducere cu aluminiu (metoda aluminotermică), reducere cu siliciu (metoda silicotermică), reducere cu H₂, reducere cu metale alcaline sau alcalino-pământoase [3,4].

Cea mai utilizată metodă este reducerea cu aluminiu, care constă în reacția dintre oxidul de crom cu aluminiu metalic, în prezența fluorurii de calciu ca agent de fluidificare. După amorsare, reacția decurge violent, cu degajare de căldură, astfel:



Metoda silicotermică presupune încălzirea oxidului de crom în amestec cu pulbere de siliciu, var și fluorură de calciu, într-un cuptor cu arc electric, conform reacției:



Cromul metalic obținut prin reducere cu aluminiu sau siliciu are o puritate de 97,9-99,0%, principalele impurități fiind fierul, aluminiul și siliciul. Producerea unui crom înaltă puritate (99,9%) se poate realiza doar prin electroliză (electroliza soluțiilor apoase de H₂CrO₄, în prezența acidului sulfuric, a topiturilor de CrF₃ sau a soluțiilor de Cr₂(SO₄)₃). În afara acestor procedee, cromul mai poate fi obținut prin [2 - 4]:

- reducerea CrCl₃ anhidru cu hidrogen, metale alcaline sau alcalino-pământoase, zinc sau aluminiu;
- disocierea termică a CrI₂, conform procedurii Van Arkel și de Boer.

1.3. Proprietăți fizico-chimice ale cromului

Cromul este un element metalic situat în grupa VI B, perioada a 4-a, grupă din care mai fac parte molibdenul și wolframul. El face parte din prima serie (de la scandiu la cupru) a metalelor tranziționale de tip d . Sub denumirea de metale tranziționale de tip d sunt cuprinse elementele cu caracter metalic caracterizate printr-un nivel d parțial ocupat cu electroni. La crom se constată deplasarea unui electron ns în $(n-1)d$ pentru semicompletarea electronilor d . Datorită apartenenței cromului la clasa metalelor tranziționale de tip d , combinațiile acestuia vor prezenta o serie de proprietăți caracteristice, prin care acestea se deosebesc de compușii analogi ai metalelor reprezentative. Dintre proprietățile combinațiilor cromului care pot fi corelate direct cu numărul electronilor d poate fi menționată, spre exemplu, culoarea acestora. Corelația între culoarea combinațiilor cromului și ocuparea parțială cu electroni a nivelului d , este evidentă. Dacă ionii care nu conțin nici un electron d (de exemplu Sc^{3+} , Ti^{4+} etc.) sau ionii cu nivelul d complet ocupat (de exemplu Cu^+ , Zn^{2+} etc.) formează combinații incolore, ionii cromului, precum și alți ioni cu nivelul d parțial ocupat, formează combinații colorate. Apariția absorbției în domeniul vizibil este o consecință a efectului câmpului exercitat de vecinătatea ionului metalic asupra nivelelor lui energetice [6].

Una din cele mai importante caracteristici ale cromului, din punct de vedere chimic, este proprietatea sa de a putea exista la mai multe stări de oxidare. Acest lucru este o consecință a faptului că acest metal are în mod obișnuit mai mulți electroni în orbitali diferiți, de energii comparabile. Prin urmare, cromul are posibilitatea de a participa cu un număr variabil de electroni la interacțiunile chimice. Starea de oxidare maximă este cea corespunzătoare numărului total de electroni de pe straturile $3d$ și $4s$, adică $6+$, întâlnită cel mai frecvent în combinații de tipul oxoanionilor (CrO_4^{2-} , $HCrO_4^-$). Dacă stările de oxidare inferioare se caracterizează printr-un caracter bazic, celor superioare le corespunde un caracter acid, iar starea tetravalentă prezintă un caracter amfoter. Stările de oxidare inferioare (II, III) formează combinații cu caracter predominant ionic, cationii respectivi comportându-se ca niște reducători (ex: Cr^{2+} este unul dintre cei mai puternici reducători). Stările de oxidare superioare formează combinații cu caracter predominant covalent și doar cu elementele cele mai electronegative (fluor, clor, oxigen); aceste combinații au un caracter oxidant pronunțat (ex: $Cr_2O_7^{2-}$ este un puternic oxidant) [6,10,11].

În stare compactă, cromul metalic are o culoare alb-cenușie, existând în două modificări cristaline: α -Cr, cubică centrată, stabilă, și β -Cr, hexagonal compactă, care în timp trece în forma α -Cr. Proprietățile mecanice depind în mare măsură de puritatea sa, în special de conținutul de carbon și hidrogen [3,12].

Cromul, chiar de înaltă puritate, nu poate fi prelucrat sub presiune, ci numai forjat la cald, în atmosferă de gaz inert sau vid. Este greu fuzibil, maleabil, ductil și tenace. Impurificat cu carbon și hidrogen, devine dur și fragil. Cromul laminat este casant la temperatura camerei și se deformează chiar la o încălzire relativ mică. În tabelul 2 sunt redată o serie de proprietăți fizico-chimice ale cromului [3,6,8,10 -16].

Cromul există sub forma a 4 izotopi naturali, nici unul dintre aceștia nefiind radioactiv: ^{50}Cr , ^{52}Cr , ^{53}Cr și ^{54}Cr . Se cunosc însă și trei izotopi artificiali radioactivi: ^{49}Cr , ^{51}Cr și ^{55}Cr , după cum se poate observa în tabelul 3 [4,17].

Tabelul 2. Proprietăți fizico-chimice ale cromului

Caracteristica	Valoarea	
Numărul atomic	24	
Masa atomică	51,996	
Raza atomică	Å	1,85
Raza ionică	Å	0,62
Raza covalentă	Å	1,18
Volumul atomic	cm ³ /mol	7,23
Duritatea (scara Mohs)		5
Duritatea (scara Brinell)	kg/mm ²	150
Densitatea (20°C)	g/cm ³	7,18
Punct de topire	°C	1857
Punct de fierbere	°C	2676
Căldura specifică	J/gK	0,45
Căldura latentă de topire	kJ/mol	16,90
Căldura latentă de vaporizare	kJ/mol	344,30
Căldura latentă de atomizare	kJ/mol atomi	397
Conductivitate termică	W/cmK	0,937
Conductivitatea electrică	1/mΩ·cm	77,519
Conductibilitate electrică (Hg = 1)		7,2
Rezistivitatea	Ω·cm	28,4 · 10 ⁻⁶
Presiune de vapori la 1616 °C	mm Hg	1
Configurația electronică		[Ar] 3d ⁵ , 4s ¹
Electronegativitatea		1,66
Electroafinitatea	kJ/mol	64,3
Potențial de electrod standard M ³⁺ /M	V	-0,74
Potențialul de ionizare a electronului 1	eV	6,76
Potențialul de ionizare a electronului 2	eV	16,49
Potențialul de ionizare a electronului 3	eV	30,96
Potențialul de ionizare a electronului 4	eV	49,6
Potențialul de ionizare a electronului 5	eV	90,60
Potențialul de ionizare a electronului 6	eV	161
Susceptibilitate magnetică $\chi \cdot 10^{-6}$		3,7
Stare de oxidare minimă		-2
Stare de oxidare maximă		+6

Tabelul 3. Izotopii cromului

Izotopul	Abundența în natură (%)	Timpul de înjumătățire
⁴⁹ Cr	0	42 minute
⁵⁰ Cr	4,31	Stabil
⁵¹ Cr	0	26,5 zile
⁵² Cr	83,76	Stabil
⁵³ Cr	9,55	Stabil
⁵⁴ Cr	2,38	Stabil
⁵⁵ Cr	0	1,3 ore

1.4. Reactivitatea și combinațiile cromului

Cromul face parte din categoria metalelor puțin reactive. În stare compactă, cromul nu reacționează cu componentii aerului sau cu apa, nici la temperaturi relativ ridicate. Doar dacă este încălzit la peste 1800-2000 °C cromul arde în atmosferă de oxigen. Cromul reacționează în mod diferit cu halogenii, acizii sau sărurile acestora și doar la temperaturi ridicate (500-800 °C). Tot la temperaturi ridicate cromul poate reacționa direct (Cr metallic) sau indirect (Cr₂O₃ etc.) cu oxigenul, carbonul, seleniul, sulful, azotul, fosforul, telurul, siliciul, borul, arsenul, stibiul. Prin arderea cromului în stare pulverulentă, la peste 300° C sau prin descompunerea de către vaporii de apă a cromului incandescent se obține Cr₂O₃. În urma reacției cromului cu carbonul se obțin carburile de crom (Cr₂₃C₆, Cr₄C, Cr₇C₃, Cr₃C₂), cea mai importantă fiind Cr₃C₂ [4,10,11,13,14].

Vaporii de seleniu reacționează cu Cr₂O₃ incandescent, în atmosferă de azot, rezultând o serie de selenuri cu proprietăți de semiconductori (Cr₂Se₃, Cr₃Se₄) sau de conductori (CrSe, Cr₇Se₈). Prin reacția cromului metallic cu vaporii de sulf, la 700 °C, s-a obținut Cr₂S₄, cu proprietăți semiconductoare, paramagnetice. Prin încălzirea cromului în azot (1200 °C) rezultă CrN iar la încălzirea fosforului cu crom (1000 °C), rezultă CrP, Cr₃P și CrP₂. Reacția cromului cu telurul a determinat obținerea unor telururi precum: CrTe, Cr₂Te₃, Cr₃Te₄, Cr₃Te₈, toate cu proprietăți conductoare. În urma reacției siliciului cu Cr₂O₃ se obțin siliciuri de tipul: Cr₃Si, Cr₅Si₃, CrSi, CrSi₂, Cr₂Si, Cr₃Si₂, cu o stabilitate chimică și duritate ridicată, greu fuzibile, rezistente la acizi și la oxidare, chiar la temperaturi înalte. Cu borul cromul formează o suită de combinații precum: CrB, Cr₂B, CrB₂, Cr₄B, Cr₅B₃, Cr₃B₄, rezistente la agenți chimici, greu fuzibile și cu durități mari [4,10,18].

Cromul se dizolvă destul de repede în acizi minerali cu caracter slab oxidant, precum HCl sau H₂SO₄, dar nu și în apă regală sau HNO₃. Ultimii doi reactivi menționați determină o pasivare a metalului printr-un mecanism care nu este încă pe deplin cunoscut. Cromul înlocuiește cu ușurință cuprul, staniu și nichelul din soluțiile lor [10,15,16].

Combinațiile Cr(II) sunt extrem de instabile, cu potențial redox $Cr^{2+}/Cr^{3+} = -0,41$ V, se oxidează foarte ușor în aer la compuși ai cromului trivalent. Cationul Cr²⁺ este incolor, sărurile sale anhidre sunt albe iar soluțiile apoase, albastre. Compușii cromului divalent sunt paramagnetici, descompun apa cu degajare de hidrogen, reduc sărurile de staniu, aur, platină, la metal. Au anumite comportări asemănătoare cu cele ale fierului divalent, având însă un caracter reducător mai pronunțat.

Cromul formează numeroase combinații simple și complexe în starea de oxidare (III), foarte variat colorate, de la galben, portocaliu, roșu, brun, verde, albastru, violet, până la negru, paramagnetice, foarte stabile în aer uscat, cu pronunțată tendință de hidroliză. În soluții apoase, se întâlnește cationul complex $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, de culoare violet sau verde. Multe din combinațiile sale se aseamănă cu cele de Fe (III) sau Al (III). Compușii cromului trivalent, cu excepția acetatului, a clorurii hexahidrate și a nitratului, sunt în general insolubili în apă.

Combinațiile Cr(IV) și Cr(V) sunt puțin numeroase, au stabilitate scăzută și caracter oxidant.

Combinațiile Cr(VI) sunt colorate în galben, portocaliu, roșu sau brun; au un caracter oxidant accentuat și se obțin prin oxidarea cromului metallic sau a compușilor de Cr(II) sau Cr(III). Cei mai stabili sunt cromatii și bicromatii, iar cei mai instabili sunt peroxocromatii și halogenurile de cromil. Anumiți compuși ai cromului hexavalent, precum acidul cromic și sărurile de amoniu sau cele ale metalelor alcaline (Na, K) ale acestuia, sunt ușor solubili în apă; sărurile metalelor alcalino-pământoase (Ca, Sr) ale acidului cromic sunt însă mai puțin solubile în apă, iar sărurile de zinc și de plumb ale acestuia sunt practic insolubile în apă rece [3,6,10 - 12,14 -16].

1.5. Domenii de utilizare a cromului

1.5.1. Obținerea aliajelor cu proprietăți speciale [3,19]

Aliajele sunt materiale cu proprietăți metalice, constituite din două sau mai multe elemente, dintre care cel puțin elementul predominant este metal. Se cunosc foarte multe aliaje binare pe care le formează cromul cu: Fe, Ni, Co, Pd, Mn, Mo, W, S, Se, Te, N, P, As, Sb, C, Si, Ge, Ti, Zr, Nb, B, Al, Be, Mg, Zn, Cu, Hg etc.

Oțelurile cu conținut mai scăzut de crom (0,3-4%) posedă o duritate ridicată și o bună rezistență de rupere la tracțiune. S-a stabilit că un adaos de 1%Cr mărește rezistență de rupere la tracțiune a oțelurilor cu 8-10 daN/mm. La conținuturi mai mari de crom, în structura oțelurilor iau naștere carburile de crom. Astfel, se formează C_3Cr_7 , când conținutul de crom este mai mic, iar la conținuturi mai ridicate de carbon are loc formarea cementitei aliate $(CrC)_3Fe$. Oțelurile cu 12% crom sunt oțeluri antiacide, inoxidabile, termostabile și refractare.

În prezența nichelului, cromul are o acțiune mai evidentă asupra oțelurilor. Sunt cunoscute și larg utilizate oțelurile inoxidabile cu 18% Ni și 8% Cr, care prezintă o bună rezistență la acțiunea numeroșilor agenți chimici, la apa de mare și la oxidare în aerul atmosferic până la 900 °C. Oțelurile cu 25% Cr și 20% Ni posedă o refractaritate înaltă, putând fi utilizate la temperaturi de până la 1150 °C. Cromul intră, de asemenea, în compoziția unor oțeluri antimagnetice, care conțin 17-26%Cr, 4-22%Ni, 2-10%Mn, 1-1,5%Si, 0,08-0,25%C și restul fier

Ca și în cazul oțelurilor, fontele cu conținut ridicat de crom sunt refractare, rezistente la uzură și coroziune. O compoziție cu un conținut mai scăzut de crom, 0,16-1,8%, alături de 0,5-6%Mn, 3%C, 2%Si, 12,5-17%Ni, 0,1-6,5%Cu, poate duce la apariția unor proprietăți antimagnetice ale fontelor.

Pentru alierea oțelurilor sau fontelor cu crom nu se utilizează crom metalic ci ferocrom, un feroaliaj cu un conținut de 60-80% Cr și restul fier. În acest scop, o mare parte din minereurile de crom este folosită, în prezent, la fabricarea ferocromului. Acesta se obține prin tratarea cromitelor cu cocs, în cuptoare electrice căptușite cu cărămizi bazice de magnezită.

1.5.2. Acoperiri metalice

O importantă cantitate de crom este întrebuințată la executarea de acoperiri metalice, prin cromare. Acest procedeu constă în depunerea electrolică a cromului pe alte metale pentru a le conferi stabilitate chimică, termică și rezistență la uzură mecanică. Depozitele de crom sunt rezistente la căldură și încep să-și schimbe culoarea la 480-500 °C. Capacitatea de reflexie a depozitelor de crom este cu puțin inferioară celei a argintului depus electrolic, dar este mai stabilă în timp. Duritatea depozitelor de crom realizate în bune condiții depășește duritatea celor mai dure oțeluri călite. Cromul poate fi depus electrolic pe aproape toate metalele; în schimb, depozitele electrolice din alte metale au aderență slabă pe crom [3,20]

Cu toată marea lui stabilitate chimică, cromul nu asigură o bună protecție a oțelului contra coroziunii, dacă este depus direct pe acesta, deoarece dacă acoperirea prezintă discontinuități, în pilele locale crom /oțel formate în locurile descoperite, oțelul reprezintă anodul. De aceea, în locul cromării directe este folosită nichelarea prealabilă sau o acoperire triplă, mai puțin costisitoare, Cu-Ni-Cr, unde grosimea stratului de crom este de cca. 1μm. Cromarea electrolică se folosește pentru finisarea exterioară a obiectelor, pentru mărirea

rezistenței la uzură, pentru protecția împotriva coroziunii etc. Acoperirile decorative și decorativ-protectoare conferă o mare durabilitate obiectelor. De aceea, multe obiecte, cum ar fi piesele de automobile, de avioane, de material rulant feroviar, aparate, instrumente medicale, obiecte casnice etc., supuse unor condiții grele de exploatare, se cromează. În cazul acestor obiecte, stratul de crom depus are o grosime mică, de cca. 0,5 μm , și prezintă un luciu atrăgător, de culoare alb-albăstrui. De mare importanță practică sunt și acoperirile cu crom rezistente la uzură mecanică. Astfel de cromaj, denumit și cromaj dur, se aplică la cilindrii sau segmentii pistoanelor din motoarele cu explozie, tije de pompe, țevile armelor de foc etc. Dar, pentru ca aceste piese, care lucrează în condiții de ungere limitată și la sarcini specifice mari, să aibă caracteristicile dorite, sunt necesare grosimi ale stratului mai mari, de cca. 0,03-0,3 mm, în cazuri particulare putându-se ajunge până la grosimi de 1,0 mm. Stratul de crom dur are proprietăți deosebite: duritate ridicată și rezistență mare la uzură; rezistență bună anticorozivă și termică; coeficient de frecare foarte mic; proprietăți paramagnetice; aspect plăcut și efect estetic [4,21].

1.5.3. Obținerea unor pigmenți și mordanți

O largă întrebuințare cunoaște cromul la obținerea unor pigmenți sau grunduri anticorozive, sub formă de cromaji, bicromaji sau alte combinații [4,22]:

1.5.3.1. Pigmenți pentru vopsiri exterioare

Galbenul de crom Este un amestec izomorf $\text{PbCrO}_4 \cdot n\text{PbSO}_4$, cu o largă gamă de nuanțe, de la galben-lămâie, la galben închis, cu putere mare de acoperire, rezistență bună la apă, ulei, solvenți, temperatură, compatibilitate corespunzătoare cu toți lianții, preț convenabil. Se obține prin reacția unei sări de plumb(II) cu o soluție de cromat sau bicromat alcalin.

Galben de crom mixt Conține în afară de cromat și sulfat de plumb și o cantitate însemnată de sulfați ai metalelor alcalino-pământoase, ca de exemplu: $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4 \cdot 4\text{CaSO}_4$ sau $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4 \cdot 3,5\text{SrSO}_4$. Pentru sinteza lor reacția între sarea de plumb și cromaji se realizează într-o soluție în care s-a suspendat anterior cretă, carbonat de calciu, carbonat de bariu sau de stronțiu.

Portocaliul de crom Este un amestec de $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$, sub formă de cristale tetragonale a căror culoare poate să ajungă până la roșu și care se deschide la nuanță prin măcinare. Prezintă putere mare de acoperire și are o rezistență mai mare la lumină și temperatură decât galbenul de crom. Se obține prin precipitare din acetat sau clorură de plumb cu bicromat, în prezența sodiei.

Roșul de molibden Este un amestec izomorf de cromat, molibdat și sulfat de plumb, cristale tetragonale, de culoare roșie-portocalie, vie, cu putere mare de acoperire, textură moale, compatibilitate cu toți lianții. Dintre sortimentele de acest gen, mai utilizate sunt cele cu compoziția: $7\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{PbMoO}_4$ și $7\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4 \cdot 2,5\text{PbMoO}_4$. Se obține prin precipitarea unor săruri de plumb cu amestec de cromat, molibdat și sulfat de metal alcalin.

1.5.3.2. Pigmenți anticorozivi pentru prevenirea coroziunii metalelor

Cromatul tribazic de zinc Este cel mai utilizat pigment de acest tip. Are culoare galben-deschis, absorbție de ulei mare, putere de colorare mică, putere de acoperire slabă, rezistență moderată la lumină, proprietăți anticorozive accentuate. Indiferent de compoziția

lor, se dizolvă ușor și complet în acizi și baze. Încălziți până la 150 °C, nu-și schimbă compoziția, dar la 280-300 °C se descompun. Se utilizează la fabricarea grundurilor anticorozive, iar sortimentele de cromat de zinc și potasiu se folosesc și ca vopsele exterioare.

Cromatul tetrabazic de zinc Este un sortiment special de galben de zinc, cu proprietăți anticorozive bune, mai ales pentru protejarea metalelor ușoare și aliajelor lor (aluminiul, duraluminiul etc.)

Cromatul de bariu Se prezintă sub forma unor cristale rombice, insolubil în alcalii, ușor solubil în acizi. Deși are o putere de acoperire și colorare limitată, are un bun efect anticoroziv.

Cromatul dublu de bariu și potasiu Este foarte solubil în apă. Efectul anticoroziv se bazează pe eliberarea ionilor de bariu și cromat prin hidroliză și pasivizarea fierului de către ionii de cromat. Se utilizează în grundurile pentru protecție în atmosferă cu dioxid și trioxid de sulf.

Cromatul de calciu Este stabil între 250-400 °C. Adăugat în grunduri, îmbunătățește proprietățile anticorozive ale acestora.

Cromatul de aluminiu-zinc-calcium Se utilizează pentru acoperiri în mediu marin.

Cromatul de stronțiu Este un pigment cu textură moale și capacitate bună de dispersie. Se folosește în amestec cu alte tipuri de grunduri reactive pentru a le crește stabilitatea la depozitare.

1.5.3.3. Pigmenți utilizați în industria sticlei

În industria sticlei, în categoria materiilor prime auxiliare sunt cuprinse un număr mare de substanțe care sunt introduse în sticlă în cantități foarte reduse. Printre acestea se numără și coloranții, categorie care cuprinde și câțiva compuși ai cromului. Pentru ca sticla să aibă culoarea verde poate fi utilizat Cr_2O_3 ; acesta prezintă o solubilitate limitată în sticlă, astfel încât dacă se află în exces, la răcire cristalizează, obținându-se așa-numitul aventurin de crom. Pentru a evita apariția nuanțelor de galben, este necesară introducerea unor agenți reducători precum As_2O_3 sau Sb_2O_3 [23].

În sticlele cu conținut mare de plumb (cristalurile) introducerea cromatului de potasiu poate determina apariția unor culori de la galben până la roșu. În sticlele cu conținut de zinc, poate să fie indusă culoarea brună, datorită formării cromitului de zinc $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$.

Amestecurile de Al_2O_3 și Cr_2O_3 , cu un conținut de 30-40% în oxid de crom, pot duce la apariția unor cristale de culoare roșie, în condiții oxidante, sau de culoare verde, dacă se lucrează în condiții reducătoare. În condiții reducătoare, apariția cristalelor verzi este pusă pe seama pierderii de oxigen; dacă această pierdere de oxigen este și mai avansată, o parte din Cr^{3+} trece în Cr^{2+} , determinând apariția unei culori albastre. Drept materii prime pentru Cr_2O_3 se pot folosi $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K_2CrO_4 , $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ [24].

1.5.4. Reactivi utilizați în industria prelucrării pieilor și a blănurilor

În industria prelucrării pieilor și blănurilor, compușii cromului sunt utilizați în diverse etape ale prelucrării, după cum urmează [25]:

1.5.4.1. Tăbăcirea blănurilor

Tăbăcirea se poate realiza cu săruri de crom, cu săruri de aluminiu, cu aldehide etc. Tăbăcirea cu săruri bazice de crom se aplică în industria blănăriei începând cu anul 1930. Ca materii prime se utilizează alaunul de crom - $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ - și bicromatul de sodiu. Este preferat

alaunul de crom, care la bazificarea cu alcalii duce la săruri bazice cationice, în timp ce sărurile bazice obținute prin reducerea bicromatului de sodiu au un anumit grad de mascare, deoarece alături de complecșii bazici de crom se găsesc în procente variabile și alți complecși anionici sau neîncărcați electric.

Sărurile bazice de crom cationice pătrund mai repede și mai uniform în piele, conservându-le plasticitatea și moliciunea, iar pielea tăbăcită are afinitate maximă pentru coloranții acizi cu care se vopsesc blănurile velurate.

1.5.4.2. Mordansarea blănurilor

În calitate de mordanți pentru vopsirea pieilor și a blănurilor se pot folosi bicromatul de potasiu, alaunul de crom, sulfatul de cupru, sulfatul de aluminiu și potasiu. Mordansarea contribuie la modificarea nuanțelor vopsirii, lărgindu-se astfel posibilitățile coloristice în cazul producerii unor imitații de blănuri valoroase.

1.5.5. Obținerea materialelor refractare

Un alt domeniu de mare însemnătate în care cromul își găsește o largă aplicare, se referă la fabricarea materialelor refractare. Refractarele sunt materiale cu temperatură de topire înaltă; în mod convențional se consideră materiale refractare cele care rezistă, fără a se topi, la temperaturi de peste 1500 °C. Cărămizile cromomagnetice sunt folosite la execuția căptușelii cuptoarelor ce lucrează la temperaturi foarte înalte, cum sunt cuptoarele electrice cu arc pentru elaborarea oțelurilor. Produsele cromitice se comportă foarte bine la temperaturi moderate, când nu sunt atacate decât foarte puțin de oxizii de fier sau de zgurile care conțin astfel de oxizi. Numărul mare de dezavantaje pe care le prezintă refractarele cromitice face ca utilizarea lor să fie din ce în ce mai restrânsă, ele fiind din ce în ce mai mult înlocuite cu materialele refractare cromomagnezite [26,27].

1.5.6. Reactivi utilizați în industria conservării lemnului

Atunci când construcțiile în care lemnul urmează să fie înglobat sunt supuse unor condiții care ar putea determina degradarea acestuia, se impune o tratare anterioară a lemnului în scopul conservării proprietăților sale. Lemnul astfel tratat este utilizat cu preponderență în domeniul construcțiilor, când lemnul poate veni în contact cu unul din următorii factori de mediu, cu potențial de degradare asupra sa [28,29]: umiditate; activitate biologică; temperaturi extreme; acțiunea corozivă a apelor mărilor și oceanelor.

Pentru tratarea lemnului în scopul conservării proprietăților sale pot fi utilizați fie agenți de natură organică (creozot, pentaclorofenol), fie de natură anorganică (amestecuri pe bază de Cu, As, Cr, Zn, NH₃) [30]. Primul agent de conservare de natură anorganică a fost cromatul acid de cupru, utilizat începând cu anul 1929. Până la sfârșitul anilor 1930 în industria tratării lemnului mai apăruseră încă un agent de conservare organic (pentaclorofenolul) și doi anorganici: arseniatul de crom și cupru (un amestec de As₂O₅, CrO₃ și CuO) și arseniatul amoniacal de cupru și zinc (un amestec de As₂O₅, CuO, ZnO și NH₃); dintre cei doi agenți de conservare anorganici menționați, cea mai largă utilizare o are arseniatul de crom și cupru [31].

1.6. Chimismul cromului în mediu

Comparațiile cele mai stabile și mai des întâlnite în natură sunt cele ale Cr(III) și Cr(VI) [10,32]. Dintre acestea, Cr(VI) este forma cea mai mobilă, reactivă și, totodată, cea mai toxică, iar Cr(III) forma cea mai puțin mobilă și toxică. În general, în mediile nepoluante, există concentrații mici de crom hexavalent, ca rezultat al oxidării cromului trivalent, speciile dominante fiind cele ale cromului trivalent. Ciclul cromului în natură este prezentat în figura 1 [1].

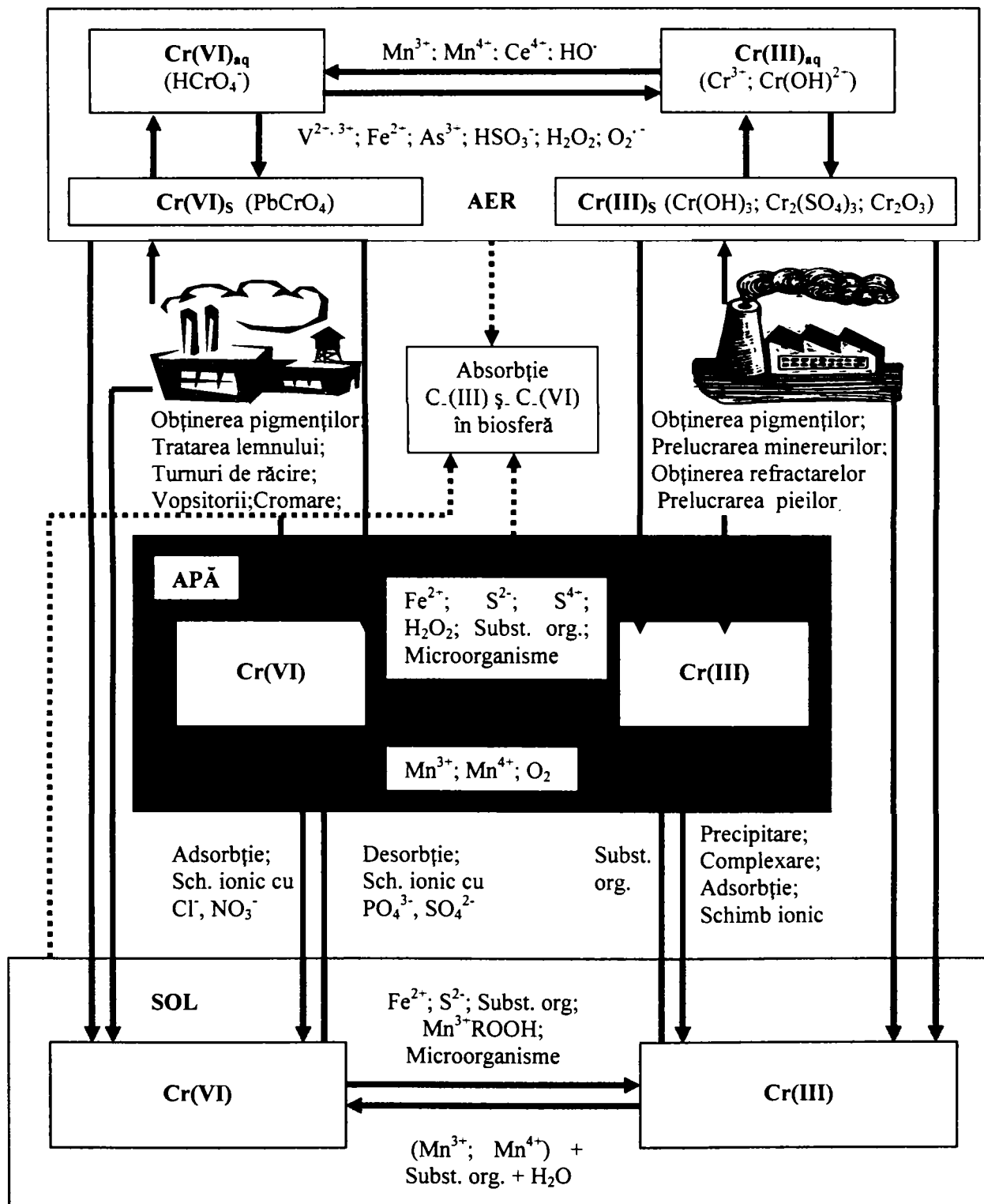


Figura 1. Ciclul cromului în natură.

1.6.1. Chimismul cromului în apă

În apele naturale cromul se poate găsi în două dintre stările sale de oxidare, stabile din punct de vedere termodinamic: +3 și +6 [33]. Forma hexavalentă va predomina în condiții puternic oxidante, pe când cea trivalentă va predomina în condiții puternic reducătoare. Condițiile oxidante se regăsesc, de obicei, în apele de suprafață sau în cele subterane de mică adâncime pe când condițiile reducătoare există, de obicei, în apele subterane de mare adâncime. Cromul hexavalent din apă poate fi redus în prezența unor substanțe organice sau anorganice reducătoare la forma trivalentă [34]; acolo unde acești compuși reducători se găsesc în cantități mici sau chiar nu există, compușii cromului hexavalent au o stabilitate mai ridicată.

Preponderența speciilor cromului în ape depinde de potențialul redox (Eh) și de pH-ul apei, fiind redată în diagrama Eh-pH a cromului, figura 2 [35]. În apele subterane, unde pH-ul este cuprins între 6-8, ionul CrO_4^{2-} este specia dominantă în ceea ce privește Cr(VI); în ceea ce privește Cr(III), ionul $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ este specia dominantă în apele mai acide, iar $\text{Cr}(\text{OH})_3$ va predomina în apele mai alcaline.

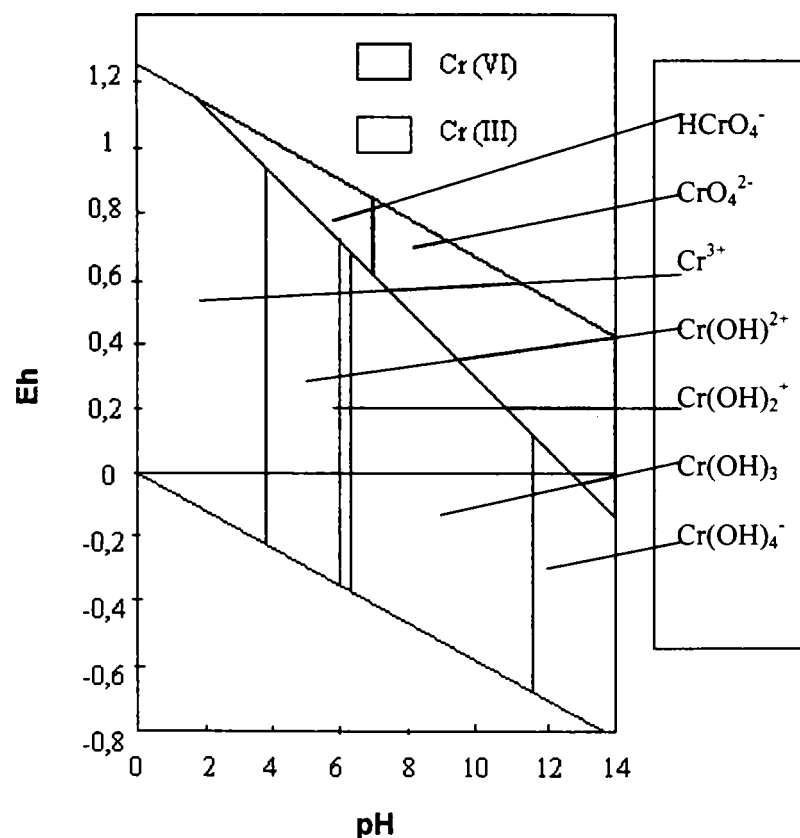
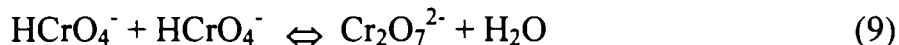


Figura 2. Diagrama Eh-pH a cromului în apă.

1.6.1.1. Specii ale cromului în soluții apoase

1.6.1.1.1. Cromul hexavalent

Cromul hexavalent poate exista în soluții apoase sub forma speciilor monomere: H_2CrO_4 , HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , și a speciei dimere $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ [36]. Speciile monomere dau o culoare galbenă apei dacă Cr(VI) este în concentrații mai mari de 1 mg/L. Apa cu un conținut mare de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ are o colorație portocalie. Cele mai importante echilibre în care speciile Cr(VI) pot fi implicate, în soluții apoase, sunt cele de deprotonare și de dimerizare [37]:



Câteva din valorile publicate ale constantelor de echilibru ale reacțiilor 7 - 9 sunt prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4. Valori raportate ale constantelor de echilibru, pentru reacțiile 7 – 9.

Reacția	K(25°C)	Bibliografie
7	0,18	[37]
	0,21	[38]
	7,24	[39]
	1,58	[40]
8	$3,2 \times 10^{-7}$	[37]
	$12,5 \times 10^{-7}$	
	$15,8 \times 10^{-7}$	
	$1,04 \times 10^{-6}$	[38]
	$10^{-6,51}$	[39,40]
9	33,3	[37]
	35,5	
	74	
	98	[37,38]
	34,7	[39,40]

Se observă că în reacția de dimerizare a ionului bicromat nu intervin ioni H^+ și deci, pe un anumit domeniu de pH (2-5), ea este independentă de pH, depinzând doar de concentrația totală a Cr(VI) din soluție ($C_{\text{Cr(VI)}}$), după cum se poate observa din figura 3 [41].

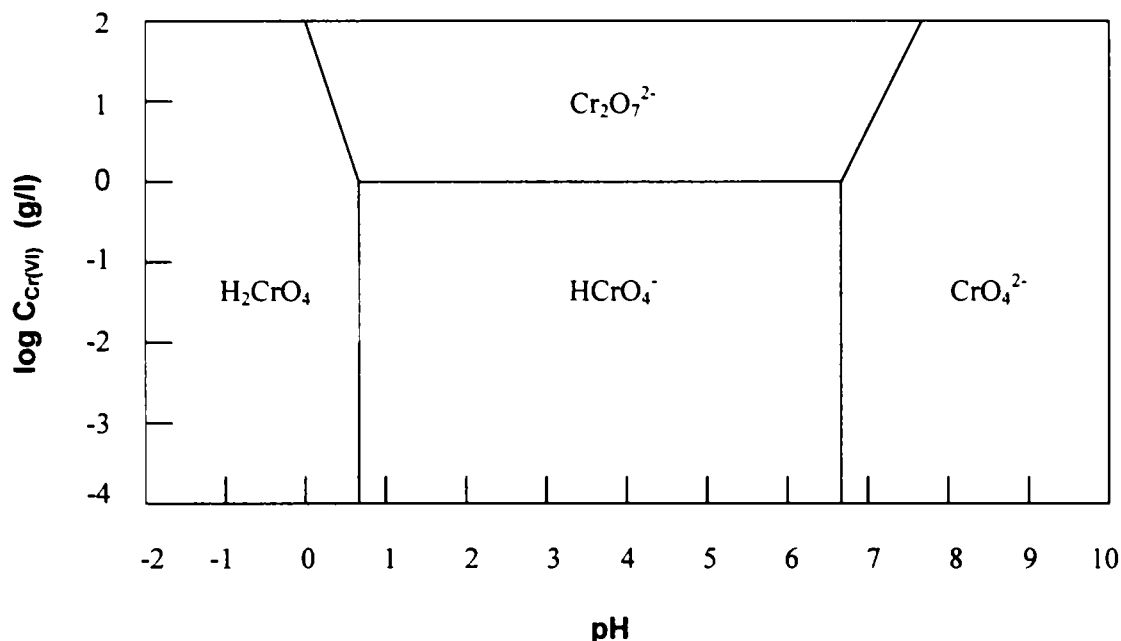


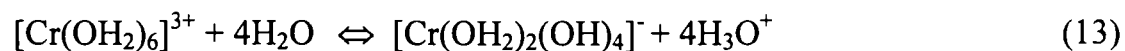
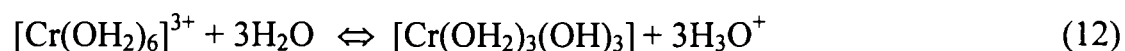
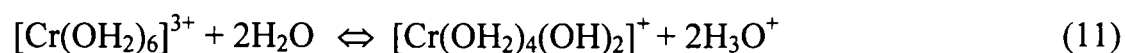
Figura 3. Distribuția principalelor specii ale Cr(VI), în funcție de pH și de concentrația totală a Cr(VI).

Concentrațiile speciilor H_2CrO_4 , HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ și CrO_4^{2-} în soluțiile apoase depind atât de pH-ul soluției cât și de concentrația totală a Cr(VI) [37]. Pe baza celor prezentate anterior, se poate afirma că distribuția speciilor Cr(VI) în soluții apoase, în funcție de pH, este următoarea:

- la $\text{pH} < 0$ predomină H_2CrO_4 ; în soluții apoase foarte acide au mai fost identificate și alte două specii: $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ și $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ [37,38];
- la $0 < \text{pH} < 6,5$ specia dominantă este HCrO_4^- , dacă Cr(VI) se găsește în concentrații mici (sub 30mM); existența $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ devine sesizabilă la concentrații ale Cr(VI) ce depășesc 1 mM, această specie devenind dominantă la concentrații ale Cr(VI) de peste 30 mM [39];
- la $\text{pH} > 6,5$ predomină CrO_4^{2-} [38]

1.6.1.1.2. Cromul trivalent

Dacă chimismul cromului hexavalent este asemănător cu cel al ionului sulfat, cel al cromului trivalent este asemănător ionului feric, în sensul că este un acid Lewis puternic care are tendința de a hidroliza în soluții apoase cu formarea unor hidroxizi:

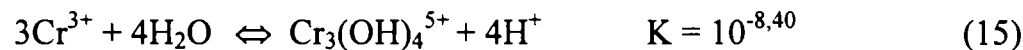
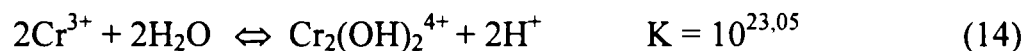


Câteva din valorile publicate ale constantelor de echilibru ale reacțiilor 10 – 13 sunt prezentate în tabelul 5.

Tabelul 5. Valori raportate ale constantelor de echilibru, pentru reacțiile 10 – 13.

Reacția	K(25°C)	Bibliografie
10	$10^{-3,95}$	[42]
	$10^{-3,85}$	[43]
	$10^{-3,57}$	[5]
11	$10^{-9,65}$	[42]
	$10^{-10,07}$	[43]
	$10^{-9,84}$	[5]
12	$10^{-18,00}$	[42]
	$10^{-18,70}$	[43]
	$10^{-16,19}$	[5]
13	$10^{-27,40}$	[42]
	$10^{-27,87}$	[43]
	$10^{-27,65}$	[5]

Este cunoscută tendința cromului trivalent de a forma, în soluție, specii polinucleare precum: $\text{Cr}_2(\text{OH})_4^{2+}$, $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$, $\text{Cr}_4(\text{OH})_6^{6+}$. Astfel, spre exemplu, dimerizarea [5] sau trimerizarea [43] cromului trivalent au loc conform reacțiilor:



În prezent există încă opinii contradictorii referitoare la importanța acestor specii în sistemele naturale. Astfel, Stunzi [44] a raportat în studiul său prezența speciilor dimere, trimere și tetramere în soluții. Spre deosebire de acesta, Rai [45] nu a putut identifica, pe un domeniu de pH = 3 - 9, nici una din aceste specii polimere, afirmând totodată faptul că aceste specii au constante de asociere mult mai mici decât cele anterior raportate. Apariția acestor specii în apele naturale este puțin probabilă și datorită concentrațiilor mici în care cromul trivalent se găsește dizolvat [46].

După cum se poate observa și din figura 4, dacă se neglijează existența speciilor polinucleare, distribuția speciilor Cr(III) în soluții apoase, în funcție de pH, este următoarea [42,47]:

- la pH < 4 specia predominantă este $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}_{(\text{aq})}$;
- la pH = 4 - 5,7 specia predominantă este $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_5(\text{OH})]^{2+}_{(\text{aq})}$;
- la pH = 5,7 - 8,0 specia predominantă este $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_4(\text{OH})_2]^{+}_{(\text{aq})}$;
- la pH = 8 - 11,5 specia predominantă este $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_3(\text{OH})_3]_{(\text{aq})}$;
- la pH > 11,5 specia predominantă este $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_2(\text{OH})_4]^{-}_{(\text{aq})}$.

Solubilitatea speciilor Cr(III) raportată la cea a $[\text{Cr}(\text{OH})_3]_{(\text{aq})}$ (pC), în funcție de pH-ul soluțiilor apoase, este redată în figura 5 [42]. $\text{Cr}(\text{OH})_3$ este singura specie rezultată în urma hidrolizei Cr^{3+} , care se prezintă sub forma unui precipitat amorf. Acest precipitat poate cristaliza sub formă de $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, sau poate trece în Cr_2O_3 , în funcție de condițiile existente [5,48]:



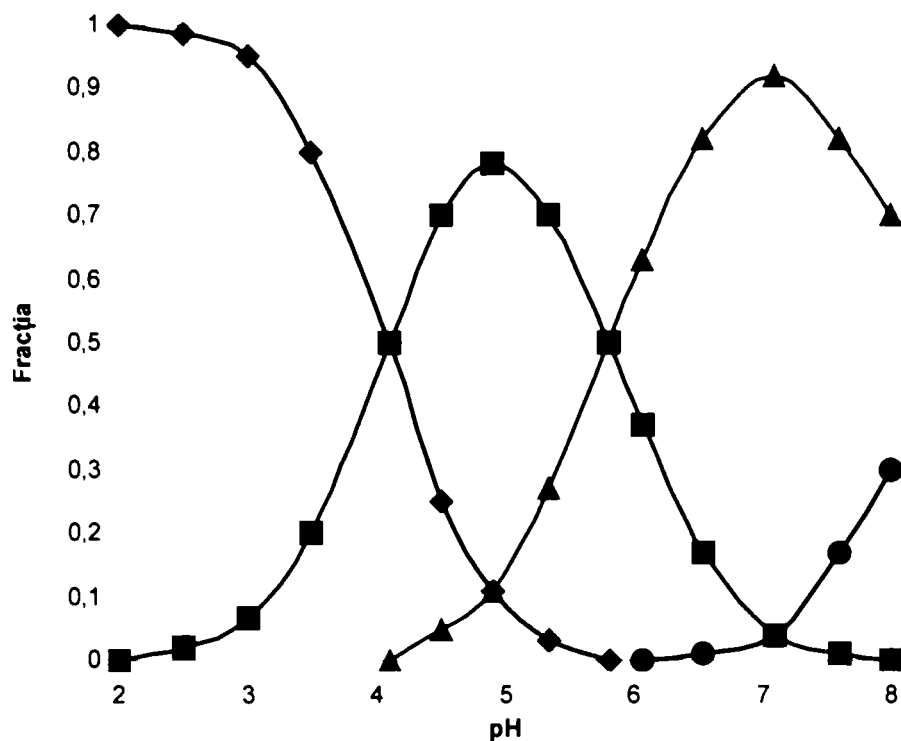


Figura 4. Distribuția speciilor Cr(III) în soluții apoase, în funcție de pH (\blacklozenge $\text{Cr}^{3+}_{(aq)}$; \blacksquare $\text{Cr(OH)}^{2+}_{(aq)}$; \blacktriangle $\text{Cr(OH)}_2^+_{(aq)}$; \bullet $\text{Cr(OH)}_3(aq)$).

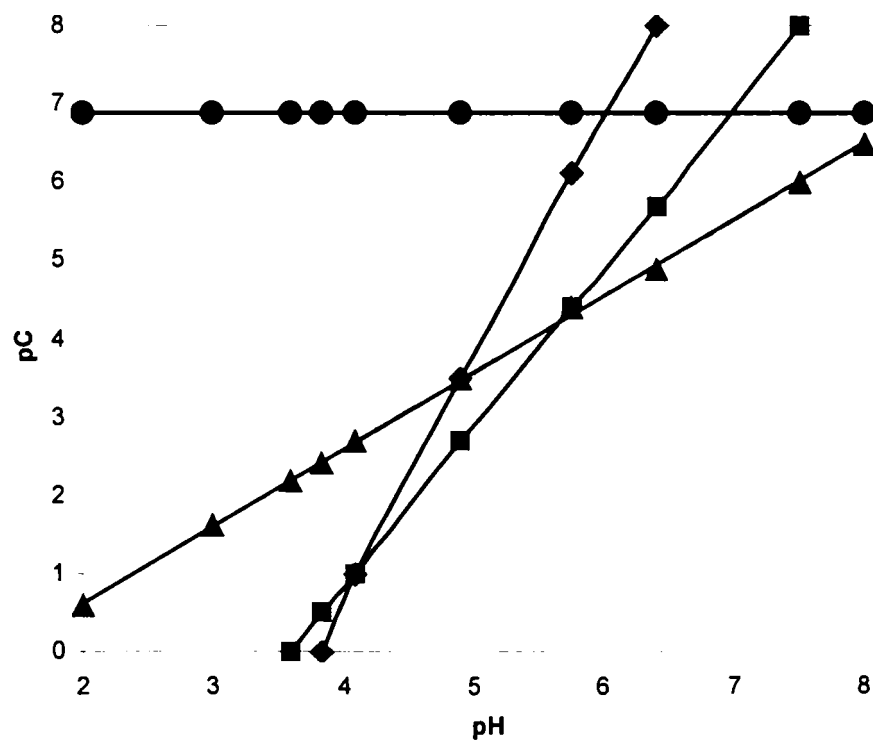
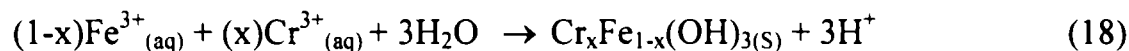
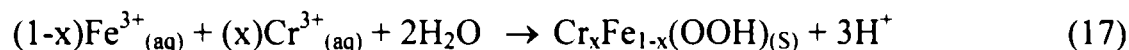
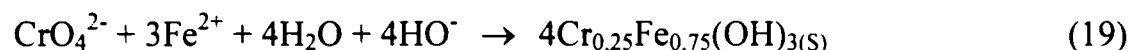


Figura 5. Solubilitatea speciilor Cr(III), raportată la cea a $[\text{Cr(OH)}_3(aq)]$, în funcție de pH-ul soluțiilor apoase (\blacklozenge $\text{Cr}^{3+}_{(aq)}$; \blacksquare $\text{Cr(OH)}^{2+}_{(aq)}$; \blacktriangle $\text{Cr(OH)}_2^+_{(aq)}$; \bullet $\text{Cr(OH)}_3(aq)$).

La valori ale pH-ului mai mari de 4, Cr(III) poate să coprecipite cu Fe(III) (existent în apă sau rezultat în urma procesului de reducere a cromului hexavalent la crom trivalent) sub forma unor hidroxizi sau oxihidroxizi micști, cu compoziția generală $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$ [36,49 - 53] sau $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OOH})$ [54]:



Dacă reacția de reducere a Cr(VI) de către Fe(II) este singura sursă a formării de Cr(III) și Fe(III), atunci hidroxidul format va avea formula $\text{Cr}_{0,25}\text{Fe}_{0,75}(\text{OH})_3$ și reacția prin care se formează este următoarea [51]:



Oxihidroxidul feric (goethit, FeOOH) și oxihidroxidul feric substituit cu Cr(III), cu un conținut masic de până la 27% $\text{Cr}(\text{OH})_3$, au fost identificate ca fiind precipitatele predominante care rezultă din aceste reacții [49,55]. Substituirea și încorporarea cromului trivalent în structura oxihidroxidului feric este similară cu cea raportată de Eary [50] pentru hidroxidul mixt; ei au determinat că raportul masic Fe/Cr în hidroxidul mixt este de 3:1.

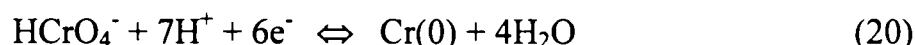
La concentrații ridicate, Cr(III) dă o colorație verde soluțiilor apoase.

1.6.1.2. Reacții redox ale cromului în soluții apoase

1.6.1.2.1. Cromul hexavalent

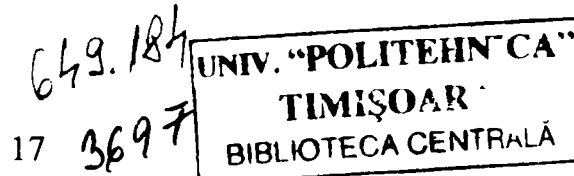
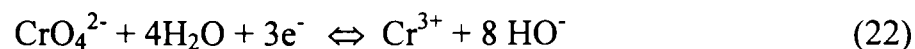
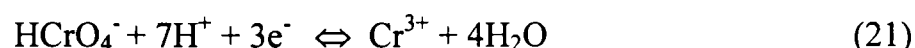
Starea de oxidare 6+ fiind starea maximă la care cromul poate exista, este evident faptul că, indiferent de specia sub care se regăsește, cromul hexavalent va avea un caracter exclusiv oxidant. Prin urmare, cel puțin teoretic, el se va putea reduce la una din celelalte două stări de oxidare stabile ale sale: Cr(0) sau Cr(III).

Reducerea Cr(VI) la Cr(0) are loc în mediu acid conform reacției:



Această reacție este însă caracterizată printr-un potențial normal standard negativ: $E^0_{\text{Cr}(0)/\text{Cr}(\text{VI})} = -0,31 \text{ V}$. Acest lucru înseamnă că, în acest cuplu redox, Cr(0) este un reducător foarte puternic și Cr(VI) un oxidant foarte slab. Prin urmare, pentru a reuși reducerea Cr(VI) la Cr(0) este necesară asigurarea unui mediu reducător extrem de puternic (un reducător mai puternic decât Cr^0), lucru imposibil de realizat de către speciile reducătoare existente în apele naturale. Această reacție își găsește aplicația doar în procesele de depunere electrolică a cromului, procese ce au loc în celule electrolitice, sub acțiunea curentului electric.

Spre deosebire de reducerea la Cr(0), reducerea cromului hexavalent până la Cr(III) este un proces ce poate avea loc pe un domeniu larg de pH, atât în mediu acid, cât și în mediu bazic:



Acest proces este caracterizat printr-un potențial normal standard având valoarea $E^0_{Cr(III)/Cr(VI)} = 1,36$ V. Acest lucru înseamnă că, în acest cuplu redox, Cr(VI) este un oxidant mai puternic decât în cazul anterior, și deci, reducerea Cr(VI) la Cr(III) este posibil de realizat de către speciile reducătoare existente în apele naturale.

Prin urmare, singura reacție redox în care Cr(VI) poate fi implicat, în apele naturale, este cea de reducere la Cr(III). Acest proces poate avea loc pe seama unor specii reducătoare naturale, de natură organică sau anorganică.

În mediile acvatice există numeroși compuși de natură organică care ar putea reduce Cr(VI). În apele însoțite de suprafață au fost identificate formaldehida, acetaldehida, glioxilatul. De asemenea, în apele curgătoare nepoluate, a mai fost determinat acid oxalic, acetic, fumaric, lactic, malonic, ftalic, piruvic, valeric, succinic [56]. Reducerea cromului hexavalent din apele de suprafață sau subterane de către materiile organice din sedimente și de către argile decurge lent și depinde de tipul și de cantitatea materiilor precum și de condițiile redox ale apei; această reacție a fost, în general, mai rapidă în condiții anaerobe decât în condiții aerobe; timpii de înjumătățire în acest caz au variat într-un interval cuprins între 4 și 140 de zile [34]. Reacția de reducere de către substanțe organice dizolvate este un proces a cărui viteză este puternic influențată de concentrația Cr(VI). Astfel, la $pH = 4 - 8$, procesul este de ordinul zilelor, dacă Cr(VI) se găsește în concentrații micromolare, durata sa ajungând până la ordinul lunilor, atunci când Cr(VI) se găsește în concentrații nanomolare [57]. Reducerea Cr(VI) de către acizii humici și fulvici existenți în apele naturale este un proces lent, cu un timp de înjumătățire de aproximativ 130 de zile și o constantă a vitezei de reacție $k = 2,5 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ [58].

Reducerea cromului hexavalent de către speciile reduse ale sulfului sau fierului, în condiții anaerobe, decurge rapid, timpii de înjumătățire luând valori de la câteva ore până la câteva zile. În general, în medii anaerobe acide ($pH < 5$) speciile sulfului (S^{2-} , S^{4+}) sunt cele care controlează reducerea Cr(VI) [40,59]. În medii neutre sau chiar ușor alcaline ($pH > 6$) Fe(II) devine reducătorul cel mai important în sistem. Totuși, la $pH > 8$, reducerea Cr(VI) de către Fe(II) este puternic inhibată de oxigenul dizolvat, care determină o rapidă oxidare a Fe(II) [40,60]. În cazul fierului divalent, la $pH < 8$, reacția de oxidare a Cr(VI) poate fi completă în mai puțin de cinci minute, chiar în prezența oxigenului dizolvat [40,50].

Viteza reacției de oxidare a Fe(II) de către oxigenul dizolvat va fi mai mare decât viteza reacției de oxidare a Fe(II) de către Cr(VI) doar dacă pH-ul este mai mare de 8 sau dacă concentrația în ioni PO_4^{3-} depășește valoarea de 0,1 M, [50,61]. Existența în apă a unor substanțe organice ce pot complexa fierul divalent poate duce la diminuarea capacității acestuia de a reduce Cr(VI) [62,63]. În cazul oxalaților, acest lucru se întâmplă dacă se găsesc în concentrații mai mari de 10^{-3} M. Cum astfel de concentrații ale chelatizantilor naturali sunt rareori întâlnite în apele naturale, este de presupus că prezența acestor specii în apele naturale nu va influența semnificativ chimismul redox al cromului. Acest lucru se datorează și faptului că Fe(II) nu formează, în general, complecși stabili cu chelatizantii întâlniți în mod obișnuit în apele naturale [40].

Un alt compus care poate avea o influență importantă asupra chimismului redox al cromului, în apele naturale de suprafață sau în apa atmosferică, este apa oxigenată. Datorită caracterului său de amfolit redox, H_2O_2 poate să se comporte, în funcție de condițiile existente, atât ca reducător [60] cât și ca oxidant [64]. H_2O_2 poate funcționa ca reducător la valori ale pH-ului mai mici de 7,5, caracterul său reducător crescând odată cu scăderea pH-ului [60]. Ca oxidant, în medii bazice, H_2O_2 poate concura Cr(VI) în reacția de oxidare a Fe(II). Consumul Fe(II) de către apa oxigenată devine semnificativ doar de la concentrații ale H_2O_2 mai mari de 10^{-8} M; la concentrații mai mici decât 10^{-8} M, prezența în apă a H_2O_2 nu influențează semnificativ asupra chimismului redox al cromului. Cum în apele însoțite de suprafață au fost determinate concentrații ale H_2O_2 de 5×10^{-8} M, este de așteptat ca existența acestui compus în apă să determine o scădere a concentrației Fe(II), și, totodată, o inhibare a reducerii Cr(VI) de către Fe(II) [40].

În cazul apelor subterane, potențialii reducători naturali ai Cr(VI) sunt: ionii dizolvați în faza apoasă din sol, ionii adsorbiți, substanțele minerale și materiile organice din sol. Dacă apele poluate cu crom hexavalent ajung de la suprafață în profunzimea solului, ele vor dezlocui apele naturale subterane nepoluate, neexistând practic o amestecare între aceste două categorii de ape. Din această cauză, reducătorii existenți sub formă dizolvată în apele subterane (Fe^{2+} , S^{2-}) vor avea un rol neesențial în reducerea naturală a Cr(VI). Aducerea în contact a reducătorilor din sol cu Cr(VI) va avea loc datorită interacțiunilor care pot avea loc între fluxul (pana) de apă poluată și materiile solide ce alcătuiesc solul (matricea solului). Astfel de interacțiuni includ [39]:

- desorbția unor reducători, precum Fe^{2+} , de la suprafața substanțelor minerale;
- reacții redox directe sau indirecte la suprafața de contact cu substanțele minerale;
- reacții de reducere datorate materiilor organice insolubile.

În concluzie, se poate afirma că cea mai mare importanță, în ceea ce privește transformările redox posibile ale cromului din apele poluate infiltrate în sol, o au materiile solide ce alcătuiesc matricea solului. Studiile efectuate au arătat că apa subterană contribuie cu mai puțin de 1% în ceea ce privește capacitatea reducătoare a solului (vali Cr^{6+} redus/g sol), aceeași fiind situația și în ceea ce privește capacitatea oxidantă a solului (vali Cr^{3+} oxidat/g sol) [65]. Evident, matricea solului contribuie la aceste capacități cu restul de 99%. Din această cauză, orice discuție despre transformările redox posibile ale cromului în apele subterane, trebuie să se concentreze asupra caracterizării matricei solului.

1.6.1.2.2. Cromul trivalent

Orice evaluare a posibilității de oxidare a Cr(III) la Cr(VI) trebuie să pornească de la evaluarea potențialului oxidant al mediului în care cromul trivalent se găsește. Spre deosebire de procesul de reducere al cromului hexavalent, pentru care există mai multe mecanisme de realizare, în cazul oxidării cromului trivalent există doar câteva specii chimice pe seama cărora această reacție se poate realiza. Practic, în apele naturale, sunt cunoscuți doar doi compuși care ar putea oxida cromul trivalent: oxigenul dizolvat (cu precădere în apele de suprafață) și oxizii manganului trivalent sau tetravalent (cu precădere în apele subterane) [66 - 68]. La aceștia se adaugă, în cazul apei de suprafață sau a celei atmosferice, radicalul hidroxid și apa oxigenată, rezultați în urma unor reacții fotochimice [69].

Doar simpla prezență a oxigenului dizolvat în apele naturale nu determină o oxidare măsurabilă a cromului trivalent la crom hexavalent. Printre primele experimente de oxidare a Cr(III) cu oxigen, se numără cele efectuate de Schroeder și Lee în 1975 [67]. Aceștia au determinat o constantă de viteză a reacției de oxidare foarte mică: $k = 0,37 \text{ ani}^{-1}$ ($C_{\text{Cr(III)}} = 100 \text{ } \mu\text{g/l}$, $t = 22\text{-}26^\circ \text{ C}$, $\text{pH} = 8,6$); pentru reacția de oxidare a Cr(III) cu MnO_2 , aceeași autori au determinat o constantă a vitezei de reacție de $1,34 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ($C_{\text{MnO}_2} = 100 \text{ } \mu\text{g/l}$, $C_{\text{Cr(III)}} = 100 \text{ } \mu\text{g/l}$). În experimentele efectuate de Van der Weijden și Reith [68] nu s-a observat o oxidare sesizabilă a cromului trivalent ($C_{\text{Cr(III)}} = 100 \text{ } \mu\text{g/l}$) de către oxigen, chiar și atunci când s-a lucrat la temperaturi de 47° C ; pentru reacția de oxidare a Cr(III) cu MnO_2 , aceeași autori au determinat o constantă a vitezei de reacție de $0,0063 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ($C_{\text{Cr(III)}} = 100 \text{ } \mu\text{g/l}$, $C_{\text{MnO}_2} = 100 \text{ } \mu\text{g/l}$, $\text{pH} = 6$). Experimente de oxidare cu oxigen, efectuate pe o perioadă de 24 de zile, la valori ale pH-ului de până la 12,5, au dus la obținerea unor timpi de înjumătățire de aproximativ nouă ani. La adăugarea unei cantități de 50 mg/L MnO_2 s-a observat o ușoară accelerare a procesului de oxidare, timpii de înjumătățire scăzând la valoarea de doi ani. [66]. Se poate afirma deci că procesul de oxidare al cromului trivalent de către oxigenul dizolvat este nesemnificativ, în majoritatea apelor naturale.

Spre deosebire de oxigenul dizolvat, oxizii de mangan sunt niste oxidanți mult mai eficienți ai cromului trivalent. Studiile efectuate au arătat faptul că manganul tetravalent poate avea o influență semnificativă asupra cromului trivalent începând de la concentrații de 10^{-5} M ,

pe când manganul trivalent devine un oxidant important pentru Cr(III) doar la concentrații mai mari de 10^{-4} M. Astfel de concentrații ridicate ale Mn(III) și Mn(IV) nu sunt însă normal întâlnite în apele naturale [40]. Cantități importante de oxizi de mangan se pot regăsi însă în sol.

În ceea ce privește oxidarea Cr(III) de către radicalul hidroxid, trebuie spus faptul că această reacție poate reprezenta o sursă importantă de Cr(VI) doar în atmosferă. Pentru ca HO• să aibă o influență sesizabilă asupra chimismului redox al cromului este necesar ca el să se găsească în concentrații mai mari de 10^{-13} M. În apele naturale de suprafață, datorită existenței unor specii care interacționează cu radicalii hidroxid (carbonați, substanțe organice dizolvate etc.), concentrația HO• este de doar 10^{-15} - 10^{-17} M. Prin urmare, oxidarea Cr(III) de către radicalul hidroxid, în apele naturale de suprafață, este nesemnificativă [40,69].

În medii slab bazice (pH > 7,5) H₂O₂ are caracter oxidant, putând determina oxidarea Cr(III) [64]. Această reacție este însă destul de lentă, viteza ei crescând odată cu creșterea pH-ului.

Oxidarea cromului trivalent la crom hexavalent, în timpul clorinării apei, a fost maximă la un pH cuprins între 5,5 – 6,0 [34]. Cu toate acestea, oxidarea cromului trivalent se produce extrem de rar la clorinarea apei, atât datorită concentrației foarte scăzute a acestuia în apele naturale, cât și datorită prezenței în apă a unor compuși organici naturali care împiedică oxidarea cromului trivalent, fie prin formarea unor complecși foarte stabili cu acesta, fie acționând ca agenți reducători pentru clorul liber din apă.

În apele reziduale cu conținut de crom trivalent, ce au un pH cuprins între 5-7, în urma clorinării se poate produce oxidarea acestuia la crom hexavalent doar în absența compușilor ce pot complexa cromul trivalent și a speciilor ce pot reduce Cl₂ [70].

1.6.1.3. Transportul cromului în apă

Deoarece compușii cromului nu pot fi volatilizați din apă, transportul cromului din apă în atmosferă este puțin probabil să se producă, cu excepția aerosolilor purtați de vânt. Din acest motiv, cea mai mare parte a cromului ajuns în apă va fi în final depozitată în sol sau în sedimentele de pe fundul apelor.

Scurgerile de la suprafața solului provenite din precipitații pot transporta atât formele solubile cât și pe cele insolubile în apele de suprafață sau în sol. Compușii solubili neadsorbiți ai cromului din sol pot fi antrenați de către apele provenite din precipitații, mai departe, în straturile de apă subterană. Din totalul de crom din apele naturale, forma solubilă și deci mobilă, reprezintă un procent relativ mic; cea mai mare parte a cromului solubil este alcătuită din compuși ai cromului hexavalent și, într-o mai mică măsură, de complecși solubili ai cromului trivalent. Spre exemplu, în cazul fluviului Amazon, aproximativ 10,5 – 12,6 % din cromul total aflat în apă se regăsește sub formă de compuși solubili, restul existând sub formă de particule solide aflate în suspensie [71]. Într-un alt studiu, efectuat pe apa unui râu bogat în substanțe organice, s-a estimat că raportul crom insolubil:crom solubil a fost de 2,1:1 [72].

Transportul cromului în ape și răspândirea contaminării cu acest agent poluant sunt datorate, în cea mai mare măsură, compușilor solubili ai cromului hexavalent. În apele naturale, de suprafață sau de adâncime, pot exista însă condiții care să determine reducerea acestuia la starea de oxidare 3+ [34]. Cromul trivalent astfel format poate lua forma unei specii insolubile, și deci mult mai puțin mobile, după unul din următoarele mecanisme, în funcție de condițiile existente:

1. Prin precipitare sub formă de hidroxid: Cr(OH)₃ [50];
2. Prin coprecipitare sub forma unui hidroxid mixt de Fe(III)-Cr(III): Cr_xFe_{1-x}(OH)₃ [49,50,36,52,53]
3. Prin coprecipitare sub forma unui oxihidroxid mixt de Fe(III)-Cr(III): Cr_xFe_{1-x}OOH [54];

4. Prin precipitare sub forma unor complecși organici, obținuți în urma unor reacții de complexare cu compuși organici cu masă moleculară mare (acizi humici) [36,73].

Toți acești hidroxizi au o solubilitate minimă pe un domeniu de pH cuprins între 5 – 12, solubilitatea lor scăzând pe măsură ce fracția molară a Fe(III) în precipitat crește. De aceea, este de așteptat ca în apele naturale, în urma producerii reacțiilor de mai sus, concentrația Cr(III) să nu fie mai mare de 10^{-6} M [39].

Cr(III) poate forma complecși stabili, solubili și deci mobili, cu acizi organici cu masă moleculară mică (acid citric, oxalic). Importanța acestor complecși rezidă din faptul că ei permit cromului trivalent să rămână în soluție la valori ale pH-ului la care ne-am aștepta ca el să precipite [74,75]. Totodată, în apele naturale au fost puse în evidență și cantități de crom coloidal. Deoarece cromul coloidal a fost identificat, de obicei, în apele care conțin și cantități de Cr(III) dizolvat, este foarte probabil ca cromul coloidal să fie de fapt Cr(III) atașat de coloizi organici sau anorganici [33].

În apele naturale, cromul trivalent se găsește, totuși, în majoritatea cazurilor, mai ales în suspensie, adsorbit la suprafața unor particule solide (argilă, materii organice, trioxid de fier etc.) prezente în apă.

Timpul total de rezidență al cromului în apele de suprafață poate lua valori de ordinul anilor; într-un studiu efectuat în cazul lacului Michigan s-a apreciat că timpul total de rezidență al cromului poate varia între 4,6-18 ani [76].

1.6.2. Chimismul cromului în atmosferă

Cromul este prezent în atmosferă cu preponderență sub formă de pulberi în suspensie sau dizolvat în picăturile de apă. Și în atmosferă cromul se va regăsi cu preponderență în cele două stări de oxidare stabile ale acestuia: 3+ și 6+. Stările de oxidare intermediare sunt instabile, iar cromul elementar (Cr^0) este oxidat la Cr(III), cu excepția cazului când a avut loc o pasivare a acestuia printr-o oxidare superficială. Deoarece presiunea de vapori a speciilor gazoase ale cromului este foarte mică, compușii gazoși ce conțin acest element sunt deosebit de rari [9]. În condiții atmosferice normale, Cr(0) și speciile insolubile ale Cr(III) sunt relativ inerte din punct de vedere chimic [8]. Din aceste motive, chimismul cromului în atmosferă este indisolubil legat de chimismul speciilor solubile ale Cr(III) și Cr(VI) existente în apa atmosferică [38,69].

Concentrația cromului în atmosferă este influențată de o serie de factori, dintre care cei mai importanți sunt: cantitatea de crom emisă; transformările chimice pe care cromul le poate suferi în atmosferă; posibilitatea de transport a acestuia pe distanțe lungi; posibilitatea de eliminare a cromului din atmosferă prin intermediul proceselor de depozitare umedă sau uscată [77].

Concentrația cromului aflat în suspensie în atmosferă poate lua valori cuprinse între 1 ng/m^3 , în zonele rurale, nepoluate și 260 ng/m^3 , în zonele urbane, puternic industrializate [77 - 79].

În ceea ce privește concentrația cromului în apa atmosferică, majoritatea studiilor au urmărit doar concentrația totală a acestuia în precipitații, constatând faptul că și în zonele îndepărtate de sursele antropogene de poluare cromul se găsește în concentrații semnificative [80]. Într-unul dintre puținele studii care au urmărit concentrația diverselor specii ale cromului în apa precipitațiilor [80], se remarcă faptul că aproximativ jumătate din cromul existent în apa de ploaie este reprezentat de specii dizolvate ale Cr(III) și Cr(VI); din totalul de crom dizolvat aproximativ 50% este Cr(III) și 50% Cr(VI).

1.6.2.1. Specii ale cromului în atmosferă

1.6.2.1.1. Cromul hexavalent

După cum s-a prezentat în capitolul 1.6.1.1.1. cromul hexavalent poate exista în apă sub forma speciilor H_2CrO_4 , HCrO_4^- și CrO_4^{2-} . În domeniul de pH 1-5, caracteristic aerosolilor și umidității din atmosferă, specia predominantă va fi ionul HCrO_4^- . Cele mai importante echilibre în care Cr(VI) poate fi implicat, în apa atmosferică, sunt cele prezentate în capitolul 1.6.1.1.1. Alături de acestea, în mediul acid al aerosolilor sau al picăturilor de apă din atmosferă, ionul HCrO_4^- poate interacționa cu compuși ce conțin grupări OH (HCrO_4^- , HSO_4^- , HSO_3^- , CH_3COOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), cu formarea unor omologi ai esterilor, sau poate interacționa cu Cl^- , H_2PO_4^- , H_3PO_4 , Ce^{4+} , K^+ , Na^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} [38]:

1.6.2.1.2. Cromul trivalent

Cromul trivalent poate exista în atmosferă fie în stare solidă, sub forma Cr_2O_3 , sau $\text{Cr}(\text{OH})_3$, fie în stare lichidă, sub forma unor săruri solubile precum $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Deoarece oxidul de crom este insolubil chiar și în mediul acid caracteristic atmosferei, el nu este afectat de reacțiile chimice ce pot avea loc în aerosoli sau în apa atmosferică.

În ceea ce privește chimismul cromului trivalent în atmosferă, importanță prezintă reacțiile chimice în care sunt implicate speciile solubile ale acestuia. Caracterul acid, caracteristic aerosolilor și apei atmosferice, va face ca ionii Cr^{3+} și $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ să fie cel mai frecvent întâlniți în atmosferă, în defavoarea celorlalți hidroxizi ai cromului. În atmosferă, speciile solubile ale cromului trivalent pot fi implicate într-o serie de reacții reversibile, precum sunt cele de hidratare, hidroliză, polimerizare. Totodată, Cr(III) poate reacționa cu anioni precum F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- și SO_4^{2-} ; deoarece concentrația altor anioni precum I^- , NO_2^- , SCN^- , este foarte mică în atmosferă, interacțiunea cromului trivalent cu aceștia nu este luată în considerare [38].

1.6.2.2. Reacții redox ale cromului în atmosferă

1.6.2.2.1. Cromul hexavalent

În atmosferă, cromul hexavalent poate fi redus la starea de oxidare trivalentă de către o serie de specii reducătoare precum V^{2+} , V^{3+} , VO^{2+} , Fe^{2+} , HSO_3^- , NO_2^- , S^{2-} , I^- , HCOOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2O_2 , O_2^- , As^{3+} [38,57,81].

Studiile efectuate au remarcat faptul că reacțiile de reducere a cromului hexavalent sunt mai rapide decât reacțiile de oxidare ale Cr(III). Pentru procesul de reducere a cromului hexavalent au fost raportați timpi de înjumătățire de la câteva secunde la 5 zile [9,38]. Prin urmare, în atmosferă, se constată o tendință generală de reducere a Cr(VI) la Cr(III).

1.6.2.2. Cromul trivalent

În ceea ce privește oxidarea Cr(III) la Cr(VI), aceasta poate avea loc, în atmosferă, pe seama unor specii oxidante precum Ce(IV), Mn(III), Mn(IV) [254]. În cazul în care cromul trivalent se găsește sub o altă formă decât Cr₂O₃, ar putea fi oxidat la forma hexavalentă în prezența a cel puțin 1% oxid de mangan; trebuie precizat însă faptul că această reacție este improbabilă în majoritatea condițiilor atmosferice [82].

1.6.2.3. Transportul cromului în atmosferă

Cromul este emis în atmosferă atât de către surse naturale cât și de către surse antropogene. Particulele emise de sursele naturale au dimensiuni mai mari, de obicei peste 2μm, pe când cele emise de sursele antropogene au dimensiuni mai mici, sub 2μm. Prin determinarea concentrației metalului în pulberile în suspensie, ca funcție de dimensiunea particulelor, se poate face o apreciere referitoare la natura sursei lui [77].

Aproximativ 60% din cromul atmosferic provine din surse antropogene, restul de 40% fiind rezultatul poluării naturale. Astfel, anual pătrund în atmosferă, la nivel global, aproximativ $1,3 \times 10^9$ moli crom (cca. 68.000 tone) provenind din diverse activități antropogene (fabricarea oțelurilor, fabricarea cimentului, arderea combustibililor fosili etc.). Sursele naturale de poluare (erodarea, dezagregarea și antrenarea de către vânt a cenușii vulcanice, a solului sau a rocilor) contribuie și ele, anual, cu aproximativ $0,94 \times 10^9$ moli (cca. 49.000 tone) crom la poluarea atmosferei. În total deci, în atmosferă sunt emiși, anual, aproximativ $2,2 \times 10^9$ moli (cca. 117.000 tone) crom [80].

Majoritatea particulelor generate în urma unor procese fizice (frecare, evaporare etc.) au diametre medii ce depășesc 10 μm [9]. Astfel, 90% din picăturile generate de băile de depunere electrolitică a cromului au diametrul cuprins între 7-25 μm [83], pe când cele provenite din turnurile de răcire (unde cromul este folosit ca agent anticoroziv) pot avea diametre și mai mari [9]. În schimb, majoritatea particulelor generate în urma unor procese chimice (precipitare, obținerea oțelurilor etc.) au diametre medii mai mici de 10 μm [9]. Cu toate acestea, se apreciază că diametrul mediu al particulelor de crom din atmosferă este de 1 μm [84].

Transportul pulberilor în atmosferă depinde în mare măsură de mărimea și densitatea particulelor. Particulele cu un diametru mai mic de 10 μm pot rămâne în atmosferă perioade lungi de timp (7-10 zile), permițând astfel transportul lor pe distanțe lungi [9]. Revenirea particulelor de crom din atmosferă la suprafața solului (sau a apelor) poate avea loc prin intermediul unor procese de depunere umedă sau uscată, ambele fiind puternic influențate de dimensiunea particulelor.

În cazul depunerii uscate, particulele de crom ajung din nou la suprafața solului (sau a apelor) prin depunere gravitațională, viteza de sedimentare fiind estimată la valoarea de 0,5 cm/sec [85]. Cantitatea totală de crom depusă într-un an, prin depozitare uscată, în regiunile urbane, poate lua valori cuprinse între 0,12 - 3 μg/m², valori mai mici înregistrându-se, în general, în zonele rurale [8]. În cazul zonelor urbane există însă și raportări mai mari ale acestor valori, cum sunt cele înregistrate la Bologna, unde cantitatea de pulberi de crom ajunsă pe sol prin depozitare uscată a variat de-a lungul unui an între 40 - 270 μg/m² lună, cele mai mari cantități înregistrându-se în lunile de iarnă [86].

În cazul depunerii umede, particulele sunt antrenate de către umiditatea din atmosferă (ploaie, zăpadă, ceață). Aceasta decurge într-o măsură cu atât mai mare cu cât diametrul particulelor este mai mare și intensitatea precipitațiilor este mai accentuată [85]. Ploaia reprezintă unul dintre cele mai importante mecanisme de eliminare a cromului din atmosferă. Astfel, dacă se consideră cantitatea de precipitații căzute la nivel global ca fiind de $4,5 \times 10^{17}$ l/an și se acceptă o concentrație medie globală a cromului, în aceste precipitații, de

aproximativ 4,6 nM, atunci cantitatea de crom eliminată din atmosferă prin depozitare umedă, la nivel global, este de aproximativ $2,1 \times 10^9$ moli. Dacă toate aceste ipoteze sunt corecte, atunci aproape întreaga cantitate de crom ajunsă în atmosferă este transportată pe pământ sau în apele de suprafață, prin intermediul precipitațiilor [80].

Din totalul pulberilor de crom rezultate de la obținerea aliajelor fero-cromice, cel mult 47% sunt accesibile speciilor vii, iar din această cantitate doar în cca. 40% din cazuri cromul se găsește la starea de oxidare 6+, în special sub formă de ioni bicromat sau cromat [87].

În literatura de specialitate consultată nu există date din care să reiasă modul în care are loc transportul particulelor de crom din troposferă în stratosferă. Prin analogie cu celelalte particule cu dimensiuni similare din atmosferă, se poate aprecia faptul că timpul de staționare în atmosferă al particulelor de crom este mai mic de zece zile. Pornindu-se de la faptul că circulația aerului din troposferă în stratosferă se realizează complet de-a lungul unei perioade de aproximativ 30 de ani, este evident faptul că nici una dintre particulele aflate în aer, ce au un timp de staționare mai mic de zece zile, nu pot fi transportate din troposferă în stratosferă [88].

1.6.3. Chimismul cromului în sol și sedimente

Toate solurile conțin anumite cantități de metale. De aceea, prezența metalelor în sol nu este neapărat un indicator al poluării. Concentrația metalelor în solurile nepoluate depinde de istoria geologică a solului respectiv, ea variind în limite destul de largi [89,90]. În sol, cromul poate exista în una sau mai multe din următoarele forme [89]:

1. Dizolvat în faza apoasă din sol;
2. Adsorbit la suprafața constituenților organici sau anorganici ai solului;
3. Asociat cu materii organice insolubile;
4. Sub formă de precipitate pure sau mixte cu alte metale;
5. Prezent în structura unor minerale primare sau secundare.

Cromul nativ se poate regăsi în sol în oricare dintre aceste forme; dacă însă el a ajuns în sol ca urmare a activităților umane, existența sa în sol poate fi asociată doar cu primele patru forme.

Comportarea cromului în sol este determinată de forma chimică a compusului în care se găsește, care la rândul lui este influențată de pH-ul și de potențialul redox al solului.

1.6.3.1. Specii ale cromului în sol

Și în sol, ca și în apă sau în aer, cromul poate exista în cele două stări stabile de oxidare ale sale: 3+ și 6+. În majoritatea solurilor, forma predominantă a cromului este cea trivalentă (în special $\text{Cr}(\text{OH})_3$ sau Cr_2O_3). Această formă are o solubilitate și reactivitate scăzută, de unde rezultă o mobilitate scăzută în mediu și deci, un efect toxic redus asupra organismelor vii din sol [91].

În solurile cu potențial redox oxidant, cromul poate fi prezent și în starea de oxidare 6+, sub forma ionilor CrO_4^{2-} și HCrO_4^- , dizolvați, în cea mai mare parte, în apa din sol. În această formă, cromul este relativ solubil, cu o mobilitate mare și, în consecință, cu un efect toxic mai accentuat [92].

1.6.3.2. Reacții redox ale cromului în sol

După cum se poate observa și din figura 1, în majoritatea solurilor și a sedimentelor, aflate în echilibru parțial cu oxigenul atmosferic, există condiții pentru producerea unui aparent paradox: oxidarea și reducerea simultană a cromului în prezența MnO_2 [35]. Astfel, speciile cromului trivalent pot fi oxidate la crom hexavalent de către Mn(IV) sau Mn(III) (MnO_2 , MnOOH) din sol. Totuși, în condițiile unui sol cu o umiditate normală, cromul trivalent mobil (citrato de crom, spre exemplu) nu va fi oxidat în prezența MnO_2 ; pentru ca oxidarea să aibă loc este necesar ca umiditatea solului să fie mare și ca suprafața de contact a MnO_2 din sol să fie preferabil amorfă decât cristalină. În același timp, compușii cromului hexavalent pot fi reduși la crom trivalent de către complecși ai acizilor organici cu Mn(III) (Mn_2O_3); aceștia se formează în urma reacției dintre Mn(IV) și Mn(II) din sol ($\text{MnO}_2 + \text{MnO}$), în prezența acizilor organici din sol. Se observă deci că existența MnO_2 în sol poate fi un factor care să determine atât oxidarea cromului trivalent, cât și reducerea cromului hexavalent. Acest ciclu se poate repeta atâta vreme cât cromul trivalent rezultă sub forma unor compuși suficient de mobili (complecși ai acizilor organici cu moleculă mică, cum este acidul citric) pentru a migra în sol și a face astfel posibilă oxidarea lui la crom hexavalent [93].

1.6.3.2.1. Cromul hexavalent

Cromul hexavalent este un oxidant puternic și el poate fi redus la forma trivalentă, în condiții normale de pH și Eh ale solului. Cromul hexavalent poate fi redus, în sol, la crom trivalent fie de către substanțe organice, fie de către minerale cu conținut de Fe^{2+} sau S^{2-} [94]. Mecanismul prin care va avea loc reducerea cromului hexavalent în sol este dictat de următorii trei factori [95]:

1. Caracterul aerob sau anaerob al solului;
2. pH-ul solului;
3. Natura și concentrația speciilor reducătoare existente în sol.

În condiții aerobe, la adâncimi mici ale solului, reducerea Cr(VI) are loc cu preponderență pe seama materiilor organice, dacă solurile conțin suficiente materii organice care să reprezinte sursa de energie necesară (donori de electroni) desfășurării proceselor redox [96]. La adâncimi mai mari, acolo unde există un mediu anaerob și materiile organice se găsesc în cantități mici, cromul hexavalent poate fi redus la forma trivalentă, în special de către Fe^{2+} și S^{2-} (dizolvate sau sub formă de minerale) [5].

Reducerea Cr(VI) în sol de către substanțele organice poate fi realizată atât prin intermediul organismelor vii (microorganisme) cât și de către materiile organice reziduale [97 - 100].

Solurile bogate în materii organice au o capacitate ridicată de reducere a Cr(VI) , indiferent de valoarea pH-ului, pe când solurile cu un conținut scăzut de substanțe organice sau care conțin materii organice degradate, au o capacitate semnificativă de reducere a Cr(VI) doar la valori scăzute ale pH-ului ($\text{pH} < 3$). O mare parte din carbonul organic este prezent sub formă de acizi fulvici sau humici. Reducerea cromului de către acizii fulvici și humici a fost demonstrată de către numeroase studii [74,96,101 - 103]; dintre cei doi acizi menționați, acizii fulvici determină procese de reducere ale căror viteze sunt de 100 de ori mai mari decât cele ale acizilor humici [95,104,105]. Reducerea Cr(VI) de către aceste materii organice din sol decurge cu viteze mici la valori normale de pH și temperatură, durata necesară pentru ca reducerea să fie completă fiind de ordinul anilor [93]. Viteza acestor procese crește însă odată cu scăderea pH-ului [34,96,104,106], cu creșterea concentrației în Cr(VI) și cu creșterea concentrației în substanțe organice din sol [96]. Trebuie precizat totodată faptul că anumite

substanțe organice, cum este acidul galic spre exemplu, nu pot realiza reducerea Cr(VI) odată ce acesta este reținut la suprafața oxizilor de aluminiu sau de fier [5,97].

Studiile efectuate au arătat faptul că reducerea Cr(VI) în sol de către substanțe organice cu moleculă mică (acid mandelic, acid glicolic, acid glioxilic, acid peruvic, acid benzoilformic, acid oxalic, benzaldehidă, metil-glicolat, metil-lactat, metil-mandelat) este catalizată de suprafața unor oxizi precum TiO_2 , Al_2O_3 , $FeOOH$, atunci când cel puțin unul dintre reactanți (cromul hexavalent, respectiv substanța organică) este adsorbit la suprafața acestor minerale [56,107]. Mecanismul propus pentru reducerea Cr(VI) la suprafața TiO_2 parcurge următoarele etape [107]:

1. Adsorbția reactanților la suprafața oxidului;
2. Formarea unui complex activat al cromului la suprafața oxidului;
3. Reducerea complexului activat al Cr(VI).

Reducerea cromului hexavalent poate avea loc și pe seama microorganismelor din sol. Există numeroase bacterii aerobe sau anaerobe care au capacitatea de a reduce Cr(VI). Dintre acestea, cel puțin două (*Pantoea agglomerans*, *Desulfotomaculum reducens*) pot folosi Cr(VI) ca unic acceptor de electroni în procesele lor de respirație [95]. Mecanismul reducerii biologice a Cr(VI) nu este bine elucidat. Se pare că este o parte a procesului de detoxificare care are loc la nivel intracelular. De asemenea, Cr(VI) poate funcționa ca acceptor final de electroni în procesele metabolice ale celulelor. O a treia explicație ar fi aceea că reducerea este un proces extracelular, constând în reacția Cr(VI) cu produși de excreție ai microorganismelor, precum H_2S [39]. Reducerea biologică a cromului hexavalent la forma trivalentă a fost luată în considerare ca fiind o posibilă metodă de remediere a solurilor contaminate cu acest poluant [108].

Cu toate că reducerea biologică a Cr(VI) a fost demonstrată, acest mecanism poate avea o contribuție importantă asupra reducerii Cr(VI) atunci când acest poluant se găsește în medii aerobe. În condiții anaerobe, principalele specii reducătoare al cromului hexavalent, sunt Fe(II) și S(-II). Dintre acestea, Fe(II) este principalul reducător la $pH > 5,5$ iar S(-II) este reducătorul cel mai important la $pH < 5,5$ [95].

Există numeroase minerale în compoziția solului care conțin ionul Fe^{2+} și care ar putea să funcționeze ca reducători ai cromului hexavalent. Cele mai des întâlnite minerale care pot îndeplini acest rol sunt [39,95,109 -111]:

- Silicați precum: olivine; pyroxene (augit, hedenbergit); amphibole (hornblende, cummingtonit, grunerit); mică (biotit, phlogopit; glauconit); chlorit; smectit; corensit; montmorillonit; saponit.
- Oxizi de fier care conțin în structura lor Fe(II): magnetitul ($Fe(II)Fe(III)_2O_4$);
- Oxizi de Fe(III) care conțin și cantități mici de Fe(II) sub formă FeO, precum: hematitul ($\alpha-Fe(III)_2O_3$), maghemitul ($\gamma-Fe(III)_2O_3$), goethitul ($\alpha-Fe(III)OOH$);
- Sulfuri; la aceste minerale (cum este spre exemplu pirita, FeS_2) atât fierul cât și sulful sunt active în ceea ce privește reducerea cromului hexavalent.

În cazul mineralelor cu un conținut mare de Fe(II) ($Fe(OH)_2$, FeS, FeS_2), reducerea Cr(VI) are loc la interfața mineral/soluție apoasă, în special atunci când Cr(VI) este complexat la suprafața mineralului [5]. Astfel, Lancy [112] a observat că reducerea Cr(VI) de către pirită decurge mai bine la suprafața de contact cu aceasta decât în soluție, acest proces decurgând chiar și în medii slab bazice.

În cazul mineralelor cu un conținut mai mic de Fe(II) (hematit, biotit etc.) reducerea Cr(VI) este controlată de procesul de dizolvare al acestor minerale. Astfel, reducerea Cr(VI) de către hematit a fost pusă pe seama prezenței în acest mineral a unor cantități mici de FeO, acest proces decurgând doar după solubilizarea FeO. De asemenea, s-a observat că reducerea Cr(VI) în prezența silicaților cu conținut de fier divalent (biotit) decurge mai bine în soluție decât la suprafața de contact cu aceasta. Viteza procesului de reducere, în cazul acestui silicat, a crescut dacă în suspensia ce conține biotitul a fost introdus Fe(III) [113].

Ca și în cazul reducerii Cr(VI) de către substanțele organice, și reducerea Cr(VI) de către Fe(II) este, în general, catalizată atunci când unul sau ambii reactanți se adsorb la suprafața particulelor solide (minerale, argile) ce alcătuiesc solul [114]. Reducerea Cr(VI) de către oxizii de fier poate fi însă încetinită de procesul de pasivare care are loc la suprafața acestor oxizi [111,115,116].

Sulfurile de fier pot avea o influență semnificativă asupra reducerii Cr(VI) deoarece, deși pot fi întâlnite cu preponderență în medii anaerobe, ele pot totuși exista și în medii aerobe. Reducerea Cr(VI) de către FeS este influențată de pH, reacția fiind avantajată de creșterea caracterului acid al solului, influența pH-ului fiind însă destul de mică [5].

A fost luată în discuție și posibilitatea reducerii cromului hexavalent prin introducerea în sol a altor specii anorganice sau organice precum: sulfid de sodiu, hidrosulfid de sodiu, bisulfid de sodiu, metabisulfid de sodiu, hidrochinonă etc [92,117]. Limitările (sau eficacitatea) acestor tehnici de depoluare sunt determinate de ușurința cu care acești agenți reducători pot fi încorporați în solul contaminat. În cazul în care cromul hexavalent poate fi redus și imobilizat în sol ca rezultat al interacțiunii sale cu speciile reducătoare existente în mod natural în sol, atunci nu vor fi necesare aceste procedee, de regulă costisitoare, de remediere a poluării solului cu crom hexavalent .

1.6.3.2.2. Cromul trivalent

Pentru prima dată, oxidarea Cr(III) în sol a fost raportată de către Bartlett [118], care a observat prezența Cr(VI) în efluentul solurilor care au fost puse în contact cu Cr(III). Într-un studiu anterior, același autor nu remarcase oxidarea în sol a Cr(III) la Cr(VI), chiar în condițiile unei aerări maxime și ale unui pH de până la 7,3, deoarece experimentele au fost efectuate pe sol uscat în prealabil [74].

Oxidarea în sol a cromului trivalent la forma hexavalentă poate avea loc în prezența substanțelor organice cu caracter oxidant, a oxigenului, a oxizilor de mangan și a umidității, fiind favorizată de temperaturi mai ridicate. Deoarece majoritatea cromului trivalent din sol este imobilizat prin precipitare, adsorbție sau complexare cu materii organice cu masă moleculară mare, procesul de oxidare are loc cu dificultate din lipsa speciilor mobile de crom trivalent care să se deplaseze către oxizii de mangan imobilizați în sol. Din această cauză, chiar în prezența unor cantități mari de oxizi de mangan și a unui pH favorabil oxidării, cea mai mare parte a cromului trivalent din sol va rămâne neoxidată [92,93]. A fost raportată totuși oxidarea Cr(III) în anumite tipuri de soluri și sedimente. În aceste cazuri, procesul de oxidare a fost lent, necesitând intervale de timp de ordinul lunilor pentru a putea fi măsurabil [39].

Formele organice ale cromului trivalent sunt mult mai ușor oxidabile decât oxizii de crom insolubili. A fost semnalată oxidarea parțială a formelor solubile de crom trivalent în solurile cu conținut de MnO₂, procesul fiind favorizat de creșterea raportului suprafață de contact : volum de soluție [93]. Între cantitatea de Cr(III) oxidată și conținutul în MnO₂ din sol există o corelare directă, lucru confirmat experimental utilizând β-MnO₂ [66] sau δ-MnO₂ [119,120].

Reacția de oxidare a Cr(III) de către oxizii de mangan decurge rapid în mediu acid (când este completă într-un interval de timp de ordinul minutelor sau orelor), devenind din ce în ce mai lentă pe măsură ce pH-ul se apropie de valori neutre sau slab alcaline. Una din cauzele inhibării reacției de oxidare la pH neutru este aceea că, la această valoare de pH, atât Cr(III) cât și Mn(III) sau Mn(IV) sunt sub formă solidă, reacția dintre cele două specii fiind dificil de realizat. Pentru ca reacția să poată avea loc este necesară solubilizarea Cr(III). Acest lucru poate fi realizat de către substanțele organice chelatizante din sol, de origine naturală sau antropică. Deoarece stabilitatea acestor complecși este destul de ridicată (citrații de Cr(III)

sunt stabili cel puțin un an), probabilitatea ca ei să întâlnească și să reacționeze cu oxizii de mangan din sol este destul de ridicată [73,75].

În ceea ce privește contribuția pe care oxizii de Mn(III) (MnOOH) sau cei ai Mn(IV) (MnO₂) o au asupra oxidării Cr(III), există încă păreri contradictorii. Anumiți cercetători sunt de părere că oxizii Mn(III) sunt cei care contribuie semnificativ la oxidarea Cr(III) [98,121]. Există însă și autori care susțin că reacția de oxidare a Cr(III) cu pirolusita (β-MnO₂) este mai rapidă decât cea cu manganita (γ-MnOOH), fiind deci reacția care are contribuția cea mai importantă la oxidarea Cr(III) [122]. Acești autori nu exclud faptul că reducerea Mn(IV) până la Mn(II) ar fi și ea posibilă; această reacție ar decurge practic în două etape: în prima are loc reducerea MnO_{2(s)} la MnOOH_(s), iar în a doua etapă are loc reducerea MnOOH_(s) la Mn²⁺.

1.6.3.3. Transportul cromului în sol și sedimente

Atunci când este vorba despre potențialul de migrare a cromului în sol, trebuie analizat echilibrul multifazic dintre fracția în faza apoasă din sol și celelalte fracții aflate în echilibru cu aceasta. Astfel, cromul aflat în faza apoasă din sol poate fi subiectul unui transfer masic în afara solului prin: transport în apele subterane (percolare); transport în apele de suprafață, prin intermediul scurgerilor și apelor de șiroire de la suprafața solului; preluare de către plante; transport în atmosferă prin intermediul aerosolilor. În același timp, cromul aflat în faza apoasă din sol poate interacționa cu materiile solide care alcătuiesc solul, prin intermediul unor procese precum: adsorbție, schimb ionic, reacții redox, reacții acido-bazice, formarea unor complecși organici sau anorganici, precipitare, dizolvare. Calculul concentrației cromului în sol depinde de acuratețea cu care acest echilibru multifazic a fost analizat [89].

Într-un studiu care a urmărit mobilitatea a 11 metale (Cu, Pb, Be, Zn, Cd, Ni, Hg, Se, V, As, Cr) în 7 tipuri de soluri (ultisol, alfisol, spodosol, oxisol, mollisol, aridisol, entisol) cu pH-ul cuprins între 4,2-7,8, a rezultat faptul că, dintre metalele luate în lucru care se găsesc sub formă de anioni (Se, V, As, Cr), Cr(VI) are mobilitatea cea mai mare [123]. Acest lucru este confirmat și de un alt studiu, care a urmărit mobilitatea a șapte metale în montmorillonit și kaolinit [124].

Inundarea solurilor, însoțită de descompunerea anaerobă a resturilor de plante, poate duce la creșterea mobilității cromului în sol datorită formării unor complecși solubili, proces favorizat și de existența unui pH mai scăzut al solului [125].

Principalul factor care determină mobilitatea (transportul) cromului în sol este cel de reținere (blocare) prin adsorbție sau precipitare la nivelul particulelor de sol. Aceste procese la rândul lor sunt influențate de o serie de factori precum: starea de oxidare a cromului, natura speciei sub care acesta se găsește, natura solului (pH, conținut de minerale, argile, substanțe organice, microorganisme, umiditate etc.) [5,58,74,89,103,106,123,126 - 128], reacțiile redox în care cromul poate fi implicat și de solubilitatea produșilor rezultați din aceste reacții. Este important însă ca atunci când se dorește evaluarea mobilității cromului în sol, influența tuturor acestor factori să fie studiată simultan și nu individual [129].

1.7. Comportarea cromului în organismul uman

1.7.1. Absorbția

Viteza de absorbție a cromului de către organismul uman depinde de forma în care se găsește cromul, de cantitatea de crom din dietă, precum și de calea de pătrundere a acestuia: inhalare, ingerare sau contact dermal [130,131].

1.7.1.1. Inhalarea

Inhalarea cromului este principala cale de contaminare în cazul intoxicațiilor cronice datorate expunerilor pe termen lung. Inhalarea unor compuși solubili ai cromului hexavalent (acid cronic, bicromat de sodiu sau de potasiu) poate duce la o importantă absorbție sistemică a acestuia. Inhalarea sărurilor mai greu solubile ale cromului hexavalent determină o absorbție sistemică redusă a acestuia, producând însă efecte pulmonare mai importante. Cromul metallic precum și sărurile cromului aflate la valența 2+ și 3+ sunt puțin absorbite după inhalare [132]. Există un număr de factori care pot influența absorbția cromului pătruns în organism prin inhalare [131]: dimensiunea particulelor; starea de oxidare a particulelor; solubilitatea particulelor; interacțiunea cromului depozitat în plămâni cu biomoleculele acestora. Cr(III) pătruns în organism prin inhalare este mai puțin absorbit decât Cr(VI), datorită capacității sale mai scăzute de a traversa membranele celulelor.

1.7.1.2. Ingerarea

Ingerarea cromului este principala cale de contaminare în cazul intoxicațiilor acute datorate expunerilor pe termen scurt [132]. Datorită solubilității reduse a compușilor săi, absorbția Cr(III) în organismul uman este de asemenea redusă, ea fiind dependentă de cantitatea de crom ingerată [133] și de vârsta subiecților [134]. Absorbția gastrointestinală a Cr(VI) decurge cu o eficiență mai mare decât în cazul Cr(III). Cu toate acestea, datorită contactului cromului hexavalent cu sucurile gastrice, absorbția acestuia poate fi practic eliminată. Acest lucru se datorează faptului că, în urma contactului cu sucurile gastrice din stomac, cromul hexavalent este redus la forma trivalentă. Acest lucru reduce semnificativ absorbția Cr(VI) când acesta pătrunde în organism prin ingerare [135].

1.7.1.3. Contactul dermal

Sărurile de crom trivalent sunt greu absorbite în organism prin pielea sănătoasă, aceasta fiind o barieră foarte eficace în acest caz; dacă suprafața epidermei prezintă anumite afecțiuni, este posibilă și absorbția cromului trivalent [136]. Cromul hexavalent însă poate penetra relativ ușor chiar și prin pielea sănătoasă, fiind apoi redus la forma trivalentă, care provoacă reacții alergice. Dermatitele primare sunt datorate direct proprietăților citotoxice ale cromului, pe când dermatitele alergice de contact sunt un răspuns al sistemului imunitar la acțiunea cromului [137].

Principalii factori care influențează capacitatea compușilor cu crom de a determina apariția reacțiilor alergice sunt solubilitatea acestora și pH-ul pielii [138]. Solubilitatea mai

scăzută a compușilor cromului trivalent face ca aceștia să aibă un caracter alergic mult mai scăzut decât cel al compușilor cromului hexavalent [136].

1.7.2. Distribuția

Studiile efectuate asupra distribuției cromului în organismul uman indică faptul că acesta se acumulează cu precădere în ficat și rinichi, atât după o expunere acută [139], cât și după o expunere cronică [140]. S-a remarcat faptul că nivelul cromului în ficat crește până la nivelul vârstei de 20 de ani, după care se constată o scădere a concentrațiilor [140]. Studii recente pe voluntari au arătat că atunci când Cr^{6+} este administrat prin intermediul apei potabile, el este distribuit în toate părțile organismului și apoi eliminat prin excreție [141].

1.7.3. Metabolismul

Cromul hexavalent poate să pătrundă cu ușurință în interiorul globulelor roșii, prin intermediul unui mecanism de schimb ionic cu ioni sulfat sau fosfat, existând totuși posibilitatea ca o anumită cantitate să rămână în plasmă pentru o lungă perioadă de timp [142]. În interiorul globulelor roșii, cromul hexavalent este redus prin acțiunea glutatonei [143]. În plămâni, reducerea Cr(VI) are loc pe seama ascorbatului și a glutatonei; reducerea de către ascorbat are loc mai rapid și are drept consecințe un timp de staționare mai scurt al cromului hexavalent în plămâni [144]. După reducere, forma trivalentă a cromului poate reacționa cu compuși macromoleculari celulari, cum este ADN-ul, sau poate fi desorbit foarte lent din celule [142]. Compușii cromului trivalent nu sunt capabili să penetreze membranele globulelor roșii prin acest mecanism, ei putând să pătrundă în interiorul globulelor roșii doar într-o cantitate foarte mică [145,146]. Nu există nici o dovadă a posibilității ca în organismele vii să aibă loc procesul de oxidare a Cr(III) la Cr(VI) .

Cromul trivalent este un nutrient care catalizează activitatea insulinei în țesuturile periferice și este esențial pentru metabolismul zaharurilor, lipidelor, proteinelor și al grăsimilor. Existența unui deficit de Cr^{3+} în organism poate să ducă la apariția unor concentrații mari ale glucozei în sânge, putând determina totodată dereglări ale metabolismului lipidelor și al glucozei. Deficitul de Cr^{3+} poate fi asociat, de asemenea, cu apariția unor boli precum: diabet, afecțiuni cardiovasculare, afecțiuni ale sistemului nervos [147 - 149]. Consumul zilnic necesar de Cr^{3+} al unui adult este de 50-200 μg , ceea ce ar corespunde la o valoare de 0,71-2,9 $\mu\text{g/kg}$ zi pentru un adult de cca. 70 kg [150].

1.7.4. Excreția

Cromul neabsorbit, atât cel hexavalent cât și cel trivalent, este eliminat prin urină. Cromul hexavalent absorbit este redus la forma trivalentă, în special în ficat. Cromul trivalent formează un complex cu glutatona și este eliminat prin urină. Datorită eliminării lente a cromului din organism, concentrații ce depășesc valorile normale pot fi puse în evidență, în urină, chiar la un interval de câteva luni de la expunerea cu crom [132,133].

1.8. Efecte ale compușilor cromului asupra sănătății oamenilor

Organismul uman conține, în mod natural, cantități mici de crom. Problemele de sănătate încep să apară când, în urma unor expuneri la diverse surse de crom, aceste valori normale sunt depășite. Germania este țara în care, la începutul anilor 1920, a fost pentru prima dată semnalată problema toxicității ridicate a unor compuși ai cromului, pornindu-se de la frecvența ridicată a îmbolnăvirilor de cancer pulmonar în rândul muncitorilor din industria extractivă și de prelucrare a minereurilor de crom (obținerea bicromaților, obținerea pigmentilor pe bază de cromăți, obținerea aliajelor de crom, acoperirile cu crom etc.).

1.8.1. Efecte toxice ale Cr(VI)

Numeroase studii efectuate au confirmat faptul că starea de oxidare hexavalentă este forma cea mai toxică a cromului [151], potențialul toxic al Cr(VI) fiind de cca 1000 de ori mai mare atunci când este inhalat decât dacă este ingerat [152].

Intoxicațiile acute cu Cr(VI) pot determina o serie de efecte precum: iritații sau arsuri la nivelul pielii [137]; inflamații sau necroze ale mucoaselor gastrice și intestinale [132,153]; colaps (șoc) circulator [132,154]; necroze hepatice [132,139]; necroze renale [153]; dificultăți de respirație sau edem pulmonar [132].

Intoxicațiile cronice cu Cr(VI) pot determina o serie de efecte precum: dermatite de contact [137,138,155,156]; iritații ale mucoaselor, ulceratii sau chiar perforații ale septului nazal ("găuri ale cromului") [157]; astmul bronșic, faringite și laringite cronice, rinite, dificultăți în respirație [158]. Studiile epidemiologice efectuate în țări puternic industrializate asupra muncitorilor care au fost expuși la crom hexavalent, în special prin inhalare, de-a lungul unei perioade de aproximativ 50 de ani (1948-1997), au relevat o incidență crescută a cazurilor de cancer pulmonar sau al căilor respiratorii [132,159 - 171]. În prezent se efectuează studii pentru a determina dacă cromul hexavalent are caracter cancerigen și atunci când pătrunde în organism prin ingerare.

1.8.2. Efecte toxice ale Cr(III)

Dintre cele două forme stabile în care cromul se găsește cu preponderență în natură (Cr(III) și Cr(VI)), forma trivalentă este starea cu toxicitatea cea mai redusă [151]. Deși cromul trivalent este un nutrient esențial pentru organismul uman, există studii care afirmă că responsabilitatea pentru efectele genotoxice nedorite ale cromului hexavalent sunt produșii de metabolizare ai acestuia (Cr^{5+} , Cr^{4+} , Cr^{3+}), precum și diverșii radicali liberi ce pot rezulta alături de aceștia în procesele redox ale cromului ce au loc în interiorul celulelor [172 -176]. Din această cauză nu este recomandată folosirea suplimentelor nutriționale pe bază de Cr(III) în doze mari și pe perioade lungi de timp [176].

1.9. Efecte ale compușilor cromului asupra plantelor și microorganismelor

1.9.1. Transportul și acumularea cromului în microorganisme

Spre deosebire de alte metale care formează cu preponderență specii cationice, speciile cu mobilitate ridicată ale cromului, cu care microorganismele vin cel mai des în contact, sunt de natură anionică. Acest lucru face ca ele să nu poată fi blocate de către componentele anionice ale membranelor bacteriilor. Transportul ionilor cromat la microorganisme, prin intermediul unui mecanism de schimb ionic cu ioni sulfat, a fost pentru prima dată demonstrat în cazul *Salmonella typhimurium* [177] și apoi, mai târziu, pentru *Escherichia coli* [178,179], *Pseudomonas fluorescens* [180] și *Alcaligenes eutropus* [181]. Cromul hexavalent poate pătrunde în interiorul celulelor prin intermediul unui mecanism de transport anionic, nespecific, prin intermediul căruia sunt transportați diferiți anioni precum SO_4^{2-} sau PO_4^{3-} [182]. Pe baza acestor observații, s-a ajuns la concluzia că toxicitatea cromului hexavalent este rezultatul antagonismului dintre procesul de transport al acestuia și cel al SO_4^{2-} , pe când toxicitatea cromului trivalent este rezultatul antagonismului dintre procesul de transport al acestuia și cel al fierului [183].

În ceea ce privește acumularea cromului la microorganisme, s-a raportat faptul că algele verzi pot acumula o cantitate mai mare de crom (dar și de fier sau aluminiu) decât algele roșii sau brune. De asemenea s-a observat că algele epifitice (microorganisme care trăiesc pe plante) au o afinitate foarte mare pentru poluanții atmosferici, având capacitatea de a acumula metalele grele din aer. Astfel, la algele *Pleurococcus* situate în apropierea autostrăzilor, au fost determinate concentrații de crom și plumb [184].

1.9.2. Transportul și acumularea cromului în plante

Ca și în cazul microorganismelor, transportul ionilor cromat la plante se realizează prin intermediul unui mecanism de schimb ionic cu ioni sulfat. Acumularea cromului în plante depinde de starea de oxidare la care acesta se află [185], de concentrația acestuia în mediu [186,187], precum și de natura plantelor.

În studii efectuate pe fasole (*Phaseolus vulgaris*) [188] și pe grâu (*Triticum vulgare*) [189] nu s-a remarcat nici o diferență între absorbția Cr(III) sau Cr(VI). Complexarea cromului de către compușii organici este considerată a fi un factor care favorizează capacitatea plantelor de a absorbi cromul [189]. Există studii care indică faptul că mecanismele de absorbție a Cr(III) și Cr(VI) sunt diferite; astfel, prin utilizarea unor inhibitori metabolici s-a observat o scădere substanțială a absorbției Cr(VI) dar nu și a absorbției Cr(III) [190]. Există însă și studii care, bazate pe accentuarea în anumite condiții a absorbției de către plante atât a Cr(III) cât și a Cr(VI), afirmă faptul că mecanismele de absorbție a Cr(III) și Cr(VI) sunt identice [191].

Toate plantele au capacitatea de a absorbi o varietate largă de metale din sol. Majoritatea absorb doar acele metale care sunt esențiale pentru dezvoltarea și supraviețuirea lor. Există însă un număr mai restrâns de plante care, făcând excepție de la această regulă, pot absorbi și tolera cantități mai mari de metale grele, care ar fi toxice pentru aproape oricare alte organisme. Din această categorie de plante, denumite *hiperacumulatoare*, fac parte acele plante care pot să conțină > 100 mg/kg Cd; > 1000 mg/kg Ni și Cu; sau > 10000 mg/kg Zn și Mn (ca masă uscată) [192]. Salt [193] a enunțat ipoteza conform căreia o serie de plante și-au

dezvoltat anumite mecanisme de creștere a capacității de absorbție a ionilor metalici din sol, în special a acelor care sunt adsorbiți la suprafața particulelor de sol. Un prim mecanism propus de Vonwiren [194] ar fi acela conform căruia aceste plante au capacitatea de a produce o serie de compuși organici (precum acizii mugenic și avenic) ce pot complexa, solubiliza și deci mobiliza metalele adsorbite la suprafața particulelor de sol. Al doilea mecanism posibil, propus de Crowley [195], explică solubilizarea și mobilizarea metalelor adsorbite la suprafața particulelor de sol, prin capacitatea plantelor de a elimina protoni prin intermediul rădăcinilor, rezultând astfel o acidifiere a solului.

Gradul de acumulare a cromului în diversele organe ale plantelor, este diferit. Astfel, rădăcinile acumulează de 10-100 de ori mai mult crom decât mugurii sau alte țesuturi [187,189,196]. În studiile efectuate pe fasole, doar 0,1% din totalul de crom acumulat a fost regăsit în boabele de fasole, pe când rădăcinile au conținut 98% din totalul de crom acumulat [188]. Au fost identificate plante cu capacitate mare de a acumula cromul, printre care putem aminti plante acvatice din familia *Eichhornia crassipes*, în ale cărei rădăcini se pot acumula 6 mgCr/g [197].

1.9.3. Efecte toxice ale cromului la microorganisme

Studii efectuate pe culturi de *Scenedesmus* au pus în evidență inhibiția procesului de fotosinteză, sub acțiunea poluantă a cromului. Astfel, în cazul *Chlorella vulgaris*, s-a observat că dezvoltarea acestor microorganisme nu a fost afectată de concentrații ale Cr(VI) sau Cr(III) situate în domeniul 45-100 ppm, pe când în cazul *Scenedesmus acutus*, creșterea a încetat la concentrații ale cromului mai mari de 15 ppm [198]. Alte studii au arătat că dacă la doze de 100 ppm Cr(III) coloniile de *Scenedesmus* și *Selenastrum* prezintă o dezvoltare normală, la aceeași doză, dar de Cr(VI), dezvoltarea microorganismelor este inhibată [199]. Tot în cazul *Scenedesmus*, s-a observat un efect sinergic al cromului cu cadmiul, în ceea ce privește inhibarea dezvoltării microorganismelor [200]. În cazul culturilor de *Euglena*, s-a observat că celulele crescute în condiții de lumină sunt mult mai sensibile la poluarea cu compuși ai cromului decât cele crescute la întuneric, deși ambele tolerează relativ bine concentrații mici de crom [201].

1.9.4. Efecte toxice ale cromului la plante

Dacă efectul toxic ridicat al cromului hexavalent asupra celulelor vii este demonstrat, se consideră că, datorită solubilității scăzute a compușilor săi, ce determină o mobilitate redusă și deci o posibilitate mai redusă de a fi absorbit de plante, cromul trivalent are un caracter toxic mai puțin pronunțat. Cu toate acestea, studii efectuate pe plante au arătat că și compușii cromului trivalent pot afecta sănătatea celulelor vii, dar la concentrații mult mai mari decât în cazul cromului hexavalent. Astfel, la experimente efectuate pe semințe de orz crescute cu soluție de Cr(III) 100 μ M s-a observat o inhibare a creșterii de 40%, pe când în cazul în care s-a lucrat cu Cr(VI) 100 μ M s-a observat o inhibare a creșterii de 75% la nivelul mugurilor și de 90% la nivelul rădăcinilor [190].

Simptome ale intoxicației cu crom sunt, în cazul plantelor, etape progresive de necroză. Astfel, plante de orz expuse la doze de 50 ppm Cr(VI) deși aparent afectate, au rămas totuși sănătoase. Expuneri mai ridicate, de 100 ppm Cr(VI), au dus, după două zile, la un aspect exterior afectat, pentru ca după 7-10 zile toate plantele să moară. S-a remarcat că simptomele intoxicației cu crom hexavalent sunt mai puternice și apar la concentrații mai mici decât cele cauzate de cromul trivalent [202].

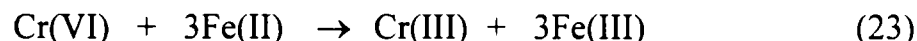
1.10. Procese specifice de eliminare a cromului din ape

1.10.1. Eliminarea Cr(VI) prin reducere chimică la Cr(III) urmată de precipitarea acestuia

Cea mai utilizată metodă de eliminare a cromului hexavalent din apele reziduale constă în reducerea acestuia la crom trivalent, urmată de precipitarea sub formă de compuși puțin solubili ai Cr(III). Cromul aflat la starea de oxidare 6+ este un oxidant puternic, astfel că reducerea sa la starea de oxidare 3+ este posibilă, atât din punct de vedere termodinamic, cât și din punct de vedere cinetic [36,50,203]. Spre deosebire de compușii cromului hexavalent, cei ai cromului trivalent sunt caracterizați printr-o mobilitate și toxicitate scăzută. Cromul trivalent este considerat totodată un nutrient important în metabolismul uman, el catalizând activitatea insulinei în țesuturile periferice fiind esențial pentru metabolismul zaharurilor, lipidelor, proteinelor și al grăsimilor [147,148]. Ca agenți reducători pot fi folosiți: compuși ai Fe^{2+} (în special FeSO_4); fier metalic (Fe^0); compuși ai S^{2-} ; sulfat de sodiu (Na_2SO_3); hidrosulfat (ditiionit) de sodiu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$); bisulfat (metabisulfat) de sodiu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$); dioxid de sulf (SO_2).

1.10.1.1.Reducerea Cr(VI) cu Fe(II)

Reacția generală a reducerii Cr(VI) de către Fe(II), în soluții apoase, poate fi descrisă astfel:

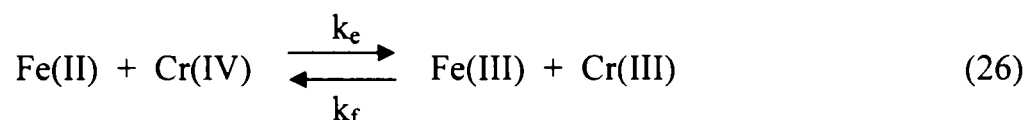
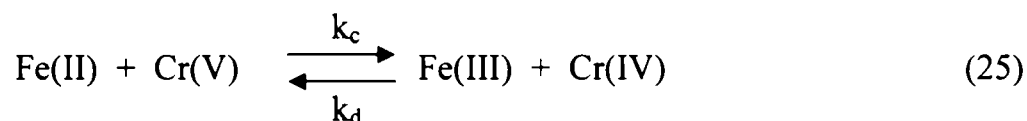
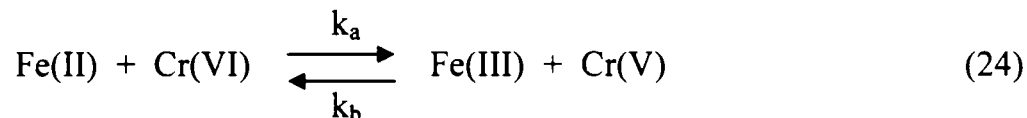


Studiile efectuate pe soluții apoase au arătat că reducerea Cr(VI) de către Fe(II) este o reacție relativ rapidă, echilibrul atingându-se într-un interval de timp ce poate lua valori de la ordinul minutelor [50,204,205] până la ordinul orelor [61,62,206]. Între valorile raportate de aceste studii pentru cinetica procesului de reducere, există diferențe de unu până la două ordine de mărime. Aceste diferențe sunt datorate în cea mai mare măsură diferitelor condiții experimentale în care aceste studii au fost efectuate, precum: concentrațiile inițiale de Fe(II) și Cr(VI), tăria ionică, temperatura, pH-ul, existența sau nu a oxigenului dizolvat în mediul de reacție. La acestea se poate adăuga un posibil efect catalitic datorat utilizării tamponelor pentru menținerea constantă a valorii pH-ului (știut fiind faptul că, în general, în timpul reacției are loc o scădere a pH-ului), sau efectul apariției, pentru scurte perioade de timp, a unor valori locale mai ridicate ale pH-ului, atunci când pentru menținerea constantă a valorii pH-ului se adaugă periodic baze. Autorii care au utilizat în studiile lor tamponare pentru menținerea constantă a valorii pH-ului [62,205,206] au afirmat că acest lucru este de preferat atunci când efectul catalitic al acestora este neglijabil, pentru menținerea unui pH constant pe întreaga perioadă a desfășurării reacției. Pe de altă parte, autorii care au utilizat în studiile lor reactivi alcalini pentru menținerea constantă a valorii pH-ului [50,61,204] au argumentat acest lucru prin faptul că prezența speciilor cu efect de tamponare, într-o concentrație suficient de mare, este dificil de asigurat în instalațiile de tratare a apelor reziduale și că mai importantă pentru cinetica reacției este monitorizarea atentă a pH-ului decât menținerea riguros constantă a acestuia [61].

Studii efectuate pe un domeniu de pH cuprins între 2 – 10, în prezența oxigenului dizolvat și între 2 - 11,5 în absența oxigenului dizolvat, au demonstrat faptul că, pentru a se realiza o reducere completă a cromului hexavalent, este necesar un raport molar Fe(II) : Cr(VI) = 3:1 [50,61,62,204 - 206]. Experimentele desfășurate la valori mai mari de pH decât cele menționate au indicat necesitatea unui raport mai mare decât 3 : 1, indicând faptul că reacția de reducere a Cr(VI) de către Fe(II), în soluții apoase, este nestoechiometrică în mediu puternic alcalin. Acest lucru poate avea cel puțin trei cauze [50]:

1. Scăderea concentrației Fe(II) dizolvat ca urmare a precipitării acestuia;
2. Scăderea concentrației Fe(II) dizolvat ca urmare creșterii vitezei de reacție a procesului de oxidare a Fe(II) la Fe(III);
3. Scăderea vitezei de reacție a procesului de reducere a Cr(VI) de către Fe(II).

Reducerea Cr(VI) la Cr(III) de către Fe(II), în soluții apoase, este un proces care implică trei etape de transfer de electroni [62,206 - 208]:



În ceea ce privește identificarea etapei determinante de viteză, părerile sunt controversate. Deoarece trecerea cromului de la starea de oxidare 5+ la starea de oxidare 4+ presupune modificarea cifrei de coordinație a cromului, de la o coordinație tetraedrală a Cr(V) la una octaedrală a Cr(IV), unii autori au considerat că această etapă (reacția 25) este determinantă de viteză [207,208]. Studii mai recente au considerat că transferul primului electron (reacția 24) este etapa determinantă de viteză [62,206]. Astfel, considerând constantă concentrația Cr(V) și reacția de oxidare a Cr(IV) la Cr(V) ca fiind lentă și deci neglijabilă, Buerge [62] a obținut următoarea expresie a vitezei de reacție:

$$-\frac{d[\text{Cr(VI)}]}{dt} = \frac{k_a k_c [\text{Cr(VI)}][\text{Fe(II)}]^2}{k_c [\text{Fe(II)}] + k_b [\text{Fe(III)}]} \quad (27)$$

Pornind de la faptul că în experimentele efectuate pe domeniul de pH 4,4-7,2 concentrația Fe(III) dizolvat a fost mult mai mică decât cea a Fe(II) dizolvat (datorită precipitării (hidr)oxizilor fierului trivalent) precum și de la faptul că deprotonarea Fe(III) (la pH-uri mai ridicate) determină o scădere a caracterului oxidant al speciilor fierului trivalent, Buerge afirmă că [62]:

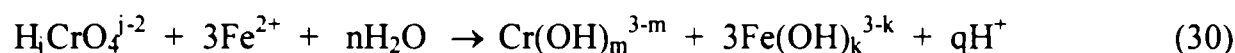
$$k_c [\text{Fe(II)}] \gg k_b [\text{Fe(III)}] \quad (28)$$

Pe baza prezumției (28), ecuația (27) a vitezei de reacție a procesului de reducere a Cr(VI) cu Fe(II), devine:

$$-\frac{d[Cr(VI)]}{dt} = k_a[Cr(VI)][Fe(II)] \quad (29)$$

Se observă din relația (29) că viteza reacției este controlată de reacția (24) în care se transferă primul electron și are loc reducerea Cr(VI) la Cr(V) [62].

Reacția de reducere a Cr(VI) cu Fe(II) poate fi descrisă astfel [113]:



unde coeficienții din ecuația (30) pot lua următoarele valori, în funcție de condițiile de lucru:

$$\begin{aligned} j &= 0 - 2; \\ k &= 0 - 4; \\ m &= 0 - 4; \\ n &= (3k + m) - 4; \\ q &= j - (3k + m - 2n). \end{aligned}$$

Dificultatea stabilirii cineticii de reacție a reducerii Cr(VI) de către Fe(II) rezultă tocmai din rapiditatea acestei reacții [50,52,61,62,103,114,204 - 207,209 - 213]. S-a observat de asemenea faptul că în primul minut are loc o scădere pronunțată a concentrației reactanților, după care această scădere are loc mult mai lent [61]. Acest lucru indică faptul că în primul minut al reacției cinetica este cu totul alta decât cea determinată la timpi mai mari de reacție.

Expresia vitezei de reacție a procesului de reducere a Cr(VI) cu Fe(II) este redată în ecuația:

$$-\frac{d[Cr(VI)]}{dt} = k[Cr(VI)]^m \cdot [Fe(II)]^n \quad (31)$$

În unul din primele studii referitoare la cinetica acestui proces, lucrând la valori ale pH-ului mai mici decât 2 și la concentrații mari ale Cr(VI), Westheimer [208] a obținut pentru exponentul m valoarea de 1,7, punând acest lucru pe seama faptului că specia care exista în acele condiții experimentale era acidul cromic.

În studiul său, Sedlak [206] a determinat pentru m și n valorile $1,18 \pm 0,32$ și respectiv $0,87 \pm 0,28$, lucrând la pH = 5,9 și în absența oxigenului. El a arătat că abaterile de la unitate ale celor doi exponenți ar putea sugera faptul că cinetica de ordin doi a reacției nu este cea reală în toate condițiile experimentale. El concluzionează însă, bazându-se și pe rezultatele similare obținute de Buerge [62] că, reacția urmează o cinetică de ordinul doi ($m = n = 1$).

Spre deosebire de studiile anterior menționate, Fendorf [204], lucrând la pH 6,67, a obținut pentru exponentul n valoarea 0,6. Referindu-se la acest aspect, Pettine [205] afirmă faptul că, în ceea ce privește valoarea exponentului n , lucrurile nu sunt încă pe deplin concludente. Cu toate acestea, în urma rezultatelor obținute de el pe cale experimentală, Pettine confirmă rezultatele obținute de Buerge și Sedlak, afirmând faptul că exponenții m și n au valori unitare.

În concluzie, putem afirma că la valori ale pH-ului mai mari sau egale cu patru reacția de reducere a cromului hexavalent de către fierul divalent, în soluții apoase, este una de ordinul doi ($m = n = 1$) [62,205,206].

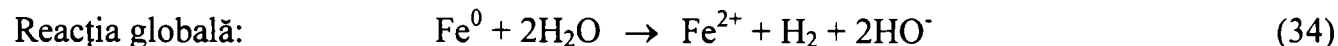
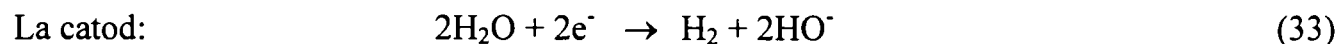
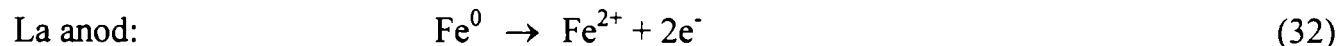
1.10.1.2. Reducerea Cr(VI) cu Fe(0)

Metalele aflate la starea de oxidare zero, precum fierul metalic, au un caracter exclusiv reducător, putând servi ca donori de electroni pentru reducerea speciilor oxidate. Aceste metale se găsesc în natură sub forma unor compuși în care starea lor de oxidare este diferită de zero și pozitivă, starea de oxidare zero fiind, în general, instabilă în mediul înconjurător. Ele sunt obținute prin prelucrarea acestor compuși (minereuri), procese ce se desfășoară la temperaturi ridicate. După ce au fost astfel obținute, majoritatea metalelor tind să treacă, din nou, într-o formă mai stabilă din punct de vedere termodinamic. Spre exemplu, fierul metalic expus în atmosferă se va oxida la Fe_2O_3 [214].

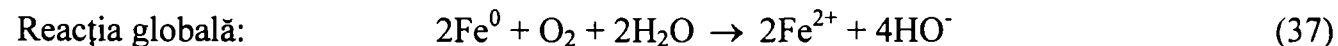
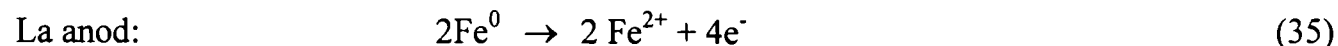
Procesul care stă la baza utilizării fierului zerovalent pentru reducerea Cr(VI) este acela de coroziune electrochimică. Declanșarea procesului de coroziune poate avea loc atunci când două metale diferite sunt puse în contact; în această situație, unul dintre ele va deveni anodul iar celălalt va deveni catodul, în funcție de poziția celor două metale în seria galvanică. În prezența unui singur metal, zonele anodice și catodice vor apărea la suprafața acestuia, ca urmare a existenței unor defecte, a unor variații compoziționale ale metalului etc. Teoria electrochimică descrie coroziunea metalelor ca fiind un proces de oxido-reducere care are loc la suprafața metalului: oxidarea (anodică) a metalului și reducerea (catodică) a speciilor oxidante din soluție. Procesele de oxido-reducere au loc prin transferul complet al electronilor de pe orbitalul donor de frontieră (orbital molecular ocupat) cu energie mare, al unei specii, pe orbitalul acceptor de frontieră (orbital molecular vacant) cu energie mai mică, al altei specii. Cu cât diferența de energie între cei doi orbitali este mai mare, cu atât mai ridicată este posibilitatea ca transferul de electroni să aibă loc complet. Procesul de coroziune a metalelor este, de fapt, o combinație de reacții redox și reacții acido-bazice [215].

La imersarea fierului metalic într-o soluție apoasă, se declanșează un proces de coroziune electrochimică a acestuia. În regiunea anodică, metalul va ceda electroni și va pune în libertate cationi solubili. Electronii cedați sunt acceptați de către speciile oxidante din soluția apoasă, care se vor reduce în regiunea catodică a metalului.

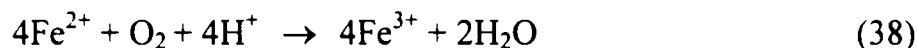
În absența oxigenului dizolvat, apa este specia oxidantă care va accepta electronii, procesul de coroziune având loc astfel [214]:



În medii aerobe, oxigenul dizolvat este specia oxidantă care va accepta electronii, procesul de coroziune având loc astfel [214]:



Dacă oxigenul se găsește în apă într-o concentrație suficient de mare, acesta poate oxida fierul divalent format la fier trivalent [204]. Această reacție este însă puternic influențată de pH, ea devenind importantă la valori ale pH-ului mai mari de opt [61,62,205].

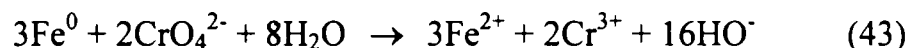
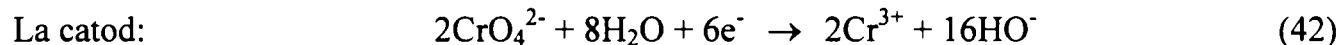
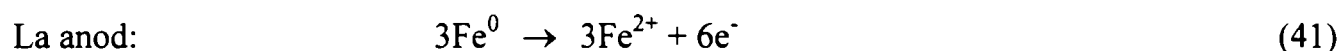


Atât coroziunea aerobă a Fe^0 , cât și cea anaerobă, sunt procese care duc la creșterea pH-ului (sunt consumați protonii și generați ioni hidroxil), lucru ce favorizează apariția (oxi)hidroxizilor ferici (în sistemele aerobe) sau a celor feroși (în sistemele anaerobe):

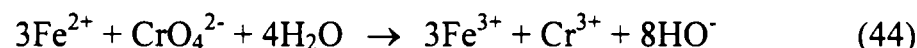


Dacă specia oxidantă predominantă din apă este cromul hexavalent, procesul de coroziune va avea loc astfel

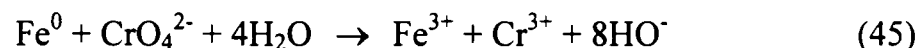
A) La $\text{pH} > 6,5$ [214]



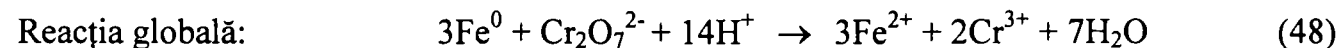
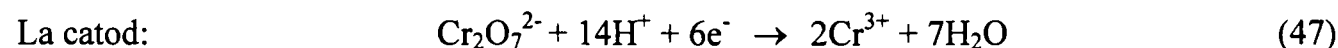
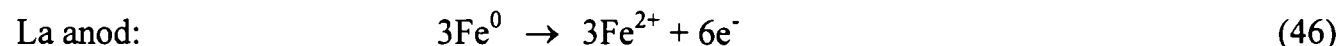
În continuare Fe^{2+} poate reduce noi cantități de CrO_4^{2-} :



Prin însumarea reacțiilor (43) și (44) se obține reacția globală a reducerii Cr(VI) de către Fe^0 în mediu bazic:



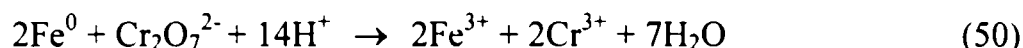
B) La $\text{pH} < 6,5$ [216]



În continuare Fe^{2+} poate reduce noi cantități de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:



Prin însumarea reacțiilor (48) și (49) se obține reacția globală a reducerii Cr(VI) de către Fe^0 în mediu acid:

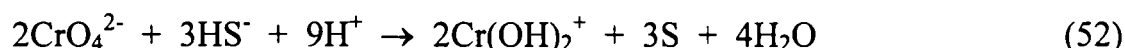


Există relativ puține studii referitoare la epurarea apelor reziduale cu ajutorul fierului zerovalent. În unul din aceste studii, Ozer[216] a stabilit condițiile optime pentru reducerea Cr(VI) aflat într-o concentrație de 500 mg/l, folosind drept sursă de Fe^0 fibre de oțel cu diametrul cuprins între 30 – 300 μm și greutatea de un gram. Majoritatea studiilor care au utilizat fierul zerovalent pentru reducerea cromului hexavalent, au avut însă drept scop tratarea apelor subterane, unde concentrația Cr(VI) atinge valori cu 1-2 ordine de mărime mai mici decât în cazul apelor reziduale [54,217 - 219]. Este cunoscut faptul că, una dintre problemele cele mai dificil de rezolvat (și mai costisitoare totodată) este aceea a apelor subterane contaminate cu diverși poluanți.

Una dintre cele mai promițătoare noi soluții de tratare a apelor subterane poluate, apărută la sfârșitul anilor 80, propune utilizarea unor *bariere permeabile reactive (BPR)* [220 - 222]. Acestea sunt alcătuite dintr-un material reactiv, ales în funcție de natura poluantului și plasate subteran pentru a intercepta fluxul de apă poluată. La trecerea apei contaminate prin această barieră, poluanții reacționează cu ea și fie sunt adsorbiți, fie sunt transformați în produși mai puțin periculoși (netoxici) sau în specii cu o mobilitate scăzută. Dintre avantajele acestei noi tehnici putem aminti următoarele: nu implică consumuri de energie și nici necesitatea de a fi supravegheate de către operatori umani; o dată instalate în subteran, *BPR* nu perturbă în nici un fel desfășurarea activităților la suprafața solului; costuri mult mai mici decât în cazul "clasicei" metode "*pump and treat*". Studiile efectuate utilizând atât fier zerovalent, cât și alte faze solide cu conținut de fier în stare redusă, precum pirita și siderita, au sugerat faptul că aceste materiale pot fi utilizate, sub forma unor straturi (bariere) poroase, în scopul eliminării anumitor poluanți din apele subterane. Fierul zerovalent are atât capacitatea de a reduce speciile anorganice aflate la stări de oxidare superioare, cum este cazul cromului hexavalent [49,52,223], cât și capacitatea de a descompune hidrocarburile halogenate [224 - 226].

1.10.1.3. Reducerea Cr(VI) cu H_2S

Reducerea cromului hexavalent de către hidrogenul sulfurat poate decurge conform reacțiilor următoare [59,227]:



Deși ambele reacții sunt posibile din punct de vedere termodinamic, studiile efectuate au arătat că, în condiții experimentale, reacția cea mai probabilă este cea în care sulful se oxidează până la cifra de oxidare 6+. Influența pH-ului, a tăriei ionice și a temperaturii asupra vitezei de reacție a fost studiată în condițiile unei cinetici de pseudoordin unu, lucrându-se cu un exces de H_2S [59]. Expresia vitezei de reacție în acest caz este:

$$-\frac{d[\text{Cr}(\text{VI})]}{dt} = k[\text{Cr}(\text{VI})][\text{H}_2\text{S}] = k_1[\text{Cr}(\text{VI})] \quad (53)$$

Influența pH-ului, a temperaturii și a tăriei ionice asupra constantei vitezei de reacție, pentru $t = 15\text{-}50^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7,5\text{-}10,5$ și $I = 0\text{-}2 \text{ M}$, poate fi redată prin intermediul ecuației [59]:

$$\log k = 16,19 - 1,06pH - \frac{2300,9}{T} + 2,5 \cdot 10^{-3} I^{0,5} \quad (54)$$

1.10.2. Eliminarea cromului prin procese de membrane

O membrană este o barieră (fază) subțire, interpusă între două faze, capabilă să împiedice (sau să îngreuneze) trecerea prin ea a anumitor substanțe (ioni, molecule etc.), permițând în schimb trecerea altor substanțe. Procesele de separare cu membrane pot fi clasificate după mai multe criterii, dintre care amintim doar câteva [228 - 233]:

1. În funcție de structura lor și de mecanismele de transport, putem avea procese cu membrane:
 - impermeabile (neporoase), la care separarea se face printr-un mecanism de dizolvare;
 - semipermeabile (poroase), la care separarea se face printr-un mecanism de difuzie.
2. În funcție de starea de agregare a membranei putem avea procese de separare cu membrane solide (polimeri naturali, polimeri sintetici, metale poroase, materiale ceramice poroase etc.), lichide, gazoase sau combinații ale acestor faze.
3. În funcție de natura forței motrice care determină deplasarea diverselor specii prin membrană, putem avea procese de separare bazate pe existența unei diferențe de presiune, de potențial electric, de concentrație sau de temperatură, între cele două fețe ale membranei.

1.10.2.1. Eliminarea cromului prin procese de separare cu membrane rigide

Separarea prin procese de membrane a fost inițial considerată viabilă doar pentru obținerea apei potabile prin desalinizare. Ea a devenit însă un procedeu din ce în ce mai atractiv pentru potabilizarea apei, chiar și atunci când aceasta nu provenea din mări sau oceane, pe măsură ce criteriile de calitate impuse apei potabile au devenit tot mai dificil de îndeplinit prin procedeele așa-zis "clasice" [232]. De asemenea, utilizarea proceselor de separare cu membrane și-a găsit, în ultimii ani tot mai mult aplicații în ceea ce privește tratarea sau pretratarea apelor reziduale [233 - 238]. Principalul avantaj al folosirii proceselor de separare cu membrane este acela că separarea și concentrarea poluanților din apele contaminate este realizată fără a fi necesară modificarea stării chimice a acestora și fără a fi necesară utilizarea unor reactivi sau a energiei termice. Acest lucru face ca procesele de separare cu membrane să fie ideale pentru recuperarea substanțelor utile, rămase nereacționate, din apele reziduale, chiar și atunci când acestea se găsesc în concentrații mici. Comparativ cu alte procedee de separare sau concentrare, consumul de energie și spațiul necesar instalării sunt mai mici, designul lor modular permițând modificarea cu ușurință a capacității de prelucrare [232].

1.10.2.2. Eliminarea cromului prin procese de separare cu membrane lichide

Membranele lichide respectă definiția dată membranelor semipermeabile, separarea componentelor realizându-se însă, în acest caz, cu ajutorul unor materiale nerigide, lichide. Spre deosebire de membranele folosite în procesele de separare bazate pe diferența de presiune, care sunt bariere subțiri, semipermeabile și solide, membranele lichide sunt alcătuite dintr-o fază lichidă, de obicei de natură organică, interpusă între două faze apoase nemiscibile cu faza organică. De-o parte a membranei este faza apoasă ce conține substanța ce urmează a

fi extrasă și transportată, denumită fază de alimentare (fază externă sau fază sursă), iar de cealaltă parte este faza apoasă unde va avea loc redizolvarea speciei dorite, denumită fază de stripare (fază internă sau fază de recepție).

Unul dintre avantajele cele mai importante ale utilizării membranelor lichide este selectivitatea ridicată a acestora, datorată în special utilizării agenților de extracție și transport (carrier). Dintre dezavantaje, cel mai important este legat de necesitatea asigurării unei stabilități cât mai ridicate pentru acest tip de membrane. Dacă, din diverse motive, stabilitatea membranei lichide este afectată, transferul substanței ce interesează, între cele două faze apoase, nu mai are loc.

Încă de la descoperirea lor, membranele lichide au fost utilizate pentru separarea, concentrarea și recuperarea diverselor substanțe de natură organică sau anorganică. Eliminarea cromului (în special a celui hexavalent) din apele reziduale, a fost și este una dintre aplicațiile membranelor lichide ce a prezentat un interes ridicat din partea cercetătorilor [239 - 245]. Datorită solubilității scăzute a metalelor în solvenți organici, pentru ca separarea lor din apele reziduale, prin intermediul proceselor de separare cu membrane lichide, să fie posibilă, este absolut necesară utilizarea agenților de extracție și transport (carrier) care să faciliteze transportul prin membrană al ionilor metalici. Alegerea agentului de extracție și transport care va fi folosit este deci, o operație deosebit de importantă, deoarece un carrier optim ales, pe lângă faptul că trebuie să asigure o solubilitate crescută a ionilor de crom în faza organică, el trebuie să aibă o selectivitate ridicată pentru aceștia și să asigure un transfer masiv optim al ionilor de crom prin membrană.

1.10.3. Eliminarea cromului prin procese de adsorbție

Adsorbția este fenomenul de modificare a concentrației la limita de separare dintre două faze. În anumite condiții, un material solid sau lichid, numit *adsorbant*, are capacitatea de a reține pe suprafața sa, atunci când este în contact cu un lichid sau un gaz, moleculele ale componentelor acestora sau particole solide fin dispersate în fazele respective; moleculele sau particolele reținute reprezintă *adsorbitul*. Privită din acest punct de vedere, adsorbția reprezintă operația de separare, purificare sau recuperare bazată pe reținerea selectivă a componentelor unui amestec fluid, omogen sau eterogen, de către un adsorbant solid sau lichid corespunzător ales.

Adsorbantii sunt materiale solide, poroase, cu suprafață specifică mare, capabile să rețină prin adsorbție alte substanțe. Pentru a fi un bun adsorbant, materialul folosit în acest scop trebuie să fie caracterizat de: suprafață specifică mare; selectivitate ridicată pentru substanța ce face obiectul adsorbției; viteză de adsorbție mare; viteză de desorbție mare și fără să implice condiții de lucru deosebite; reținere reziduală (după desorbție) scăzută a substanței adsorbite pentru a putea face posibilă reutilizarea adsorbantului; rezistență mecanică ridicată. La alegerea unui adsorbant, pe lângă caracteristicile menționate mai sus, un element important îl reprezintă și costul său. De aceea, ca o alternativă la utilizarea unor adsorbantii eficienți dar scumpi, se sugerează:

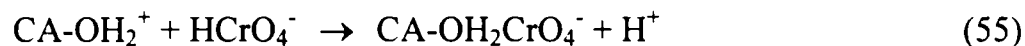
1. Realizarea unei adsorbții preliminare pe un adsorbant mai ieftin și finalizarea procesului pe unul mai scump;
2. Îndepărtarea din fluidul supus adsorbției a acelor componente care pot influența negativ capacitatea de adsorbție.

Dintre adsorbantii cunoscuți, cel mai des utilizat în tratarea și epurarea apelor este cărbunele activ. Cu o suprafață specifică mare ($\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) și un număr mare de grupări funcționale (spre exemplu cele care conțin oxigen: hidroxil, carbonil, carboxil, lactonă), cărbunii activi sunt utilizați pe scară largă, atât pentru îndepărtarea poluanților de natură organică cât și a celor de natură anorganică. Capacitatea de adsorbție a cărbunilor activi este

influențată de o serie de factori, dintre care cei mai importanți sunt: natura materiei prime, tipul proceselor de activare folosite, structura porilor, natura grupărilor funcționale existente, pH-ul de lucru [246,247].

1.10.3.1. Adsorbția Cr(VI)

Adsorbția Cr(VI) are loc prin intermediul grupărilor funcționale cu caracter acid de la suprafața cărbunelui activ, în funcție de specia sub care Cr(VI) există în soluție, conform reacțiilor [247]:



Numărul grupărilor funcționale acide (de tip carboxil, fenol, lactonă, anhidridă acidă) de la suprafața cărbunelui activ, ce pot fi implicate în reacțiile de mai sus, poate să crească în urma unei activări termice oxidative a cărbunilor activi. Același procedeu de activare însă, va determina și creșterea numărului de grupări funcționale oxigenate neacide de la suprafața cărbunelui activ, cum sunt, spre exemplu, grupările chinonice. Grupările chinonice sunt capabile să determine reducerea cromului de la starea de oxidare 6+ la 3+, proces ce decurge, după unii autori [247], în condiții optime la pH 5, iar după alții la pH < 3 [73]. Dintre cele două variante, mai credibilă ni se pare posibilitatea de reducere la pH < 3, deoarece procesul de reducere a Cr(VI) la Cr(III) este favorizat de concentrații ridicate ale protonilor.

Prin urmare, la suprafața cărbunelui activ pot avea loc simultan două procese, ambele ducând la scăderea concentrației Cr(VI) din soluție: 1) Adsorbția Cr(VI); 2) Reducerea Cr(VI) la Cr(III). Cu toate că acest lucru este unanim acceptat, importanța pe care o au cele două procese în ceea ce privește reținerea Cr(VI) cu ajutorul cărbunilor activi, nu este încă pe deplin elucidată [246]. Structura poroasă a cărbunilor activi are o influență importantă asupra capacității de adsorbție. Diametrul porilor poate afecta atât cinetica adsorbției cât și pe cea a desorbției. Se apreciază că adsorbția Cr(VI) este favorizată de un procent cât mai ridicat al microporilor, pe când desorbția Cr(VI) (proces ce are loc în etapa de regenerare a cărbunilor activi) este favorizată de un procent ridicat al mezoporilor. Astfel, regenerarea cărbunilor activi cu un procent ridicat de mezopori a condus la o recuperare de 97% a capacității de adsorbție, pe când regenerarea cărbunilor activi un procent ridicat de micropori a condus la o recuperare de doar 54% a capacității de adsorbție [248].

1.10.3.2. Adsorbția Cr(III)

Adsorbția Cr(III) are loc, cel puțin în cazul cărbunilor activi cu un conținut ridicat de grupări funcționale cu oxigen, printr-un proces complex. Astfel, la pH 3,7, are loc, într-o primă fază rapidă, reținerea cromului la suprafața cărbunelui activ, prin schimb ionic cu grupările funcționale slab acide; în continuare, are loc hidroliza cromului urmată de chemosorbția sau complexarea lentă a acestuia [249]:



Și adsorbția Cr(III) este influențată de aceeași factori, ca și în cazul cromului hexavalent. Dintre aceștia, pH-ul este unul dintre cei mai importanți. Deoarece speciile Cr(III) sunt specii cationice (cu excepția $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$, care apare însă la $\text{pH} > 11,5$), este de așteptat ca, spre deosebire de Cr(VI), adsorbția Cr(III) să fie avantajată de creșterea pH-ului. Acest lucru este datorat faptului că, la valori mici ale pH-ului, speciile Cr(III) se află în competiție cu ionii de H^+ pentru centrii activi cu sarcină negativă de la suprafața adsorbantilor. Odată cu creșterea pH-ului crește și numărul centrilor activi negativi de la suprafața adsorbantului și, implicit, crește și randamentul de reținere al Cr(III). Acest lucru a fost confirmat într-un studiu ce a urmărit, comparativ, reținerea Cr(III) și Cr(VI) pe bentonită. Trebuie precizat însă faptul că, deși randamentul maxim de adsorbție este atins la $\text{pH} > 5,5$, deoarece începând cu $\text{pH} 5$ Cr(III) începe să precipite, este indicat să nu se depășească valoarea 3,5 a pH-ului în timpul procesului de adsorbție [250].

Prin urmare, eliminarea cromului prin adsorbție pe cărbune activ este un proces selectiv, în care la $\text{pH} < 2$ este favorizată reținerea Cr(VI), iar la $\text{pH} > 5$ este favorizată reținerea Cr(III).

1.10.4. Eliminarea biologică a cromului

Eliminarea metalelor toxice din apele reziduale a fost realizată în ultimele decenii printr-o serie de procedee fizico-chimice precum: oxido-reducere, adsorbție, precipitare, schimb ionic, evaporare, osmoză inversă etc. Aceste tehnici au însă o serie de dezavantaje majore precum: utilizarea unor cantități mari de reactivi, consumuri ridicate de energie și obținerea în final a unor deșeuri toxice care pot la rândul lor să polueze mediul [251]. Toate aceste dezavantaje sunt și mai mult amplificate atunci când se impune tratarea apelor subterane contaminate cu metale toxice sau când se dorește epurarea unor debite mari de ape reziduale ce conțin concentrații ridicate de substanțe organice care pot complexa metalele. Biotehnologiile propuse în ultimii ani pentru eliminarea metalelor din ape încearcă să își găsească loc pe piață datorită faptului că, prin utilizarea lor, sunt eliminate unele din dezavantajele anterior menționate [252].

Majoritatea metalelor, chiar și cele esențiale pentru microorganisme precum zincul sau cuprul, pot avea efecte toxice asupra microorganismelor dacă se găsesc în concentrații ridicate. Cu toate acestea, numeroase microorganisme au dobândit, în timp, rezistență față de anumite metale cu care au fost nevoite să vină în contact, prin intermediul unor procese precum: adsorbție pe pereții celulelor, complexare, oxidare, reducere, precipitare, transport în interiorul celulelor. Biotehnologiile utilizate pentru eliminarea metalelor din ape se bazează pe utilizarea selectivă și amplificarea acestor procese naturale, ele putând fi utilizate, în general, la tratarea apelor poluate, atunci când concentrația metalelor nu este mai mare de 20 mg/l [253].

Centrii în care poate avea loc biosorbția metalelor sunt reprezentați de grupările funcționale de tip carboxil, hidroxil, fosfat și sulfonat ale lipidelor, proteinelor și polizaharidelor de la suprafața celulelor. Când ionul metalic pătrunde în interiorul celulei, traversând membrana prin intermediul unor mecanisme de transport metabolic, are loc *reținerea activă* a metalului. Atunci când are loc atât reținerea pasivă cât și cea activă a ionilor metalici, procesul care are loc este denumit generic *bioacumulare*. Dacă biosorbția poate avea loc într-un interval de timp de ordinul minutelor, bioacumularea este un proces ce are loc pe un interval de timp mult mai mare [252,254]. Procesele prin care microorganismele pot să interacționeze cu cromul hexavalent sunt: bioreducerea (urmată sau nu de bioprecipitare), biosorbția și bioacumularea. Dacă potențialul bioreducător față de Cr(VI) a fost studiat de către numeroși autori, pentru diverse microorganisme, biosorbția și bioacumularea Cr(VI) au intrat în atenția cercetătorilor relativ recent, fiind puține studii în acest domeniu [255].

Stabilizarea in situ a cromului prin reducere biologică de la Cr(VI) la Cr(III) a devenit tot mai mult o alternativă viabilă de tratare a apelor subterane, datorită unor avantaje importante pe care le prezintă, precum: costuri scăzute și un potențial ridicat de a obține rezultate favorabile [256]. Reducerea biologică a Cr(VI) poate avea loc în două moduri: direct (enzimatic) sau indirect [99].

Reducerea enzimatică a fost recunoscută ca o posibilă metodă de tratare a efluenților contaminați cu Cr(VI), doar începând cu ultimele două decenii ale secolului trecut [257]. Reducerea enzimatică implică utilizarea metalului aflat la o stare de oxidare cât mai ridicată (Cr hexavalent, în cazul nostru) ca acceptor de electroni în procesele enzimatică ale microorganismelor. Ea a fost demonstrată, atât în condiții aerobe cât și anaerobe, pentru un număr mare de microorganisme, precum: *Pseudomonas dechromaticans* [258], *Pseudomonas ambigua* [259], *Pseudomonas fluorescens* [260], *Enterobacter cloacae* [261,262], *Streptomyces* sp. [263], *Pseudomonas putida* [264], *Agrobacterium radiobacter* [265], *Comamonas testosteroni* [266], *Pseudomonas mendocina* [267], *Bacillus subtilis* [268], *Streptomyces grieseus* [257], *Shewanella alga* [256], *Escherichia coli* [269]. Aportul mecanismului enzimatic la reducerea Cr(VI) pare a avea o mai mică importanță în medii anaerobe, unde predomină reducerea prin mecanisme combinate chimico-biologice, având însă un rol important în condiții aerobe (unde speciile reducătoare precum: Fe^{2+} , S^{2-} , altele decât substanțele organice, se găsesc în cantități reduse), deși rolul fiziologic al acestei reduceri aerobe nu este încă pe deplin elucidat [95,257].

Reducerea biologică indirectă presupune producerea de către microorganisme a unor specii cu caracter puternic reducător, care să realizeze apoi reducerea Cr(VI) [99,270]. Reducerea indirectă poate fi realizată de către:

1. Bacterii reducătoare: bacterii fier-reducătoare (*Shewanella alga* [256,271]) sau sulfat-reducătoare (*Desulfotomaculum reducens* [272], *Desulfovibrio vulgaris* [273]). Intermediarii cu caracter reducător ce se obțin sunt Fe^{2+} , respectiv S^{2-} .
2. Bacterii oxidante: bacterii sulf-oxidante (*Thiobacillus thiooxidans* [47,100], *Thiobacillus ferrooxidans* [47]). Intermediarii cu caracter reducător ce se obțin în acest caz sunt sulfiți, tiosulfați sau politionați.

Bioacumularea este un proces normal și, totodată, esențial în creșterea și dezvoltarea tuturor organismelor vii. Atunci însă când, substanțele care se acumulează în organismele entităților vii, depășesc anumite concentrații limită, bioacumularea poate afecta creșterea și dezvoltarea organismelor vii. Atunci când o substanță chimică a fost absorbită și distribuită în celulele unui organism, ea poate apoi fi metabolizată, depozitată sau eliminată. Metabolizarea și eliminarea contribuie la scăderea concentrației acelei substanțe în organism, ceea ce va duce la posibilitatea ca noi cantități de substanță să pătrundă în organism. Bioacumularea metalelor grele în organismul microorganismelor decurge în două etape [274]:

1. Într-o primă etapă, ce decurge rapid, are loc reținerea metalului la suprafața celulei, prin adsorbție fizică sau schimb ionic;
2. În a doua etapă, lentă, are loc transportul metalului în interiorul celulei, proces puternic influențat de metabolismul celulei.

Spre deosebire de bioacumulare, care este un proces puternic dependent de metabolismul celulei, biosorbția este independentă de acest factor. Din această cauză, biosorbția poate fi realizată atât de celule vii cât și de cele moarte, prin intermediul unor procese precum: complexare, schimb ionic, coordonare, adsorbție, chelatizare etc. [275]. Printre avantajele unui proces de biosorbție ideal putem aminti [255]: posibilitatea de reutilizare a biomasei; timpi reduși de operare până la atingerea echilibrului (max. 90 minute); nu se generează produși secundari mai mult sau mai puțin toxici; posibilitatea de eliminare a metalelor indiferent de toxicitatea acestora. Prețul de cost relativ ridicat al cărbunilor activi a făcut ca utilizarea acestora pentru eliminarea prin adsorbție a Cr(VI), în special din apele

reziduale, să fie destul de rar întâlnită. Pornind de la acest fapt, în ultimii ani au fost efectuate numeroase studii ce au urmărit utilizarea a diverse materiale adsorbante ieftine și disponibile în cantități suficiente, precum cărbunele [276], bentonita [250], tanin [277], cenușă [278] etc. O atenție deosebită a fost însă acordată, de către numeroși cercetători, utilizării în acest scop a unor biomase obținute din deșeuri de natură animală, precum: lână [279], bălegar [280], sau de natură vegetală, precum: rumeguș, ace de pin, coji ale fructelor sau semințelor [281], șrot de soia [282] sau de măslină [279], plante agricole (ovăz și grâu) [283], diverse alte plante precum *Medicago sativa* (Alfalfa) [284], *Solanum elaeagnifolium* [285] etc. Totodată, un interes deosebit a prezentat și biosorbția pe biomase alcătuite din celule moarte ale diverselor microorganisme precum: *Pseudomonas putida*, *Pseudomonas fluorescens* [286].

1.10.5. Eliminarea cromului prin schimb ionic

Schimbul ionic este un proces chimic reversibil prin care un ion aflat într-o soluție este schimbat cu alt ion, a cărui sarcină electrică este de aceeași natură (negativă sau pozitivă) și care este legat de o particulă solidă, insolubilă și imobilă, aflată și ea în soluția respectivă. Aceste particule solide ce posedă ioni schimbabili poartă denumirea de schimbători de ioni. La ora actuală, procesul de schimb ionic are o largă utilizare în diverse domenii. Cel mai important domeniu de utilizare se regăsește însă în tehnologia apei, cu multiplele ei aspecte [287 - 291].

Schimbătorii de ioni sunt mase solide, insolubile în apă sau alți solvenți, care posedă la suprafața lor perechi de ioni; în cadrul fiecărei perechi, unul dintre ioni este imobilizat pe matricea insolubilă, iar contraionul este mobil, putând fi schimbat. Schimbătorii de ioni pot fi naturali (zeoliti) sau sintetici (rășini organice).

Schimbătorii de ioni se clasifică, în funcție de natura sarcinii ionilor care pot fi reținuți, în schimbători cationici (cationiți) și schimbători anionici (anioniți). În funcție de gradul de ionizare al grupărilor funcționale pe care le posedă, atât cationiții cât și anioniții se clasifică în două categorii: schimbători de ioni puternic acizi/bazici (cu grupări funcționale puternic disociate) și schimbători de ioni slab acizi/bazici (cu grupări funcționale mai puțin disociate).

Principalele proprietăți solicitate rășinilor organice schimbătoare de ioni sunt: [287,290]:

1. Să fie insolubile în condiții normale de operare;
2. Să aibă forma unor sfere, cu o dimensiune uniformă, cuprinsă între 0,3-1,2 mm;
3. Să aibă o rezistență mecanică ridicată;
4. Grupările funcționale să fie grefate ireversibil pe masa rășinii;
5. Să aibă o selectivitate ridicată pentru ionii care interesează;
6. Să aibă o durată de operare ridicată pentru un preț de achiziție cât mai scăzut.

1.10.5.1. Reținerea Cr(VI) prin schimb ionic

Potențialul de utilizare a proceselor de schimb ionic în scopul îndepărtării și recuperării speciilor Cr(VI) din apele reziduale, a fost investigat de către o serie de cercetători [41,292 - 294]. Rezultatele au confirmat, în general, viabilitatea procesului de reținere prin schimb ionic a speciilor Cr(VI), atunci când acesta a avut loc la valori ale pH-ului cuprinse între 3 - 6, chiar dacă în apă au fost prezenți, în concentrații importante (cu câteva ordine de mărime mai mari decât cele ale cromului hexavalent) și alți anioni (în special Cl^- și SO_4^{2-}). În schimb, în mediu neutru sau bazic, procesul de schimb ionic decurge ineficient [41,293 - 295].

1.10.5.2. Reținerea Cr(III) prin schimb ionic

Numeroși cercetători s-au ocupat și de problema îndepărtării Cr(III) din soluții apoase prin schimb ionic [43,293,296,297]. Unul dintre principalii parametri care, ca și în cazul Cr(VI), influențează îndepărtarea Cr(III) din soluții apoase prin schimb ionic, este pH-ul. În general, randamentul de reținere a Cr(III) prin schimb ionic crește odată cu creșterea pH-ului. Trebuie precizat însă faptul că, la $\text{pH} > 5$ începe precipitarea Cr(III) sub formă de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, astfel încât randamentele ridicate obținute peste această valoare de pH pot fi datorate și acestui proces. Pentru a preveni apariția procesului de precipitare a Cr(III) în masa rășinii, se recomandă ca pH-ul de lucru să nu depășească valoarea de 3,5 [296].

1.10.6. Eliminarea cromului prin reducere fotochimică

Reacțiile fotochimice sunt acele reacții care sunt acompaniate sau catalizate de absorbția sau emisia unei radiații din domeniul ultraviolet sau vizibil. Există numeroase tipuri de reacții fotochimice, printre care putem aminti: fotoadiții, fotocicloadiții, fotoeliminări, fotoenolizări, fotoizomerizări, fotosubstituții, fotooxidări, fotoreduceri etc. În natură se desfășoară numeroase procese fotochimice; dintre acestea, fotosinteza și producerea ozonului sunt printre cele mai utile, iar formarea smogului și distrugerea stratului de ozon sunt printre cele mai nedorite [298].

În conformitate cu prima lege a lui Balzani, pentru ca o reacție fotochimică să aibă loc este necesar ca o specie chimică să absoarbă lumina la frecvența la care aceasta este emisă. Lumina este acea porțiune a spectrului electromagnetic care este vizibilă ochiului uman. De multe ori însă, prin termenul de lumină sunt denumite, generic, mai multe, sau chiar întreg spectrul de radiații electromagnetice. [299].

Reducerea fotochimică a cromului hexavalent este un proces ce poate prezenta interes în primul rând în cazul apelor naturale de suprafață sau a apei aflate, sub diverse forme, în atmosferă. Pentru că reducerea fotochimică directă a Cr(VI) s-a dovedit a fi ne semnificativă [212,300,301], s-a concluzionat faptul că acest proces decurge prin intermediul unor specii reducătoare generate fotochimic in situ, specii ce au rolul de a intermedia transferul fotoinițiat al electronilor. În apele naturale pot exista o serie de specii chimice care au capacitatea de a funcționa ca intermediari (transportatori de electroni, fotocatalizatori) în procesul de reducere fotochimică a Cr(VI). Dintre acestea, cele mai importante sunt Fe(II), Cu(I), radicalul superoxid (O_2^-) și H_2O_2 . [40,57,60,301,302]. S-a dovedit însă că reacția de reducere fotochimică a Cr(VI) decurge la fel de bine și în prezența unor specii chimice care nu există în mod natural în apele de suprafață, cum sunt semiconductorii [300,301,303] sau alcoolii [301,304].

Recent, o serie de cercetători [212,305] au observat existența în apele naturale a unui ciclu fotochimic diurn al cromului. Ei au demonstrat faptul că, la pH 8 și concentrații nanomolare ale Cr(VI), principalul reducător al acestuia a fost Fe(II) produs fotochimic. În apele naturale de suprafață, până nu demult, Fe(III) era considerat a fi specia dominantă a fierului, datorită faptului că reacțiile de oxidare ale Fe(II) de către O_2 sau H_2O_2 sunt rapide [306]. Cu toate acestea, în apa aflată sub acțiunea luminii solare au fost detectate concentrații relativ stabile ale Fe(II), comparabile ca valoare cu cele ale Fe(III) [307]. Atunci însă când apa nu a mai fost iluminată, s-a observat o reoxidare rapidă a Fe(II) existent, ceea ce exclude posibilitatea ca stabilizarea concentrației Fe(II) să se datoreze complexării acestuia de către diverse substanțe organice. S-a tras de aici concluzia că Fe(II) a fost produs prin reducerea fotochimică a Fe(III) [306].

Importanța existenței cuplului redox Fe(II)/Fe(III) în desfășurarea reacției de fotoreducere a Cr(VI) a fost demonstrată experimental de către Hug [57]. Acesta, supunând

iluminării solare o soluție cu 20 μ M Cr(VI), 100 μ M oxalat și pH = 5, a observat, după 50 de minute, o reducere nesemnificativă a concentrației Cr(VI). Atunci însă când în soluția mai sus amintită a adăugat și 0,67 μ M Fe(III), a observat o reducere aproape totală a Cr(VI), după același interval de timp. Acest lucru l-a făcut să afirme că Fe(II)/Fe(III) are rolul unui fotocatalizator care transferă electronii de la oxalat la Cr(VI), într-un ciclu fotochimic prezentat în figura 6.

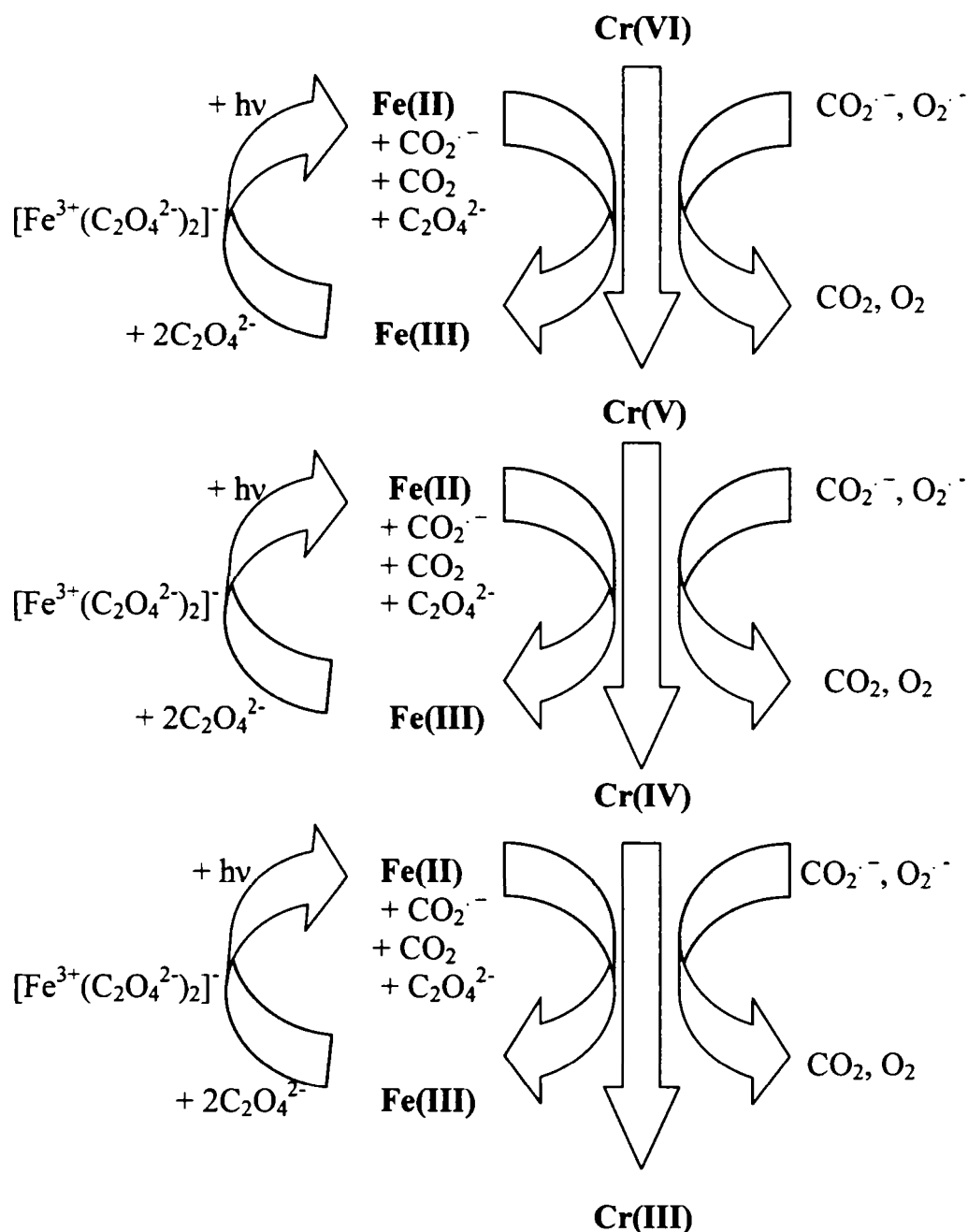


Figura 6. Reducerea fotochimică a Cr(VI) de către oxalați, în cataliza Fe(II)/Fe(III)

Se observă din figura 6 că reducerea fotochimică a Cr(VI) de către substanțele organice cu moleculă mică (citrați, oxalați), în cataliza Fe(II)/Fe(III), decurge printr-un ciclu deosebit de complex care se desfășoară până la consumul total al oxalatului sau al Cr(VI). Complexitatea este datorată atât faptului că reducerea Cr(VI) este un proces care implică transferul a trei electroni, cât și faptului că fotoreducerea $[\text{Fe}^{3+}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})_2]^-$ nu duce doar la formarea Fe(II), ci și la obținerea radicalului CO_2^\cdot . Acest radical poate, în continuare, fie să reducă $[\text{Fe}^{3+}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})_2]^-$, fie, chiar să reducă Cr(VI) [57]. De asemenea, în sisteme aerobe, el poate reacționa cu oxigenul, determinând apariția altor specii oxigenate, precum radicalul superoxid ($\text{O}_2^\cdot^-$), radicalul hidroperoxid (HO_2^\cdot), sau H_2O_2 , care pot acționa ca reducători asupra Cr(VI) [57,302].

2. STUDII ASUPRA PROCESULUI DE REDUCERE A Cr(VI) CU ȘPAN DE FIER PRIN EXPERIMENTE DE SCURTĂ DURATĂ DE TIP "BATCH"

2.1. Determinarea condițiilor optime de lucru [308,309]

2.1.1. Introducere

Experimentele de tip batch sunt utilizate, în studiile de tratabilitate a apelor poluate, pentru a putea identifica materialele (substanțele) cele mai bune pentru eliminarea poluanților, precum și pentru studierea aspectelor cinetice și termodinamice ale proceselor de depoluare respective. Acest tip de experimente prezintă o serie de avantaje precum: sunt rapide; sunt ieftine; permit o comparare rapidă a influenței diverșilor factori asupra rezultatelor experimentale; sunt mai ușor de realizat decât experimentele de tratabilitate pe coloană [214].

Studiile de tratabilitate de tip "batch" au fost utilizate în cadrul acestei lucrări cu scopul de a obține informații cu privire la aspectele cinetice ale reacției de reducere a cromului hexavalent cu șpan. Totodată, ele au fost utilizate, în prealabil, pentru a identifica condițiile optime de realizare a studiilor cinetice.

2.1.2. Mod de lucru

Pentru realizarea studiilor de tratabilitate de tip "batch" a fost utilizată instalația experimentală din figura 7, compusă dintr-un agitator Heidolph cu turație variabilă, prevăzut



Figura 7. Instalația experimentală utilizată pentru realizarea testelor "batch".

cu o elice din material plastic și un pahar Berzelius. S-au utilizat probe de 300 ml soluție apoasă cu o concentrație de 10 mg Cr(VI)/l ($19,23 \cdot 10^{-5}$ M) și pH = 2,9 în care s-au introdus, sub agitare, cantități cântărite exact de șpan de fier. La intervale regulate de timp au fost prelevate probe de soluție care au fost supuse analizei pentru determinarea concentrației de crom hexavalent prin metoda spectrofotometrică cu 1,5 - difenilcarbazidă [310], utilizând un spectrofotometru Jasco V-530. pH-ul inițial și final al probelor luate în lucru a fost măsurat cu ajutorul unui pH-metru Inolab.

2.1.3. Rezultate experimentale

2.1.3.1. Studii de determinare a dimensiunii optime a șpanului

Pentru identificarea dimensiunii optime s-a lucrat, la 24° C, cu patru forme de șpan rezultate de la prelucrarea mecanică a oțelului: spirale mari ($D > 8$ mm; 10 mm $< L < 20$ mm), spirale mici (4 mm $< D < 6$ mm; 8 mm $< L < 15$ mm), așchii ($1,25$ mm $< D < 2,5$ mm) și pulbere ($D < 1,25$ mm) după cum se poate observa și din figura 8, la un raport masic Cr(VI) : șpan = 1 : 3333,33 și o viteză de amestecare de 300 rot/minut. Rezultatele obținute, prezentate în tabelul 6 și figura 9 indică faptul că, odată cu scăderea dimensiunii șpanului, are loc creșterea vitezei de reacție, astfel încât reacția decurge cel mai lent cu șpanul sub formă de spirale mari și cel mai rapid cu șpanul sub formă de pulbere. Acest lucru poate fi pus pe seama faptului că, odată cu scăderea dimensiunii, are loc o creștere a suprafeței de contact a șpanului. Cu toate că rezultatele cele mai bune au fost obținute atunci când s-a utilizat pulberea de fier, utilizarea acesteia a prezentat și un mare dezavantaj: separarea ei din soluție, la finalul experimentelor, s-a făcut foarte greu; datorită acestui fapt, precum și datorită faptului că, odată cu scăderea dimensiunii, se poate asigura o cântărire mai exactă și o amestecare mai bună în timpul experimentelor "batch", s-a ales ca dimensiune optimă șpanul sub formă de așchii, cu care vor fi efectuate în continuare toate experimentele de acest tip.

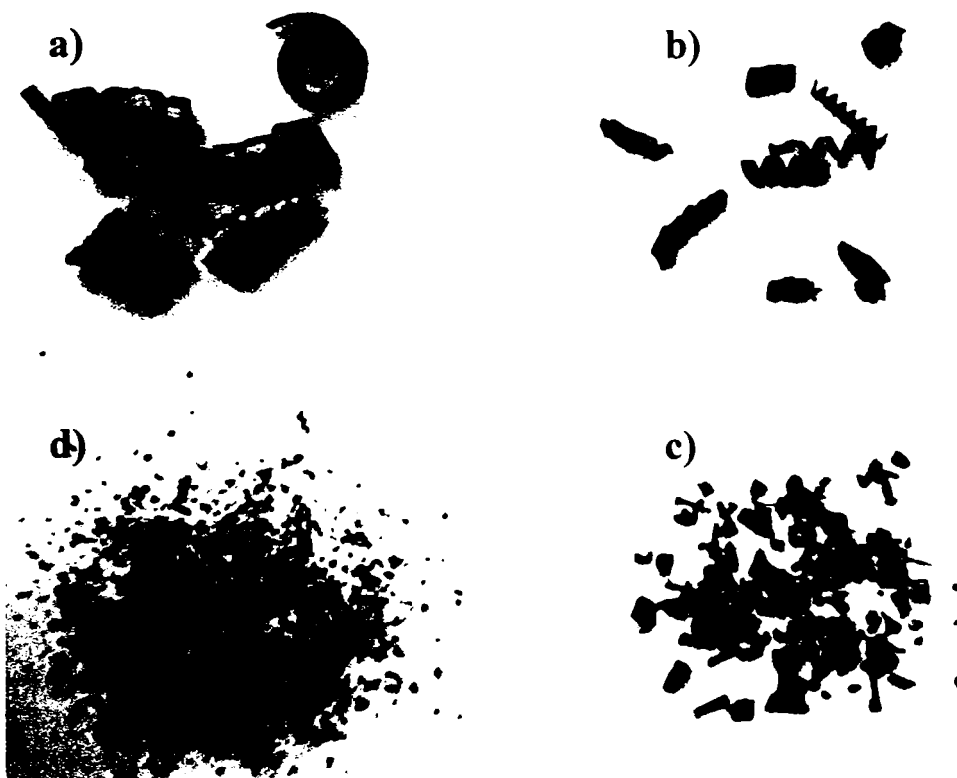


Figura 8. Tipuri de șpan de fier utilizate în experimentele de tip "batch": a - spirale mari; b - spirale mici; c - așchii; d - pulbere;

Tabelul 6. Variația în timp a concentrației Cr(VI) în funcție de dimensiunea șpanului utilizat, la pH = 2,9, raport masic Cr(VI) : șpan = 1 : 3333,33, viteză de amestecare = 300 rot/min.

Timpul (minute)	Concentrația Cr(VI) (mg/l)			
	Pulbere	Așchii	Spirale mici	Spirale mari
0	10,00	10,00	10,00	10,00
5,00	3,00	4,50	5,47	6,30
15,00	0,40	0,90	1,60	3,00
30,00	0,08	0,30	0,72	1,46
45,00	SLD	0,05	0,22	0,60
60,00	SLD	SLD	0,06	0,20
75,00	SLD	SLD	SLD	0,07

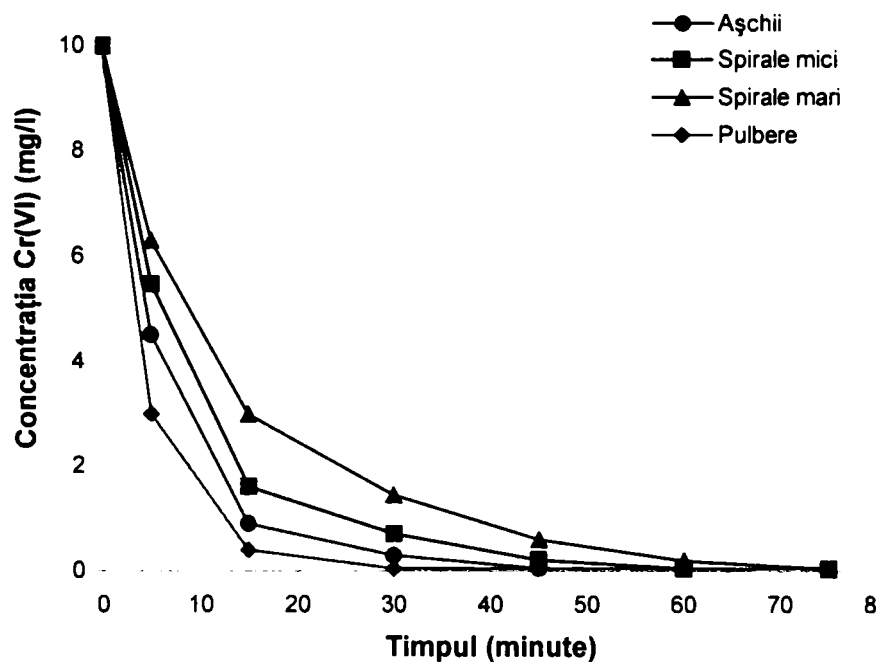


Figura 9. Variația în timp a concentrației Cr(VI) în funcție de dimensiunea șpanului utilizat, la pH = 2,9, raport masic Cr(VI) : șpan = 1 : 3333,33, viteză de amestecare = 300 rot/min.

2.1.3.2. Determinarea raportului masic optim Cr(VI) : șpan

Pentru a determina raportul masic optim Cr(VI) : șpan s-a lucrat, la 24° C, la diferite valori ale acestui raport, folosind șpan sub formă de așchii, la o viteză de amestecare de 300 rot/minut. Rezultatele obținute, prezentate în tabelul 7 și figura 10, indică faptul că, odată cu creșterea cantității de șpan adăugat (5, 10 și 30 g șpan) la 300 ml soluție 10 mg Cr(VI)/l, are loc creșterea vitezei de reacție, astfel încât reacția decurge cel mai lent la raport 1 : 1666,66 și cel mai rapid la raport 1 : 10000. Deoarece prin creșterea raportului de la 1 : 3333,33 la 1 : 10000 (o triplare a cantității de șpan utilizat) se obține o creștere relativ mică a vitezei de reacție, s-a ales ca raport masic optim Cr(VI) : șpan = 1 : 3333,33, aceasta fiind valoarea cu care vor fi efectuate în continuare toate experimentele cinetice de tip "batch".

Tabelul 7. Variația în timp a concentrației Cr(VI) în funcție de valoarea raportului masic Cr(VI) : șpan, la pH = 2,9, viteză de amestecare = 300 rot/min, șpan sub formă de așchii.

Timpul (minute)	Concentrația Cr(VI) (mg/l)		
	Cr(VI) : șpan = 1 : 10000	Cr(VI) : șpan = 1 : 3333,33	Cr(VI) : șpan = 1 : 1666,66
0	10,00	10,00	10,00
5,00	1,00	5,47	6,73
15,00	0,30	0,80	3,29
30,00	0,07	0,32	1,38
45,00	SLD	0,12	0,70
60,00	SLD	0,05	0,35
75,00	SLD	SLD	0,10
90,00	SLD	SLD	0,06

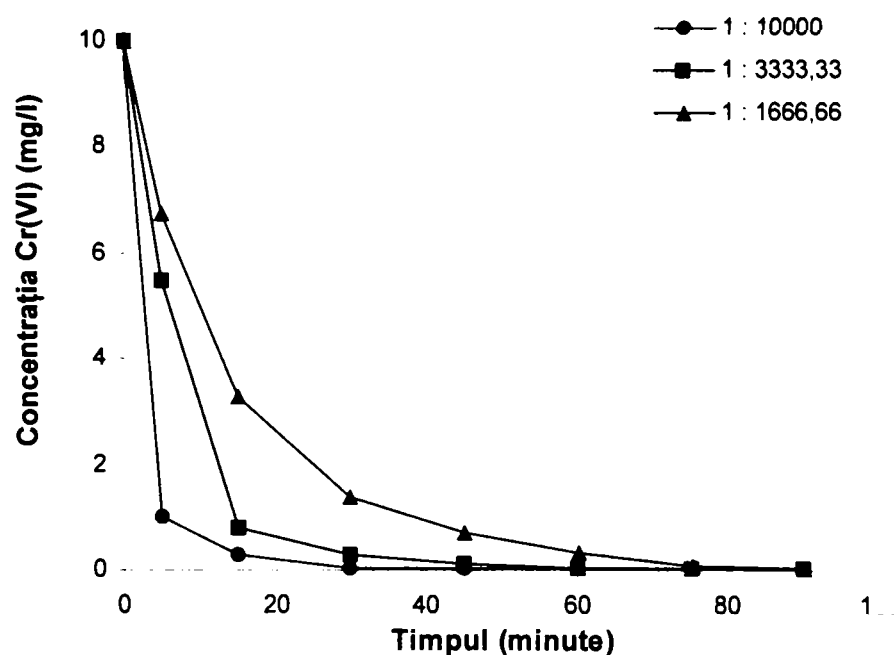


Figura 10. Variația în timp a concentrației Cr(VI) în funcție de valoarea raportului masic Cr(VI) : șpan, la pH = 2,9, viteză de amestecare de 300 rot/min, șpan sub formă de așchii.

2.1.3.3. Determinarea vitezei optime de agitare

Pentru a determina viteza optimă de agitare s-a lucrat, la 24° C, la cinci valori ale acestui parametru, folosind șpan sub formă de așchii, la un raport masic Cr(VI) : șpan = 1 : 3333,33. Rezultatele obținute, prezentate în tabelul 8 și figura 11 indică faptul că, odată cu creșterea vitezei de agitare, are loc creșterea vitezei de reacție, astfel încât reacția decurge cel mai lent la raport 100 rot/min și cel mai rapid la 500 rot/min. Se constată însă că prin creșterea vitezei de agitare peste 200 rot/min nu se obține o creștere importantă a vitezei de reacție; în schimb există posibilitatea ca soluția să fie aruncată afară din paharul Berzelius datorită intensității mari de agitare. Din aceste motive s-a ales ca viteză optimă de agitare valoarea de 200 rot/min, aceasta fiind valoarea cu care vor fi efectuate în continuare toate experimentele de tip "batch".

Tabelul 8. Variația în timp a concentrației Cr(VI) în funcție de viteza de agitare, la pH = 2,9, raport masic Cr(VI) : șpan = 1 : 3333,33, șpan sub formă de așchii.

Timpul (minute)	Concentrația Cr(VI) (mg/l)				
	100 rot/min	200 rot/min	300 rot/min	400 rot/min	500 rot/min
0	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
5,00	6,30	5,60	5,30	5,00	4,80
15,00	3,10	1,50	1,20	1,00	0,70
30,00	2,00	0,90	0,50	0,30	0,12
45,00	1,10	0,35	0,13	0,06	0,05
60,00	0,50	0,10	0,08	SLD	SLD
75,00	0,12	0,05	SLD	SLD	SLD
90,00	0,07	SLD	SLD	SLD	SLD

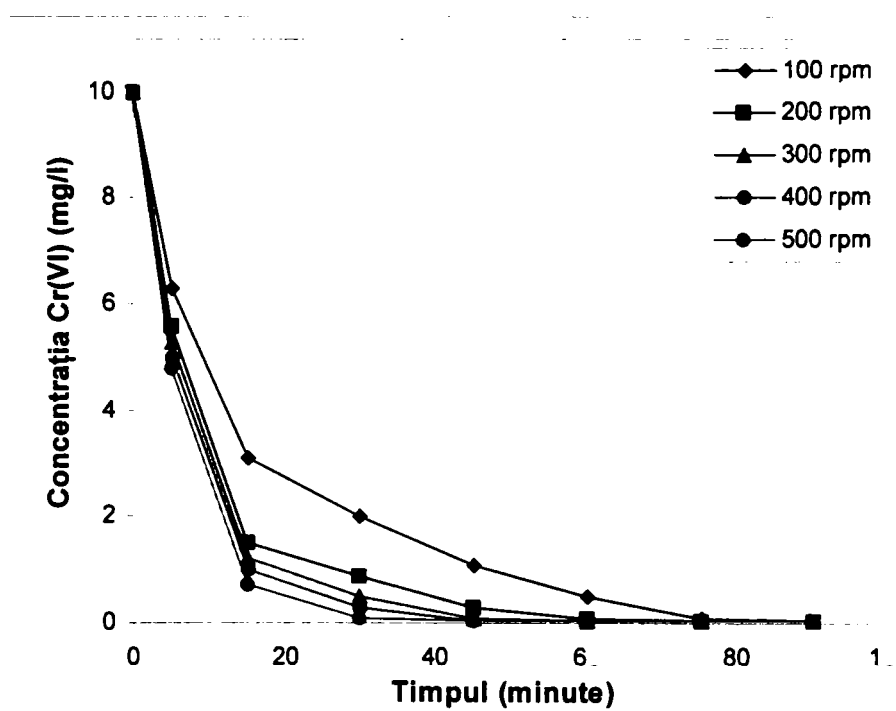


Figura 11. Variația în timp a concentrației Cr(VI) în funcție de viteza de agitare, la pH = 2,9, raport masic Cr(VI) : șpan = 1 : 3333,33, șpan sub formă de așchii.

2.2. Studiul cineticii reacției de reducere a Cr(VI) cu șpan de fier [311]

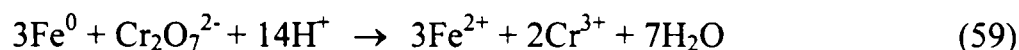
2.2.1. Introducere

Importanța studiilor cinetice constă în faptul că, prin cunoașterea vitezei proceselor chimice, se pot stabili condițiile în care se poate obține un grad de transformare impus la un anumit timp. Aceste date sunt importante pentru proiectarea reactoarelor și optimizarea proceselor tehnologice.

Viteza de reacție caracterizează cantitativ cinetica proceselor chimice. Ea reprezintă variația numărului de moli a substanțelor participante la reacție în unitatea de timp, variație ce poate fi pozitivă, dacă substanțele respective sunt produși de reacție, sau negativă dacă substanțele urmărite sunt reactanți [6,312]:

$$v = -\frac{dC_R}{dt} = \frac{dC_P}{dt} \quad (58)$$

Reacția de reducere a Cr(VI) cu șpan de fier poate fi redată astfel:



Cinetica reducerii Cr(VI) de către Fe(0) a fost exprimată, de-a lungul timpului, de către diverși autori, sub forma unor ecuații de tipul:

$$v = -\frac{dC_{\text{Cr(VI)}}}{dt} = k \cdot C_{\text{Cr(VI)}}^n \cdot C_{\text{H}^+}^m \quad (60)$$

unde:

- k este constanta de viteză;
- n este ordinul de reacție parțial în raport cu activitatea ionilor de Cr(VI) din soluție;
- m este ordinul de reacție parțial în raport cu activitatea ionilor H^+ din soluție

În literatură, pentru n au fost raportate valorile: 0 [313]; 0,5 [223] sau 1 [52,314,315], iar pentru m valoarea 0,5 [223].

2.2.2. Mod de lucru

Deoarece reacția de reducere a Cr(VI) este extrem de rapidă în medii puternic acide, scăzând în viteză, odată cu creșterea pH-ului, în medii slab acide sau neutre, nu a fost posibilă utilizarea aceleiași perechi de concentrații pe întreg domeniul de pH studiat: 2,1 – 7,1. Din această cauză s-a lucrat la două concentrații mai mari în mediu puternic acid și la două concentrații mai mici în mediu slab acid sau neutru, după cum se poate observa din tabelul 9. Ordinul parțial de reacție în raport cu Cr(VI) a fost determinat prin intermediul a trei metode: metoda integrală grafică, metoda diferențială analitică și metoda diferențială grafică. Constanta vitezei de reacție a fost determinată, în aceleași condiții, prin intermediul metodei

integrale grafice și prin intermediul metodei diferențiale grafice [312]. Instalația experimentală, condițiile și modul de lucru sunt cele prezentate în capitolul 2.1.

Tabelul 9. Condiții experimentale pentru evaluarea ordinului de reacție și a constantei de viteză.

pH	Concentrația Cr(VI) · 10 ⁵ M	Concentrația Cr(VI) mg/l
2,1	19,23	10,00
	57,69	30,00
2,9	19,23	10,00
	57,69	30,00
4,1	1,92	1,00
	3,84	2,00
	19,23	10,00
5,0	1,92	1,00
	3,84	2,00
5,9	1,92	1,00
	3,84	2,00
7,1	1,92	1,00
	3,84	2,00

2.2.2.1. Metoda integrală grafică

Metodele integrale de evaluare a ordinului de reacție se bazează pe verificarea ecuațiilor cinetice de viteză integrate. În tabelul 10 sunt prezentate ecuațiile cinetice integrate pentru reacțiile de ordin zero, întâi și doi [312].

Tabelul 10. Expresiile diferențiale și integrate ale ecuațiilor de viteză pentru ordinele de reacție zero, întâi și doi.

Ordinul de reacție	Ecuația de viteză	
	Forma diferențială	Forma integrată
0	$-\frac{dC_{Cr(VI)}}{dt} = k$	$C_{Cr(VI)} = C_{Cr(VI)}^0 - k \cdot t$
1	$-\frac{dC_{Cr(VI)}}{dt} = k \cdot C_{Cr(VI)}$	$\ln C_{Cr(VI)} = \ln C_{Cr(VI)}^0 - k \cdot t$
2	$-\frac{dC_{Cr(VI)}}{dt} = k \cdot (C_{Cr(VI)})^2$	$\frac{1}{C_{Cr(VI)}} = \frac{1}{C_{Cr(VI)}^0} + k \cdot t$

Metoda integrală grafică presupune reprezentarea grafică a ecuațiilor cinetice integrate sub forma unor funcții $y = f(\text{timp})$. Pentru diferitele tipuri de reacții, y reprezintă: $C_{Cr(VI)}$ – pentru reacții de ordinul zero; $\ln C_{Cr(VI)}$ – pentru reacții de ordinul întâi; $1 / C_{Cr(VI)}$ – pentru reacții de ordinul doi. Prin obținerea unei dependențe liniare a funcției $y = f(\text{timp})$ se confirmă ordinul de reacție. Totodată, constanta vitezei de reacție este valoarea pantei, în cazul ordinului doi și este valoarea cu semn schimbat a pantei, în cazul ordinului zero și unu.

2.2.2.2. Metoda diferențială grafică

Metodele diferențiale de evaluare a ordinului de reacție se bazează pe utilizarea ecuațiilor cinetice de viteză diferențiale, neintegrate. Pentru determinarea ordinului parțial de reacție în raport cu Cr(VI) poate fi utilizată forma logaritmată a ecuației (60) care poate fi redată astfel [312]:

$$\ln v = \ln k + n \cdot \ln C_{Cr(VI)} \quad (61)$$

Prin reprezentarea grafică a funcției $\ln v = f(\ln C_{Cr(VI)})$ se obține o dreaptă a cărei pantă este egală cu ordinul de reacție iar ordonata la origine este $\ln k$.

2.2.2.3. Metoda diferențială analitică

Și metoda diferențială analitică se bazează pe forma logaritmată a ecuației cinetice, presupunând cunoașterea a două valori ale vitezei de reacție, corespunzătoare la două concentrații diferite ale reactantului. Prin explicitarea ordinului de reacție din cele două ecuații de tip (60) se obține [312]:

$$n = \frac{\ln v_1 - \ln v_2}{\ln C_1^{Cr(VI)} - \ln C_2^{Cr(VI)}} \quad (62)$$

Valorile vitezelor de reacție v_1, v_2, \dots, v_i la momentele t_1, t_2, \dots, t_i ce intervin în ecuațiile (60) și (61) se obțin din tangentele în punctele t_1, t_2, \dots, t_i la curba corespunzătoare dependenței $C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$. Cunoscând ecuația care descrie această dependență, tangentele la curbă vor fi date de derivata de ordinul întâi a ecuației respective.

2.2.3. Rezultate experimentale

Rezultatele experimentelor efectuate pentru evaluarea cineticii reacției de reducere a Cr(VI) cu șpan de fier pe intervalul de pH = 2,1 - 7,1 sunt prezentate în tabelele 11 - 16 și în figurile 12 - 15. Din diagramele ce redau scăderea concentrației Cr(VI) în timp se observă faptul că aceasta decurge în două etape: o primă etapă rapidă, urmată de o a doua etapă mai lentă. Explicația acestui comportament constă în faptul că, în timp, se produce o modificare a suprafeței șpanului ca urmare a precipitării la suprafața acestuia a Cr(III) format, cât și ca urmare a apariției fenomenului de pasivare. Pentru a diminua pe cât posibil erorile datorate acestor fenomene, la determinarea ordinului de reacție și a constantei vitezei de reacție au fost luate în considerare doar datele obținute la timpi mici de reacție, când randamentul de reducere a Cr(VI) este de aproximativ 40%.

Tabelul 11. Variația în timp a concentrației Cr(VI), la 24°C și pH = 2,1.

$C^0_{Cr(VI)} = 19,23 \cdot 10^{-5} \text{ M}$			$C^0_{Cr(VI)} = 57,69 \cdot 10^{-5} \text{ M}$		
Timpul (minute)	$C_{Cr(VI)} \cdot 10^5 \text{ M}$	C / C^0	Timpul (minute)	$C_{Cr(VI)} \cdot 10^5 \text{ M}$	C / C^0
0,00	19,23	1,00	0,00	57,69	1,00
0,08	16,75	0,87	0,25	51,50	0,89
0,16	14,05	0,73	0,66	43,00	0,74
0,25	12,20	0,63	1,00	34,45	0,59
0,33	9,30	0,48	1,25	30,60	0,53
0,41	7,60	0,39	1,50	23,57	0,40
0,50	4,88	0,25	1,75	21,03	0,36
0,58	3,26	0,17	2,00	14,65	0,25
0,66	1,50	0,07	2,50	6,96	0,12
0,75	1,00	0,05	2,75	4,94	0,08
1,00	0,50	0,02	3,00	3,10	0,05
1,33	SLD	SLD	3,25	0,50	0,01
			3,50	SLD	SLD

Tabelul 12. Variația în timp a concentrației Cr(VI), la 24°C și pH = 2,9.

$C^0_{Cr(VI)} = 19,23 \cdot 10^{-5} \text{ M}$			$C^0_{Cr(VI)} = 57,69 \cdot 10^{-5} \text{ M}$		
Timpul (minute)	$C_{Cr(VI)} \cdot 10^5 \text{ M}$	C / C^0	Timpul (minute)	$C_{Cr(VI)} \cdot 10^5 \text{ M}$	C / C^0
0,00	19,23	1,00	0,00	57,69	1,00
1,00	16,80	0,87	2,00	50,00	0,86
2,00	15,26	0,79	4,00	44,20	0,76
3,00	13,72	0,71	6,00	39,20	0,68
4,00	12,40	0,64	8,00	33,40	0,58
5,00	10,80	0,56	10,00	28,50	0,49
6,00	9,35	0,48	12,00	23,80	0,41
8,00	6,61	0,34	15,00	21,65	0,37
10,00	4,98	0,26	20,00	18,36	0,31
12,00	3,84	0,20	25,00	13,36	0,23
15,00	2,59	0,13	30,00	10,63	0,18
30,00	1,38	0,07	35,00	7,34	0,12
45,00	SLD	SLD	45,00	3,48	0,06
			60,00	SLD	SLD

Tabelul 13. Variația în timp a concentrației Cr(VI), la 24°C și pH = 4,1.

$C^0_{Cr(VI)} = 1,92 \cdot 10^{-5} \text{ M}$			$C^0_{Cr(VI)} = 3,84 \cdot 10^{-5} \text{ M}$			$C^0_{Cr(VI)} = 19,23 \cdot 10^{-5} \text{ M}$		
Timpul (min.)	$C_{Cr} \cdot 10^5 \text{ M}$	C / C^0	Timpul (min)	$C_{Cr} \cdot 10^5 \text{ M}$	C / C^0	Timpul (min)	$C_{Cr} \cdot 10^5 \text{ M}$	C / C^0
0,00	1,92	1,00	0,00	3,84	1,00	0,00	19,23	1,00
1,00	1,67	0,87	1,00	3,53	0,92	5,00	18,10	0,94
2,00	1,48	0,77	2,00	3,32	0,86	10,00	16,27	0,84
3,00	1,34	0,69	3,00	3,12	0,81	15,00	14,30	0,74
4,00	1,13	0,58	4,00	2,88	0,75	20,00	13,34	0,69
5,00	1,00	0,52	5,00	2,72	0,70	25,00	12,00	0,62
10,00	0,44	0,23	6,00	2,51	0,65	30,00	11,13	0,58
14,00	0,21	0,10	7,00	2,30	0,60	45,00	8,71	0,45
20,00	SLD	SLD	10,00	2,00	0,52	60,00	7,27	0,38
			15,00	1,50	0,39	90,00	4,82	0,25
			20,00	1,10	0,28	120,00	2,50	0,13
			30,00	0,50	0,13	150,00	SLD	SLD
			45,00	SLD	SLD			

Tabelul 14. Variația în timp a concentrației Cr(VI), la 24°C și pH = 5,0.

$C^0_{Cr(VI)} = 1,92 \cdot 10^{-5} \text{ M}$			$C^0_{Cr(VI)} = 3,84 \cdot 10^{-5} \text{ M}$		
Timpul (minute)	$C_{Cr(VI)} \cdot 10^5 \text{ M}$	C / C^0	Timpul (minute)	$C_{Cr(VI)} \cdot 10^5 \text{ M}$	C / C^0
0,00	1,92	1,00	0,00	3,84	1,00
1,00	1,77	0,92	2,00	3,57	0,93
2,00	1,69	0,88	4,00	3,28	0,85
3,00	1,55	0,80	6,00	3,02	0,78
4,00	1,45	0,75	8,00	2,85	0,74
5,00	1,35	0,70	10,00	2,63	0,68
6,00	1,28	0,66	12,00	2,43	0,63
7,00	1,19	0,62	14,00	2,24	0,58
8,00	1,10	0,57	16,00	2,00	0,52
12,00	0,77	0,40	20,00	1,63	0,42
16,00	0,48	0,25	25,00	1,10	0,28
20,00	0,30	0,15	30,00	0,70	0,18
30,00	SLD	SLD	45,00	0,20	0,05
			60,00	SLD	SLD

Tabelul 15. Variația în timp a concentrației Cr(VI), la 24°C și pH = 5,9.

$C^0_{Cr(VI)} = 1,92 \cdot 10^{-5} \text{ M}$			$C^0_{Cr(VI)} = 3,84 \cdot 10^{-5} \text{ M}$		
Timpul (minute)	$C_{Cr(VI)} \cdot 10^5 \text{ M}$	C / C^0	Timpul (minute)	$C_{Cr(VI)} \cdot 10^5 \text{ M}$	C / C^0
0,00	1,92	1,00	0,00	3,84	1,00
2,00	1,74	0,90	2,50	3,40	0,88
4,00	1,62	0,84	5,00	3,20	0,83
6,00	1,50	0,78	7,50	2,90	0,75
8,00	1,36	0,70	10,00	2,60	0,67
10,00	1,24	0,64	12,50	2,39	0,62
12,00	1,18	0,61	15,00	2,17	0,56
14,00	1,06	0,55	21,00	1,69	0,44
20,00	0,75	0,39	30,00	1,05	0,27
25,00	0,57	0,29	45,00	0,50	0,13
30,00	0,40	0,20	60,00	0,20	0,05
45,00	SLD	SLD	75,00	SLD	SLD

Tabelul 16. Variația în timp a concentrației Cr(VI), la 24°C și pH = 7,1.

$C^0_{Cr(VI)} = 1,92 \cdot 10^{-5} \text{ M}$			$C^0_{Cr(VI)} = 3,84 \cdot 10^{-5} \text{ M}$		
Timpul (minute)	$C_{Cr(VI)} \cdot 10^5 \text{ M}$	C / C^0	Timpul (minute)	$C_{Cr(VI)} \cdot 10^5 \text{ M}$	C / C^0
0,00	1,92	1,00	0,00	3,84	1,00
3,00	1,80	0,93	4,00	3,60	0,93
6,00	1,70	0,88	8,00	3,34	0,87
9,00	1,62	0,84	12,00	3,15	0,82
12,00	1,50	0,78	16,00	2,96	0,77
15,00	1,41	0,73	20,00	2,70	0,70
18,00	1,30	0,67	25,00	2,48	0,64
22,00	1,22	0,63	30,00	2,30	0,60
27,00	1,10	0,57	45,00	1,60	0,41
45,00	0,60	0,31	60,00	1,00	0,26
60,00	0,30	0,15	90,00	0,30	0,07
75,00	SLD	SLD	105,00	SLD	SLD

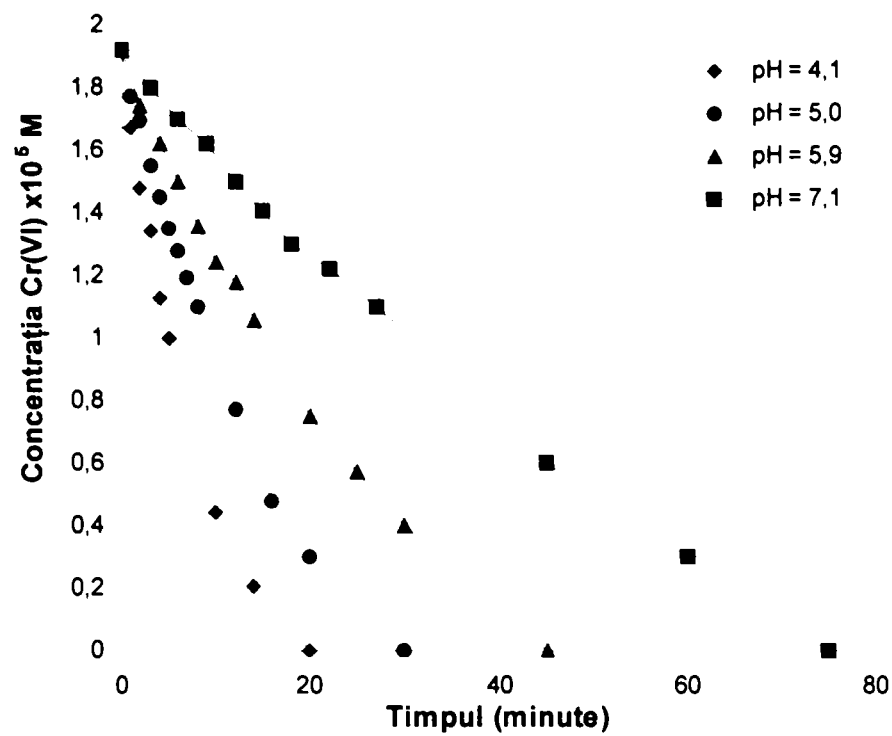


Figura 12. Variația concentrației Cr(VI) în timp la diferite valori ale pH-ului, pentru o concentrație inițială a Cr(VI) = $1,92 \cdot 10^{-5}$ M și $t = 24^{\circ}\text{C}$.

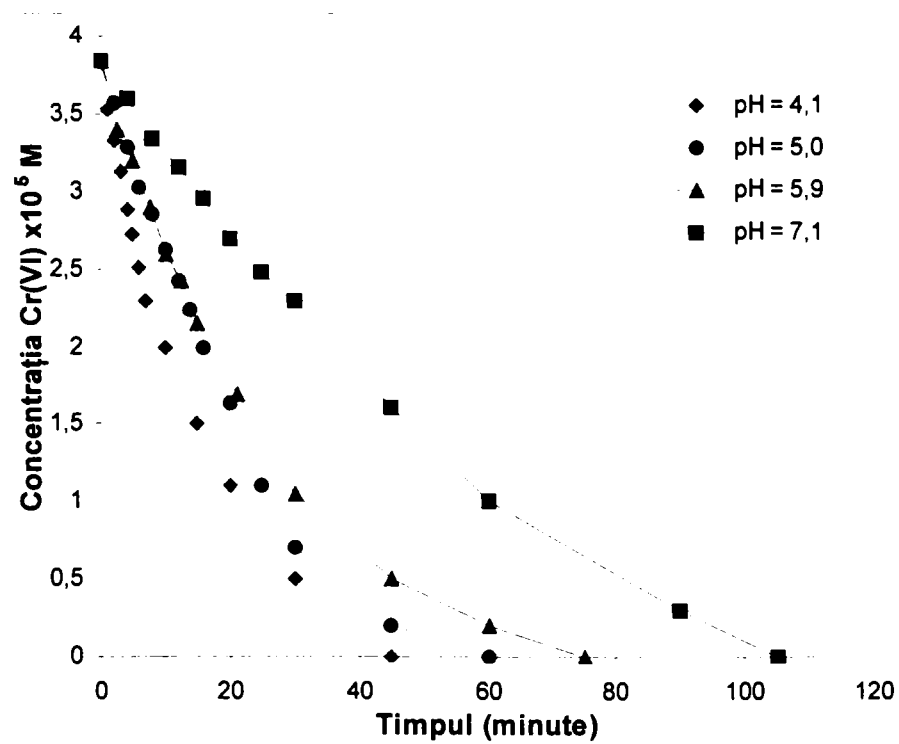


Figura 13. Variația concentrației Cr(VI) în timp la diferite valori ale pH-ului, pentru o concentrație inițială a Cr(VI) = $3,84 \cdot 10^{-5}$ M și $t = 24^{\circ}\text{C}$.

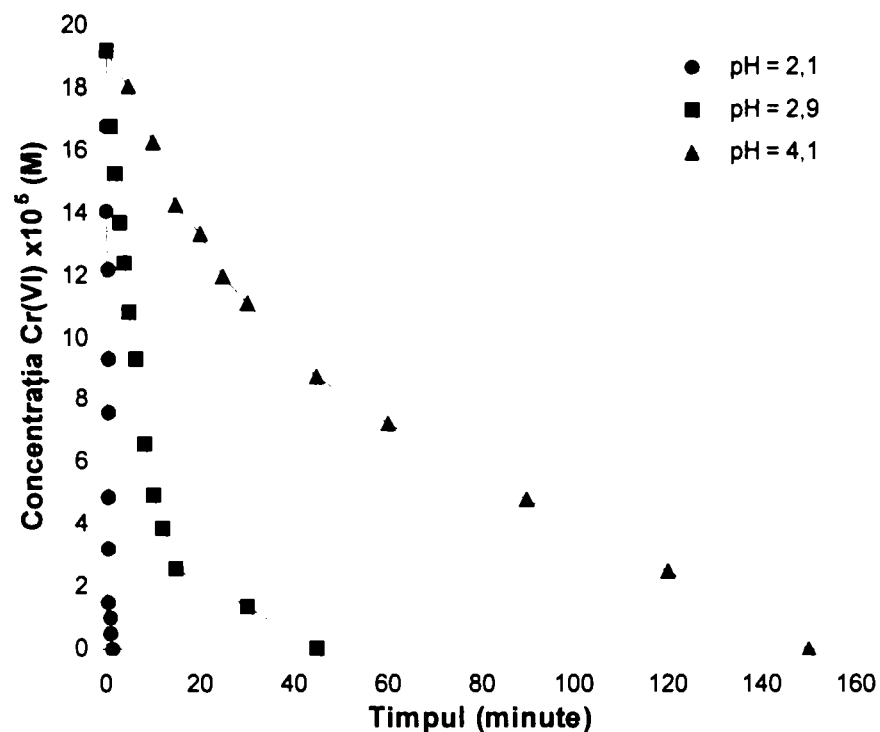


Figura 14. Variația concentrației Cr(VI) în timp la diferite valori ale pH-ului, pentru o concentrație inițială a Cr(VI) = $19,23 \cdot 10^{-5}$ M și $t = 24^{\circ}\text{C}$.

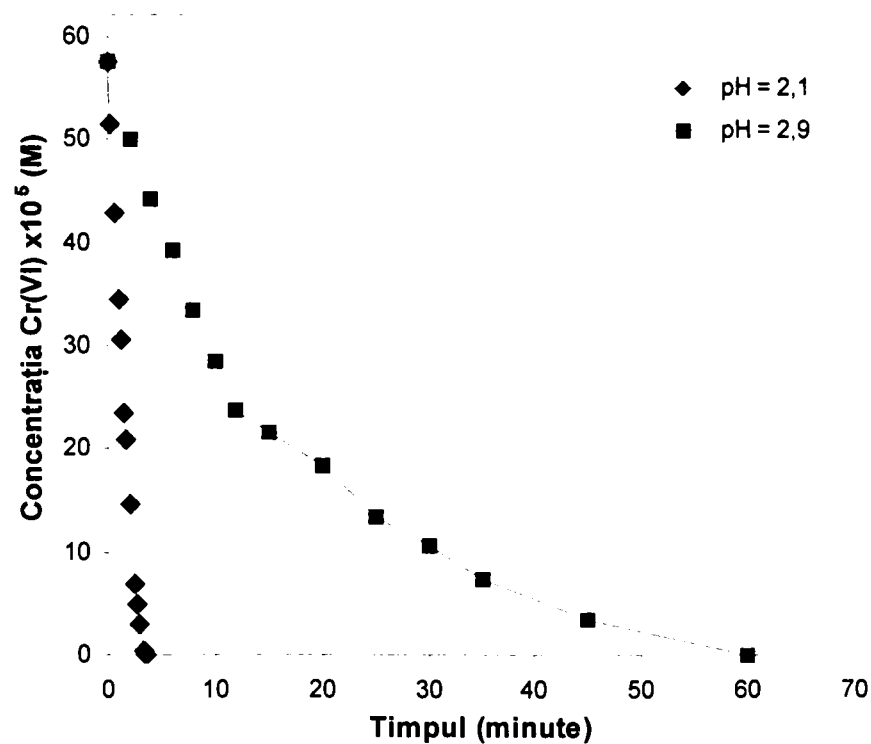


Figura 15. Variația concentrației Cr(VI) în timp la diferite valori ale pH-ului, pentru o concentrație inițială a Cr(VI) = $57,69 \cdot 10^{-5}$ M și $t = 24^{\circ}\text{C}$.

2.2.3.1. Determinarea ordinului parțial de reacție în raport cu Cr(VI) și a constantei vitezei de reacție la pH = 2,1, $C_{Cr(VI)} = 19,23 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ și 24° C

2.2.3.1.1. Evaluarea prin metoda integrală grafică

Pentru reprezentarea grafică a ecuațiilor cinetice integrate $C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin zero), $\ln C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin unu) și $1/C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin doi) au fost utilizate datele prezentate în tabelul 17, obținute până la timpul de 0,33 minute. Din studiul celor trei diagrame obținute, prezentate în figurile 16 – 18, se constată că cel mai bun coeficient de corelare este cel al dreptei obținute la reprezentarea grafică corespunzătoare unei cinetici de ordinul 0 (figura 16).

Tabelul 17. Variația în timp a $C_{Cr(VI)}$, $\ln C_{Cr(VI)}$ și a $1/C_{Cr(VI)}$, la 24° C, pH = 2,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $19,23 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Timpul (minute)	$C_{Cr(VI)} \cdot 10^5 \text{ M}$	$\ln C_{Cr(VI)}$	$1/C_{Cr(VI)}$
0,00	19,23	-8,5564	5200,2080
0,08	16,75	-8,6945	5970,1492
0,16	14,05	-8,8703	7117,4377
0,25	12,2	-9,0114	8196,7213
0,33	9,3	-9,2829	10752,6881

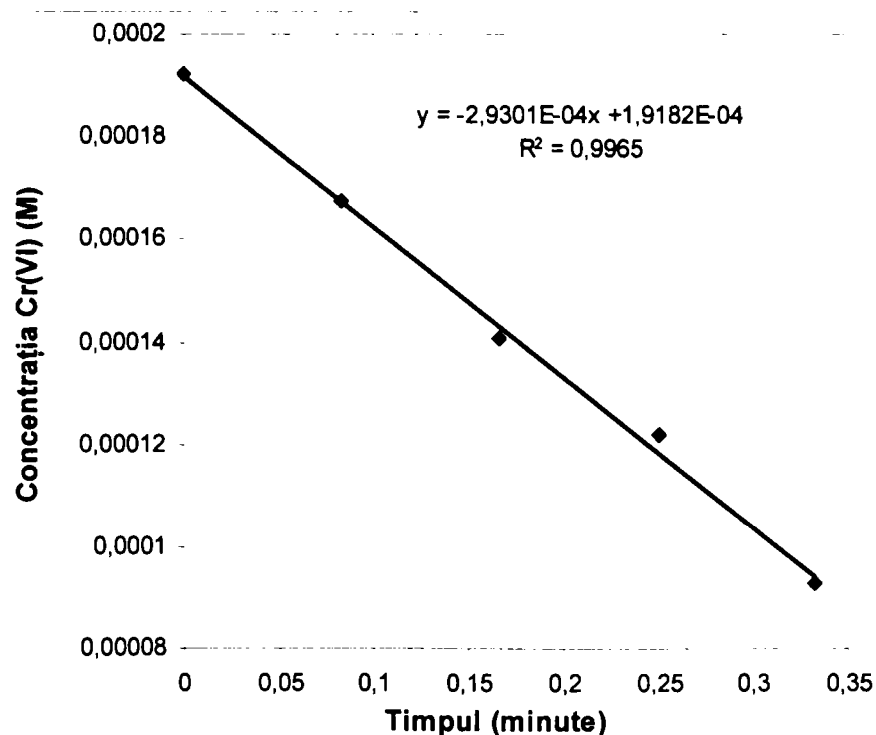


Figura 16. Variația în timp a concentrației Cr(VI), la 24° C, pH = 2,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $19,23 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

În acest caz valoarea constantei de viteză este dată de valoarea cu semn schimbat a pantei ecuației (63) ce caracterizează această dreaptă, obținută prin regresie liniară:

$$y = -2,9301 \cdot 10^{-4}x + 1,9182 \cdot 10^{-4} \quad (63)$$

Deci: $n = 0$; $k = 2,9301 \cdot 10^{-4}$.

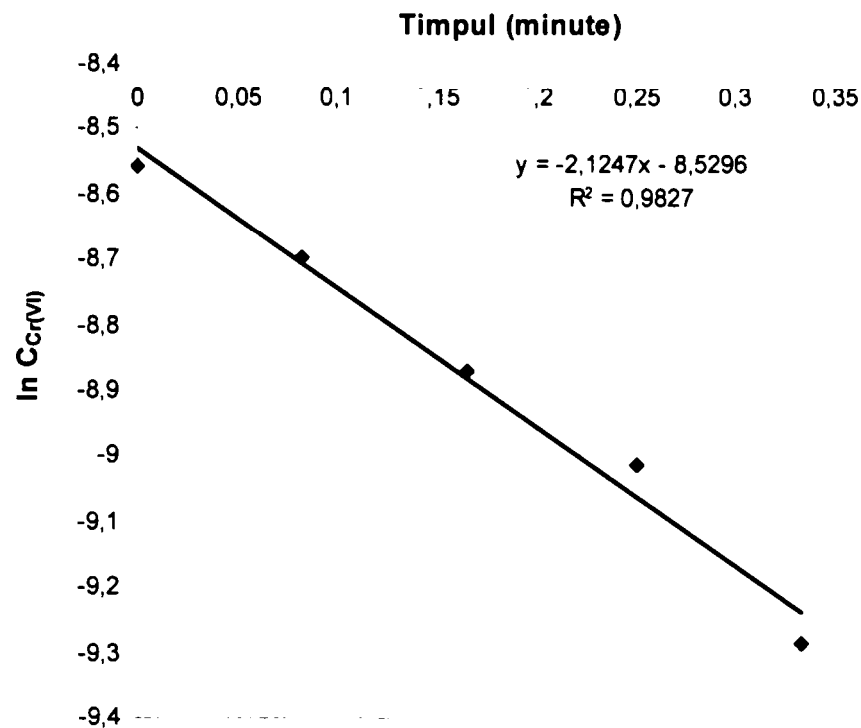


Figura 17. Variația în timp a $\ln C_{Cr(VI)}$, la $24^\circ C$, $pH = 2,1$ și o concentrație inițială a $Cr(VI) = 19,23 \cdot 10^{-5} M$.

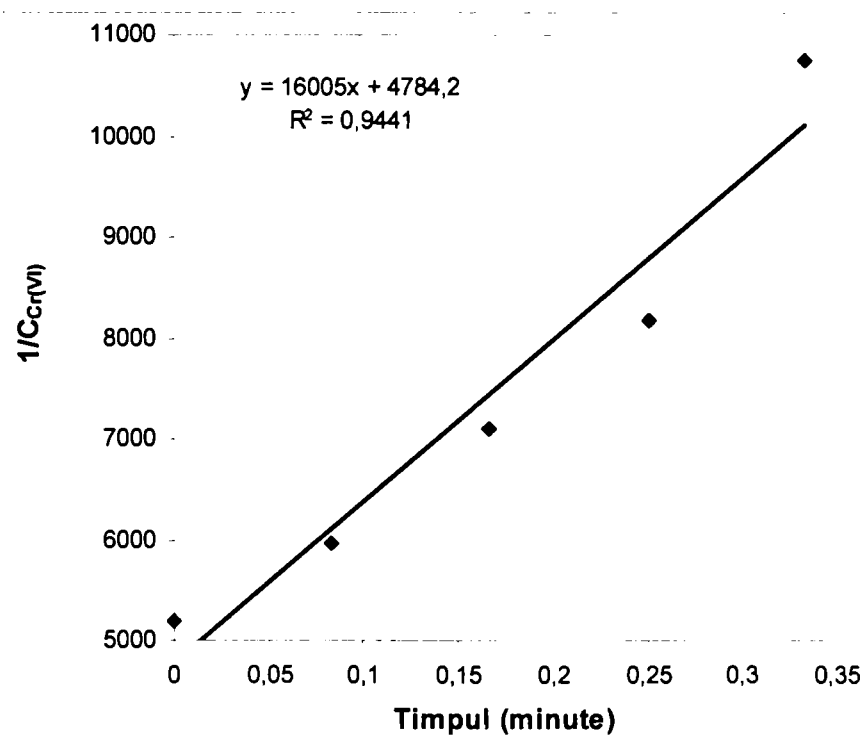


Figura 18. Variația în timp a $1/C_{Cr(VI)}$, la $24^\circ C$, $pH = 2,1$ și o concentrație inițială a $Cr(VI) = 19,23 \cdot 10^{-5} M$.

2.2.3.1.2. Evaluarea prin metoda diferențială grafică

Dacă reprezentarea grafică a dependenței $C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ este asimilată unei curbe, după cum se poate observa în figura 19, aceasta va fi caracterizată de ecuația (64) obținută prin regresie polinomială de ordinul doi:

$$y(x) = 0,4270 \cdot 10^{-5}x^2 - 29,4430 \cdot 10^{-5}x + 19,1880 \cdot 10^{-5} \quad (64)$$

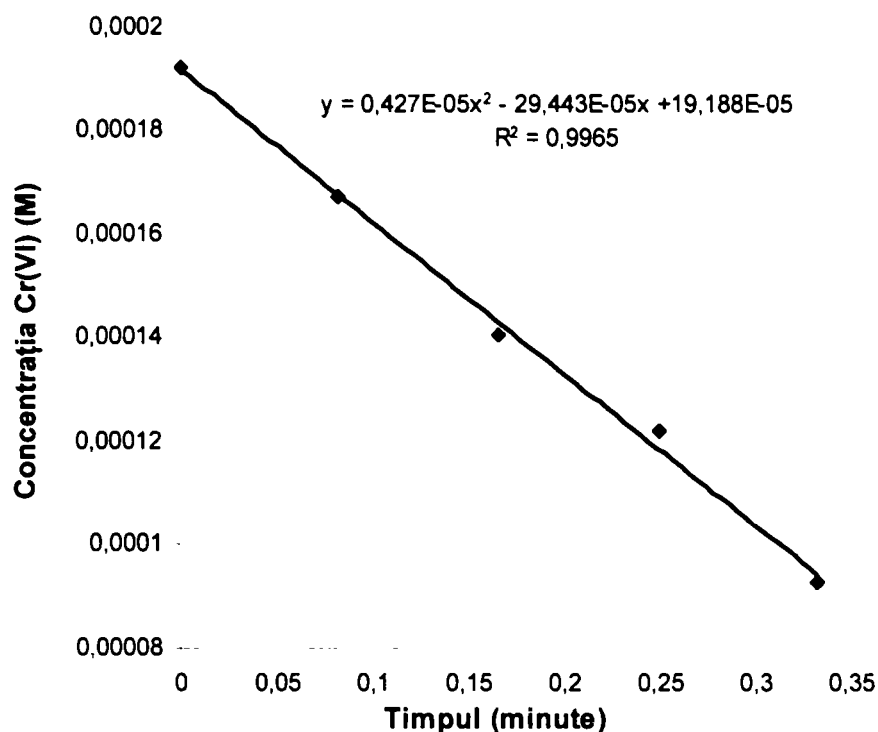


Figura 19. Variația în timp a concentrației Cr(VI), la 24° C, pH = 2,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = 19,23 · 10⁻⁵ M.

Viteza de reacție (v) la o anumită valoare de timp este chiar tangenta la această curbă la timpul respectiv, care la rândul ei este egală cu valoarea derivatei de ordinul întâi a ecuației (64) la timpul respectiv:

$$v(x) = y'(x) = 0,8540 \cdot 10^{-5}x - 29,4430 \cdot 10^{-5} \quad (65)$$

Pe baza ecuației (65) au fost calculate vitezele de reacție la diferiți timpi, valori prezentate în tabelul 18. Cu ajutorul datelor din tabelul 18 a fost trasată dependența $\ln v = f(\ln C_{Cr(VI)})$, prezentată în figura 20.

Tabelul 18. Date cinetice experimentale necesare trasării dependenței $\ln v = f(\ln C_{Cr(VI)})$, la 24° C, pH = 2,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = 19,23 · 10⁻⁵ M.

Timpul (minute)	$C_{Cr(VI)} \cdot 10^5$ (M)	$\ln C_{Cr(VI)}$	Viteza $\cdot 10^5$ (M · min ⁻¹)	$\ln v$
0,05	17,7169	-8,6384	29,4003	-8,1319
0,10	16,2479	-8,7249	29,3576	-8,1333
0,15	14,7811	-8,8195	29,3149	-8,1348
0,20	13,3164	-8,9239	29,2722	-8,1362
0,25	11,8539	-9,0402	29,2295	-8,1377
0,30	10,3935	-9,1717	29,1868	-8,1392

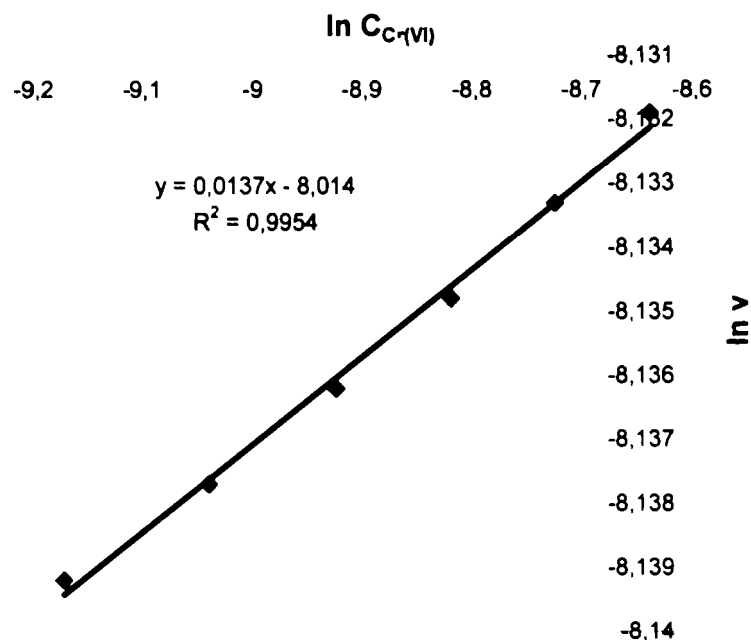


Figura 20. Variația logaritmului vitezei de reacție cu logaritmul concentrației Cr(VI), la 24° C, pH = 2,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = 19,23 · 10⁻⁵ M.

Dreapta din figura 20 este caracterizată de ecuația (66) obținută prin regresie liniară:

$$y = 0,0137x - 8,014 \quad (66)$$

Panta acestei drepte este ordinul de reacție, iar ordonata la origine este ln k. Deci:

$$n = 0,0137$$

$$k = e^{-8,014} = 3,3079 \cdot 10^{-4}$$

2.2.3.1.3. Evaluarea prin metoda diferențială analitică

Pentru calculul ordinului de reacție prin metoda diferențială analitică au fost aleși doi timpi: 0,05 și 0,30 minute, pentru care au fost calculate vitezele, în mod similar celui prezentat la capitolul 2.2.3.1.2. Ordinul de reacție va fi egal cu:

$$n = \frac{\ln v_{0,05} - \ln v_{0,30}}{\ln C_{0,05} - \ln C_{0,30}} = \frac{\ln 29,4003 \cdot 10^{-5} - \ln 29,1868 \cdot 10^{-5}}{\ln 17,7169 \cdot 10^{-5} - \ln 10,3935 \cdot 10^{-5}} = \frac{-8,1319 + 8,1392}{-8,6384 + 9,1717} = \frac{0,0073}{0,5333} = 0,0136$$

2.2.3.1.4. Evaluarea ordinului de reacție și a constantei experimentale de viteză la 24° C, pH = 2,1 și C_{Cr(VI)} = 19,23 · 10⁻⁵ M

Din metoda diferențială și integrală rezultă faptul că, la 24° C și pH = 2,1, avem o cinetică de ordinul 0. Valoarea constantei de viteză este calculată ca fiind media aritmetică între valorile obținute prin cele două metode, după cum este redat în tabelul 19.

Tabelul 19. Valoarea constantei de viteză, la 24° C, pH = 2,1 și C_{Cr(VI)} = 19,23 · 10⁻⁵ M.

k(mol · l ⁻¹ · min ⁻¹)		k _{exp} (mol · l ⁻¹ · min ⁻¹)
Metoda integrală	Metoda diferențială	
2,9301 · 10 ⁻⁴	3,3079 · 10 ⁻⁴	3,1190 · 10 ⁻⁴

2.2.3.2. Determinarea ordinului parțial de reacție în raport cu Cr(VI) și a constantei vitezei de reacție la pH = 2,1, $C_{Cr(VI)} = 57,69 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ și 24° C

2.2.3.2.1. Evaluarea prin metoda integrală grafică

Pentru reprezentarea grafică a ecuațiilor cinetice integrate $C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin zero), $\ln C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin unu) și $1/C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin doi) au fost utilizate datele prezentate în tabelul 20, obținute până la timpul de 1,50 minute. Din studiul celor trei diagrame obținute, prezentate în figurile 21 – 23, se constată că cel mai bun coeficient de corelare este cel al dreptei obținute la reprezentarea grafică corespunzătoare unei cinetici de ordinul 0 (figura 21).

Tabelul 20. Variația în timp a $C_{Cr(VI)}$, $\ln C_{Cr(VI)}$ și a $1/C_{Cr(VI)}$, la 24° C, pH = 2,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $57,69 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Timpul (minute)	$C_{Cr(VI)} \cdot 10^5 \text{ M}$	$\ln C_{Cr(VI)}$	$1/C_{Cr(VI)}$
0,00	57,69	-7,4578	1733,4026
0,25	51,50	-7,5713	1941,7475
0,66	43,00	-7,7517	2325,5813
1,00	34,45	-7,9734	2902,7576
1,25	30,60	-8,0919	3267,9738
1,50	23,57	-8,3529	4242,6813

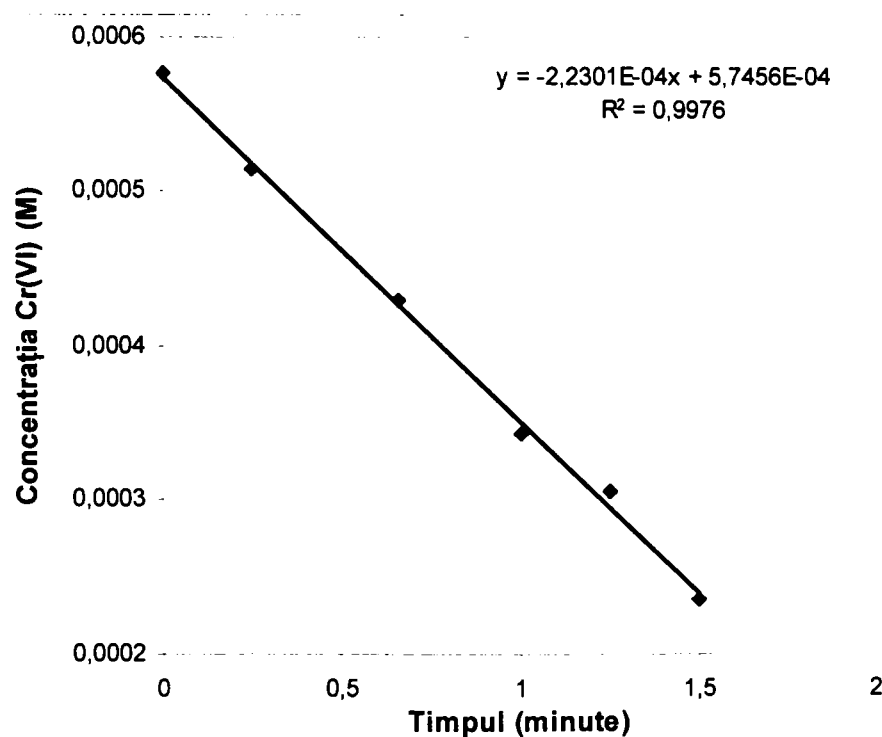


Figura 21. Variația în timp a concentrației Cr(VI), la 24° C, pH = 2,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $57,69 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

În acest caz valoarea constantei de viteză este dată de valoarea cu semn schimbat a pantei ecuației (67) ce caracterizează această dreaptă, obținută prin regresie liniară:

$$y = -2,2301 \cdot 10^{-4}x + 5,7456 \cdot 10^{-4} \quad (67)$$

Deci: $n = 0$; $k = 2,2301 \cdot 10^{-4}$

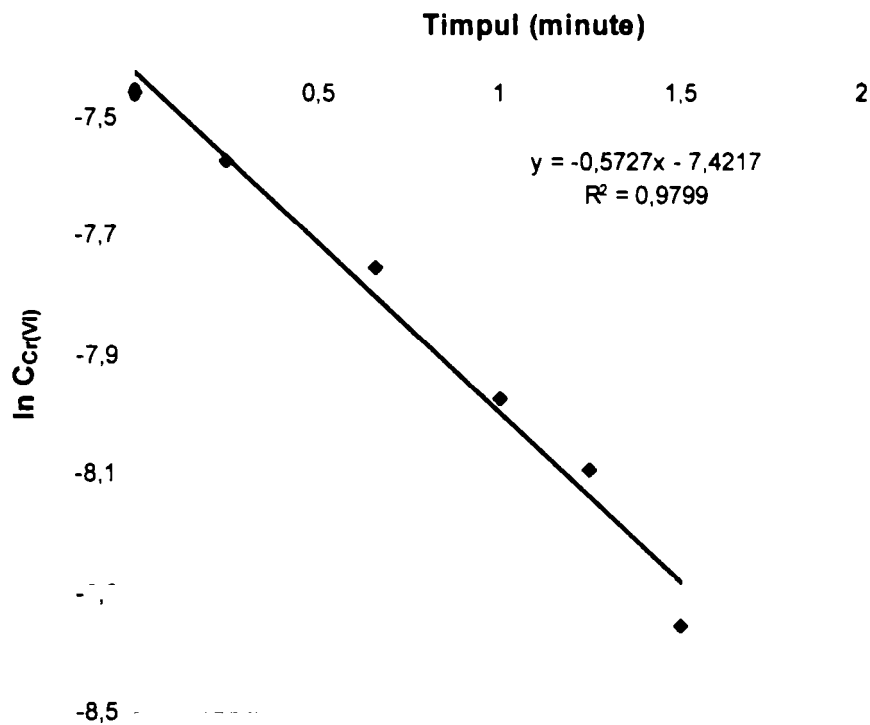


Figura 22. Variația în timp a $\ln C_{Cr(VI)}$, la $24^\circ C$, $pH = 2,1$ și o concentrație inițială a $Cr(VI) = 57,69 \cdot 10^{-5} M$.

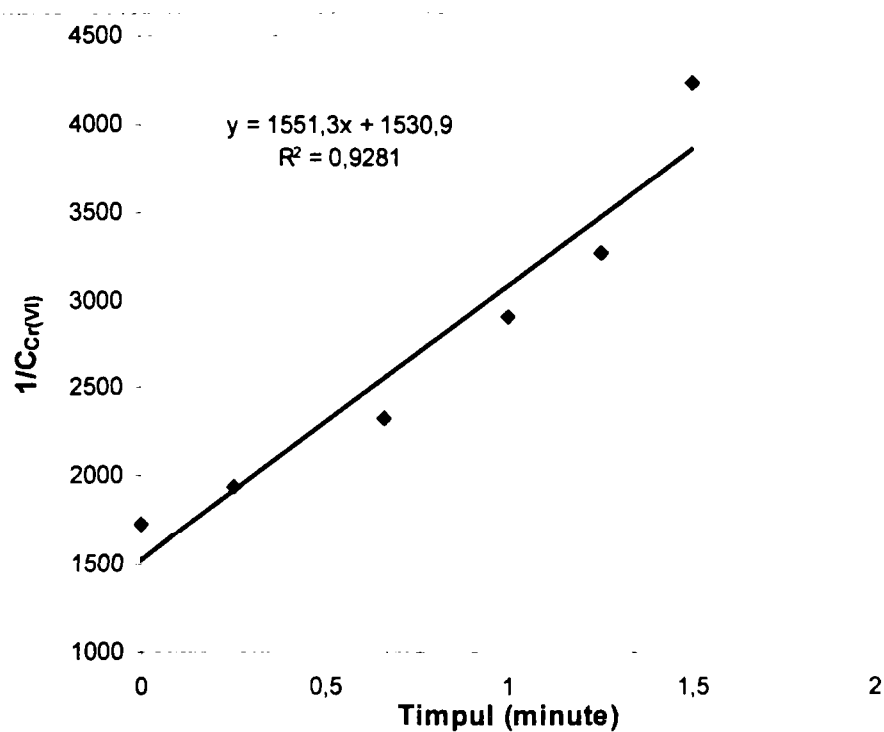


Figura 23. Variația în timp a $1/C_{Cr(VI)}$, la $24^\circ C$, $pH = 2,1$ și o concentrație inițială a $Cr(VI) = 57,69 \cdot 10^{-5} M$.

2.2.3.2.2. Evaluarea prin metoda diferențială grafică

Dacă reprezentarea grafică a dependenței $C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ este asimilată unei curbe, după cum se poate observa în figura 24, aceasta va fi caracterizată de ecuația (68) obținută prin regresie polinomială de ordinul doi:

$$y(x) = 0,0216 \cdot 10^{-5}x^2 - 22,3330 \cdot 10^{-5}x + 57,4610 \cdot 10^{-5} \quad (68)$$

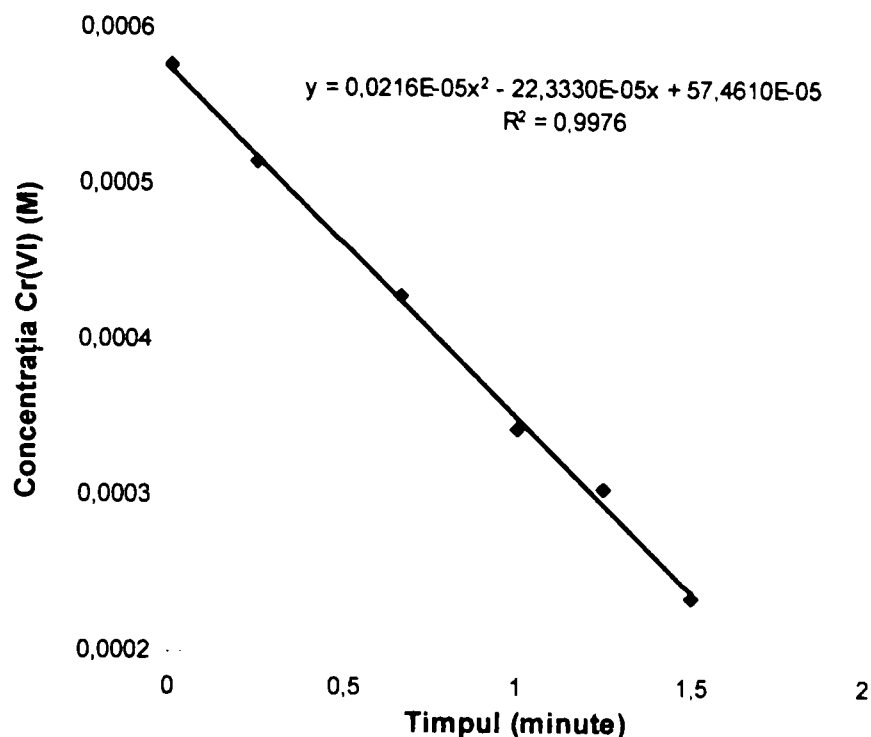


Figura 24. Variația în timp a concentrației Cr(VI), la 24° C, pH = 2,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = 57,69 · 10⁻⁵ M.

Viteza de reacție (v) la o anumită valoare de timp este chiar tangenta la această curbă la timpul respectiv, care la rândul ei este egală cu valoarea derivatei de ordinul întâi a ecuației (68) la timpul respectiv:

$$v(x) = y'(x) = 0,0432 \cdot 10^{-5}x - 22,3330 \cdot 10^{-5} \quad (69)$$

Pe baza ecuației (69) au fost calculate vitezele de reacție la diferiți timpi, valori prezentate în tabelul 21. Cu ajutorul datelor din tabelul 21 a fost trasată dependența $\ln v = f(\ln C_{Cr(VI)})$, prezentată în figura 25.

Tabelul 21. Date cinetice experimentale necesare trasării dependenței $\ln v = f(\ln C_{Cr(VI)})$, la 24° C, pH = 2,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = 57,69 · 10⁻⁵ M.

Timpul (minute)	$C_{Cr(VI)} \cdot 10^5$ (M)	$\ln C_{Cr(VI)}$	Viteza 10^5 (M · min ⁻¹)	$\ln v$
0,20	52,9952	-7,5427	22,3243	-8,4072
0,40	48,5312	-7,6307	22,3157	-8,4076
0,60	44,0689	-7,7271	22,3070	-8,4080
0,80	39,6084	-7,8338	22,2984	-8,4084
1,00	35,1496	-7,9533	22,2898	-8,4087
1,20	30,6925	-8,0889	22,2811	-8,4091
1,40	26,2371	-8,2457	22,2725	-8,4095

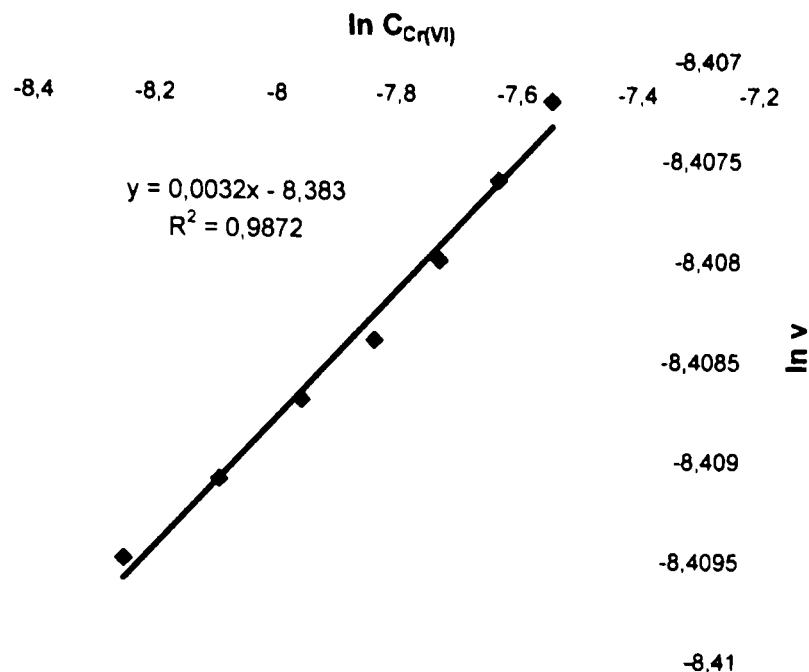


Figura 25. Variația logaritmului vitezei de reacție cu logaritmul concentrației, la 24° C, pH = 2,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = 57,69 · 10⁻⁵ M.

Dreapta din figura 25 este caracterizată de ecuația (70) obținută prin regresie liniară:

$$y = 0,0032x - 8,3830 \quad (70)$$

Panta acestei drepte este ordinul de reacție, iar ordonata la origine este ln k. Deci:

$$n = 0,0032$$

$$k = e^{-8,383} = 2,2872 \cdot 10^{-4}$$

2.2.3.2.3. Evaluarea prin metoda diferențială analitică

Pentru calculul ordinului de reacție prin metoda diferențială analitică au fost aleși doi timpi: 0,20 și 1,40 minute, pentru care au fost calculate vitezele, în mod similar celui prezentat la capitolul 2.2.3.2.2. Ordinul de reacție va fi egal cu:

$$n = \frac{\ln v_{0,20} - \ln v_{1,40}}{\ln C_{0,20} - \ln C_{1,40}} = \frac{\ln 22,3243 \cdot 10^{-5} - \ln 22,2725 \cdot 10^{-5}}{\ln 52,9952 \cdot 10^{-5} - \ln 26,2371 \cdot 10^{-5}} = \frac{-8,4072 + 8,4095}{-7,5427 + 8,2457} = \frac{0,0023}{0,7030} = 0,0032$$

2.2.3.2.4. Evaluarea ordinului de reacție și a constantei experimentale de viteză la 24° C, pH = 2,1 și C_{Cr(VI)} = 57,69 · 10⁻⁵ M

Din metoda diferențială și integrală rezultă faptul că, la 24° C și pH = 2,1, avem o cinetică de ordinul 0. Valoarea constantei de viteză este calculată ca fiind media aritmetică între valorile obținute prin cele două metode, după cum este redat în tabelul 22.

Tabelul 22. Valoarea constantei de viteză, la 24° C, pH = 2,1 și C_{Cr(VI)} = 57,69 · 10⁻⁵ M.

k (mol · l ⁻¹ · min ⁻¹)		k _{exp} (mol · l ⁻¹ · min ⁻¹)
Metoda integrală	Metoda diferențială	
2,2301 · 10 ⁻⁴	2,2872 · 10 ⁻⁴	2,2586 · 10 ⁻⁴

2.2.3.3. Determinarea ordinului parțial de reacție în raport cu Cr(VI) și a constantei vitezei de reacție la pH = 2,9, $C_{Cr(VI)} = 19,23 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ și 24° C

2.2.3.3.1. Evaluarea prin metoda integrală grafică

Pentru reprezentarea grafică a ecuațiilor cinetice integrate $C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin zero), $\ln C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin unu) și $1/C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin doi) au fost utilizate datele prezentate în tabelul 23, obținute până la timpul de 5 minute. Din studiul celor trei diagrame obținute, prezentate în figurile 26 – 28, se constată că cel mai bun coeficient de corelare este cel al dreptei obținute la reprezentarea grafică corespunzătoare unei cinetici de ordinul 1 (figura 27).

Tabelul 23. Variația în timp a $C_{Cr(VI)}$, $\ln C_{Cr(VI)}$ și a $1/C_{Cr(VI)}$, la 24° C, pH = 2,9 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $19,23 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Timpul (minute)	$C_{Cr(VI)} \cdot 10^5 \text{ M}$	$\ln C_{Cr(VI)}$	$1/C_{Cr(VI)}$
0,00	19,23	-8,5564	5200,2080
1,00	16,80	-8,6915	5952,3809
2,00	15,26	-8,7876	6553,0799
3,00	13,72	-8,8940	7288,6297
4,00	12,40	-8,9952	8064,5160
5,00	10,80	-9,1333	9259,2592

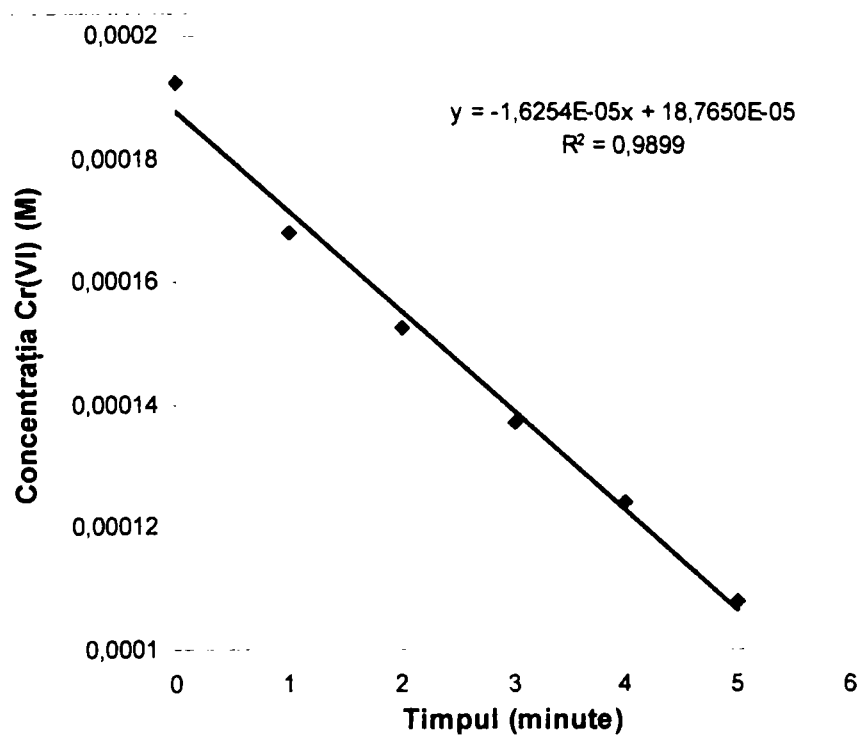


Figura 26. Variația în timp a concentrației Cr(VI), la 24° C, pH = 2,9 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $19,23 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

În acest caz valoarea constantei de viteză este dată de valoarea cu semn schimbat a pantei ecuației (71) ce caracterizează această dreaptă, obținută prin regresie liniară:

$$y = -0,1115x - 8,5643 \quad (71)$$

Deci: $n = 1; k = 0,1115$

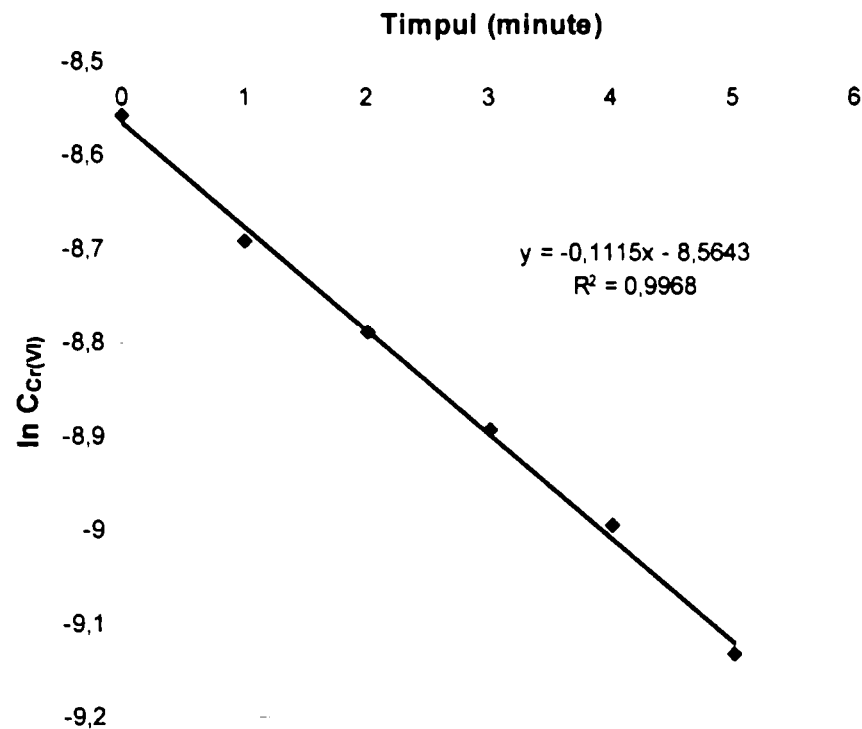


Figura 27. Variația în timp a $\ln C_{Cr(VI)}$, la $24^\circ C$, $pH = 2,9$ și o concentrație inițială a $Cr(VI) = 19,23 \cdot 10^{-5} M$.

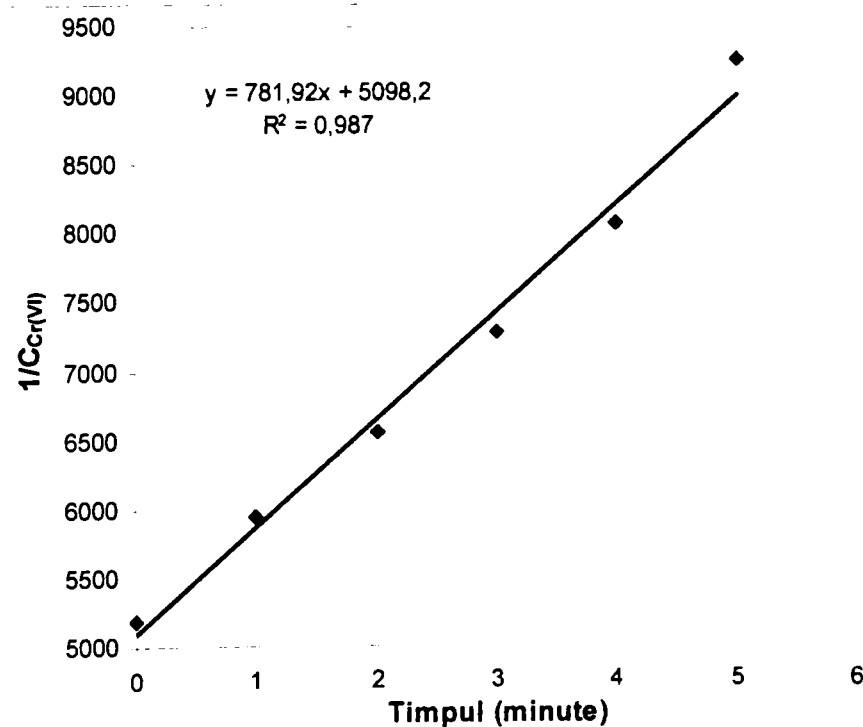


Figura 28. Variația în timp a $1/C_{Cr(VI)}$, la $24^\circ C$, $pH = 2,9$ și o concentrație inițială a $Cr(VI) = 19,23 \cdot 10^{-5} M$.

2.2.3.3.2. Evaluarea prin metoda diferențială grafică

Dacă reprezentarea grafică a dependenței $C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ este asimilată unei curbe, după cum se poate observa în figura 29, aceasta va fi caracterizată de ecuația (72) obținută prin regresie polinomială de ordinul doi:

$$y(x) = 0,0898 \cdot 10^{-5}x^2 - 2,0745 \cdot 10^{-5}x + 19,0650 \cdot 10^{-5} \quad (72)$$

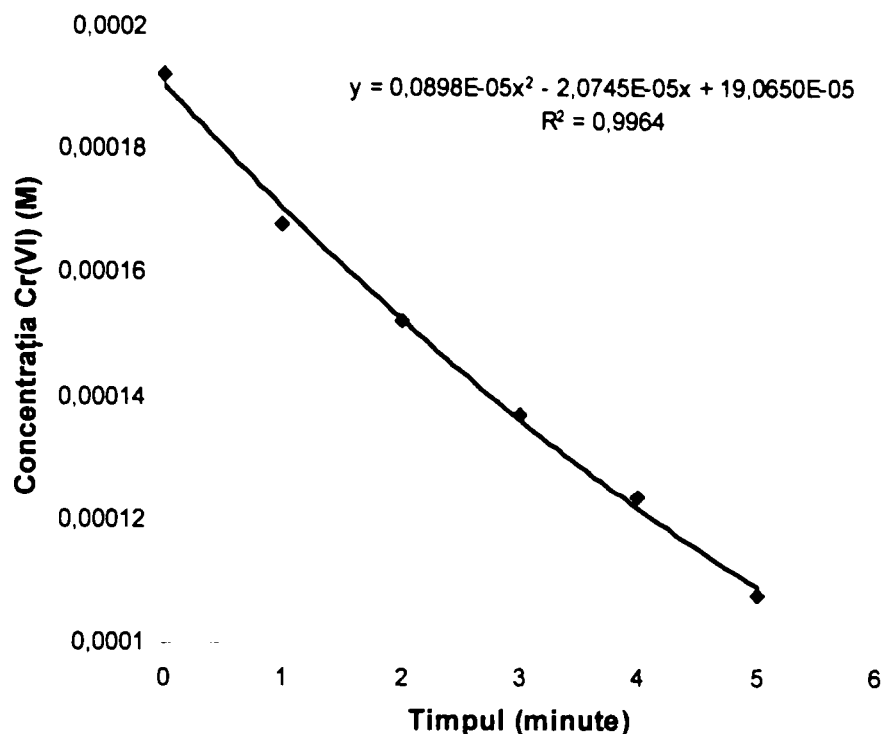


Figura 29. Variația în timp a concentrației Cr(VI), la 24° C, pH = 2,9 și o concentrație inițială a Cr(VI) = 19,23 · 10⁻⁵ M.

Viteza de reacție (v) la o anumită valoare de timp este chiar tangenta la această curbă la timpul respectiv, care la rândul ei este egală cu valoarea derivatei de ordinul întâi a ecuației (72) la timpul respectiv:

$$v(x) = y'(x) = 0,1796 \cdot 10^{-5}x - 2,0745 \cdot 10^{-5} \quad (73)$$

Pe baza ecuației (73) au fost calculate vitezele de reacție la diferiți timpi, valori prezentate în tabelul 24. Cu ajutorul datelor din tabelul 24 a fost trasată dependența $\ln v = f(\ln C_{Cr(VI)})$, prezentată în figura 30.

Tabelul 24. Date cinetice experimentale necesare trasării dependenței $\ln v = f(\ln C_{Cr(VI)})$, la 24° C, pH = 2,9 și o concentrație inițială a Cr(VI) = 19,23 · 10⁻⁵ M.

Timpul (minute)	$C_{Cr(VI)} \cdot 10^5$ (M)	$\ln C_{Cr(VI)}$	Viteza $\cdot 10^5$ (M · min ⁻¹)	$\ln v$
1,00	17,0803	-8,6749	1,8949	-10,8737
1,50	16,1553	-8,7306	1,8051	-10,9223
2,00	15,2752	-8,7866	1,7153	-10,9733
2,50	14,4400	-8,8429	1,6255	-11,0271
3,00	13,6497	-8,8992	1,5357	-11,0839
3,50	12,9043	-8,9553	1,4459	-11,1441
4,00	12,2038	-9,0111	1,3561	-11,2083

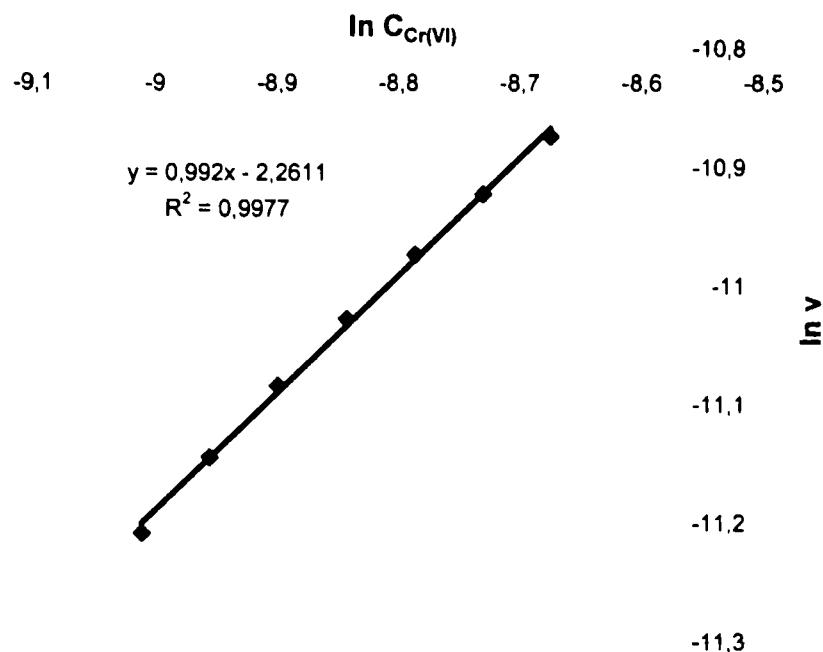


Figura 30. Variația logaritmului vitezei de reacție cu logaritmul concentrației Cr(VI), la 24° C, pH = 2,9 și o concentrație inițială a Cr(VI) = 19,23 · 10⁻⁵ M.

Dreapta din figura 30 este caracterizată de ecuația (74) obținută prin regresie liniară:

$$y = 0,9920x - 2,2611 \quad (74)$$

Panta acestei drepte este ordinul de reacție, iar ordonata la origine este ln k. Deci:

$$n = 0,9920$$

$$k = e^{-2,2611} = 0,1042$$

2.2.3.3.3. Evaluarea prin metoda diferențială analitică

Pentru calculul ordinului de reacție prin metoda diferențială analitică au fost aleși doi timpi: 1,00 și 4,00 minute, pentru care au fost calculate vitezele, în mod similar celui prezentat la capitolul 2.2.3.3.2. Ordinul de reacție va fi egal cu:

$$n = \frac{\ln v_1 - \ln v_4}{\ln C_1 - \ln C_4} = \frac{\ln 1,8949 \cdot 10^{-5} - \ln 1,3561 \cdot 10^{-5}}{\ln 17,0803 \cdot 10^{-5} - \ln 12,2038 \cdot 10^{-5}} = \frac{-10,8737 + 11,2083}{-8,6749 + 9,0111} = \frac{0,3346}{0,3362} = 0,9952$$

2.2.3.3.4. Evaluarea ordinului de reacție și a constantei experimentale de viteză la 24° C, pH = 2,9 și C_{Cr(VI)} = 19,23 · 10⁻⁵ M

Din metoda diferențială și integrală rezultă faptul că, la 24° C și pH = 2,9, avem o cinetică de ordinul 1. Valoarea constantei de viteză este calculată ca fiind media aritmetică între valorile obținute prin cele două metode, după cum este redat în tabelul 25.

Tabelul 25. Valoarea constantei de viteză, la 24° C, pH = 2,9 și C_{Cr(VI)} = 19,23 · 10⁻⁵ M.

k (min ⁻¹)		k _{exp} (min ⁻¹)
Metoda integrală	Metoda diferențială	
0,1115	0,1042	0,1078

2.2.3.4. Determinarea ordinului parțial de reacție în raport cu Cr(VI) și a constantei vitezei de reacție la pH = 2,9, $C_{Cr(VI)} = 57,69 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ și 24° C

2.2.3.4.1. Evaluarea prin metoda integrală grafică

Pentru reprezentarea grafică a ecuațiilor cinetice integrate $C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin zero), $\ln C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin unu) și $1/C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin doi) au fost utilizate datele prezentate în tabelul 26, obținute până la timpul de 15 minute. Din studiul celor trei diagrame obținute, prezentate în figurile 31 – 33, se constată că cel mai bun coeficient de corelare este cel al dreptei obținute la reprezentarea grafică corespunzătoare unei cinetici de ordinul 1 (figura 32).

Tabelul 26. Variația în timp a $C_{Cr(VI)}$, $\ln C_{Cr(VI)}$ și a $1/C_{Cr(VI)}$, la 24° C, pH = 2,9 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $57,69 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Timpul (minute)	$C_{Cr(VI)} \cdot 10^5 \text{ M}$	$\ln C_{Cr(VI)}$	$1/C_{Cr(VI)}$
0,00	57,69	-7,4578	1733,4026
2,00	50,00	-7,6009	2000,0000
4,00	44,20	-7,7242	2262,4434
6,00	39,20	-7,8442	2551,0204
8,00	33,40	-8,0043	2994,0119
10,00	28,50	-8,1630	3508,7719
12,00	23,8	-8,3432	4201,6806
15,00	21,65	-8,4379	4618,9376

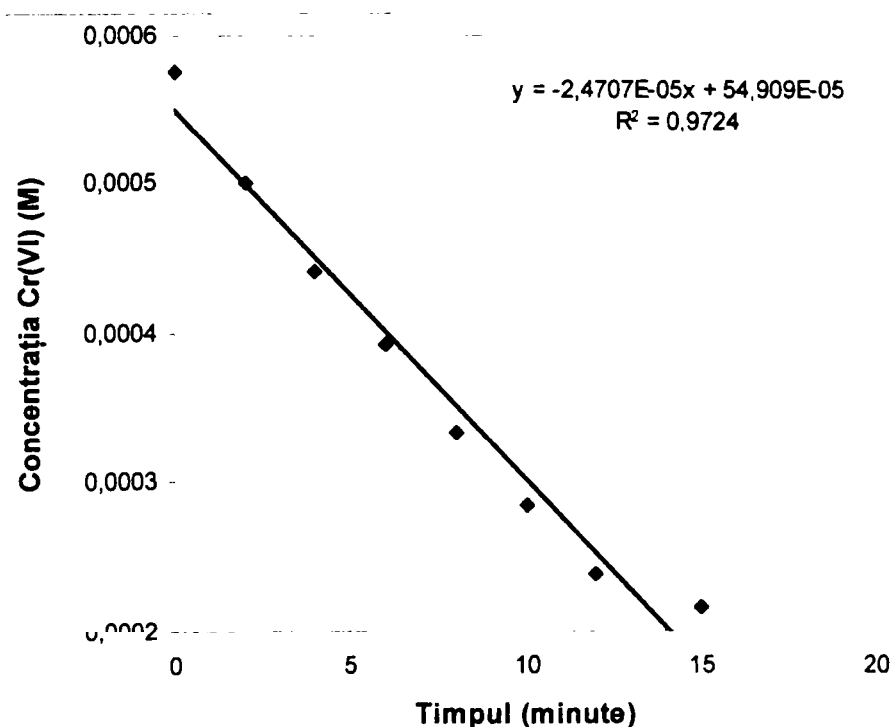


Figura 31. Variația în timp a concentrației Cr(VI), la 24° C, pH = 2,9 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $57,69 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

În acest caz valoarea constantei de viteză este dată de valoarea cu semn schimbat a pantei ecuației (75) ce caracterizează această dreaptă, obținută prin regresie liniară:

$$y = -0,0686x - 7,4584 \quad (75)$$

Deci:

$$n = 1; k = 0,0686$$

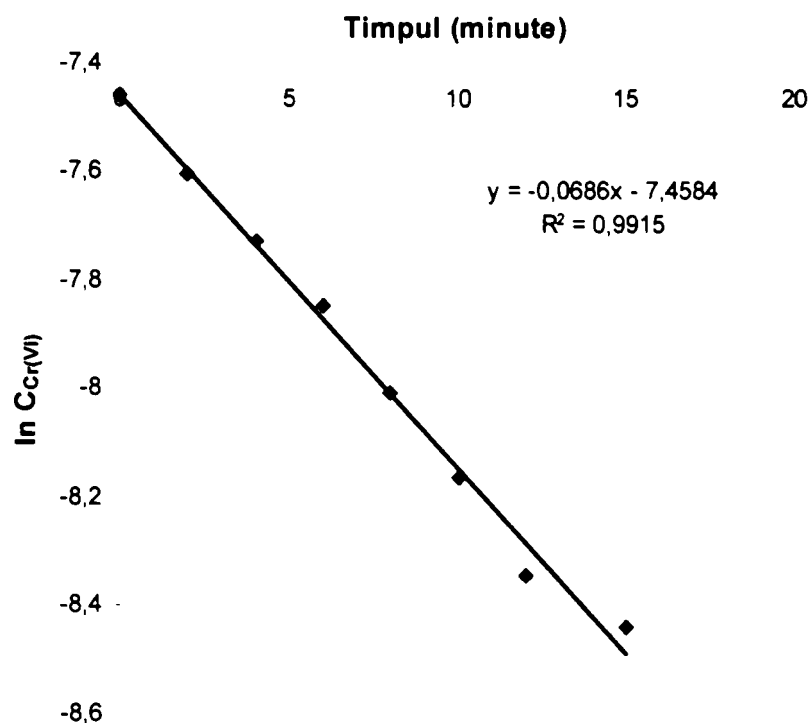


Figura 32. Variația în timp a $\ln C_{Cr(VI)}$, la $24^\circ C$, $pH = 2,9$ și o concentrație inițială a $Cr(VI) = 57,69 \cdot 10^{-5} M$.

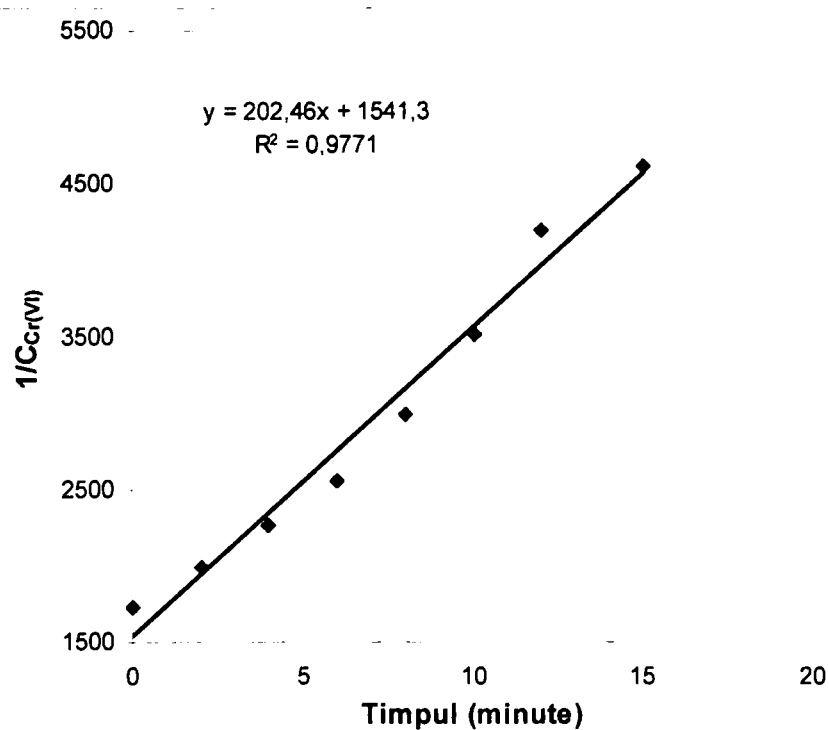


Figura 33. Variația în timp a $1/C_{Cr(VI)}$, la $24^\circ C$, $pH = 2,9$ și o concentrație inițială a $Cr(VI) = 57,69 \cdot 10^{-5} M$.

2.2.3.4.2. Evaluarea prin metoda diferențială grafică

Dacă reprezentarea grafică a dependenței $C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ este asimilată unei curbe, după cum se poate observa în figura 34, aceasta va fi caracterizată de ecuația (76) obținută prin regresie polinomială de ordinul doi:

$$y(x) = 0,0883 \cdot 10^{-5}x^2 - 3,7772 \cdot 10^{-5}x + 57,7180 \cdot 10^{-5} \quad (76)$$

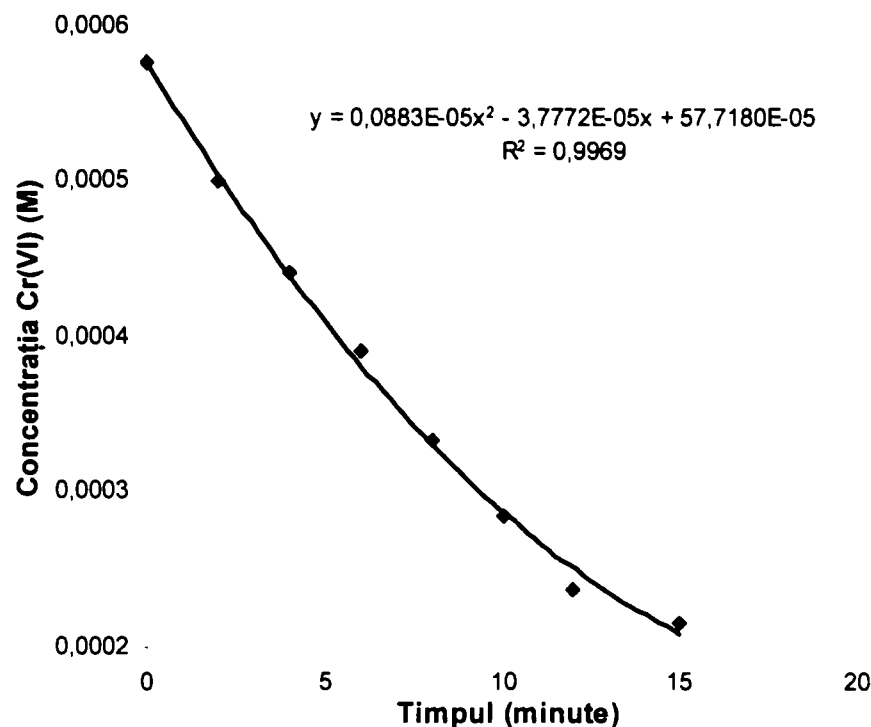


Figura 34. Variația în timp a concentrației Cr(VI), la 24° C, pH = 2,9 și o concentrație inițială a Cr(VI) = 57,69 · 10⁻⁵ M.

Viteza de reacție (v) la o anumită valoare de timp este chiar tangenta la această curbă la timpul respectiv, care la rândul ei este egală cu valoarea derivatei de ordinul întâi a ecuației (76) la timpul respectiv:

$$v(x) = y'(x) = 0,1766 \cdot 10^{-5}x - 3,7772 \cdot 10^{-5} \quad (77)$$

Pe baza ecuației (77) au fost calculate vitezele de reacție la diferiți timpi, valori prezentate în tabelul 27. Cu ajutorul datelor din tabelul 27 a fost trasată dependența $\ln v = f(\ln C_{Cr(VI)})$, prezentată în figura 35.

Tabelul 27. Date cinetice experimentale necesare trasării dependenței $\ln v = f(\ln C_{Cr(VI)})$, la 24° C, pH = 2,9 și o concentrație inițială a Cr(VI) = 57,69 · 10⁻⁵ M.

Timpul (minute)	$C_{Cr(VI)} \cdot 10^5$ (M)	$\ln C_{Cr(VI)}$	Viteza 10^5 (M · min ⁻¹)	$\ln v$
2,00	50,5168	-7,5906	3,4240	-10,2821
4,00	44,0220	-7,7282	3,0708	-10,3909
6,00	38,2336	-7,8692	2,7176	-10,5131
8,00	33,1516	-8,0118	2,3644	-10,6524
10,00	28,7760	-8,1533	2,0112	-10,8141
12,00	25,1068	-8,2897	1,6580	-11,0073

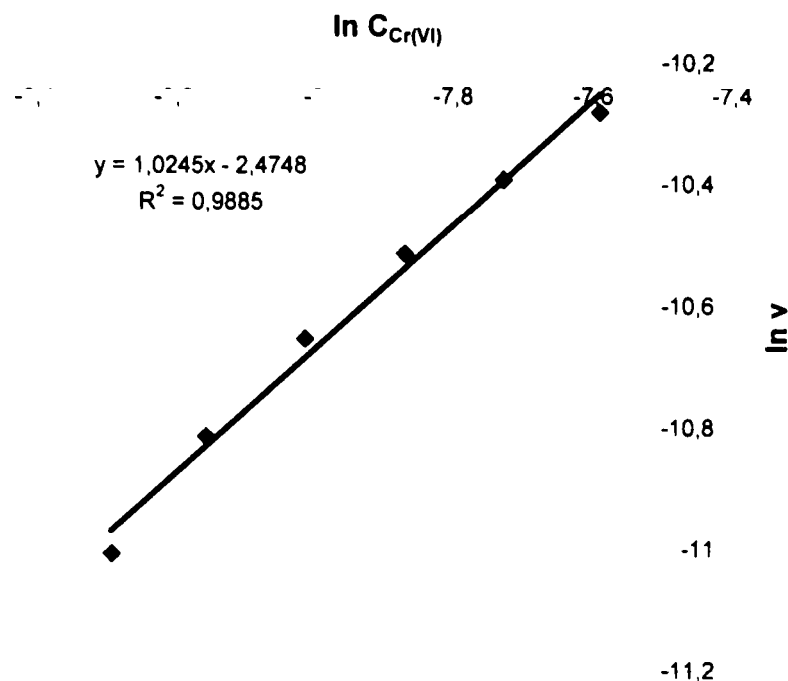


Figura 35. Variația logaritmului vitezei de reacție cu logaritmul concentrației Cr(VI), la 24° C, pH = 2,9 și o concentrație inițială a Cr(VI) = 57,69 · 10⁻⁵ M.

Dreapta din figura 35 este caracterizată de ecuația (78) obținută prin regresie liniară:

$$y = 1,0245x - 2,4748 \quad (78)$$

Panta acestei drepte este ordinul de reacție, iar ordonata la origine este ln k. Deci:

$$n = 1,0245$$

$$k = e^{-2,4748} = 0,0841$$

2.2.3.4.3. Evaluarea prin metoda diferențială analitică

Pentru calculul ordinului de reacție prin metoda diferențială analitică au fost aleși doi timpi: 2,00 și 10,00 minute, pentru care au fost calculate vitezele, în mod similar celui prezentat la capitolul 2.2.3.4.2. Ordinul de reacție va fi egal cu:

$$n = \frac{\ln v_2 - \ln v_{12}}{\ln C_2 - \ln C_{12}} = \frac{\ln 3,4240 \cdot 10^{-5} - \ln 1,6580 \cdot 10^{-5}}{\ln 50,5168 \cdot 10^{-5} - \ln 25,1068 \cdot 10^{-5}} = \frac{-10,2821 + 11,0073}{-7,5906 + 8,2897} = \frac{0,7252}{0,6991} = 1,0373$$

2.2.3.4.4. Evaluarea ordinului de reacție și a constantei experimentale de viteză la 24° C, pH = 2,9 și C_{Cr(VI)} = 57,69 · 10⁻⁵ M

Din metoda diferențială și integrală rezultă faptul că, la 24° C și pH = 2,9, avem o cinetică de ordinul 1. Valoarea constantei de viteză este calculată ca fiind media aritmetică între valorile obținute prin cele două metode, după cum este redat în tabelul 28.

Tabelul 28. Valoarea constantei de viteză, la 24° C, pH = 2,9 și C_{Cr(VI)} = 57,69 · 10⁻⁵ M.

k (min ⁻¹)		k _{exp} (min ⁻¹)
Metoda integrală	Metoda diferențială	
0,0686	0,0841	0,0763

2.2.3.5. Determinarea ordinului parțial de reacție în raport cu Cr(VI) și a constantei vitezei de reacție la pH = 4,1, $C_{Cr(VI)} = 1,92 \cdot 10^{-5}$ M și 24° C

2.2.3.5.1. Evaluarea prin metoda integrală grafică

Pentru reprezentarea grafică a ecuațiilor cinetice integrate $C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin zero), $\ln C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin unu) și $1/C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin doi) au fost utilizate datele prezentate în tabelul 29, obținute până la timpul de 5 minute. Din studiul celor trei diagrame obținute, prezentate în figurile 36 – 38, se constată că cel mai bun coeficient de corelare este cel al dreptei obținute la reprezentarea grafică corespunzătoare unei cinetici de ordinul 1 (figura 37).

Tabelul 29. Variația în timp a $C_{Cr(VI)}$, $\ln C_{Cr(VI)}$ și a $1/C_{Cr(VI)}$, la 24° C, pH = 4,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $1,92 \cdot 10^{-5}$ M.

Timpul (minute)	$C_{Cr(VI)} \cdot 10^5$ M	$\ln C_{Cr(VI)}$	$1/C_{Cr(VI)}$
0,00	1,92	-10,8606	52083,3333
1,00	1,67	-11,0001	59880,2395
2,00	1,48	-11,1208	67567,5675
3,00	1,34	-11,2202	74626,8656
4,00	1,13	-11,3907	88495,5752
5,00	1,00	-11,5129	100000,0000

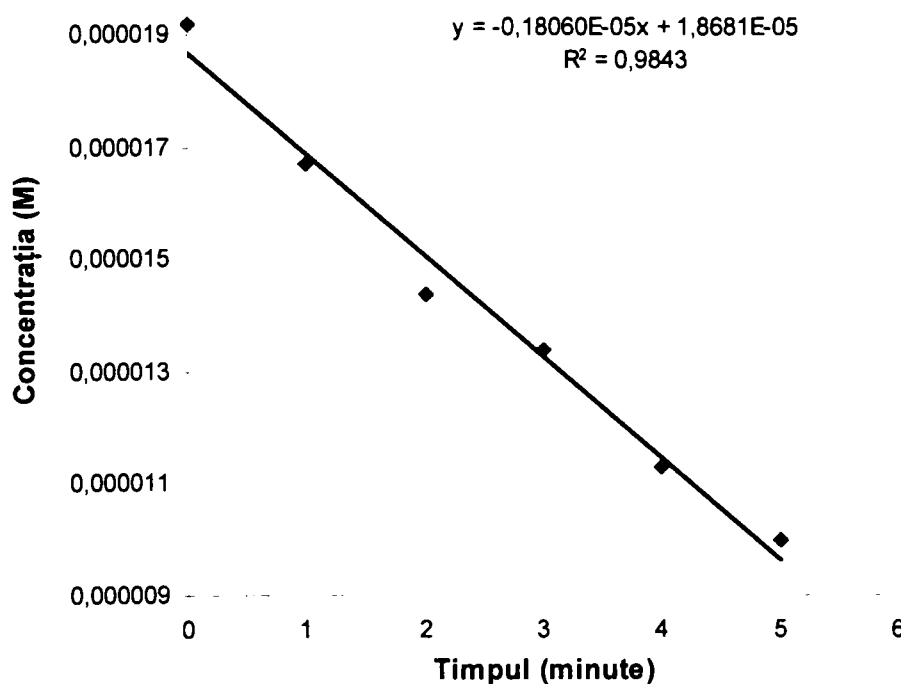


Figura 36. Variația în timp a concentrației Cr(VI), la 24° C, pH = 4,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $1,92 \cdot 10^{-5}$ M.

În acest caz valoarea constantei de viteză este dată de valoarea cu semn schimbat a pantei ecuației (79) ce caracterizează această dreaptă, obținută prin regresie liniară:

$$y = -0,1295x - 10,8600 \quad (79)$$

Deci:

$$n = 1; k = 0,1295$$

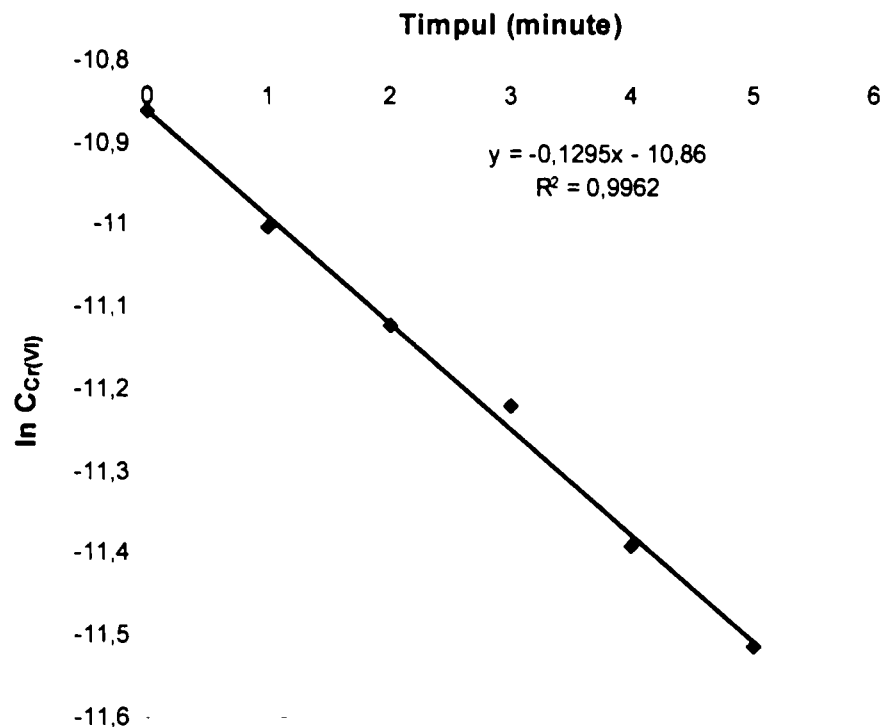


Figura 37. Variația în timp a $\ln C_{Cr(VI)}$, la $24^{\circ}C$, $pH = 4,1$ și o concentrație inițială a $Cr(VI) = 1,92 \cdot 10^{-5} M$.

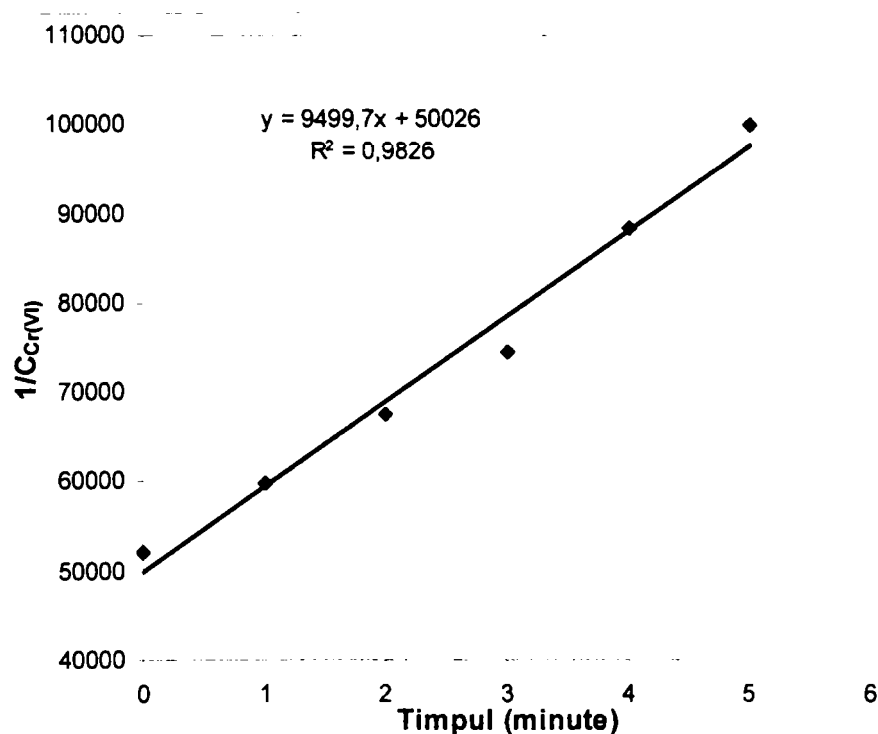


Figura 38. Variația în timp a $1/C_{Cr(VI)}$, la $24^{\circ}C$, $pH = 4,1$ și o concentrație inițială a $Cr(VI) = 1,92 \cdot 10^{-5} M$.

2.2.3.5.2. Evaluarea prin metoda diferențială grafică

Dacă reprezentarea grafică a dependenței $C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ este asimilată unei curbe, după cum se poate observa în figura 39, aceasta va fi caracterizată de ecuația (80) obținută prin regresie polinomială de ordinul doi:

$$y(x) = 0,0121 \cdot 10^{-5}x^2 - 0,2413 \cdot 10^{-5}x + 1,9086 \cdot 10^{-5} \quad (80)$$

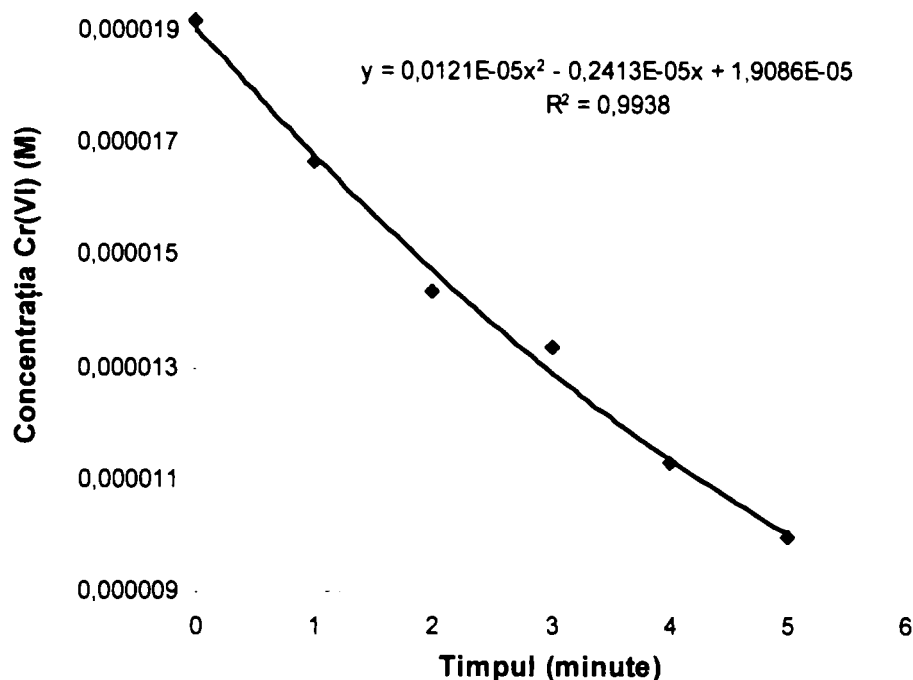


Figura 39. Variația în timp a concentrației Cr(VI), la 24° C, pH = 4,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $1,92 \cdot 10^{-5}$ M.

Viteza de reacție (v) la o anumită valoare de timp este chiar tangenta la această curbă la timpul respectiv, care la rândul ei este egală cu valoarea derivatei de ordinul întâi a ecuației (80) la timpul respectiv:

$$v(x) = y'(x) = 0,0242 \cdot 10^{-5}x - 0,2413 \cdot 10^{-5} \quad (81)$$

Pe baza ecuației (81) au fost calculate vitezele de reacție la diferiți timpi, valori prezentate în tabelul 30. Cu ajutorul datelor din tabelul 30 a fost trasată dependența $\ln v = f(\ln C_{Cr(VI)})$, prezentată în figura 40

Tabelul 30. Date cinetice experimentale necesare trasării dependenței $\ln v = f(\ln C_{Cr(VI)})$, la 24° C, pH = 4,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $1,92 \cdot 10^{-5}$ M.

Timpul (minute)	$C_{Cr(VI)} \cdot 10^5$ (M)	$\ln C_{Cr(VI)}$	Viteza $\cdot 10^5$ (M \cdot min $^{-1}$)	$\ln v$
1,00	1,6794	-10,9944	0,2171	-13,0403
1,50	1,5738	-11,0594	0,2050	-13,0976
2,00	1,4744	-11,1246	0,1929	-13,1585
2,50	1,3809	-11,1901	0,1808	-13,2232
3,00	1,2936	-11,2554	0,1687	-13,2925
3,50	1,2122	-11,3204	0,1566	-13,3669
4,00	1,1370	-11,3845	0,1445	-13,4474

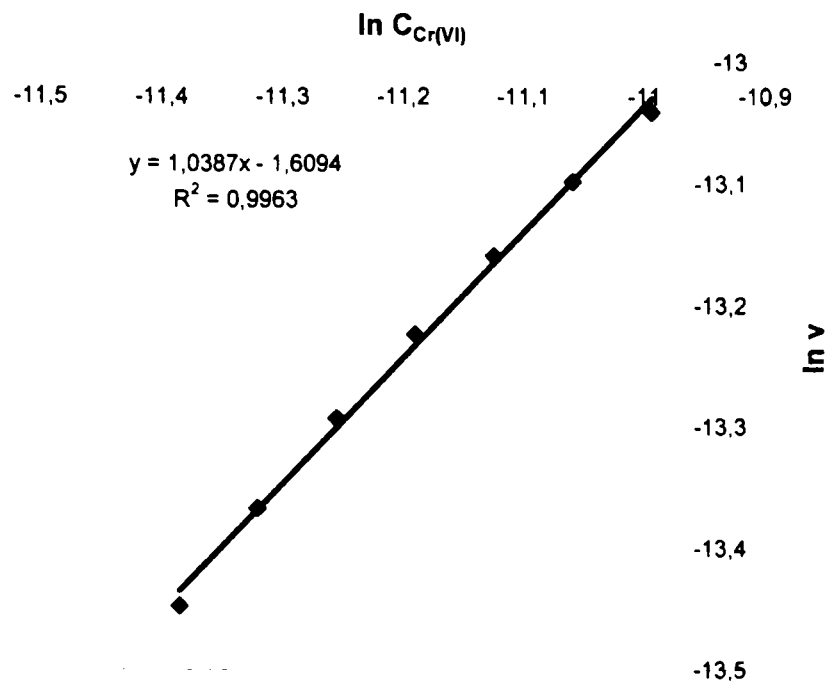


Figura 40. Variația logaritmului vitezei de reacție cu logaritmul concentrației Cr(VI), la 24° C, pH = 4,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = 1,92 · 10⁻⁵ M.

Dreapta din figura 40 este caracterizată de ecuația (82) obținută prin regresie liniară:

$$y = 1,0387x - 1,6094 \quad (82)$$

Panta acestei drepte este ordinul de reacție, iar ordonata la origine este ln k. Deci:

$$n = 1,0387$$

$$k = e^{-1,6094} = 0,2000$$

2.2.3.5.3. Evaluarea prin metoda diferențială analitică

Pentru calculul ordinului de reacție prin metoda diferențială analitică au fost aleși doi timpi: 1,00 și 4,50 minute, pentru care au fost calculate vitezele, în mod similar celui prezentat la capitolul 2.2.3.5.2. Ordinul de reacție va fi egal cu:

$$n = \frac{\ln v_1 - \ln v_4}{\ln C_1 - \ln C_4} = \frac{\ln 0,2171 \cdot 10^{-5} - \ln 0,1445 \cdot 10^{-5}}{\ln 1,6794 \cdot 10^{-5} - \ln 1,1370 \cdot 10^{-5}} = \frac{-13,0403 + 13,4474}{-10,9944 + 11,3845} = \frac{0,4071}{0,3901} = 1,0435$$

2.2.3.5.4. Evaluarea ordinului de reacție și a constantei experimentale de viteză la 24° C, pH = 4,1 și C_{Cr(VI)} = 1,92 · 10⁻⁵ M

Din metoda diferențială și integrală rezultă faptul că, la 24° C și pH = 4,1, avem o cinetică de ordinul 1. Valoarea constantei de viteză este calculată ca fiind media aritmetică între valorile obținute prin cele două metode, după cum este redat în tabelul 31.

Tabelul 31. Valoarea constantei de viteză, la 24° C, pH = 4,1 și C_{Cr(VI)} = 1,92 · 10⁻⁵ M.

k (min ⁻¹)		k _{exp} (min ⁻¹)
Metoda integrală	Metoda diferențială	
0,1295	0,2000	0,1647

2.2.3.6. Determinarea ordinului parțial de reacție în raport cu Cr(VI) și a constantei vitezei de reacție la pH = 4,1, $C_{Cr(VI)} = 3,84 \cdot 10^{-5}$ M și 24° C

2.2.3.6.1. Evaluarea prin metoda integrală grafică

Pentru reprezentarea grafică a ecuațiilor cinetice integrate $C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin zero), $\ln C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin unu) și $1/C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin doi) au fost utilizate datele prezentate în tabelul 32, obținute până la timpul de 6 minute. Din studiul celor trei diagrame obținute, prezentate în figurile 41 – 43, se constată că cel mai bun coeficient de corelare este cel al dreptei obținute la reprezentarea grafică corespunzătoare unei cinetici de ordinul 1 (figura 42).

Tabelul 32. Variația în timp a $C_{Cr(VI)}$, $\ln C_{Cr(VI)}$ și a $1/C_{Cr(VI)}$, la 24° C, pH = 4,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $3,84 \cdot 10^{-5}$ M.

Timpul (minute)	$C_{Cr(VI)} \cdot 10^5$ M	$\ln C_{Cr(VI)}$	$1/C_{Cr(VI)}$
0,00	3,84	-10,1674	26041,6666
1,00	3,53	-10,2516	28328,6118
2,00	3,32	-10,3129	30120,4819
3,00	3,12	-10,3750	32051,2820
4,00	2,88	-10,4551	34722,2222
5,00	2,72	-10,5122	36764,7058
6,00	2,51	-10,5926	39840,6374

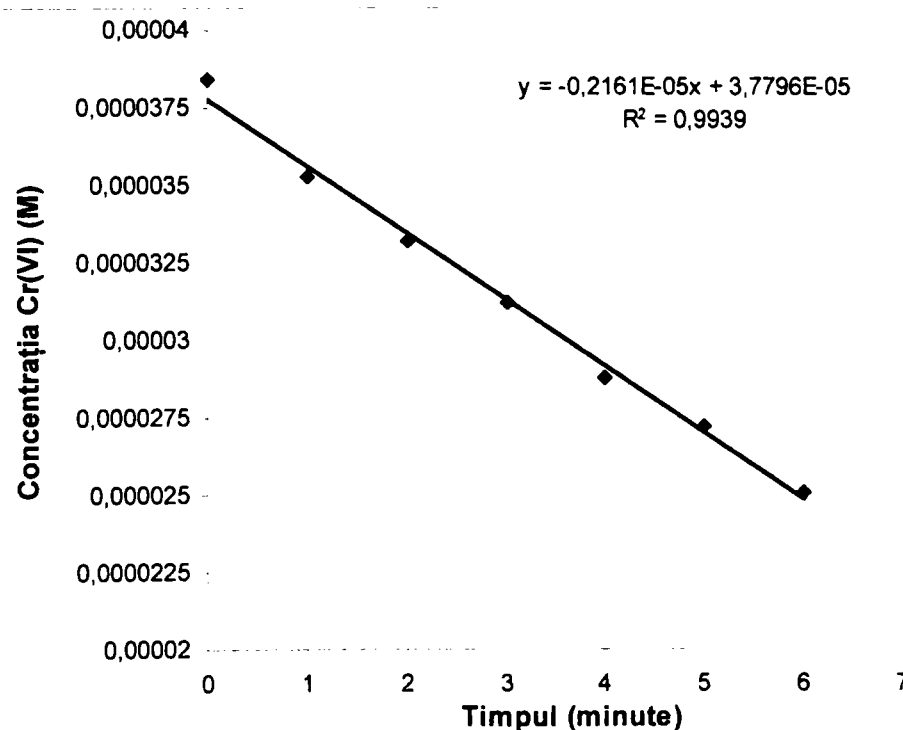


Figura 41. Variația în timp a concentrației Cr(VI), la 24° C, pH = 4,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $3,84 \cdot 10^{-5}$ M.

În acest caz valoarea constantei de viteză este dată de valoarea cu semn schimbat a pantei ecuației (83) ce caracterizează această dreaptă, obținută prin regresie liniară:

$$y = -0,0692x - 10,1730 \quad (83)$$

Deci: $n = 1; k = 0,0692$

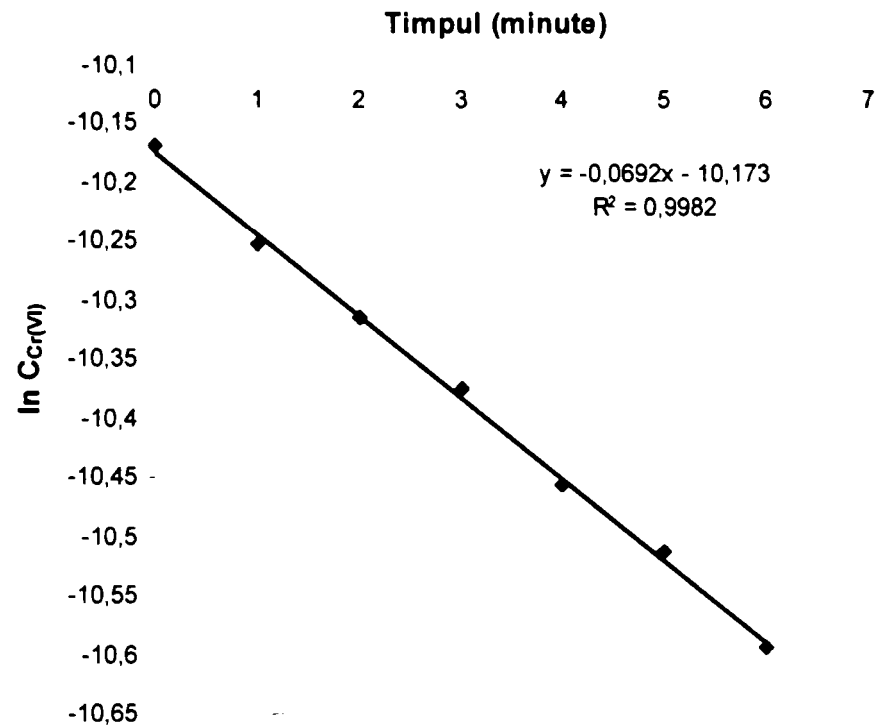


Figura 42. Variația în timp a $\ln C_{Cr(VI)}$, la $24^\circ C$, $pH = 4,1$ și o concentrație inițială a $Cr(VI) = 3,84 \cdot 10^{-5} M$.

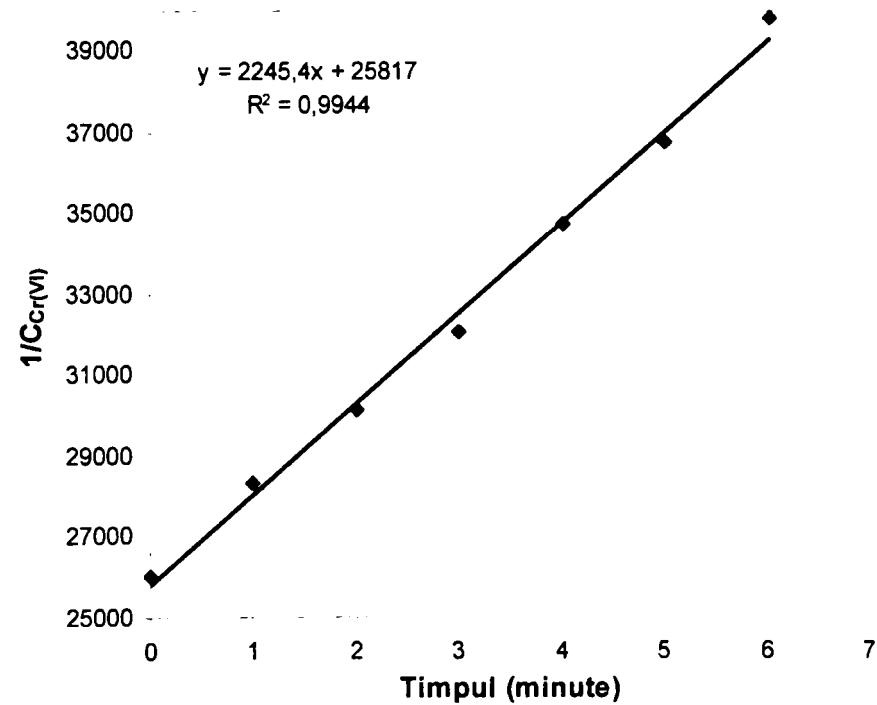


Figura 43. Variația în timp a $1/C_{Cr(VI)}$, la $24^\circ C$, $pH = 4,1$ și o concentrație inițială a $Cr(VI) = 3,84 \cdot 10^{-5} M$.

2.2.3.6.2. Evaluarea prin metoda diferențială grafică

Dacă reprezentarea grafică a dependenței $C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ este asimilată unei curbe, după cum se poate observa în figura 44, aceasta va fi caracterizată de ecuația (84) obținută prin regresie polinomială de ordinul doi:

$$y(x) = 0,0080 \cdot 10^{-5}x^2 - 0,2639 \cdot 10^{-5}x + 3,8195 \cdot 10^{-5} \quad (84)$$

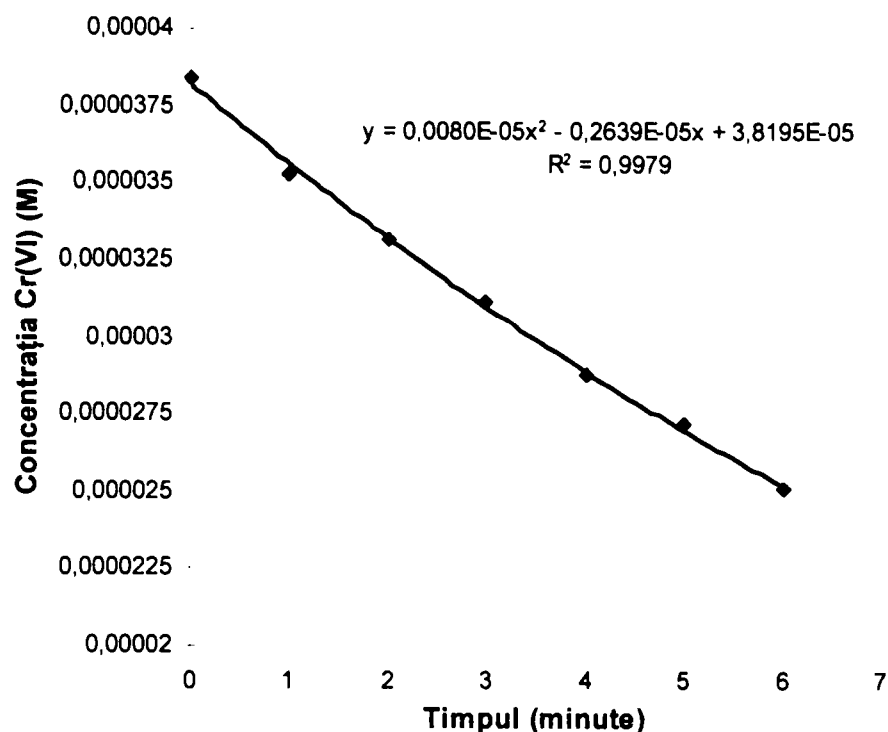


Figura 44. Variația în timp a concentrației Cr(VI), la 24° C, pH = 4,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $3,84 \cdot 10^{-5}$ M.

Viteza de reacție (v) la o anumită valoare de timp este chiar tangenta la această curbă la timpul respectiv, care la rândul ei este egală cu valoarea derivatei de ordinul întâi a ecuației (84) la timpul respectiv:

$$v(x) = y'(x) = 0,0160 \cdot 10^{-5}x - 0,2639 \cdot 10^{-5} \quad (85)$$

Pe baza ecuației (85) au fost calculate vitezele de reacție la diferiți timpi, valori prezentate în tabelul 33. Cu ajutorul datelor din tabelul 33 a fost trasată dependența $\ln v = f(\ln C_{Cr(VI)})$, prezentată în figura 45.

Tabelul 33. Date cinetice experimentale necesare trasării dependenței $\ln v = f(\ln C_{Cr(VI)})$, la 24° C, pH = 4,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $3,84 \cdot 10^{-5}$ M.

Timpul (minute)	$C_{Cr(VI)} \cdot 10^5$ (M)	$\ln C_{Cr(VI)}$	Viteza 10^5 ($M \cdot \text{min}^{-1}$)	$\ln v$
0,50	3,6895	-10,2074	0,2559	-12,8758
1,50	3,4416	-10,2769	0,2399	-12,9404
2,50	3,2097	-10,3467	0,2239	-13,0094
3,50	2,9938	-10,4163	0,2079	-13,0836
4,50	2,7939	-10,4854	0,1919	-13,1637
5,50	2,6100	-10,5535	0,1759	-13,2507

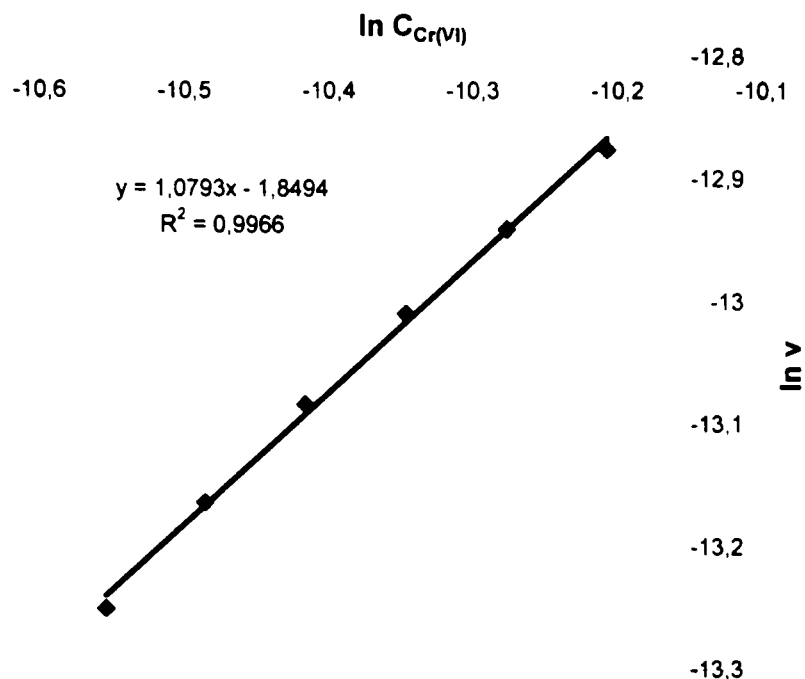


Figura 45. Variația logaritmului vitezei de reacție cu logaritmul concentrației Cr(VI), la 24° C, pH = 4,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = 3,84 · 10⁻⁵ M.

Dreapta din figura 45 este caracterizată de ecuația (86) obținută prin regresie liniară:

$$y = 1,0793x - 1,8494 \quad (86)$$

Panta acestei drepte este ordinul de reacție, iar ordonata la origine este ln k. Deci:

$$n = 1,0793$$

$$k = e^{-1,8494} = 0,1573$$

2.2.3.6.3. Evaluarea prin metoda diferențială analitică

Pentru calculul ordinului de reacție prin metoda diferențială analitică au fost aleși doi timpi: 0,50 și 5,50 minute, pentru care au fost calculate vitezele, în mod similar celui prezentat la capitolul 2.2.3.6.2. Ordinul de reacție va fi egal cu:

$$n = \frac{\ln v_{0,5} - \ln v_{5,5}}{\ln C_{0,5} - \ln C_{5,5}} = \frac{\ln 0,2574 \cdot 10^{-5} - \ln 0,1774 \cdot 10^{-5}}{\ln 3,6903 \cdot 10^{-5} - \ln 2,6033 \cdot 10^{-5}} = \frac{-12,8700 + 13,2422}{-10,2072 + 10,5561} = \frac{0,3722}{0,3489} = 1,0667$$

2.2.3.6.4. Evaluarea ordinului de reacție și a constantei experimentale de viteză la 24° C, pH = 4,1 și C_{Cr(VI)} = 3,84 · 10⁻⁵ M

Din metoda diferențială și integrală rezultă faptul că, la 24° C și pH = 4,1, avem o cinetică de ordinul 1. Valoarea constantei de viteză este calculată ca fiind media aritmetică între valorile obținute prin cele două metode, după cum este redat în tabelul 34.

Tabelul 34. Valoarea constantei de viteză, la 24° C, pH = 4,1 și C_{Cr(VI)} = 3,84 · 10⁻⁵ M.

k (min ⁻¹)		k _{exp} (min ⁻¹)
Metoda integrală	Metoda diferențială	
0,0692	0,1573	0,1132

2.2.3.7. Determinarea ordinului parțial de reacție în raport cu Cr(VI) și a constantei vitezei de reacție la pH = 4,1, $C_{Cr(VI)} = 19,23 \cdot 10^{-5}$ M și 10° C

2.2.3.7.1. Evaluarea prin metoda integrală grafică

Pentru reprezentarea grafică a ecuațiilor cinetice integrate $C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin zero), $\ln C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin unu) și $1/C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin doi) au fost utilizate datele prezentate în tabelul 35, obținute până la timpul de 60 de minute. Din studiul celor trei diagrame obținute, prezentate în figurile 46 – 48, se constată că cel mai bun coeficient de corelare este cel al dreptei obținute la reprezentarea grafică corespunzătoare unei cinetici de ordinul 1 (figura 47).

Tabelul 35. Variația în timp a $C_{Cr(VI)}$, $\ln C_{Cr(VI)}$ și a $1/C_{Cr(VI)}$, la 10° C, pH = 4,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $19,23 \cdot 10^{-5}$ M.

Timpul (minute)	$C_{Cr(VI)} \cdot 10^5$ M	$\ln C_{Cr(VI)}$	$1/C_{Cr(VI)}$
0	19,23	-8,5564	5200,2080
5,00	18,02	-8,6214	5549,3895
15,00	16,50	-8,7095	6060,6060
30,00	14,65	-8,8284	6825,9385
45,00	13,10	-8,9403	7633,5877
60,00	11,31	-9,0872	8841,7329

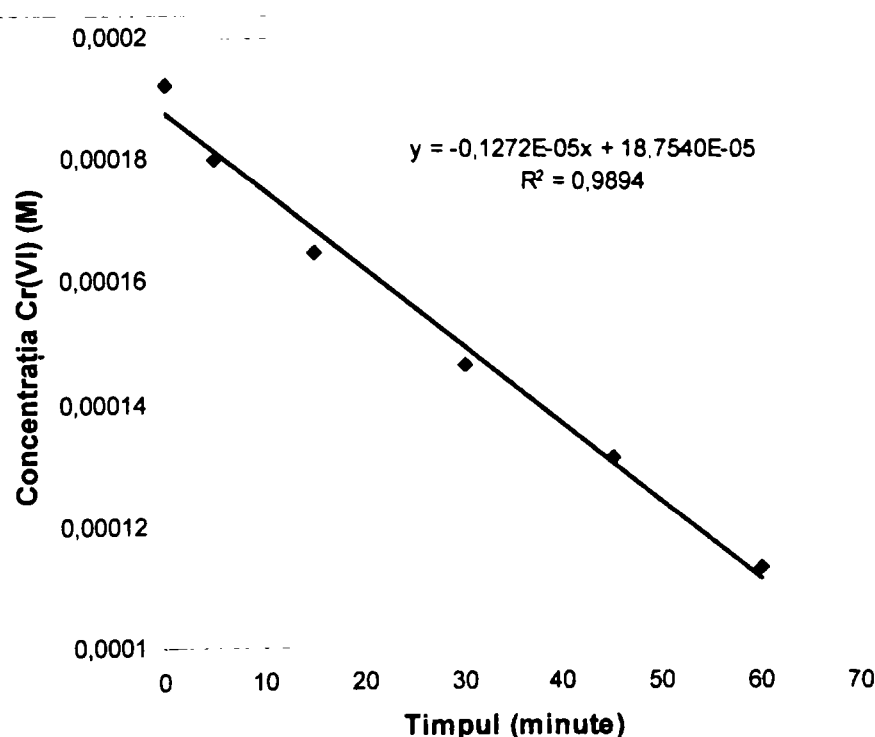


Figura 46. Variația în timp a concentrației Cr(VI), la 10° C, pH = 4,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $19,23 \cdot 10^{-5}$ M.

În acest caz valoarea constantei de viteză este dată de valoarea cu semn schimbat a pantei ecuației (87) ce caracterizează această dreaptă, obținută prin regresie liniară:

$$y = -0,0085x - 8,5704 \quad (87)$$

Deci:

$$n = 1; k = 0,0085$$

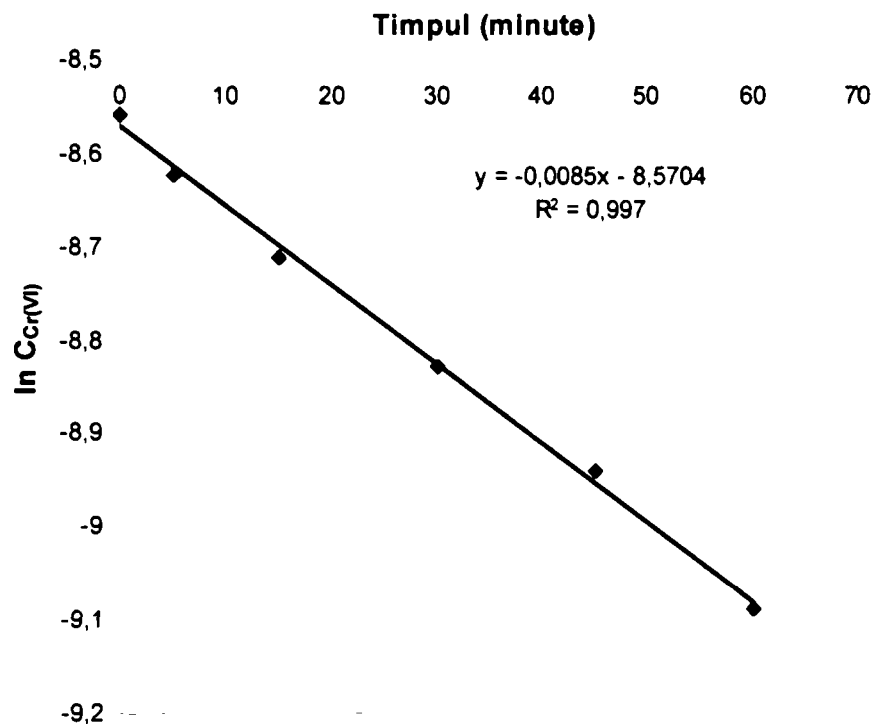


Figura 47. Variația în timp a $\ln C_{Cr(VI)}$, la $10^{\circ} C$, $pH = 4,1$ și o concentrație inițială a $Cr(VI) = 19,23 \cdot 10^{-5} M$.

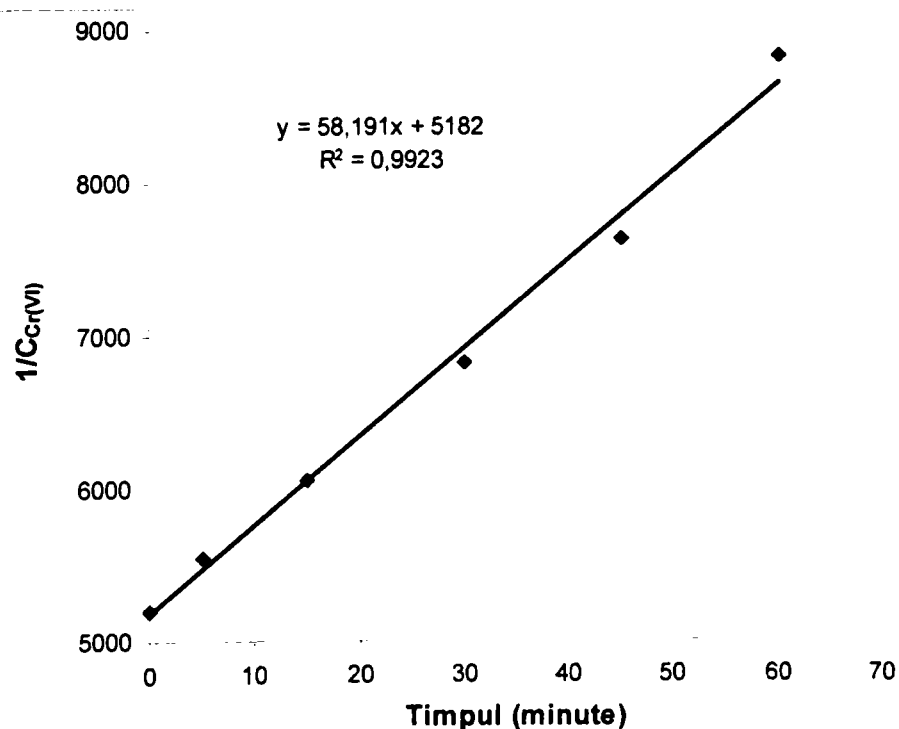


Figura 48. Variația în timp a $1/C_{Cr(VI)}$, la $10^{\circ} C$, $pH = 4,1$ și o concentrație inițială a $Cr(VI) = 19,23 \cdot 10^{-5} M$.

UNIV. "POLITEHNICA"
TUMIȘOARA
BIBLIOTECA CENTRALA

2.2.3.7.2. Evaluarea prin metoda diferențială grafică

Dacă reprezentarea grafică a dependenței $C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ este asimilată unei curbe, după cum se poate observa în figura 49, aceasta va fi caracterizată de ecuația (88) obținută prin regresie polinomială de ordinul doi:

$$y(x) = 0,0006 \cdot 10^{-5}x^2 - 0,1653 \cdot 10^{-5}x + 19,0050 \cdot 10^{-5} \quad (88)$$

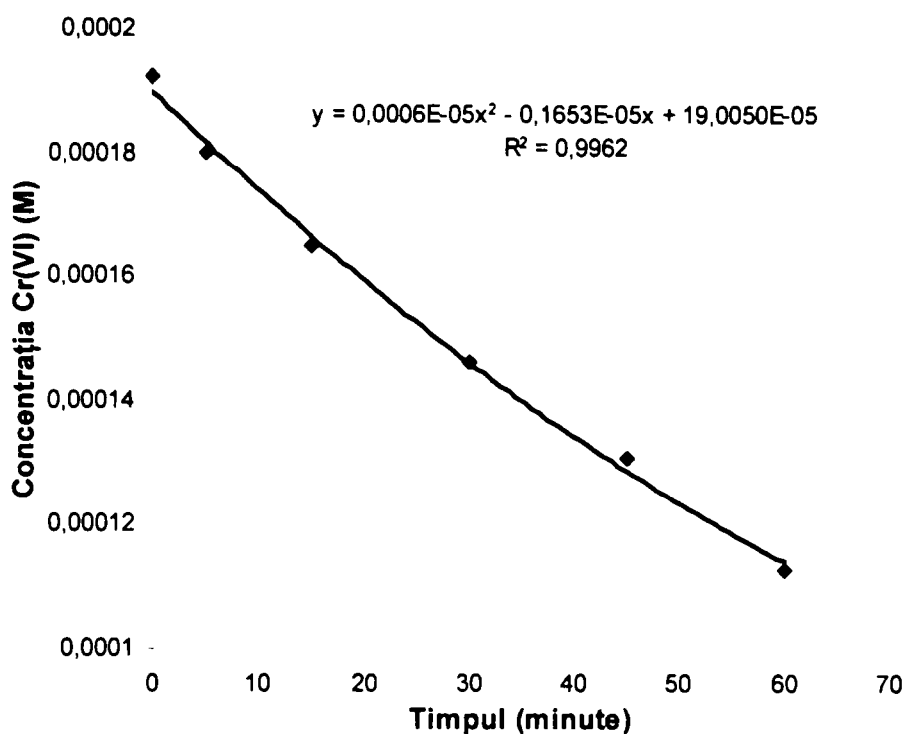


Figura 49. Variația în timp a concentrației Cr(VI), la 10°C , $\text{pH} = 4,1$ și o concentrație inițială a Cr(VI) = $19,23 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Viteza de reacție (v) la o anumită valoare de timp este chiar tangenta la această curbă la timpul respectiv, care la rândul ei este egală cu valoarea derivatei de ordinul întâi a ecuației (88) la timpul respectiv:

$$v(x) = y'(x) = 0,0012 \cdot 10^{-5}x - 0,1653 \cdot 10^{-5} \quad (89)$$

Pe baza ecuației (89) au fost calculate vitezele de reacție la diferiți timpi, valori prezentate în tabelul 36. Cu ajutorul datelor din tabelul 36 a fost trasată dependența $\ln v = f(\ln C_{Cr(VI)})$, prezentată în figura 50.

Tabelul 36. Date cinetice experimentale necesare trasării dependenței $\ln v = f(\ln C_{Cr(VI)})$, la 10°C , $\text{pH} = 4,1$ și o concentrație inițială a Cr(VI) = $19,23 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Timpul (minute)	$C_{Cr(VI)} \cdot 10^5$ (M)	$\ln C_{Cr(VI)}$	Viteza $\cdot 10^5$ ($\text{M} \cdot \text{min}^{-1}$)	$\ln v$
10,00	17,4120	-8,6557	0,1533	-13,3882
20,00	15,9390	-8,7441	0,1413	-13,4697
30,00	14,5860	-8,8328	0,1293	-13,5585
40,00	13,3530	-8,9211	0,1173	-13,6559
50,00	12,2400	-9,0082	0,1053	-13,7638

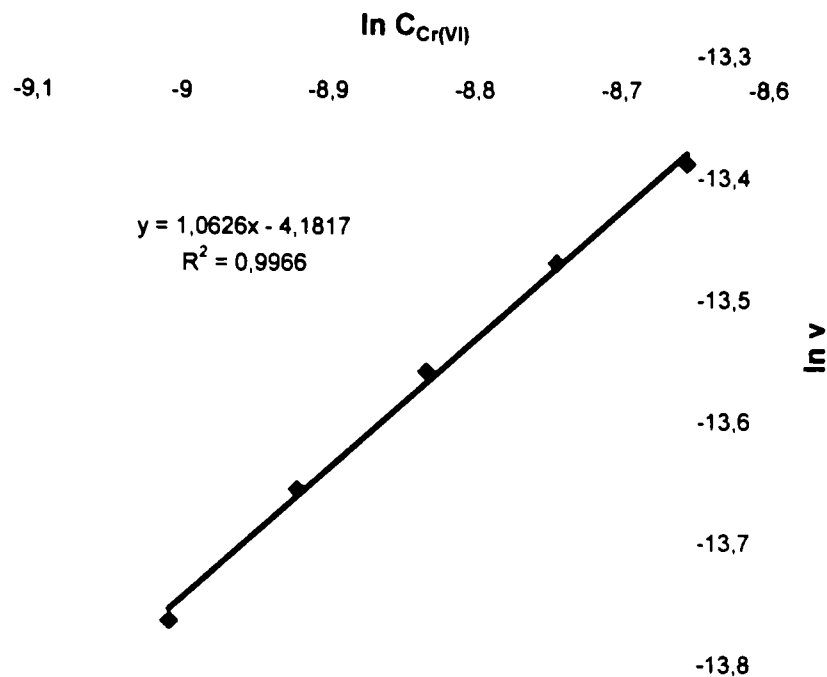


Figura 50. Variația logaritmului vitezei de reacție cu logaritmul concentrației Cr(VI), la 10° C, pH = 4,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = 19,23 · 10⁻⁵ M.

Dreapta din figura 50 este caracterizată de ecuația (90) obținută prin regresie liniară:

$$y = 1,0626x - 4,1817 \quad (90)$$

Panta acestei drepte este ordinul de reacție, iar ordonata la origine este ln k. Deci:

$$n = 1,0626$$

$$k = e^{-4,1817} = 0,0152$$

2.2.3.7.3. Evaluarea prin metoda diferențială analitică

Pentru calculul ordinului de reacție prin metoda diferențială analitică au fost aleși doi timpi: 10,00 și 50,00 minute, pentru care au fost calculate vitezele, în mod similar celui prezentat la capitolul 2.2.3.7.2. Ordinul de reacție va fi egal cu:

$$n = \frac{\ln v_{10} - \ln v_{50}}{\ln C_{10} - \ln C_{50}} = \frac{\ln 0,1533 \cdot 10^{-5} - \ln 0,1053 \cdot 10^{-5}}{\ln 17,4120 \cdot 10^{-5} - \ln 12,2400 \cdot 10^{-5}} = \frac{-13,3882 + 13,7638}{-8,6557 + 9,0082} = \frac{0,3756}{0,3525} = 1,0655$$

2.2.3.7.4. Evaluarea ordinului de reacție și a constantei experimentale de viteză la 10° C, pH = 4,1 și C_{Cr(VI)} = 19,23 · 10⁻⁵ M

Din metoda diferențială și integrală rezultă faptul că, la 10° C și pH = 4,1, avem o cinetică de ordinul 1. Valoarea constantei de viteză este calculată ca fiind media aritmetică între valorile obținute prin cele două metode, după cum este redat în tabelul 37.

Tabelul 37. Valoarea constantei de viteză, la 10° C, pH = 4,1 și C_{Cr(VI)} = 19,23 · 10⁻⁵ M.

k (min ⁻¹)		k _{exp} (min ⁻¹)
Metoda integrală	Metoda diferențială	
0,0085	0,0152	0,0118

2.2.3.8. Determinarea ordinului parțial de reacție în raport cu Cr(VI) și a constantei vitezei de reacție la pH = 4,1, $C_{Cr(VI)} = 19,23 \cdot 10^{-5}$ M și 24° C

2.2.3.8.1. Evaluarea prin metoda integrală grafică

Pentru reprezentarea grafică a ecuațiilor cinetice integrate $C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin zero), $\ln C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin unu) și $1/C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin doi) au fost utilizate datele prezentate în tabelul 38, obținute până la timpul de 30 minute. Din studiul celor trei diagrame obținute, prezentate în figurile 51 – 53, se constată că cel mai bun coeficient de corelare este cel al dreptei obținute la reprezentarea grafică corespunzătoare unei cinetici de ordinul 1 (figura 52).

Tabelul 38. Variația în timp a $C_{Cr(VI)}$, $\ln C_{Cr(VI)}$ și a $1/C_{Cr(VI)}$, la 24° C, pH = 4,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $19,23 \cdot 10^{-5}$ M.

Timpul (minute)	$C_{Cr(VI)} \cdot 10^5$ M	$\ln C_{Cr(VI)}$	$1/C_{Cr(VI)}$
0	19,23	-8,5564	5200,2080
5,00	18,10	-8,6564	5747,1264
10,00	16,27	-8,7217	6134,9693
15,00	14,30	-8,8526	6993,0069
20,00	13,34	-8,9221	7496,2518
25,00	12,00	-9,0280	8333,3333
30,00	11,13	-9,1032	8984,7259

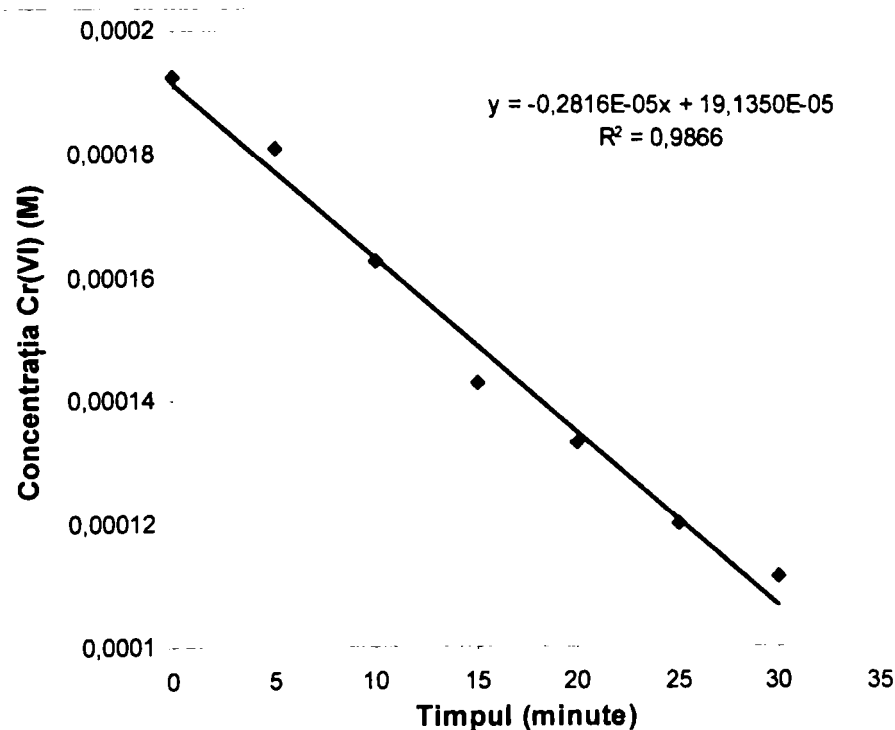


Figura 51. Variația în timp a concentrației Cr(VI), la 24° C, pH = 4,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $19,23 \cdot 10^{-5}$ M.

În acest caz valoarea constantei de viteză este dată de valoarea cu semn schimbat a pantei ecuației (91) ce caracterizează această dreaptă, obținută prin regresie liniară:

$$y = -0,0190x - 8,5439 \quad (91)$$

Deci: $n = 1; k = 0,0190$

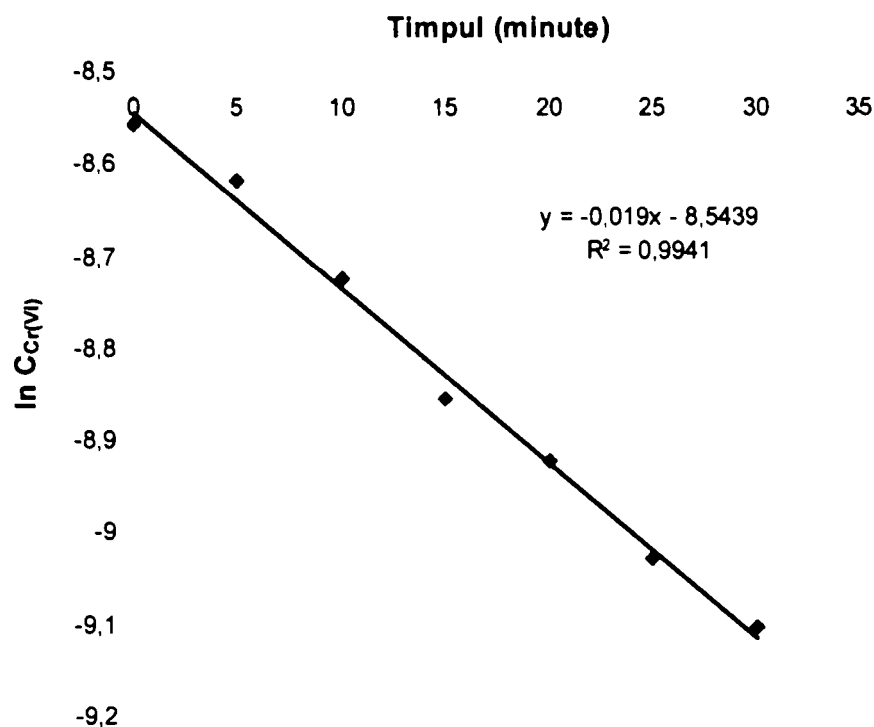


Figura 52. Variația în timp a $\ln C_{Cr(VI)}$, la $24^\circ C$, $pH = 4,1$ și o concentrație inițială a $Cr(VI) = 19,23 \cdot 10^{-5} M$.

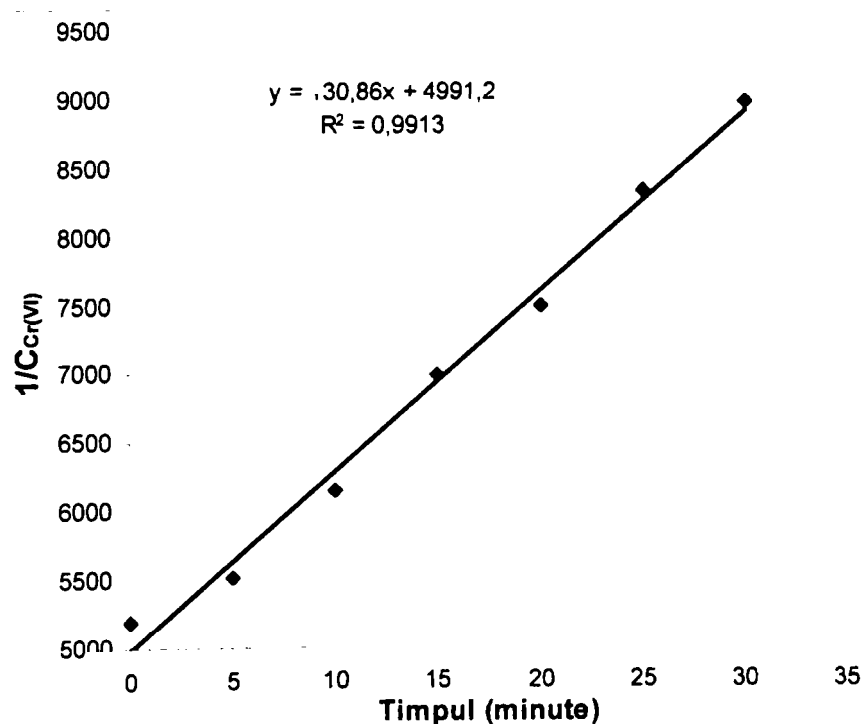


Figura 53. Variația în timp a $1/C_{Cr(VI)}$, la $24^\circ C$, $pH = 4,1$ și o concentrație inițială a $Cr(VI) = 19,23 \cdot 10^{-5} M$.

2.2.3.8.2. Evaluarea prin metoda diferențială grafică

Dacă reprezentarea grafică a dependenței $C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ este asimilată unei curbe, după cum se poate observa în figura 54, aceasta va fi caracterizată de ecuația (92) obținută prin regresie polinomială de ordinul doi:

$$y(x) = 0,0027 \cdot 10^{-5}x^2 - 0,3641 \cdot 10^{-5}x + 19,4780 \cdot 10^{-5} \quad (92)$$

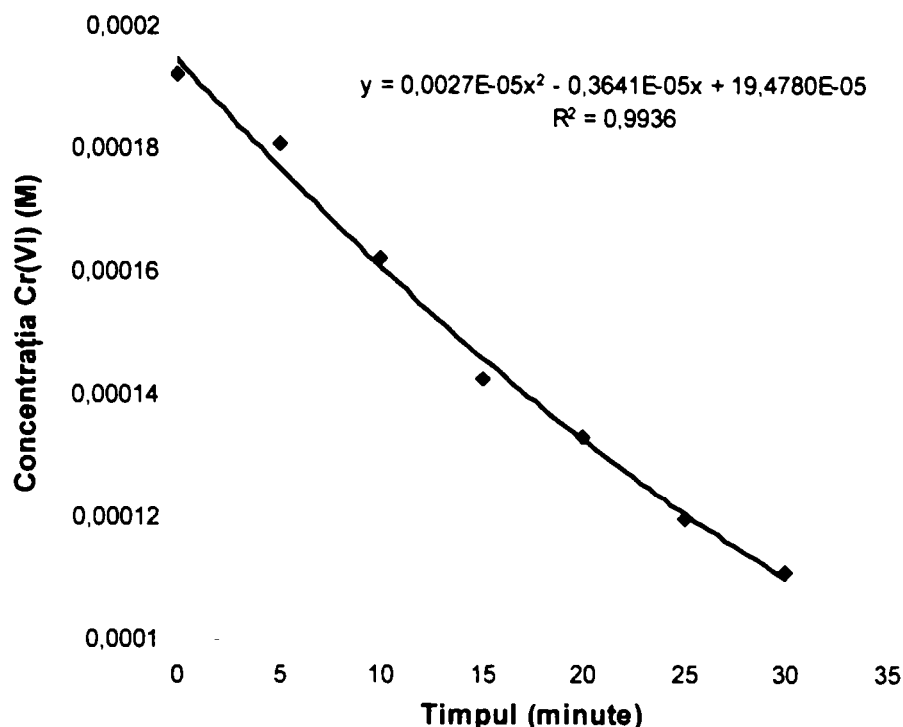


Figura 54. Variația în timp a concentrației Cr(VI), la 24° C, pH = 4,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = 19,23 · 10⁻⁵ M.

Viteza de reacție (v) la o anumită valoare de timp este chiar tangenta la această curbă la timpul respectiv, care la rândul ei este egală cu valoarea derivatei de ordinul întâi a ecuației (92) la timpul respectiv:

$$v(x) = y'(x) = 0,0054 \cdot 10^{-5}x - 0,3641 \cdot 10^{-5} \quad (93)$$

Pe baza ecuației (93) au fost calculate vitezele de reacție la diferiți timpi, valori prezentate în tabelul 39. Cu ajutorul datelor din tabelul 39 a fost trasată dependența $\ln v = f(\ln C_{Cr(VI)})$, prezentată în figura 55.

Tabelul 39. Date cinetice experimentale necesare trasării dependenței $\ln v = f(\ln C_{Cr(VI)})$, la 24° C, pH = 4,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = 19,23 · 10⁻⁵ M.

Timpul (minute)	$C_{Cr(VI)} \cdot 10^5$ (M)	$\ln C_{Cr(VI)}$	Viteza · 10 ⁵ (M · min ⁻¹)	$\ln v$
4,00	18,0648	-8,6189	0,3425	-12,5844
8,00	16,7380	-8,6952	0,3209	-12,6495
12,00	15,4976	-8,7722	0,2993	-12,7192
16,00	14,3436	-8,8496	0,2777	-12,7941
20,00	13,2760	-8,9269	0,2561	-12,8751
24,00	12,2948	-9,0037	0,2345	-12,9632
28,00	11,4000	-9,0793	0,2129	-13,0598

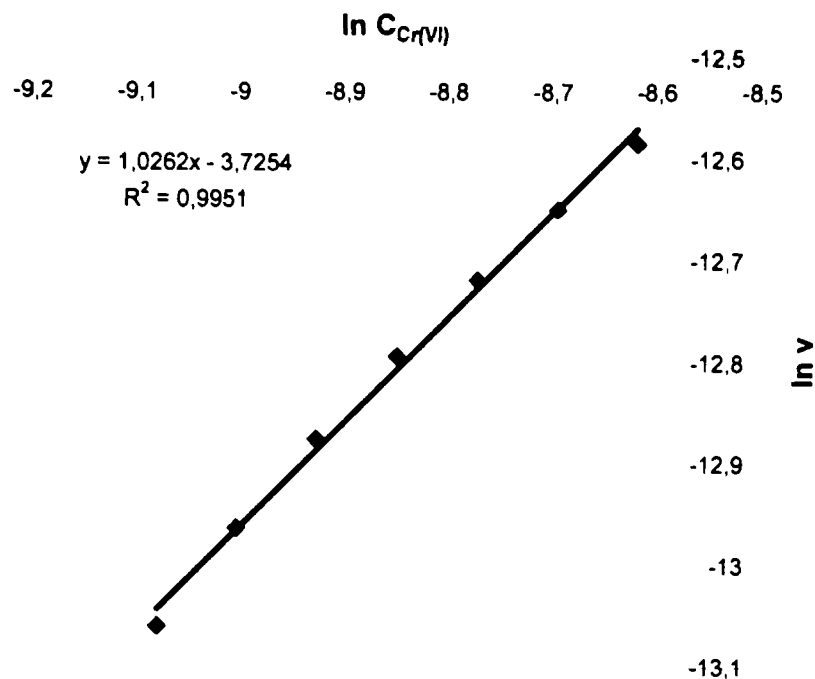


Figura 55. Variația logaritmului vitezei de reacție cu logaritmul concentrației Cr(VI), la 24° C, pH = 4,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = 19,23 · 10⁻⁵ M.

Dreapta din figura 55 este caracterizată de ecuația (94) obținută prin regresie liniară:

$$y = 1,0262x - 3,7254 \quad (94)$$

Panta acestei drepte este ordinul de reacție, iar ordonata la origine este ln k. Deci:

$$n = 1,0262$$

$$k = e^{-3,7254} = 0,0241$$

2.2.3.8.3. Evaluarea prin metoda diferențială analitică

Pentru calculul ordinului de reacție prin metoda diferențială analitică au fost aleși doi timpi: 4,00 și 28,00 minute, pentru care au fost calculate vitezele, în mod similar celui prezentat la capitolul 2.2.3.8.2. Ordinul de reacție va fi egal cu:

$$n = \frac{\ln v_4 - \ln v_{28}}{\ln C_4 - \ln C_{28}} = \frac{\ln 0,3425 \cdot 10^{-5} - \ln 0,2129 \cdot 10^{-5}}{\ln 18,0648 \cdot 10^{-5} - \ln 11,4000 \cdot 10^{-5}} = \frac{-12,5844 + 13,0598}{-8,6189 + 9,0793} = \frac{0,4754}{0,4604} = 1,0325$$

2.2.3.8.4. Evaluarea ordinului de reacție și a constantei experimentale de viteză la 24° C, pH = 4,1 și C_{Cr(VI)} = 19,23 · 10⁻⁵ M

Din metoda diferențială și integrală rezultă faptul că, la 24° C și pH = 4,1, avem o cinetică de ordinul 1. Valoarea constantei de viteză este calculată ca fiind media aritmetică între valorile obținute prin cele două metode, după cum este redat în tabelul 40.

Tabelul 40. Valoarea constantei de viteză, la 24° C, pH = 4,1 și C_{Cr(VI)} = 19,23 · 10⁻⁵ M.

k (min ⁻¹)		k _{exp} (min ⁻¹)
Metoda integrală	Metoda diferențială	
0,0190	0,0241	0,0215

2.2.3.9. Determinarea ordinului parțial de reacție în raport cu Cr(VI) și a constantei vitezei de reacție la pH = 4,1, $C_{Cr(VI)} = 19,23 \cdot 10^{-5}$ M și 30° C

2.2.3.9.1. Evaluarea prin metoda integrală grafică

Pentru reprezentarea grafică a ecuațiilor cinetice integrate $C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin zero), $\ln C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin unu) și $1/C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin doi) au fost utilizate datele prezentate în tabelul 41, obținute până la timpul de 18 minute. Din studiul celor trei diagrame obținute, prezentate în figurile 56 – 58, se constată că cel mai bun coeficient de corelare este cel al dreptei obținute la reprezentarea grafică corespunzătoare unei cinetici de ordinul 1 (figura 57).

Tabelul 41. Variația în timp a $C_{Cr(VI)}$, $\ln C_{Cr(VI)}$ și a $1/C_{Cr(VI)}$, la 30° C, pH = 4,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $19,23 \cdot 10^{-5}$ M.

Timpul (minute)	$C_{Cr(VI)} \cdot 10^5$ M	$\ln C_{Cr(VI)}$	$1/C_{Cr(VI)}$
0	19,23	-8,5564	5200,2080
3,00	17,44	-8,6541	5733,9449
6,00	16,74	-8,6951	5973,7156
9,00	15,17	-8,7936	6591,9578
12,00	14,06	-8,8695	7112,3755
15,00	13,50	-8,9102	7407,4074
18,00	12,10	-9,0197	8264,4628

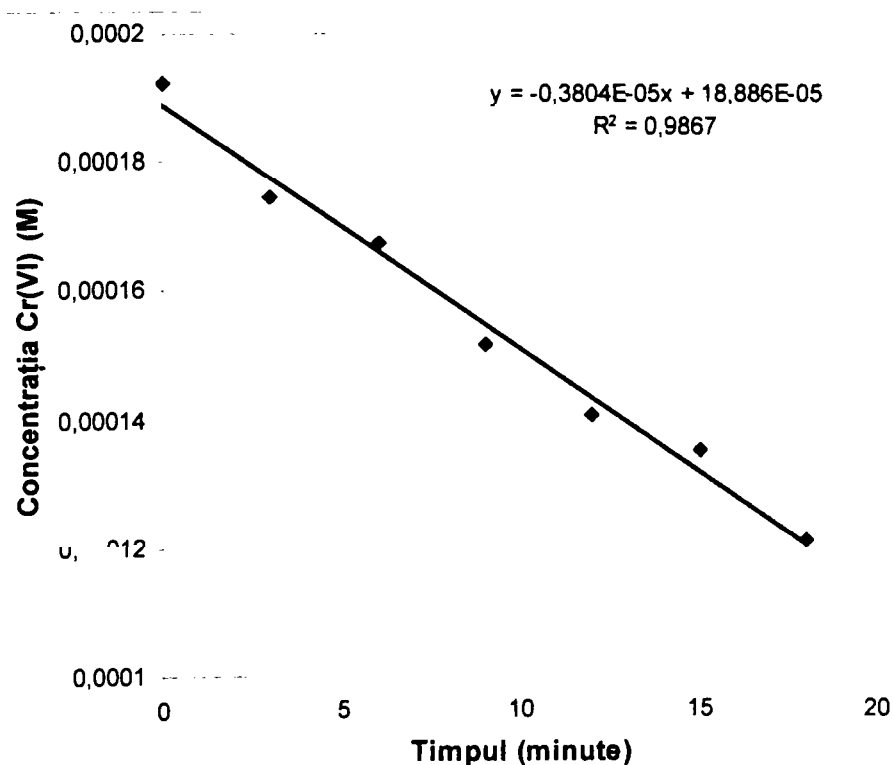


Figura 56. Variația în timp a concentrației Cr(VI), la 30° C, pH = 4,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $19,23 \cdot 10^{-5}$ M.

În acest caz valoarea constantei de viteză este dată de valoarea cu semn schimbat a pantei ecuației (95) ce caracterizează această dreaptă, obținută prin regresie liniară:

$$y = -0,0247x - 8,5630 \quad (95)$$

Deci:

$$n = 1; k = 0,0247$$

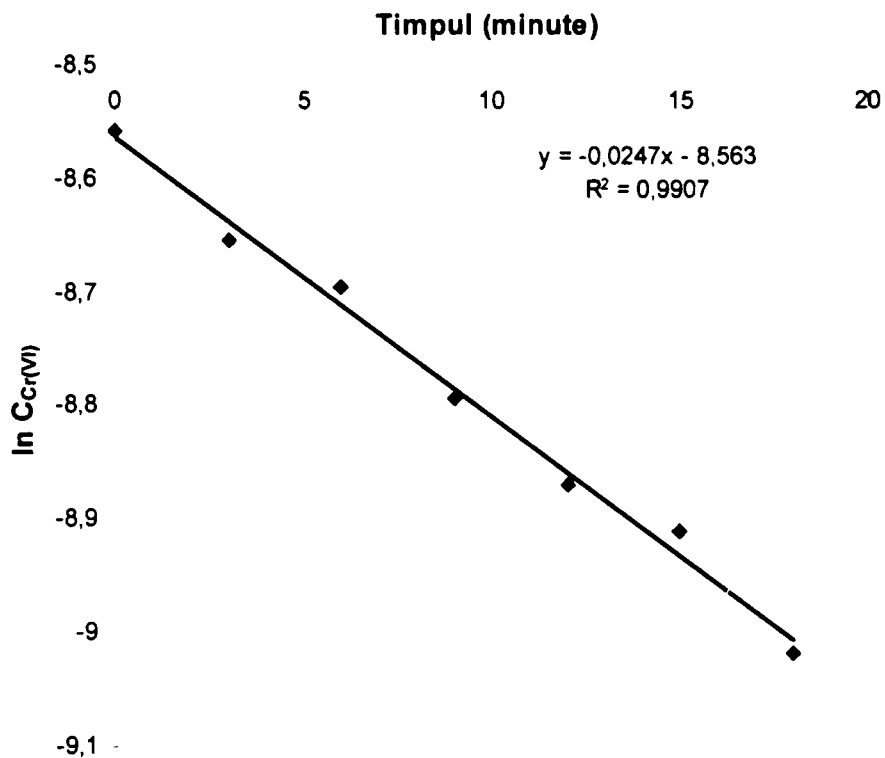


Figura 57. Variația în timp a $\ln C_{Cr(VI)}$, la 30° C, pH = 4,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $19,23 \cdot 10^{-5}$ M.

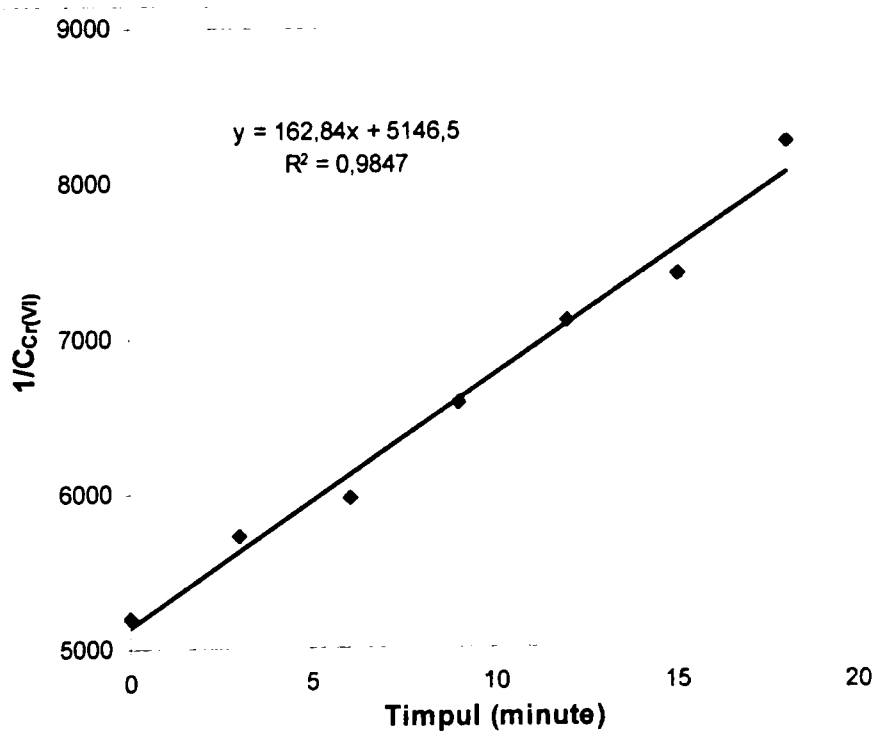


Figura 58. Variația în timp a $1/C_{Cr(VI)}$, la 30° C, pH = 4,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $19,23 \cdot 10^{-5}$ M.

2.2.3.9.2. Evaluarea prin metoda diferențială grafică

Dacă reprezentarea grafică a dependenței $C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ este asimilată unei curbe, după cum se poate observa în figura 59, aceasta va fi caracterizată de ecuația (96) obținută prin regresie polinomială de ordinul doi:

$$y(x) = 0,0047 \cdot 10^{-5}x^2 - 0,4654 \cdot 10^{-5}x + 19,0990 \cdot 10^{-5} \quad (96)$$

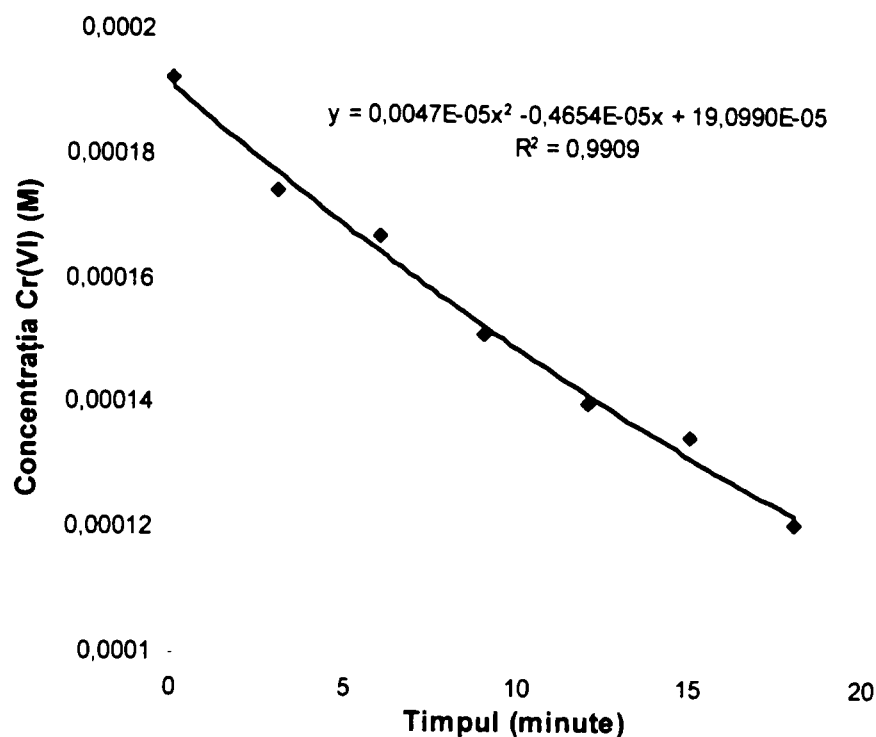


Figura 59. Variația în timp a concentrației Cr(VI), la 30° C, pH = 4,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = 19,23 · 10⁻⁵ M.

Viteza de reacție (v) la o anumită valoare de timp este chiar tangenta la această curbă la timpul respectiv, care la rândul ei este egală cu valoarea derivatei de ordinul întâi a ecuației (96) la timpul respectiv:

$$v(x) = y'(x) = 0,0094 \cdot 10^{-5}x - 0,4654 \cdot 10^{-5} \quad (97)$$

Pe baza ecuației (97) au fost calculate vitezele de reacție la diferiți timpi, valori prezentate în tabelul 42. Cu ajutorul datelor din tabelul 42 a fost trasată dependența $\ln v = f(\ln C_{Cr(VI)})$, prezentată în figura 60.

Tabelul 42. Date cinetice experimentale necesare trasării dependenței $\ln v = f(\ln C_{Cr(VI)})$, la 30° C, pH = 4,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = 19,23 · 10⁻⁵ M.

Timpul (minute)	$C_{Cr(VI)} \cdot 10^5$ (M)	$\ln C_{Cr(VI)}$	Viteza $\cdot 10^5$ (M · min ⁻¹)	$\ln v$
1,00	18,6383	-8,5877	0,4560	-12,2981
3,50	17,5276	-8,6491	0,4325	-12,351
7,00	16,0715	-8,7358	0,3996	-12,4302
10,00	14,9150	-8,8105	0,3714	-12,5034
13,50	13,6726	-8,8975	0,3385	-12,5961
17,00	12,5455	-8,9835	0,3056	-12,6984

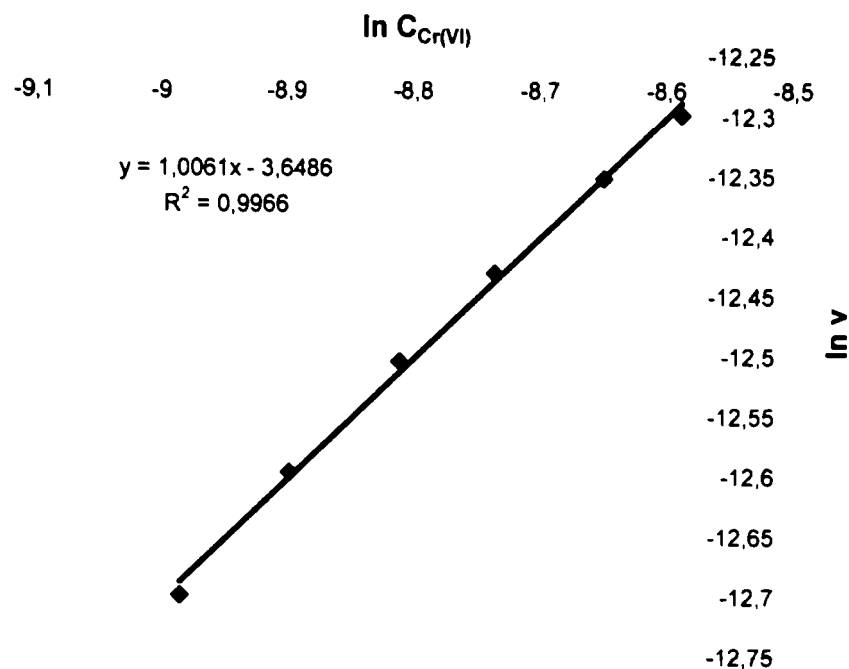


Figura 60. Variația logaritmului vitezei de reacție cu logaritmul concentrației Cr(VI), la 30° C, pH = 4,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = 19,23 · 10⁻⁵ M.

Dreapta din figura 60 este caracterizată de ecuația (98) obținută prin regresie liniară:

$$y = 1,0061x - 3,6486 \quad (98)$$

Panta acestei drepte este ordinul de reacție, iar ordonata la origine este $\ln k$. Deci:

$$n = 1,0061$$

$$k = e^{-3,6486} = 0,0262$$

2.2.3.9.3. Evaluarea prin metoda diferențială analitică

Pentru calculul ordinului de reacție prin metoda diferențială analitică au fost aleși doi timpi: 1,00 și 17,00 minute, pentru care au fost calculate vitezele, în mod similar celui prezentat la capitolul 2.2.3.9.2. Ordinul de reacție va fi egal cu:

$$n = \frac{\ln v_1 - \ln v_{17}}{\ln C_1 - \ln C_{17}} = \frac{\ln 0,4560 \cdot 10^{-5} - \ln 0,3056 \cdot 10^{-5}}{\ln 18,6383 \cdot 10^{-5} - \ln 12,5455 \cdot 10^{-5}} = \frac{-12,2981 + 12,6984}{-8,5877 + 8,9835} = \frac{0,4003}{0,3958} = 1,0113$$

2.2.3.9.4. Evaluarea ordinului de reacție și a constantei experimentale de viteză la 30° C, pH = 4,1 și C_{Cr(VI)} = 19,23 · 10⁻⁵ M

Din metoda diferențială și integrală rezultă faptul că, la 30° C și pH = 4,1, avem o cinetică de ordinul 1. Valoarea constantei de viteză este calculată ca fiind media aritmetică între valorile obținute prin cele două metode, după cum este redat în tabelul 43.

Tabelul 43. Valoarea constantei de viteză, la 30° C, pH = 4,1 și C_{Cr(VI)} = 19,23 · 10⁻⁵ M.

k (min ⁻¹)		k _{exp} (min ⁻¹)
Metoda integrală	Metoda diferențială	
0,0247	0,0262	0,0254

2.2.3.10. Determinarea ordinului parțial de reacție în raport cu Cr(VI) și a constantei vitezei de reacție la pH = 4,1, $C_{Cr(VI)} = 19,23 \cdot 10^{-5}$ M și 40° C

2.2.3.10.1. Evaluarea prin metoda integrală grafică

Pentru reprezentarea grafică a ecuațiilor cinetice integrate $C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin zero), $\ln C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin unu) și $1/C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin doi) au fost utilizate datele prezentate în tabelul 44, obținute până la timpul de 18 minute. Din studiul celor trei diagrame obținute, prezentate în figurile 61 – 63, se constată că cel mai bun coeficient de corelare este cel al dreptei obținute la reprezentarea grafică corespunzătoare unei cinetici de ordinul 1 (figura 62).

Tabelul 44. Variația în timp a $C_{Cr(VI)}$, $\ln C_{Cr(VI)}$ și a $1/C_{Cr(VI)}$, la 40° C, pH = 4,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $19,23 \cdot 10^{-5}$ M.

Timpul (minute)	$C_{Cr(VI)} \cdot 10^5$ M	$\ln C_{Cr(VI)}$	$1/C_{Cr(VI)}$
0	19,23	-8,5564	5200,2080
3,00	17,40	-8,6564	5747,1264
6,00	16,55	-8,7065	6042,2960
9,00	15,00	-8,8048	6666,6666
12,00	13,90	-8,8810	7194,2446
15,00	12,90	-8,9556	7751,9379
18,00	11,86	-9,0397	8431,7032

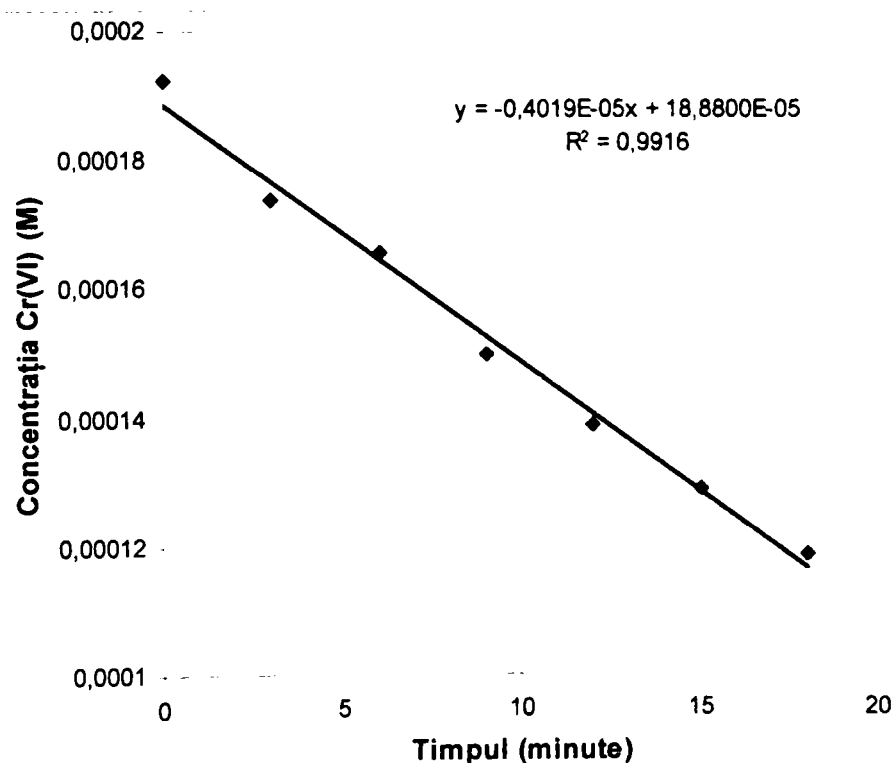


Figura 61. Variația în timp a concentrației Cr(VI), la 40° C, pH = 4,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $19,23 \cdot 10^{-5}$ M.

În acest caz valoarea constantei de viteză este dată de valoarea cu semn schimbat a pantei ecuației (99) ce caracterizează această dreaptă, obținută prin regresie liniară:

$$y = -0,0265x - 8,5619 \quad (99)$$

Deci:

$$n = 1; k = 0,0265$$

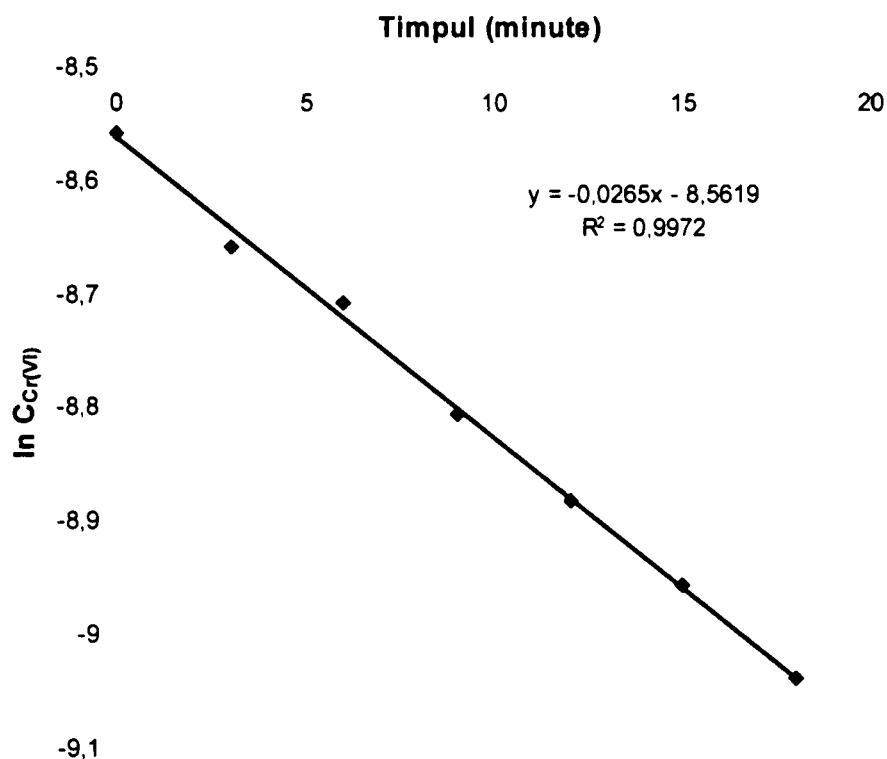


Figura 62. Variația în timp a $\ln C_{Cr(VI)}$, la $40^\circ C$, $pH = 4,1$ și o concentrație inițială a $Cr(VI) = 19,23 \cdot 10^{-5} M$.

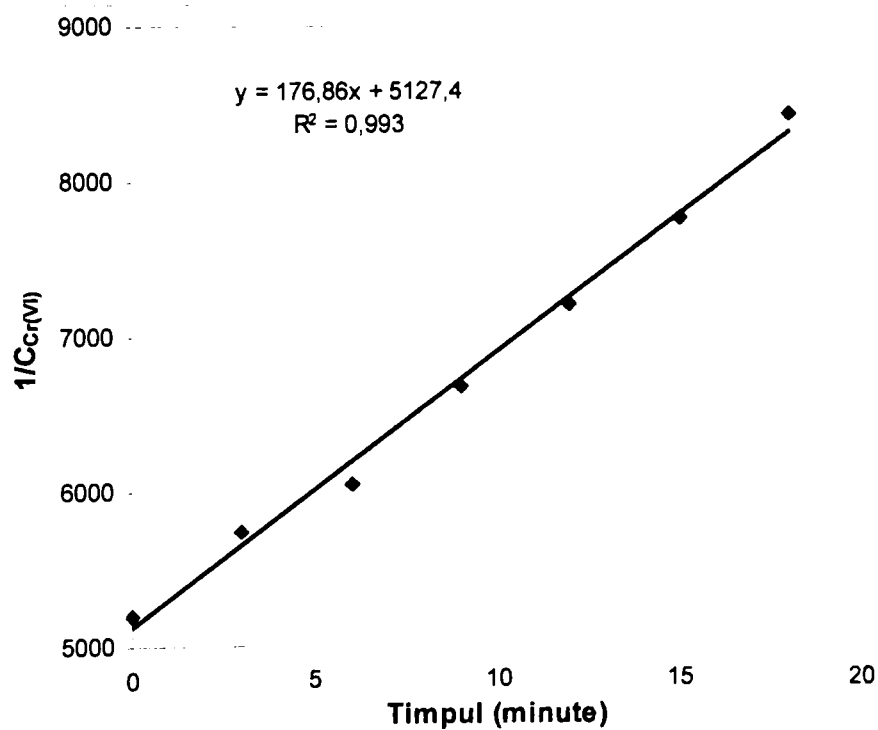


Figura 63. Variația în timp a $1/C_{Cr(VI)}$, la $40^\circ C$, $pH = 4,1$ și o concentrație inițială a $Cr(VI) = 19,23 \cdot 10^{-5} M$.

2.2.3.10.2. Evaluarea prin metoda diferențială grafică

Dacă reprezentarea grafică a dependenței $C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ este asimilată unei curbe, după cum se poate observa în figura 64, aceasta va fi caracterizată de ecuația (100) obținută prin regresie polinomială de ordinul doi:

$$y(x) = 0,0054 \cdot 10^{-5}x^2 - 0,4995 \cdot 10^{-5}x + 19,1240 \cdot 10^{-5} \quad (100)$$

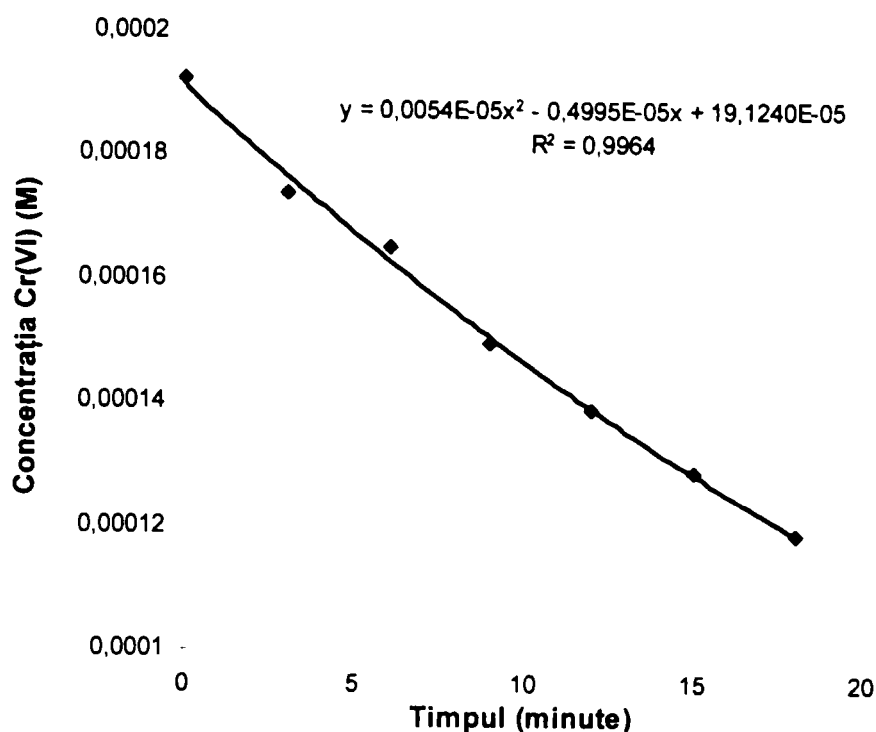


Figura 64. Variația în timp a concentrației Cr(VI), la 40° C, pH = 4,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = 19,23 · 10⁻⁵ M.

Viteza de reacție (v) la o anumită valoare de timp este chiar tangenta la această curbă la timpul respectiv, care la rândul ei este egală cu valoarea derivatei de ordinul întâi a ecuației (100) la timpul respectiv:

$$v(x) = y'(x) = 0,0108 \cdot 10^{-5}x - 0,4995 \cdot 10^{-5} \quad (101)$$

Pe baza ecuației (101) au fost calculate vitezele de reacție la diferiți timpi, valori prezentate în tabelul 45. Cu ajutorul datelor din tabelul 45 a fost trasată dependența $\ln v = f(\ln C_{Cr(VI)})$, prezentată în figura 65.

Tabelul 45. Date cinetice experimentale necesare trasării dependenței $\ln v = f(\ln C_{Cr(VI)})$, la 40° C, pH = 4,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = 19,23 · 10⁻⁵ M.

Timpul (minute)	$C_{Cr(VI)} \cdot 10^5$ (M)	$\ln C_{Cr(VI)}$	Viteza $\cdot 10^5$ (M · min ⁻¹)	$\ln v$
1,00	18,6299	-8,5881	0,4887	-12,2289
3,50	17,4419	-8,6540	0,4617	-12,2857
7,00	15,8921	-8,7471	0,4239	-12,3711
10,00	14,6690	-8,8271	0,3915	-12,4506
13,50	13,3649	-8,9202	0,3537	-12,5522
17,00	12,1931	-9,0120	0,3159	-12,6652

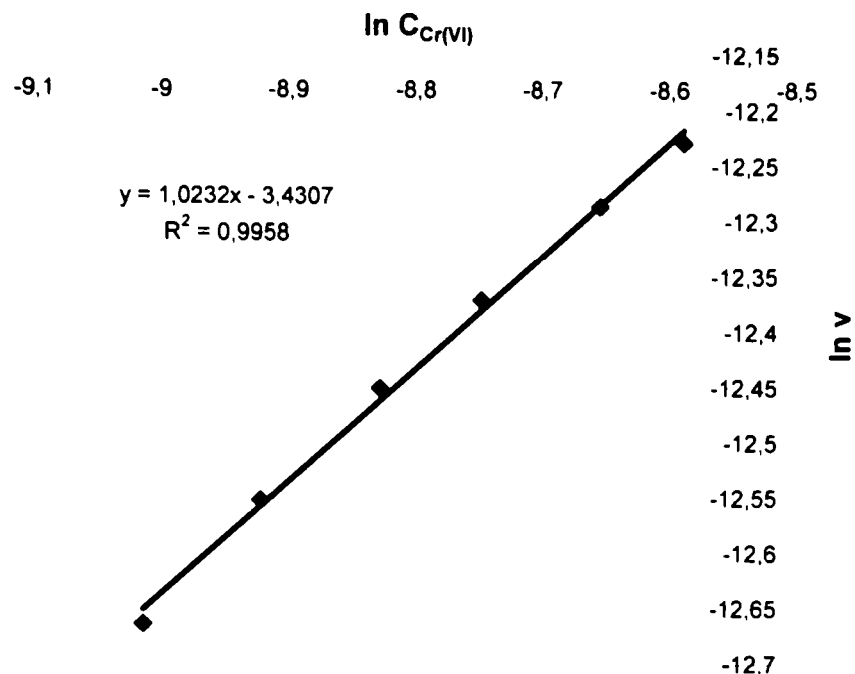


Figura 65. Variația logaritmului vitezei de reacție cu logaritmul concentrației Cr(VI), la 40° C, pH = 4,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = 19,23 · 10⁻⁵ M.

Dreapta din figura 65 este caracterizată de ecuația (102) obținută prin regresie liniară:

$$y = 1,0232x - 3,4307 \quad (102)$$

Panta acestei drepte este ordinul de reacție, iar ordonata la origine este ln,k. Deci:

$$n = 1,0905$$

$$k = e^{-3,4307} = 0,0323$$

2.2.3.10.3. Evaluarea prin metoda diferențială analitică

Pentru calculul ordinului de reacție prin metoda diferențială analitică au fost aleși doi timpi: 1,00 și 17,00 minute, pentru care au fost calculate vitezele, în mod similar celui prezentat la capitolul 2.2.3.10.2. Ordinul de reacție va fi egal cu:

$$n = \frac{\ln v_1 - \ln v_{17}}{\ln C_1 - \ln C_{17}} = \frac{\ln 0,4887 \cdot 10^{-5} - \ln 0,3159 \cdot 10^{-5}}{\ln 18,6299 \cdot 10^{-5} - \ln 12,1931 \cdot 10^{-5}} = \frac{-12,2289 + 12,6652}{-8,5881 + 9,0120} = \frac{0,4363}{0,4239} = 1,0292$$

2.2.3.10.4. Evaluarea ordinului de reacție și a constantei experimentale de viteză la 40° C, pH = 4,1 și C_{Cr(VI)} = 19,23 · 10⁻⁵ M

Din metoda diferențială și integrală rezultă faptul că, la 40° C și pH = 4,1, avem o cinetică de ordinul 1. Valoarea constantei de viteză este calculată ca fiind media aritmetică între valorile obținute prin cele două metode, după cum este redat în tabelul 46.

Tabelul 46. Valoarea constantei de viteză, la 40° C, pH = 4,1 și C_{Cr(VI)} = 19,23 · 10⁻⁵ M.

k (min ⁻¹)		k _{exp} (min ⁻¹)
Metoda integrală	Metoda diferențială	
0,0265	0,0323	0,0294

2.2.3.11. Determinarea ordinului parțial de reacție în raport cu Cr(VI) și a constantei vitezei de reacție la pH = 4,1, $C_{Cr(VI)} = 19,23 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ și 50° C

2.2.3.11.1. Evaluarea prin metoda integrală grafică

Pentru reprezentarea grafică a ecuațiilor cinetice integrate $C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin zero), $\ln C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin unu) și $1/C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin doi) au fost utilizate datele prezentate în tabelul 47, obținute până la timpul de 18 minute. Din studiul celor trei diagrame obținute, prezentate în figurile 66 – 68, se constată că cel mai bun coeficient de corelare este cel al dreptei obținute la reprezentarea grafică corespunzătoare unei cinetici de ordinul 1 (figura 67).

Tabelul 47. Variația în timp a $C_{Cr(VI)}$, $\ln C_{Cr(VI)}$ și a $1/C_{Cr(VI)}$, la 50° C , pH = 4,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $19,23 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Timpul (minute)	$C_{Cr(VI)} \cdot 10^5 \text{ M}$	$\ln C_{Cr(VI)}$	$1/C_{Cr(VI)}$
0	19,23	-8,5564	5200,2080
3,00	17,35	-8,6593	5763,6887
6,00	16,47	-8,7113	6071,6454
9,00	14,80	-8,8182	6756,7567
12,00	13,75	-8,8918	7272,7272
15,00	12,85	-8,9595	7782,1011
18,00	11,60	-9,0619	8620,6896

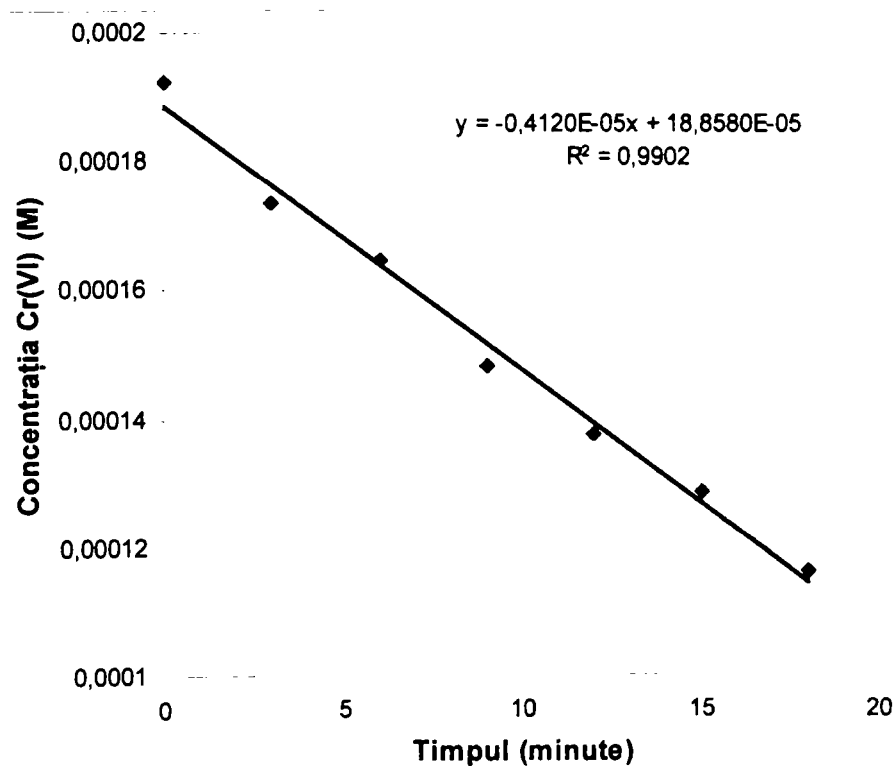


Figura 66. Variația în timp a concentrației Cr(VI), la 50° C , pH = 4,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $19,23 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

În acest caz valoarea constantei de viteză este dată de valoarea cu semn schimbat a pantei ecuației (103) ce caracterizează această dreaptă, obținută prin regresie liniară:

$$y = -0,0274x - 8,5622 \quad (103)$$

Deci:

$$n = 1; k = 0,0274$$

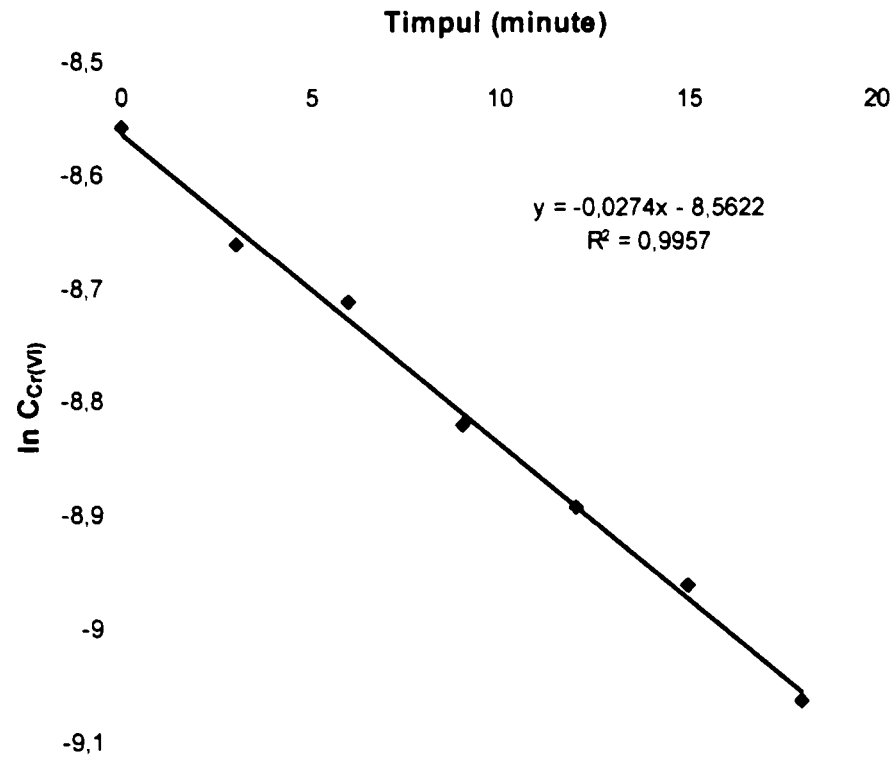


Figura 67. Variația în timp a $\ln C_{Cr(VI)}$, la $50^\circ C$, $pH = 4,1$ și o concentrație inițială a $Cr(VI) = 19,23 \cdot 10^{-5} M$.

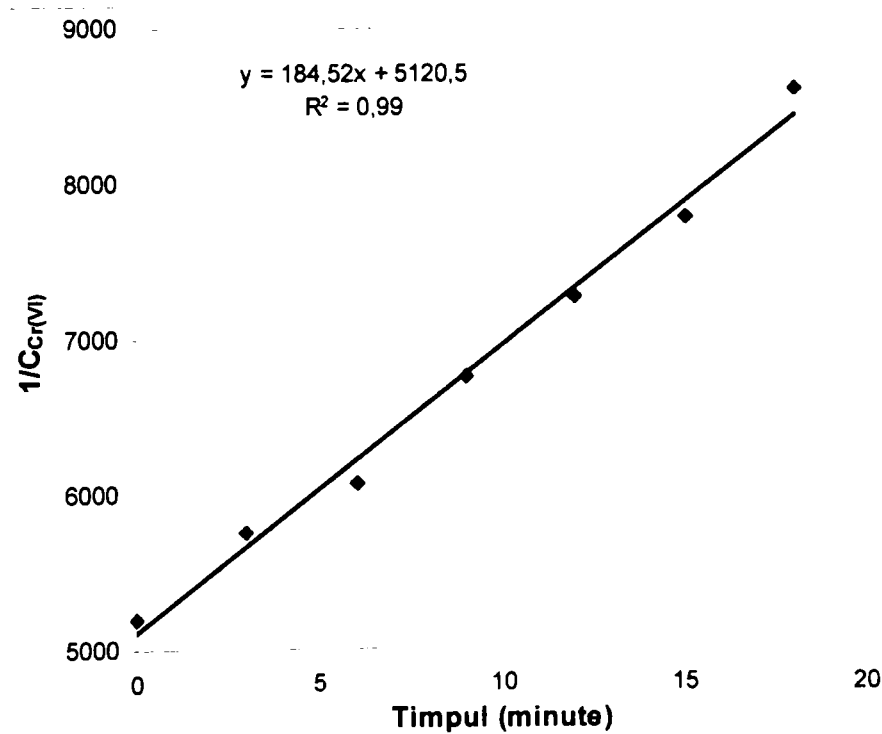


Figura 68. Variația în timp a $1/C_{Cr(VI)}$, la $50^\circ C$, $pH = 4,1$ și o concentrație inițială a $Cr(VI) = 19,23 \cdot 10^{-5} M$.

2.2.3.11.2. Evaluarea prin metoda diferențială grafică

Dacă reprezentarea grafică a dependenței $C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ este asimilată unei curbe, după cum se poate observa în figura 69, aceasta va fi caracterizată de ecuația (104) obținută prin regresie polinomială de ordinul doi:

$$y(x) = 0,0057 \cdot 10^{-5}x^2 - 0,5142 \cdot 10^{-5}x + 19,1140 \cdot 10^{-5} \quad (104)$$

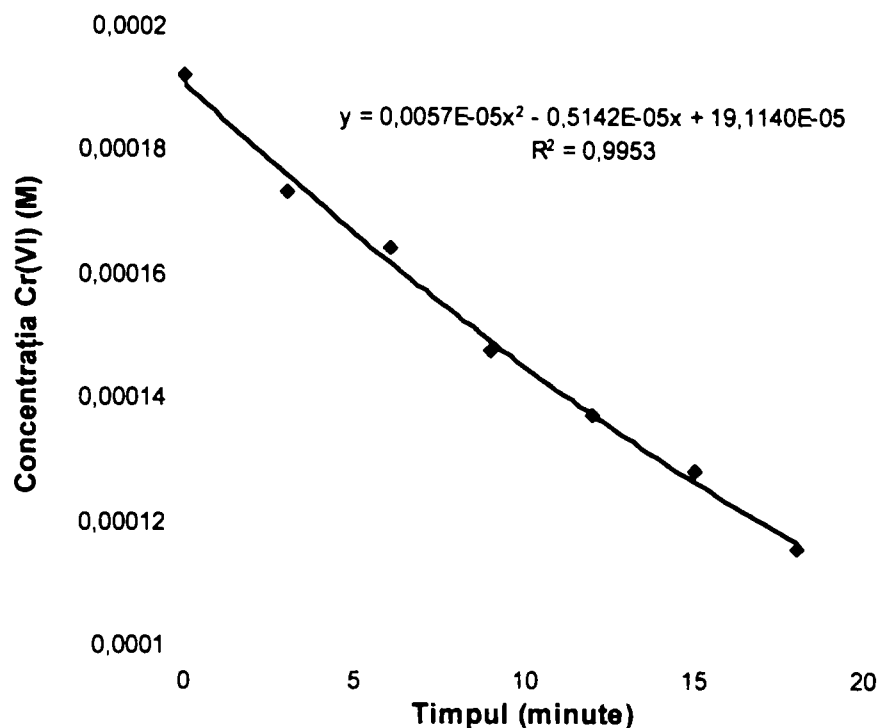


Figura 69. Variația în timp a concentrației Cr(VI), la 50° C, pH = 4,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = 19,23 · 10⁻⁵ M.

Viteza de reacție (v) la o anumită valoare de timp este chiar tangenta la această curbă la timpul respectiv, care la rândul ei este egală cu valoarea derivatei de ordinul întâi a ecuației (104) la timpul respectiv:

$$v(x) = y'(x) = 0,0114 \cdot 10^{-5}x - 0,5142 \cdot 10^{-5} \quad (105)$$

Pe baza ecuației (105) au fost calculate vitezele de reacție la diferiți timpi, valori prezentate în tabelul 48. Cu ajutorul datelor din tabelul 48 a fost trasată dependența $\ln v = f(\ln C_{Cr(VI)})$, prezentată în figura 70.

Tabelul 48. Date cinetice experimentale necesare trasării dependenței $\ln v = f(\ln C_{Cr(VI)})$, la 50° C, pH = 4,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = 19,23 · 10⁻⁵ M.

Timpul (minute)	$C_{Cr(VI)} \cdot 10^5$ (M)	$\ln C_{Cr(VI)}$	Viteza $\cdot 10^5$ (M · min ⁻¹)	$\ln v$
1,00	18,6055	-8,5894	0,5028	-12,2004
3,50	17,3841	-8,6573	0,4743	-12,2588
7,00	15,7939	-8,7533	0,4344	-12,3467
10,00	14,5420	-8,8358	0,4002	-12,4287
13,50	13,2111	-8,9318	0,3603	-12,5337
17,00	12,0199	-9,0263	0,3204	-12,6511

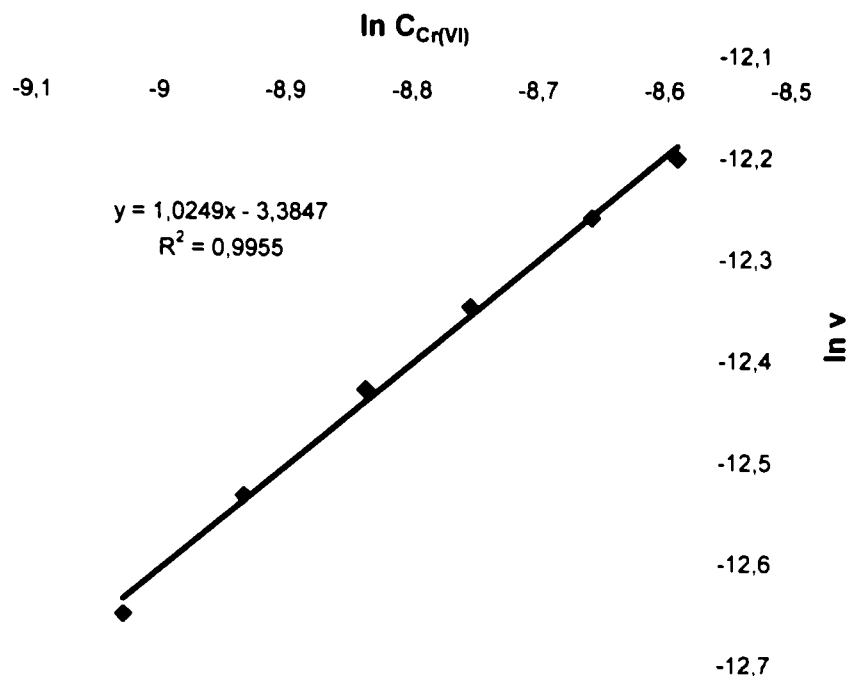


Figura 70. Variația logaritmului vitezei de reacție cu logaritmul concentrației Cr(VI), la 50° C, pH = 4,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = 19,23 · 10⁻⁵ M.

Dreapta din figura 70 este caracterizată de ecuația (106) obținută prin regresie liniară:

$$y = 1,0249x - 3,3847 \quad (106)$$

Panta acestei drepte este ordinul de reacție, iar ordonata la origine este ln k. Deci:

$$n = 1,0249$$

$$k = e^{-3,3847} = 0,0338$$

2.2.3.11.3. Evaluarea prin metoda diferențială analitică

Pentru calculul ordinului de reacție prin metoda diferențială analitică au fost aleși doi timpi: 1,00 și 17,00 minute, pentru care au fost calculate vitezele, în mod similar celui prezentat la capitolul 2.2.3.11.2. Ordinul de reacție va fi egal cu:

$$n = \frac{\ln v_1 - \ln v_{17}}{\ln C_1 - \ln C_{17}} = \frac{\ln 0,5028 \cdot 10^{-5} - \ln 0,3204 \cdot 10^{-5}}{\ln 18,6055 \cdot 10^{-5} - \ln 12,0199 \cdot 10^{-5}} = \frac{-12,2004 + 12,6511}{-8,5894 + 9,0236} = \frac{0,4507}{0,4342} = 1,0380$$

2.2.3.11.4. Evaluarea ordinului de reacție și a constantei experimentale de viteză la 50° C, pH = 4,1 și C_{Cr(VI)} = 19,23 · 10⁻⁵ M

Din metoda diferențială și integrală rezultă faptul că, la 50° C și pH = 4,1, avem o cinetică de ordinul 1. Valoarea constantei de viteză este calculată ca fiind media aritmetică între valorile obținute prin cele două metode, după cum este redat în tabelul 49.

Tabelul 49. Valoarea constantei de viteză, la 50° C, pH = 4,1 și C_{Cr(VI)} = 19,23 · 10⁻⁵ M.

k (min ⁻¹)		k _{exp} (min ⁻¹)
Metoda integrală	Metoda diferențială	
0,02747	0,0338	0,0306

2.2.3.12. Determinarea ordinului parțial de reacție în raport cu Cr(VI) și a constantei vitezei de reacție la pH = 5,0, $C_{Cr(VI)} = 1,92 \cdot 10^{-5}$ M și 24° C

2.2.3.12.1. Evaluarea prin metoda integrală grafică

Pentru reprezentarea grafică a ecuațiilor cinetice integrate $C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin zero), $\ln C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin unu) și $1/C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin doi) au fost utilizate datele prezentate în tabelul 50 obținute până la timpul de 8 minute. Din studiul celor trei diagrame obținute, prezentate în figurile 71 – 73, se constată că cel mai bun coeficient de corelare este cel al dreptei obținute la reprezentarea grafică corespunzătoare unei cinetici de ordinul 1 (figura 72).

Tabelul 50. Variația în timp a $C_{Cr(VI)}$, $\ln C_{Cr(VI)}$ și a $1/C_{Cr(VI)}$, la 24° C, pH = 5,0 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $1,92 \cdot 10^{-5}$ M.

Timpul (minute)	$C_{Cr(VI)} \cdot 10^5$ M	$\ln C_{Cr(VI)}$	$1/C_{Cr(VI)}$
0,00	1,92	-10,8606	52083,3333
1,00	1,77	-10,9419	56497,1751
2,00	1,69	-10,9881	59171,5976
3,00	1,55	-11,0746	64516,1290
4,00	1,45	-11,1413	68965,5172
5,00	1,35	-11,2128	74074,0740
6,00	1,28	-11,2660	78125,0000
7,00	1,19	-11,3389	84033,6134
8,00	1,10	-11,4176	90909,0909

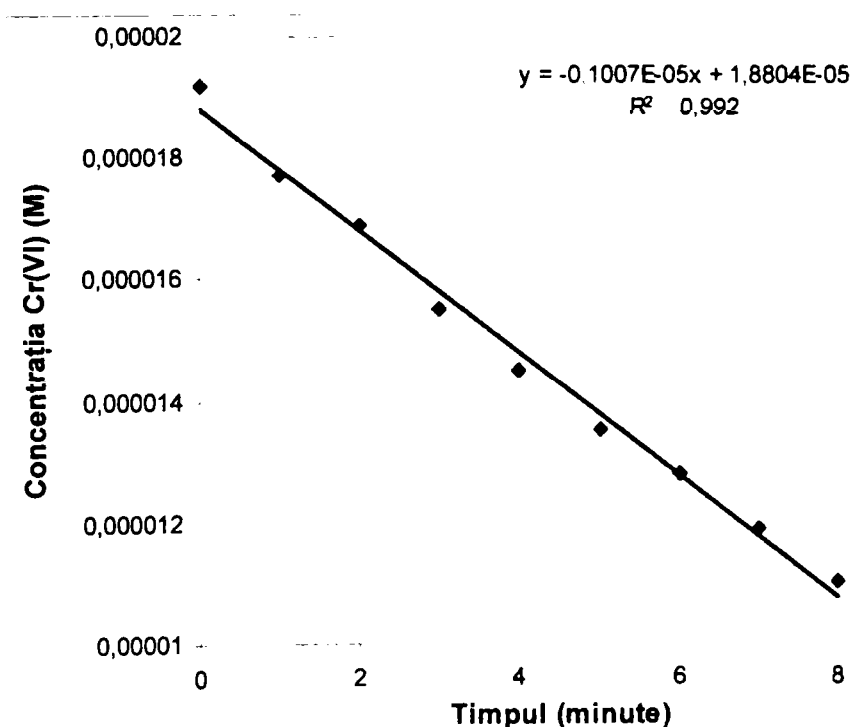


Figura 71. Variația în timp a concentrației Cr(VI), la 24° C, pH = 5,0 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $1,92 \cdot 10^{-5}$ M.

În acest caz valoarea constantei de viteză este dată de valoarea cu semn schimbat a pantei ecuației (107) ce caracterizează această dreaptă, obținută prin regresie liniară:

$$y = -0,0685x - 10,864 \quad (107)$$

Deci:

$$n = 1; k = 0,0685$$

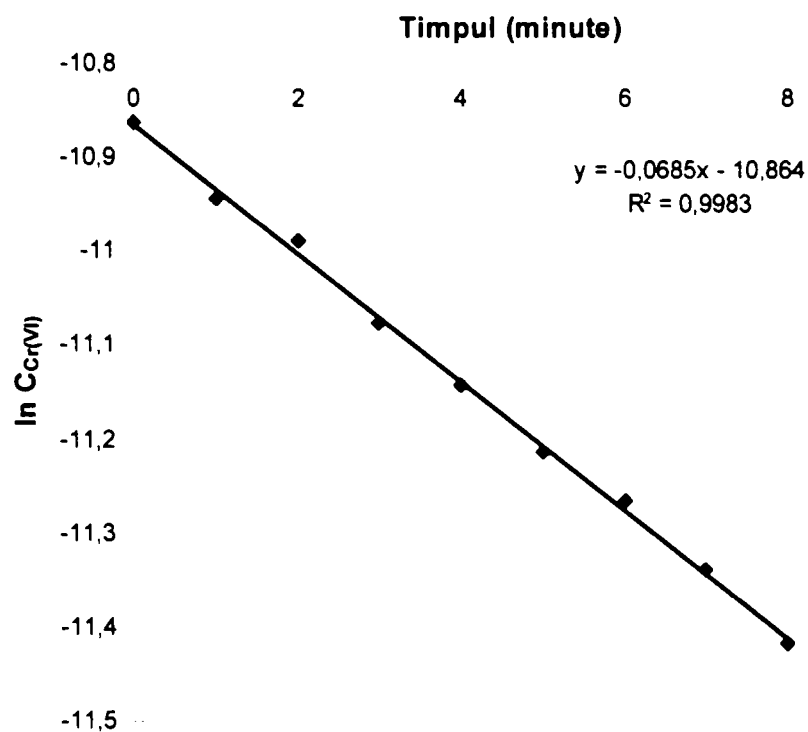


Figura 72. Variația în timp a $\ln C_{Cr(VI)}$, la $24^\circ C$, $pH = 5,0$ și o concentrație inițială a $Cr(VI) = 1,92 \cdot 10^{-5} M$.

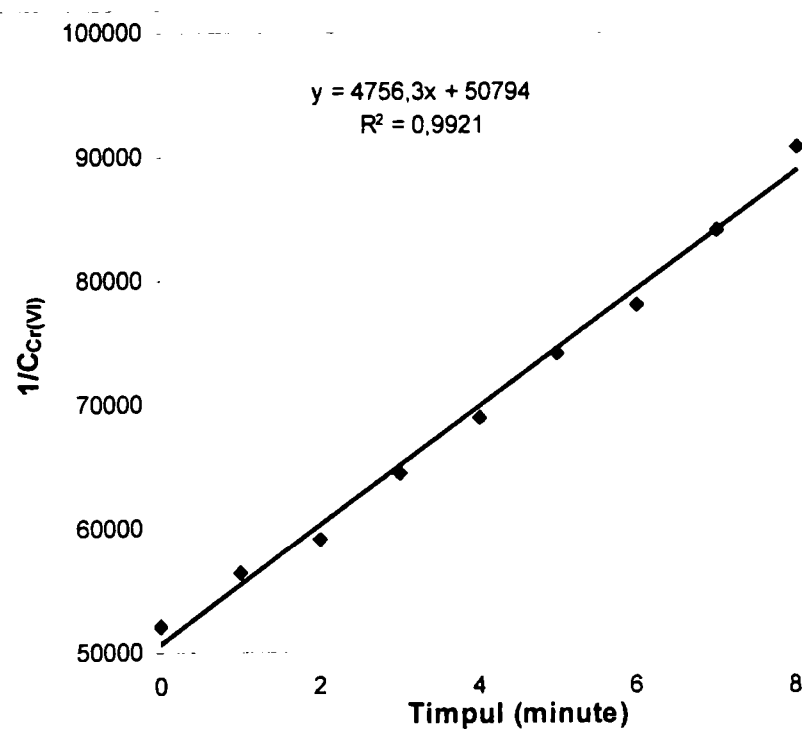


Figura 73. Variația în timp a $1/C_{Cr(VI)}$, la $24^\circ C$, $pH = 5,0$ și o concentrație inițială a $Cr(VI) = 1,92 \cdot 10^{-5} M$.

2.2.3.12.2. Evaluarea prin metoda diferențială grafică

Dacă reprezentarea grafică a dependenței $C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ este asimilată unei curbe, după cum se poate observa în figura 74, aceasta va fi caracterizată de ecuația (108) obținută prin regresie polinomială de ordinul doi:

$$y(x) = 0,0035 \cdot 10^{-5}x^2 - 0,1285 \cdot 10^{-5}x + 1,9130 \cdot 10^{-5} \quad (108)$$

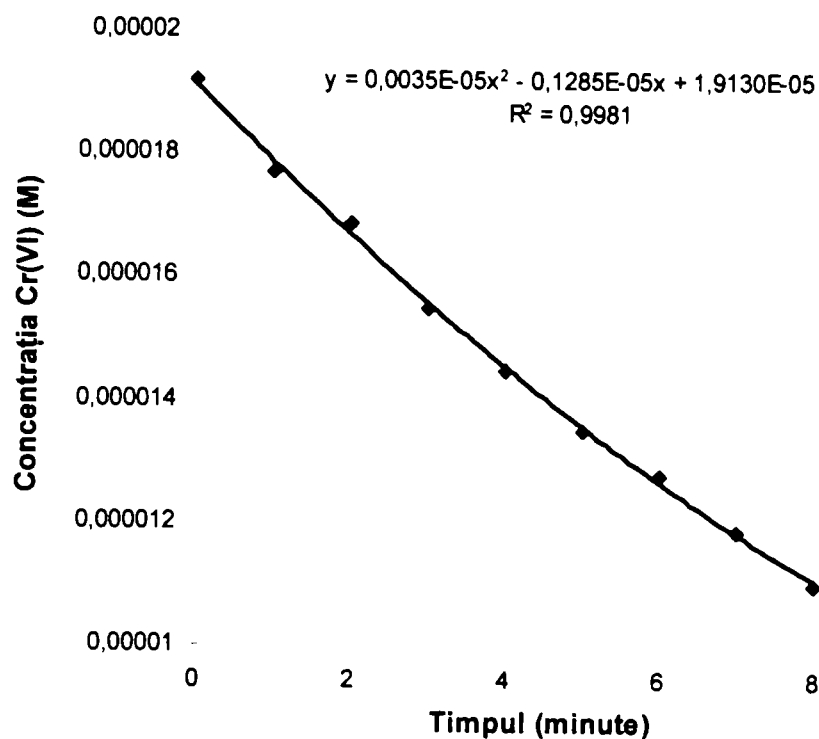


Figura 74. Variația în timp a concentrației Cr(VI), la 24° C, pH = 5,0 și o concentrație inițială a Cr(VI) = 1,92 · 10⁻⁵ M.

Viteza de reacție (v) la o anumită valoare de timp este chiar tangenta la această curbă la timpul respectiv, care la rândul ei este egală cu valoarea derivatei de ordinul întâi a ecuației (108) la timpul respectiv:

$$v(x) = y'(x) = 0,007 \cdot 10^{-5}x - 0,1285 \cdot 10^{-5} \quad (109)$$

Pe baza ecuației (109) au fost calculate vitezele de reacție la diferiți timpi, valori prezentate în tabelul 51. Cu ajutorul datelor din tabelul 51 a fost trasată dependența $\ln v = f(\ln C_{Cr(VI)})$, prezentată în figura 75.

Tabelul 51. Date cinetice experimentale necesare trasării dependenței $\ln v = f(\ln C_{Cr(VI)})$, la 24° C, pH = 5,0 și o concentrație inițială a Cr(VI) = 1,92 · 10⁻⁵ M.

Timpul (minute)	$C_{Cr(VI)} \cdot 10^5$ (M)	$\ln C_{Cr(VI)}$	Viteza 10^5 (M · min ⁻¹)	$\ln v$
1,00	1,7880	-10,9318	0,1215	-13,6207
2,00	1,6700	-11,0001	0,1145	-13,6801
3,00	1,5590	-11,0688	0,1075	-13,7431
4,00	1,4550	-11,1379	0,1005	-13,8105
5,00	1,3580	-11,2069	0,0935	-13,8827
6,00	1,2680	-11,2754	0,0865	-13,9605
7,00	1,1850	-11,3431	0,0795	-14,0449

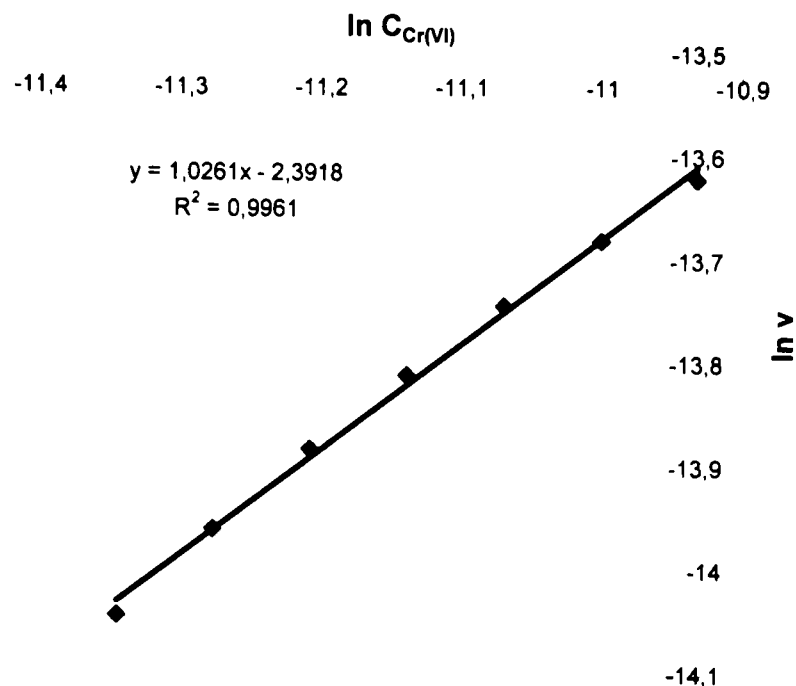


Figura 75. Variația logaritmului vitezei de reacție cu logaritmul concentrației Cr(VI), la 24° C, pH = 5,0 și o concentrație inițială a Cr(VI) = 1,92 · 10⁻⁵ M.

Dreapta din figura 75 este caracterizată de ecuația (110) obținută prin regresie liniară:

$$y = 1,0261x - 2,3918 \quad (110)$$

Panta acestei drepte este ordinul de reacție, iar ordonata la origine este $\ln k$. Deci:

$$n = 1,0261$$

$$k = e^{-2,3918} = 0,0914$$

2.2.3.12.3. Evaluarea prin metoda diferențială analitică

Pentru calculul ordinului de reacție prin metoda diferențială analitică au fost aleși doi timpi: 1,00 și 7,00 minute, pentru care au fost calculate vitezele, în mod similar celui prezentat la capitolul 2.2.3.12.2. Ordinul de reacție va fi egal cu:

$$n = \frac{\ln v_1 - \ln v_7}{\ln C_1 - \ln C_7} = \frac{\ln 0,1215 \cdot 10^{-5} - \ln 0,0795 \cdot 10^{-5}}{\ln 1,7880 \cdot 10^{-5} - \ln 1,1850 \cdot 10^{-5}} = \frac{-13,6207 + 14,0449}{-10,9318 + 11,3431} = \frac{0,4242}{0,4113} = 1,0313$$

2.2.3.12.4. Evaluarea ordinului de reacție și a constantei experimentale de viteză la 24° C, pH = 5,0 și C_{Cr(VI)} = 1,92 · 10⁻⁵ M

Din metoda diferențială și integrală rezultă faptul că, la 24° C și pH = 5,0, avem o cinetică de ordinul 1. Valoarea constantei de viteză este calculată ca fiind media aritmetică între valorile obținute prin cele două metode, după cum este redat în tabelul 52.

Tabelul 52. Valoarea constantei de viteză, la 24° C, pH = 5,0 și C_{Cr(VI)} = 1,92 · 10⁻⁵ M.

k (min ⁻¹)		k _{exp} (min ⁻¹)
Metoda integrală	Metoda diferențială	
0,0685	0,0914	0,0799

2.2.3.13. Determinarea ordinului parțial de reacție în raport cu Cr(VI) și a constantei vitezei de reacție la pH = 5,0, $C_{Cr(VI)} = 3,84 \cdot 10^{-5}$ M și 24° C

2.2.3.13.1. Evaluarea prin metoda integrală grafică

Pentru reprezentarea grafică a ecuațiilor cinetice integrate $C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin zero), $\ln C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin unu) și $1/C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin doi) au fost utilizate datele prezentate în tabelul 53, obținute până la timpul de 14 minute. Din studiul celor trei diagrame obținute, prezentate în figurile 76 – 78, se constată că cel mai bun coeficient de corelare este cel al dreptei obținute la reprezentarea grafică corespunzătoare unei cinetici de ordinul 1 (figura 77).

Tabelul 53. Variația în timp a $C_{Cr(VI)}$, $\ln C_{Cr(VI)}$ și a $1/C_{Cr(VI)}$, la 24° C, pH = 5.0 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $3,84 \cdot 10^{-5}$ M.

Timpul (minute)	$C_{Cr(VI)} \cdot 10^5$ M	$\ln C_{Cr(VI)}$	$1/C_{Cr(VI)}$
0,00	3,84	-10,1674	26041,6666
2,00	3,57	-10,2403	28011,2044
4,00	3,28	-10,3250	30487,8048
6,00	3,02	-10,4076	33112,5827
8,00	2,85	-10,4656	35087,7192
10,00	2,63	-10,5459	38022,8136
12,00	2,43	-10,6250	41152,2633
14,00	2,24	-10,7064	44642,8571

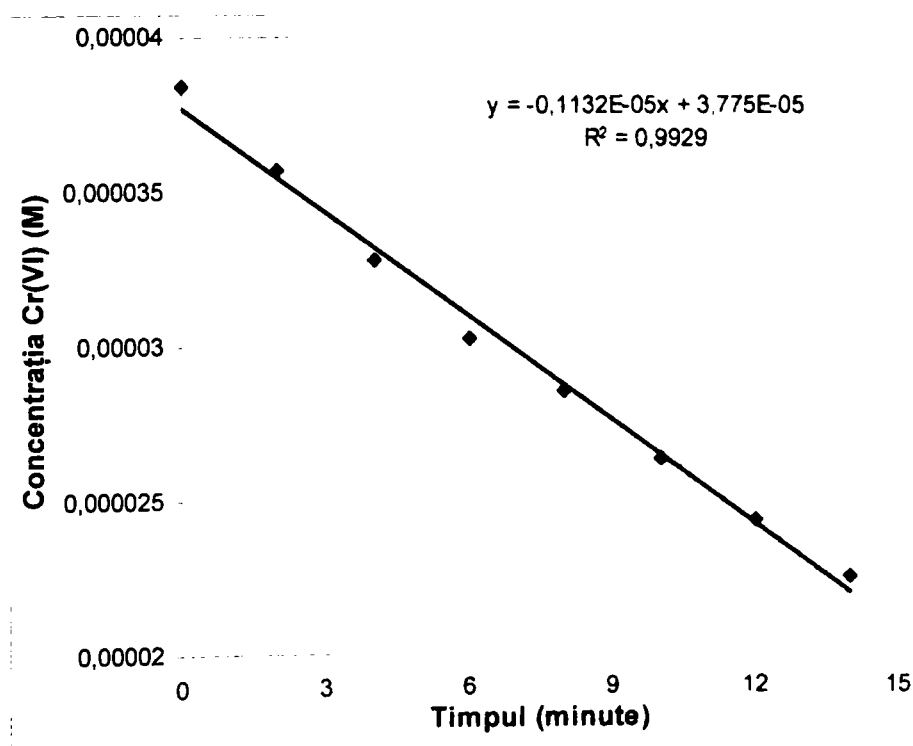


Figura 76. Variația în timp a concentrației Cr(VI), la 24° C, pH = 5,0 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $3,84 \cdot 10^{-5}$ M.

În acest caz valoarea constantei de viteză este dată de valoarea cu semn schimbat a pantei ecuației (111) ce caracterizează această dreaptă, obținută prin regresie liniară:

$$y = -0,0380x - 10,1700 \quad (111)$$

Deci: $n = 1; k = 0,0380$

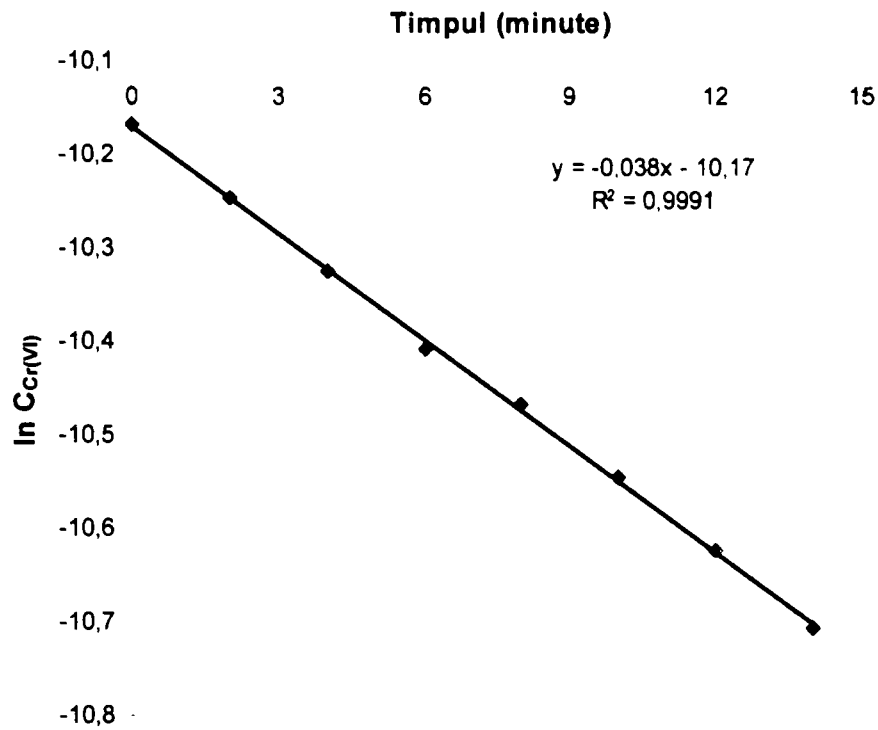


Figura 77. Variația în timp a $\ln C_{Cr(VI)}$, la $24^\circ C$, $pH = 5,0$ și o concentrație inițială a $Cr(VI) = 3,84 \cdot 10^{-5} M$.

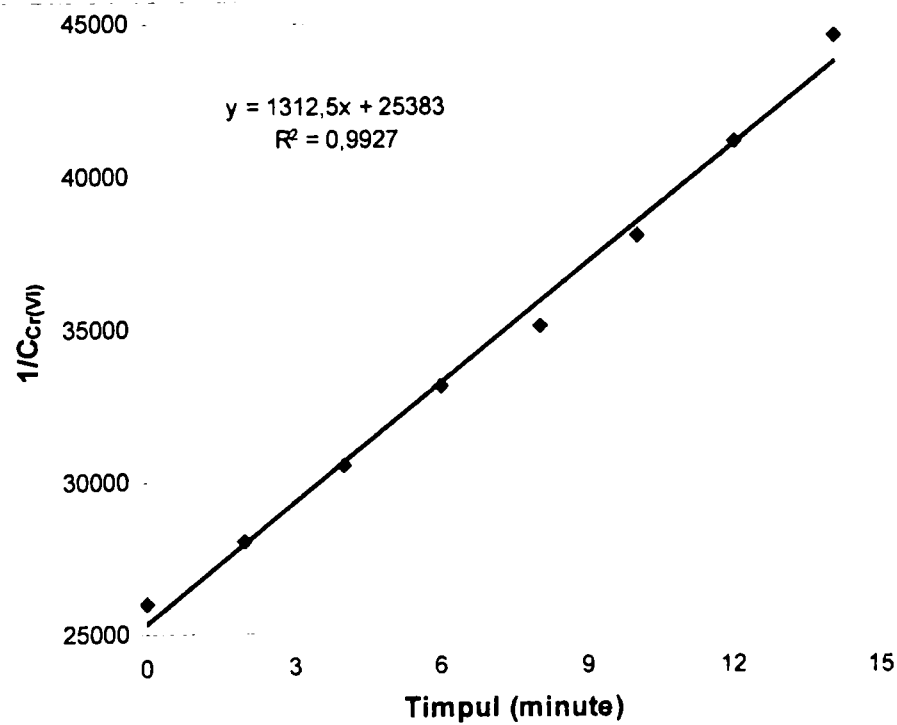


Figura 78. Variația în timp a $1/C_{Cr(VI)}$, la $24^\circ C$, $pH = 5,0$ și o concentrație inițială a $Cr(VI) = 3,84 \cdot 10^{-5} M$.

2.2.3.13.2. Evaluarea prin metoda diferențială grafică

Dacă reprezentarea grafică a dependenței $C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ este asimilată unei curbe, după cum se poate observa în figura 79, aceasta va fi caracterizată de ecuația (112) obținută prin regresie polinomială de ordinul doi:

$$y(x) = 0,0022 \cdot 10^{-5}x^2 - 0,1440 \cdot 10^{-5}x + 3,8367 \cdot 10^{-5} \quad (112)$$

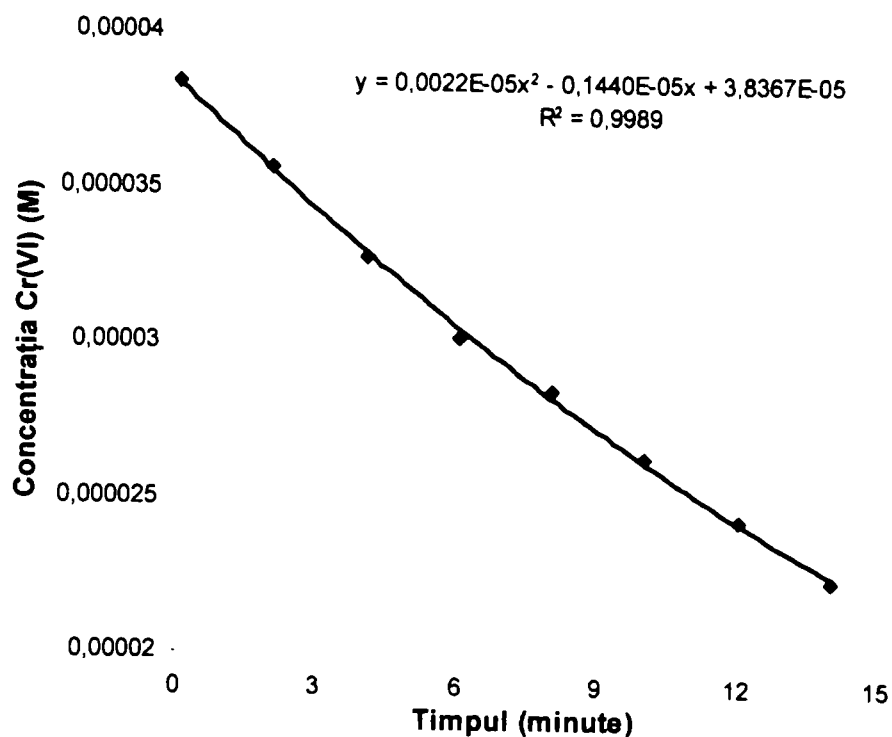


Figura 79. Variația în timp a concentrației Cr(VI), la pH = 5,0 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $3,84 \cdot 10^{-5}$ M.

Viteza de reacție (v) la o anumită valoare de timp este chiar tangenta la această curbă la timpul respectiv, care la rândul ei este egală cu valoarea derivatei de ordinul întâi a ecuației (112) la timpul respectiv:

$$v(x) = y'(x) = 0,0044 \cdot 10^{-5}x - 0,1440 \cdot 10^{-5} \quad (113)$$

Pe baza ecuației (113) au fost calculate vitezele de reacție la diferiți timpi, valori prezentate în tabelul 54. Cu ajutorul datelor din tabelul 54 a fost trasată dependența $\ln v = f(\ln C_{Cr(VI)})$, prezentată în figura 80.

Tabelul 54. Date cinetice experimentale necesare trasării dependenței $\ln v = f(\ln C_{Cr(VI)})$, la 24°C , pH = 5,0 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $3,84 \cdot 10^{-5}$ M.

Timpul (minute)	$C_{Cr(VI)} \cdot 10^5$ (M)	$\ln C_{Cr(VI)}$	Viteza 10^5 ($\text{M} \cdot \text{min}^{-1}$)	$\ln v$
1,00	3,6949	-10,2059	0,1396	-13,4818
3,00	3,4245	-10,2819	0,1308	-13,5470
5,00	3,1717	-10,3586	0,1220	-13,6166
7,00	2,9365	-10,4357	0,1132	-13,6915
9,00	2,7189	-10,5126	0,1044	-13,7724
11,00	2,5189	-10,5891	0,0956	-13,8605
13,00	2,3365	-10,6642	0,0868	-13,9570

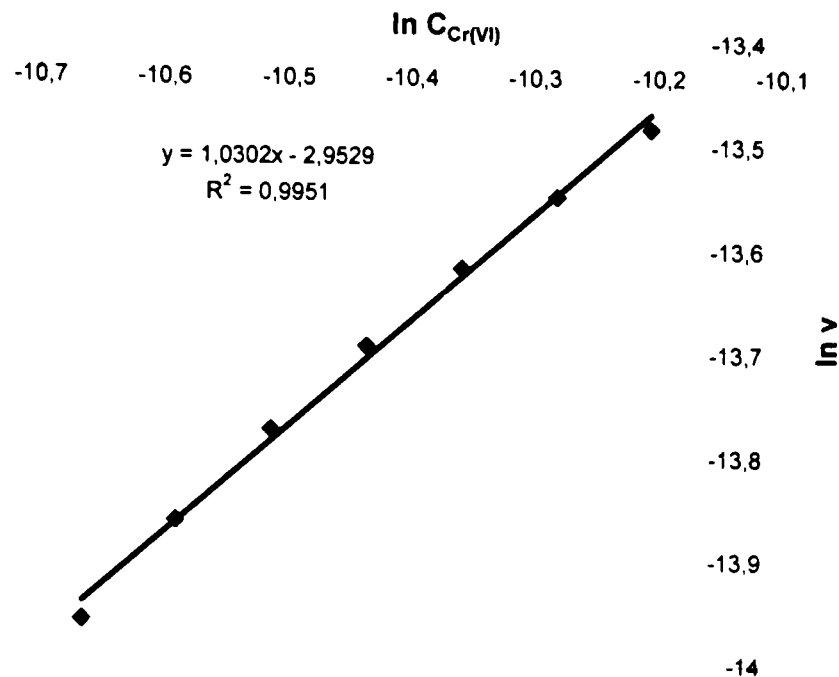


Figura 80. Variația logaritmului vitezei de reacție cu logaritmul concentrației Cr(VI), la 24° C, pH = 5,0 și o concentrație inițială a Cr(VI) = 3,84 · 10⁻⁵ M.

Dreapta din figura 80 este caracterizată de ecuația (114) obținută prin regresie liniară:

$$y = 1,0302x - 2,9529 \quad (114)$$

Panta acestei drepte este ordinul de reacție, iar ordonata la origine este ln k. Deci:

$$n = 1,0302$$

$$k = e^{-2,9529} = 0,0521$$

2.2.3.13.3. Evaluarea prin metoda diferențială analitică

Pentru calculul ordinului de reacție prin metoda diferențială analitică au fost aleși doi timpi: 1,00 și 13,00 minute, pentru care au fost calculate vitezele, în mod similar celui prezentat la capitolul 2.2.3.13.2. Ordinul de reacție va fi egal cu:

$$n = \frac{\ln v_1 - \ln v_{13}}{\ln C_1 - \ln C_{13}} = \frac{\ln 0,1396 \cdot 10^{-5} - \ln 0,0868 \cdot 10^{-5}}{\ln 3,6949 \cdot 10^{-5} - \ln 2,3365 \cdot 10^{-5}} = \frac{-13,4818 + 13,9570}{-10,2059 + 10,6642} = \frac{0,4752}{0,4583} = 1,0368$$

2.2.3.13.4. Evaluarea ordinului de reacție și a constantei experimentale de viteză la 24° C, pH = 5,0 și C_{Cr(VI)} = 3,84 · 10⁻⁵ M

Din metoda diferențială și integrală rezultă faptul că, la 24° C și pH = 5,0, avem o cinetică de ordinul 1. Valoarea constantei de viteză este calculată ca fiind media aritmetică între valorile obținute prin cele două metode, după cum este redat în tabelul 55.

Tabelul 55. Valoarea constantei de viteză, la 24° C, pH = 5,0 și C_{Cr(VI)} = 3,84 · 10⁻⁵ M.

k (min ⁻¹)		k _{exp} (min ⁻¹)
Metoda integrală	Metoda diferențială	
0,0380	0,0521	0,0450

2.2.3.14. Determinarea ordinului parțial de reacție în raport cu Cr(VI) și a constantei vitezei de reacție la pH = 5,9, $C_{Cr(VI)} = 1,92 \cdot 10^{-5}$ M și 24° C

2.2.3.14.1. Evaluarea prin metoda integrală grafică

Pentru reprezentarea grafică a ecuațiilor cinetice integrate $C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin zero), $\ln C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin unu) și $1/C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin doi) au fost utilizate datele prezentate în tabelul 56, obținute până la timpul de 14 minute. Din studiul celor trei diagrame obținute, prezentate în figurile 81 – 83, se constată că cel mai bun coeficient de corelare este cel al dreptei obținute la reprezentarea grafică corespunzătoare unei cinetici de ordinul 1 (figura 82).

Tabelul 56. Variația în timp a $C_{Cr(VI)}$, $\ln C_{Cr(VI)}$ și a $1/C_{Cr(VI)}$, la 24° C, pH = 5,9 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $1,92 \cdot 10^{-5}$ M.

Timpul (minute)	$C_{Cr(VI)} \cdot 10^5$ M	$\ln C_{Cr(VI)}$	$1/C_{Cr(VI)}$
0,00	1,92	-10,8606	52083,3333
2,00	1,74	-10,9590	57471,2643
4,00	1,62	-11,0304	61728,3950
6,00	1,50	-11,1074	66666,6666
8,00	1,36	-11,2054	73529,4117
10,00	1,24	-11,2978	80645,1612
12,00	1,18	-11,3474	84745,7627
14,00	1,06	-11,4546	94339,6226

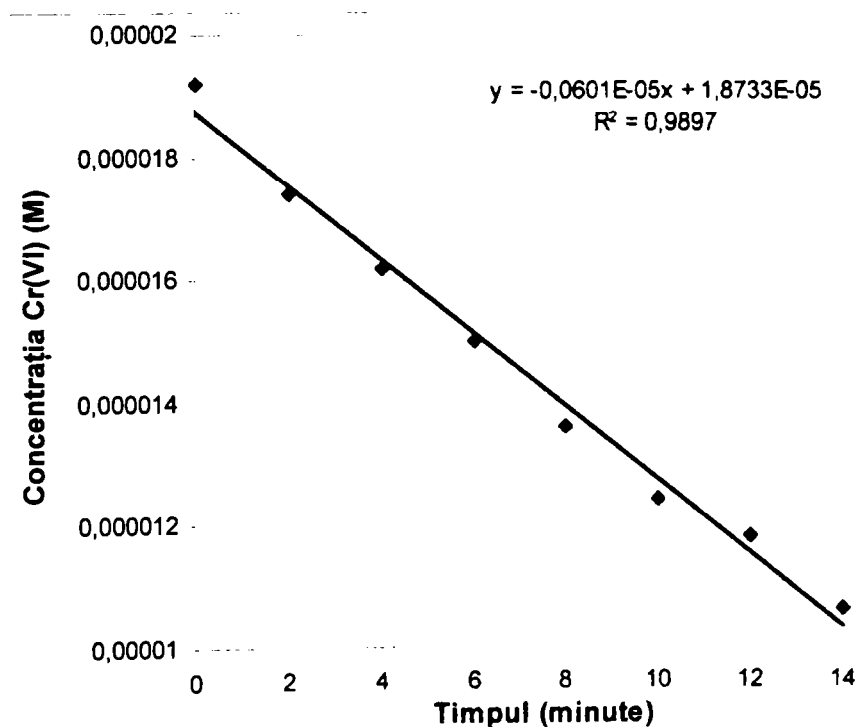


Figura 81. Variația în timp a concentrației Cr(VI), la 24° C, pH = 5,9 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $1,92 \cdot 10^{-5}$ M.

În acest caz valoarea constantei de viteză este dată de valoarea cu semn schimbat a pantei ecuației (115) ce caracterizează această dreaptă, obținută prin regresie liniară:

$$y = -0,0417x - 10,8660 \quad (115)$$

Deci: $n = 1; k = 0,0417$

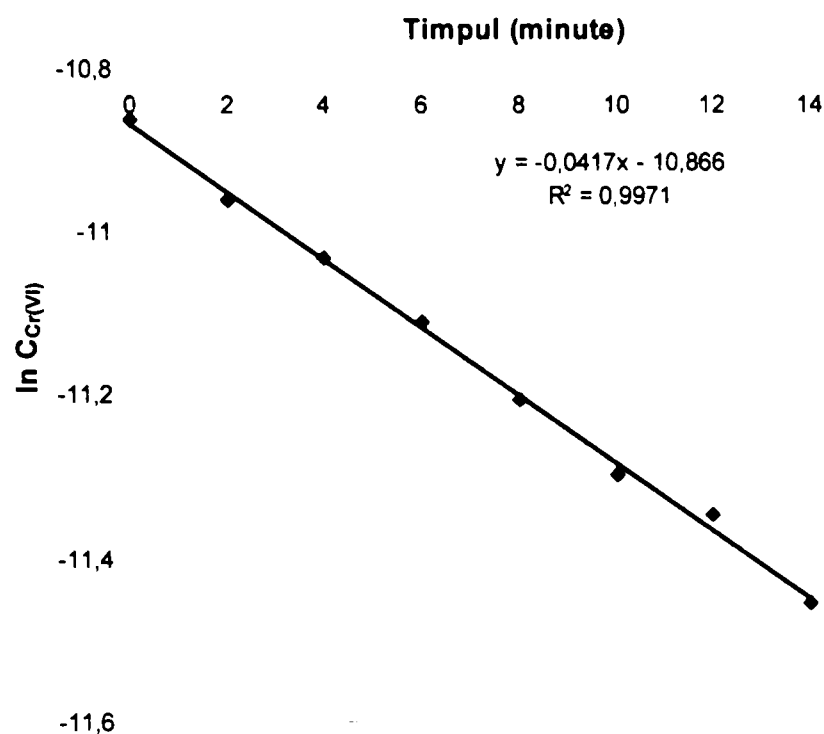


Figura 82. Variația în timp a $\ln C_{Cr(VI)}$, la $24^\circ C$, $pH = 5,9$ și o concentrație inițială a $Cr(VI) = 1,92 \cdot 10^{-5} M$.

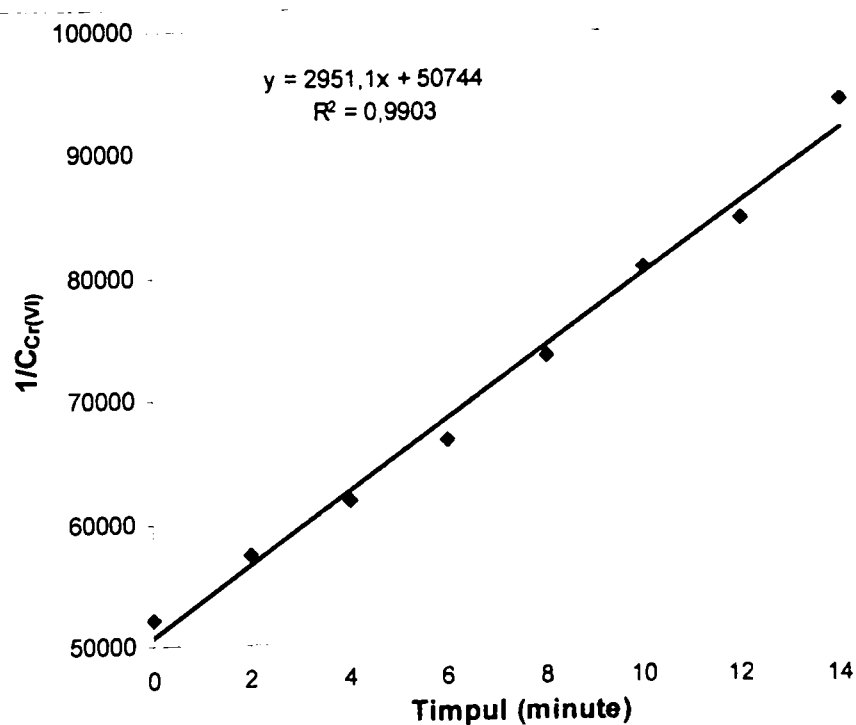


Figura 83. Variația în timp a $1/C_{Cr(VI)}$, la $24^\circ C$, $pH = 5,9$ și o concentrație inițială a $Cr(VI) = 1,92 \cdot 10^{-5} M$.

2.2.3.14.2. Evaluarea prin metoda diferențială grafică

Dacă reprezentarea grafică a dependenței $C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ este asimilată unei curbe, după cum se poate observa în figura 84, aceasta va fi caracterizată de ecuația (116) obținută prin regresie polinomială de ordinul doi:

$$y(x) = 0,0013 \cdot 10^{-5}x^2 - 0,0789 \cdot 10^{-5}x + 1,9108 \cdot 10^{-5} \quad (116)$$

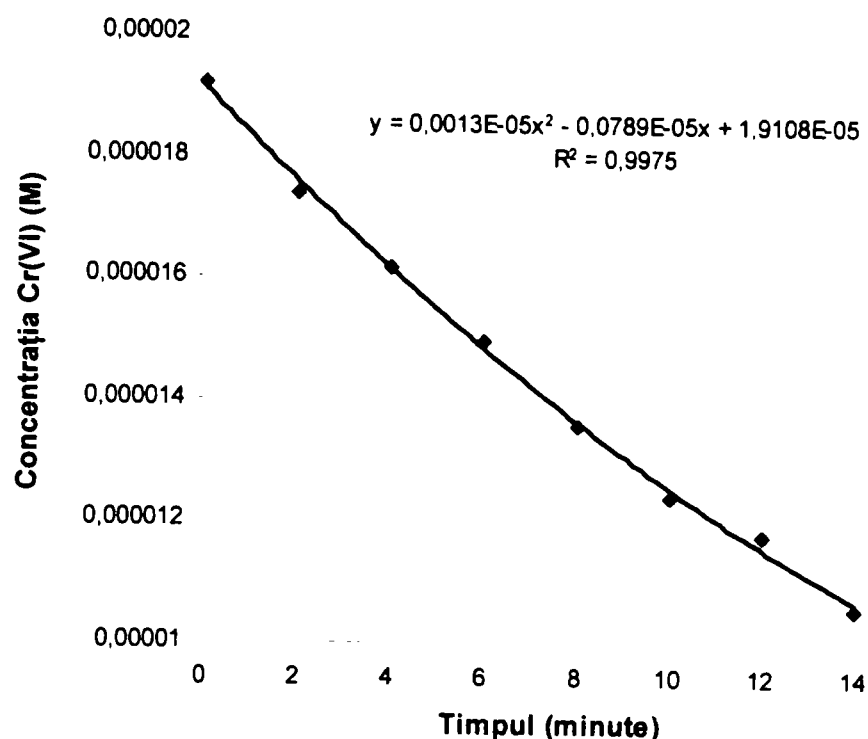


Figura 84. Variația în timp a concentrației Cr(VI), la 24° C, pH = 5,9 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $1,92 \cdot 10^{-5}$ M.

Viteza de reacție (v) la o anumită valoare de timp este chiar tangenta la această curbă la timpul respectiv, care la rândul ei este egală cu valoarea derivatei de ordinul întâi a ecuației (116) la timpul respectiv:

$$v(x) = y'(x) = 0,0026 \cdot 10^{-5}x - 0,0789 \cdot 10^{-5} \quad (117)$$

Pe baza ecuației (117) au fost calculate vitezele de reacție la diferiți timpi, valori prezentate în tabelul 57. Cu ajutorul datelor din tabelul 57 a fost trasată dependența $\ln v = f(\ln C_{Cr(VI)})$, prezentată în figura 85.

Tabelul 57. Date cinetice experimentale necesare trasării dependenței $\ln v = f(\ln C_{Cr(VI)})$, la 24° C, pH = 5,9 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $1,92 \cdot 10^{-5}$ M.

Timpul (minute)	$C_{Cr(VI)} \cdot 10^5$ (M)	$\ln C_{Cr(VI)}$	Viteza 10^5 (M)	$\ln v$
2,00	1,7582	-10,9486	0,0737	-14,1206
4,00	1,6160	-11,0329	0,0685	-14,1938
6,00	1,4842	-11,1180	0,0633	-14,2727
8,00	1,3628	-11,2033	0,0581	-14,3585
10,00	1,2518	-11,2883	0,0529	-14,4522
12,00	1,1512	-11,3721	0,0477	-14,5557

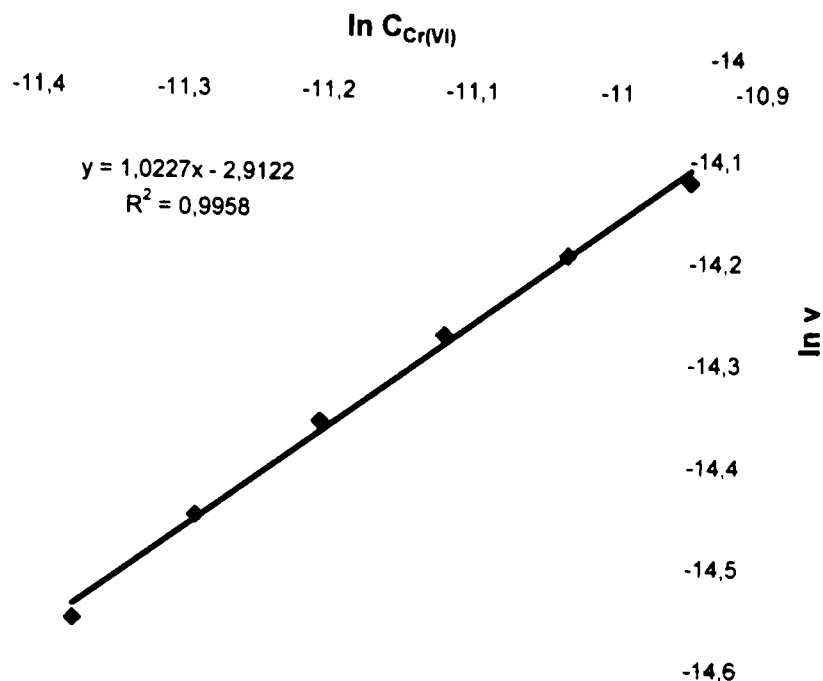


Figura 85. Variația logaritmului vitezei de reacție cu logaritmul concentrației Cr(VI), la 24° C, pH = 5,9 și o concentrație inițială a Cr(VI) = 1,92 · 10⁻⁵ M.

Dreapta din figura 85 este caracterizată de ecuația (118) obținută prin regresie liniară:

$$y = 1,0227x - 2,9122 \quad (118)$$

Panta acestei drepte este ordinul de reacție, iar ordonata la origine este ln k. Deci:

$$n = 1,0227$$

$$k = e^{-2,9122} = 0,0543$$

2.2.3.14.3. Evaluarea prin metoda diferențială analitică

Pentru calculul ordinului de reacție prin metoda diferențială analitică au fost aleși doi timpi: 2,00 și 12,00 minute, pentru care au fost calculate vitezele, în mod similar celui prezentat la capitolul 2.2.3.14.2. Ordinul de reacție va fi egal cu:

$$n = \frac{\ln v_2 - \ln v_{12}}{\ln C_2 - \ln C_{12}} = \frac{\ln 0,0737 \cdot 10^{-5} - \ln 0,0477 \cdot 10^{-5}}{\ln 1,7582 \cdot 10^{-5} - \ln 1,1512 \cdot 10^{-5}} = \frac{-14,1206 + 14,5557}{-10,9486 + 11,3721} = \frac{0,4351}{0,4235} = 1,0273$$

2.2.3.14.4. Evaluarea ordinului de reacție și a constantei experimentale de viteză la 24° C, pH = 5,9 și C_{Cr(VI)} = 1,92 · 10⁻⁵ M

Din metoda diferențială și integrală rezultă faptul că, la 24° C și pH = 5,9, avem o cinetică de ordinul 1. Valoarea constantei de viteză este calculată ca fiind media aritmetică între valorile obținute prin cele două metode, după cum este redat în tabelul 58.

Tabelul 58. Valoarea constantei de viteză, la 24° C, pH = 5,9 și C_{Cr(VI)} = 1,92 · 10⁻⁵ M.

k (min ⁻¹)		k _{exp} (min ⁻¹)
Metoda integrală	Metoda diferențială	
0,0417	0,0543	0,0480

2.2.3.15. Determinarea ordinului parțial de reacție în raport cu Cr(VI) și a constantei vitezei de reacție la pH = 5,9, $C_{Cr(VI)} = 3,84 \times 10^{-5}$ M și 24° C

2.2.3.15.1. Evaluarea prin metoda integrală grafică

Pentru reprezentarea grafică a ecuațiilor cinetice integrate $C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin zero), $\ln C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin unu) și $1/C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin doi) au fost utilizate datele prezentate în tabelul 59, obținute până la timpul de 15 minute. Din studiul celor trei diagrame obținute, prezentate în figurile 86 – 88, se constată că cel mai bun coeficient de corelare este cel al dreptei obținute la reprezentarea grafică corespunzătoare unei cinetici de ordinul 1 (figura 87).

Tabelul 59. Variația în timp a $C_{Cr(VI)}$, $\ln C_{Cr(VI)}$ și a $1/C_{Cr(VI)}$, la 24° C, pH = 5,9 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $3,48 \cdot 10^{-5}$ M.

Timpul (minute)	$C_{Cr(VI)} \cdot 10^5$ M	$\ln C_{Cr(VI)}$	$1/C_{Cr(VI)}$
0,00	3,84	-10,1674	26041.6666
2,50	3,40	-10,2891	29411.7647
5,00	3,20	-10,3497	31250.0000
7,50	2,90	-10,4482	34482.7586
10,00	2,60	-10,5574	38461.5384
12,50	2,39	-10,6416	41841.0041
15,00	2,17	-10,7381	46082.9493

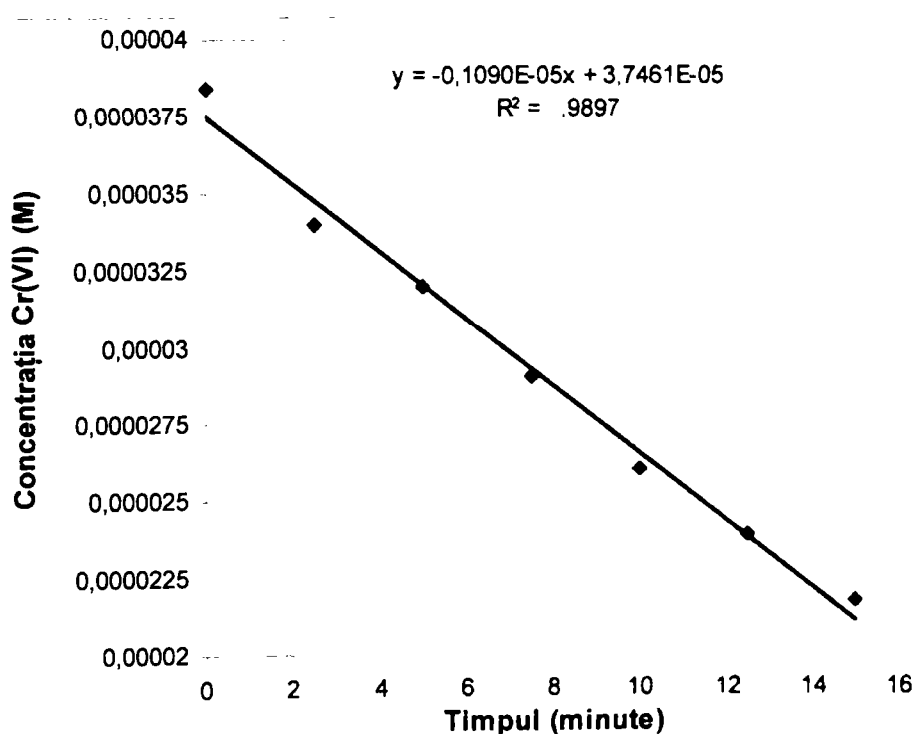


Figura 86. Variația în timp a concentrației Cr(VI), la 24° C, pH = 5,9 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $3,48 \cdot 10^{-5}$ M.

În acest caz valoarea constantei de viteză este dată de valoarea cu semn schimbat a pantei ecuației (119) ce caracterizează această dreaptă, obținută prin regresie liniară:

$$y = -0,0375x - 10,1750 \quad (119)$$

Deci: $n = 1; k = 0,0375$

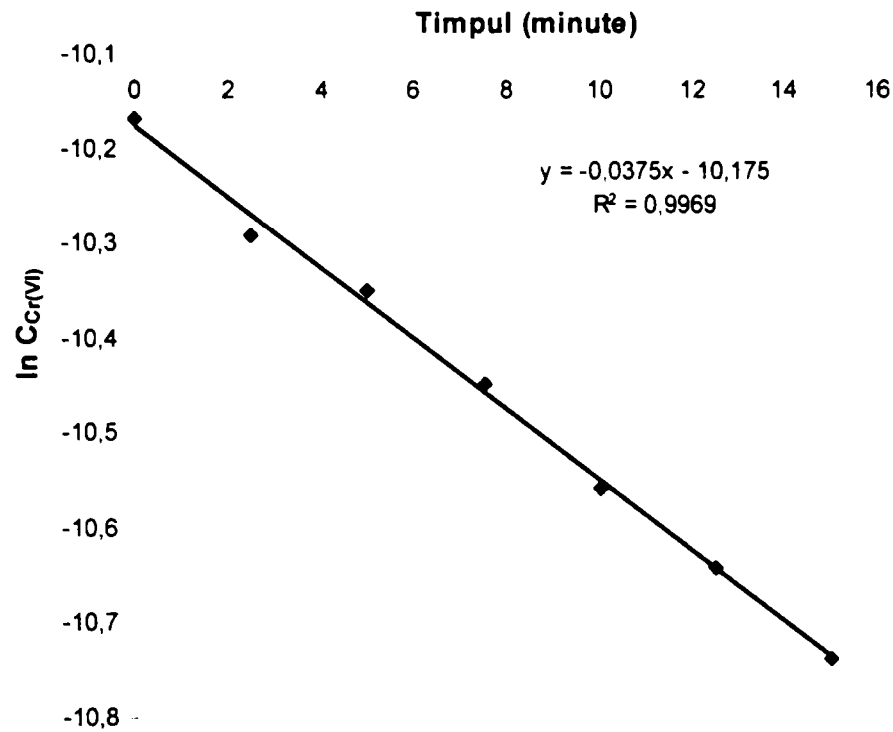


Figura 87. Variația în timp a $\ln C_{Cr(VI)}$, la $24^\circ C$, $pH = 5,9$ și o concentrație inițială a $Cr(VI) = 3,48 \cdot 10^{-5} M$.

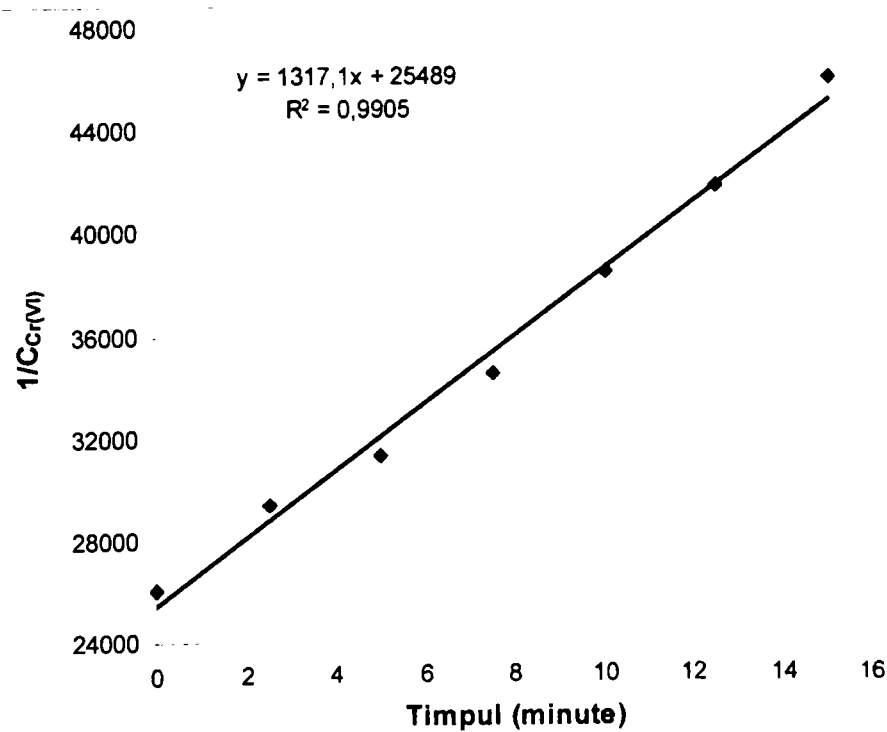


Figura 88. Variația în timp a $1/C_{Cr(VI)}$, la $24^\circ C$, $pH = 5,9$ și o concentrație inițială a $Cr(VI) = 3,48 \cdot 10^{-5} M$.

2.2.3.15.2. Evaluarea prin metoda diferențială grafică

Dacă reprezentarea grafică a dependenței $C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ este asimilată unei curbe, după cum se poate observa în figura 89, aceasta va fi caracterizată de ecuația (120) obținută prin regresie polinomială de ordinul doi:

$$y(x) = 0,0020 \cdot 10^{-5}x^2 - 0,1390 \cdot 10^{-5}x + 3,8086 \cdot 10^{-5} \quad (120)$$

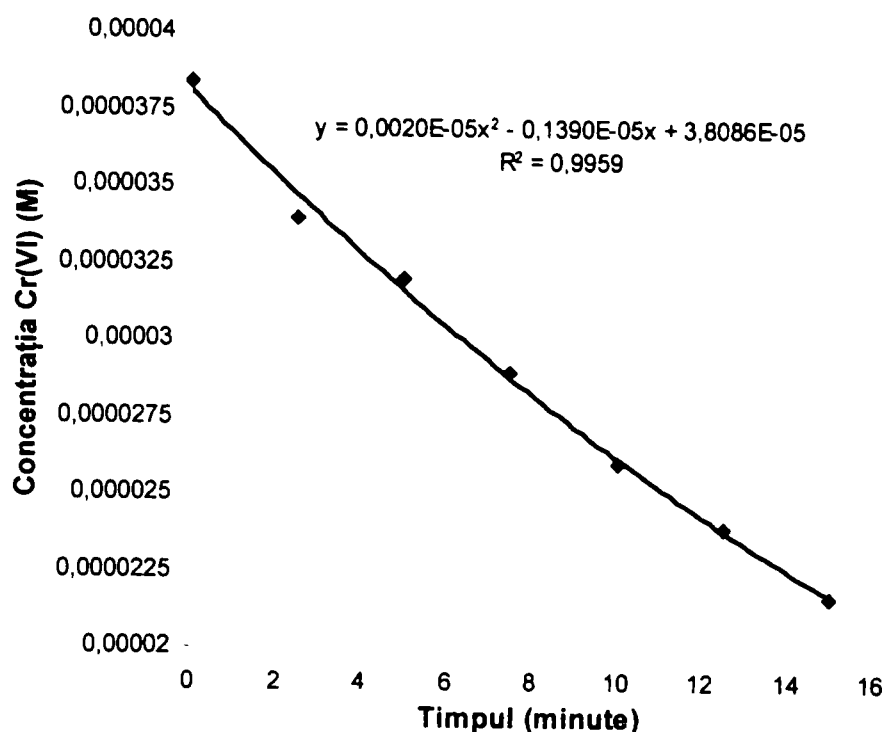


Figura 89. Variația în timp a concentrației Cr(VI), la 24° C, pH = 5,9 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $3,48 \cdot 10^{-5}$ M.

Viteza de reacție (v) la o anumită valoare de timp este chiar tangenta la această curbă la timpul respectiv, care la rândul ei este egală cu valoarea derivatei de ordinul întâi a ecuației (120) la timpul respectiv:

$$v(x) = y'(x) = 0,0040 \cdot 10^{-5}x - 0,1390 \cdot 10^{-5} \quad (121)$$

Pe baza ecuației (121) au fost calculate vitezele de reacție la diferiți timpi, valori prezentate în tabelul 60. Cu ajutorul datelor din tabelul 60 a fost trasată dependența $\ln v = f(\ln C_{Cr(VI)})$, prezentată în figura 90.

Tabelul 60. Date cinetice experimentale necesare trasării dependenței $\ln v = f(\ln C_{Cr(VI)})$, la 24° C, pH = 5,9 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $3,48 \cdot 10^{-5}$ M.

Timpul (minute)	$C_{Cr(VI)} \cdot 10^5$ (M)	$\ln C_{Cr(VI)}$	Viteza $\cdot 10^5$ (M)	$\ln v$
2,00	3,5386	-10,2491	0,1310	-13,5454
4,00	3,2846	-10,3236	0,1230	-13,6084
6,00	3,0466	-10,3988	0,1150	-13,6757
8,00	2,8246	-10,4745	0,1070	-13,7478
10,00	2,6186	-10,5502	0,0990	-13,8255
12,00	2,4286	-10,6256	0,0910	-13,9098
14,00	2,2546	-10,6999	0,0830	-14,0018

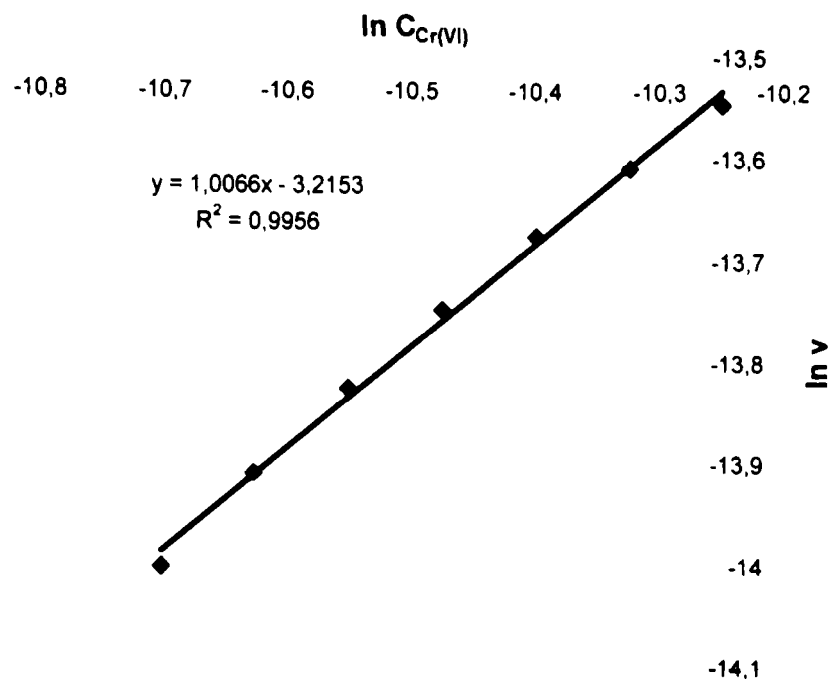


Figura 90. Variația logaritmului vitezei de reacție cu logaritmul concentrației Cr(VI), la 24° C, pH = 5,9 și o concentrație inițială a Cr(VI) = 3,48 · 10⁻⁵ M.

Dreapta din figura 90 este caracterizată de ecuația (122) obținută prin regresie liniară:

$$y = 1,0066x - 3,2153 \quad (122)$$

Panta acestei drepte este ordinul de reacție, iar ordonata la origine este ln k. Deci:

$$n = 1,0066$$

$$k = e^{-3,2153} = 0,0401$$

2.2.3.15.3. Evaluarea prin metoda diferențială analitică

Pentru calculul ordinului de reacție prin metoda diferențială analitică au fost aleși doi timpi: 2,00 și 14,00 minute, pentru care au fost calculate vitezele, în mod similar celui prezentat la capitolul 2.2.3.15.2. Ordinul de reacție va fi egal cu:

$$n = \frac{\ln v_2 - \ln v_{14}}{\ln C_2 - \ln C_{14}} = \frac{\ln 0,1310 \cdot 10^{-5} - \ln 0,0830 \cdot 10^{-5}}{\ln 3,5386 \cdot 10^{-5} - \ln 2,2546 \cdot 10^{-5}} = \frac{-13,5454 + 14,0018}{-10,2491 + 10,6999} = \frac{0,4564}{0,4508} = 1,0424$$

2.2.3.15.4. Evaluarea ordinului de reacție și a constantei experimentale de viteză la 24° C, pH = 5,9 și C_{Cr(VI)} = 3,84 · 10⁻⁵ M

Din metoda diferențială și integrală rezultă faptul că, la 24° C și pH = 5,9, avem o cinetică de ordinul 1. Valoarea constantei de viteză este calculată ca fiind media aritmetică între valorile obținute prin cele două metode, după cum este redat în tabelul 61.

Tabelul 61. Valoarea constantei de viteză, la 24° C, pH = 5,9 și C_{Cr(VI)} = 3,84 · 10⁻⁵ M.

k (min ⁻¹)		k _{exp} (min ⁻¹)
Metoda integrală	Metoda diferențială	
0,0375	0,0401	0,0388

2.2.3.16. Determinarea ordinului parțial de reacție în raport cu Cr(VI) și a constantei vitezei de reacție la pH = 7,1, $C_{Cr(VI)} = 1,92 \times 10^{-5}$ M și 24° C

2.2.3.16.1. Evaluarea prin metoda integrală grafică

Pentru reprezentarea grafică a ecuațiilor cinetice integrate $C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin zero), $\ln C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin unu) și $1/C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin doi) au fost utilizate datele prezentate în tabelul 62, obținute până la timpul de 27 minute. Din studiul celor trei diagrame obținute, prezentate în figurile 91 – 93, se constată că cel mai bun coeficient de corelare este cel al dreptei obținute la reprezentarea grafică corespunzătoare unei cinetici de ordinul 1 (figura 92).

Tabelul 62. Variația în timp a $C_{Cr(VI)}$, $\ln C_{Cr(VI)}$ și a $1/C_{Cr(VI)}$, la 24° C, pH = 7,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $1,92 \cdot 10^{-5}$ M.

Timpul (minute)	$C_{Cr(VI)} \cdot 10^5$ M	$\ln C_{Cr(VI)}$	$1/C_{Cr(VI)}$
0,00	1,92	-10,8606	52083,3333
3,00	1,80	-10,9251	55555,5555
6,00	1,70	-10,9822	58823,5294
9,00	1,62	-11,0304	61728,3950
12,00	1,50	-11,1074	66666,6666
15,00	1,41	-11,1693	70921,9858
18,00	1,30	-11,2505	76923,0769
22,00	1,22	-11,3140	81967,2131
27,00	1,10	-11,4176	90909,0909

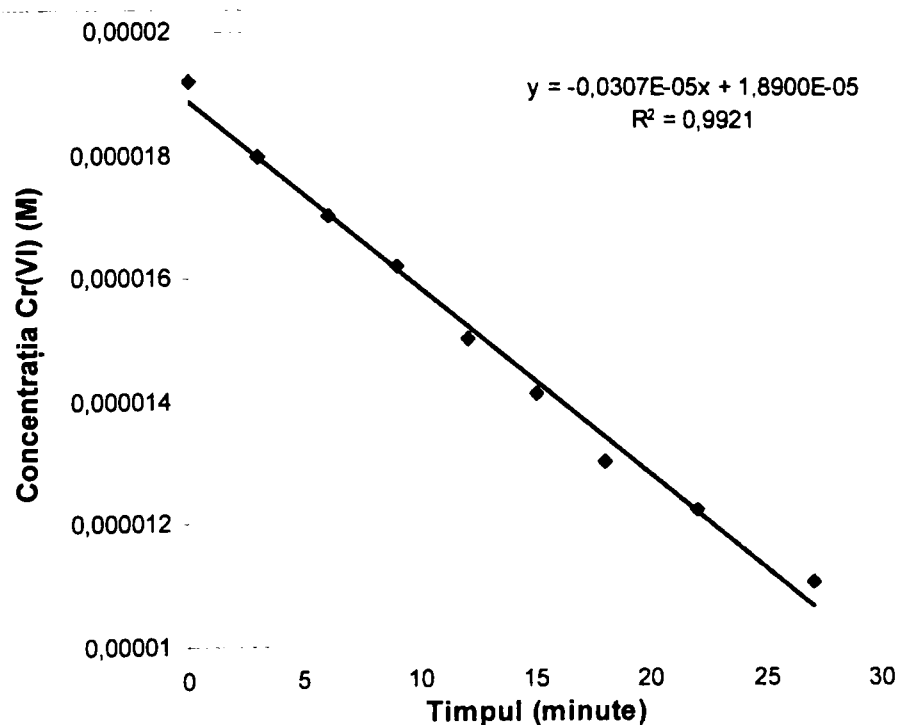


Figura 91. Variația în timp a concentrației Cr(VI), la 24° C, pH = 7,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $1,92 \cdot 10^{-5}$ M.

În acest caz valoarea constantei de viteză este dată de valoarea cu semn schimbat a pantei ecuației (123) ce caracterizează această dreaptă, obținută prin regresie liniară:

$$y = -0,0209x - 10,858 \quad (123)$$

Deci: $n = 1; k = 0,0209$

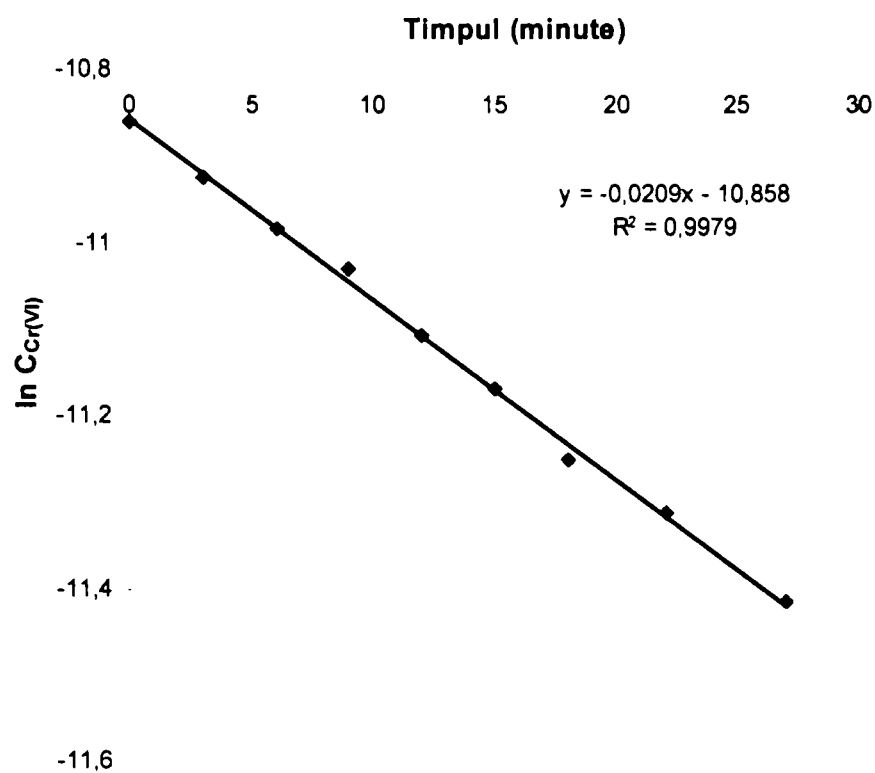


Figura 92. Variația în timp a $\ln C_{Cr(VI)}$, la $24^\circ C$, $pH = 7,1$ și o concentrație inițială a $Cr(VI) = 1,92 \cdot 10^{-5} M$.

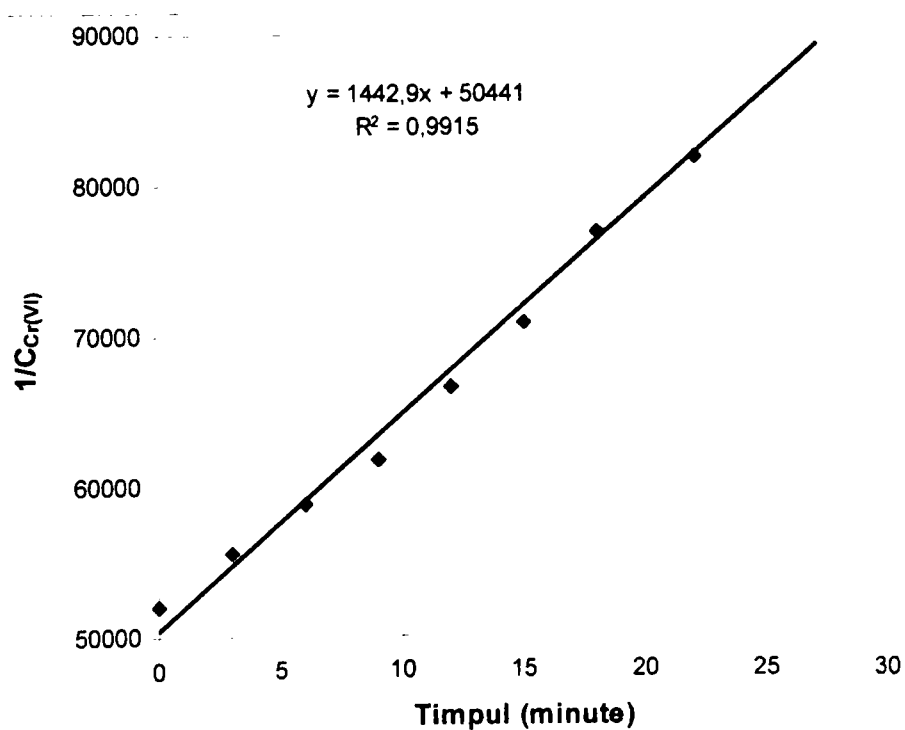


Figura 93. Variația în timp a $1/C_{Cr(VI)}$, la $24^\circ C$, $pH = 7,1$ și o concentrație inițială a $Cr(VI) = 1,92 \cdot 10^{-5} M$.

2.2.3.16.2. Evaluarea prin metoda diferențială grafică

Dacă reprezentarea grafică a dependenței $C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ este asimilată unei curbe, după cum se poate observa în figura 94, aceasta va fi caracterizată de ecuația (124) obținută prin regresie polinomială de ordinul doi:

$$y(x) = 0,0003 \cdot 10^{-5}x^2 - 0,0386 \cdot 10^{-5}x + 1,9213 \cdot 10^{-5} \quad (124)$$

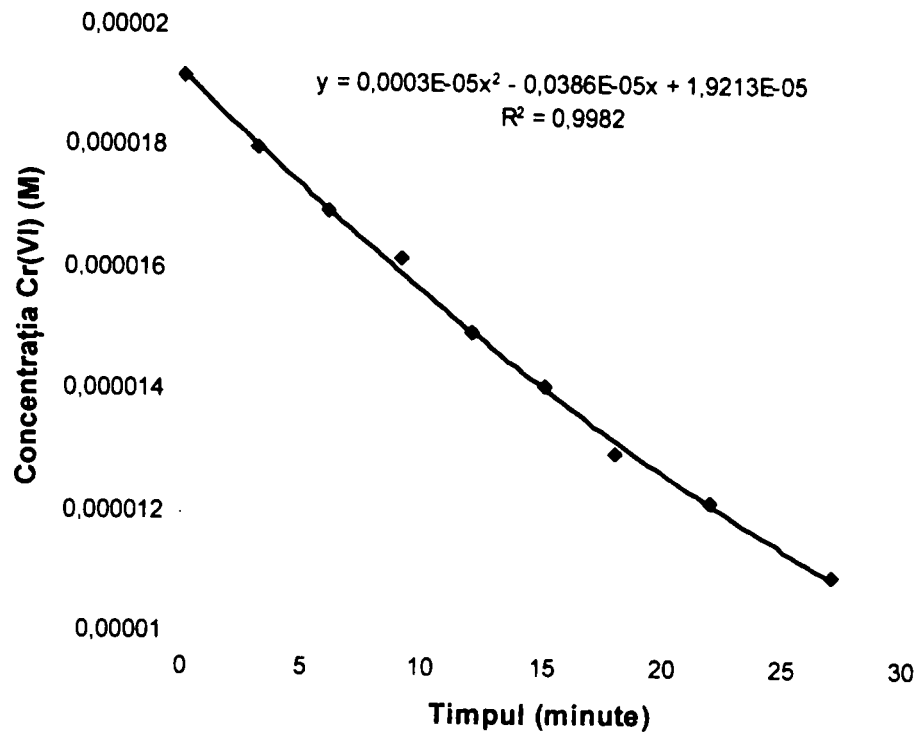


Figura 94. Variația în timp a concentrației Cr(VI), la 24° C, pH = 7,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = 1,92 · 10⁻⁵ M.

Viteza de reacție (v) la o anumită valoare de timp este chiar tangenta la această curbă la timpul respectiv, care la rândul ei este egală cu valoarea derivatei de ordinul întâi a ecuației (124) la timpul respectiv:

$$v(x) = y'(x) = 0,0006 \cdot 10^{-5}x - 0,0386 \cdot 10^{-5} \quad (125)$$

Pe baza ecuației (125) au fost calculate vitezele de reacție la diferiți timpi, valori prezentate în tabelul 63. Cu ajutorul datelor din tabelul 63 a fost trasată dependența $\ln v = f(\ln C_{Cr(VI)})$, prezentată în figura 95.

Tabelul 63. Date cinetice experimentale necesare trasării dependenței $\ln v = f(\ln C_{Cr(VI)})$, la 24° C, pH = 7,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = 1,92 · 10⁻⁵ M.

Timpul (minute)	$C_{Cr(VI)} \cdot 10^5$ (M)	$\ln C_{Cr(VI)}$	Viteza 10^5 (M)	$\ln v$
4	1,7717	-10,9409	0,0362	-14,8316
8	1,6317	-11,0233	0,0338	-14,9002
12	1,5013	-11,1065	0,0314	-14,9738
16	1,3805	-11,1904	0,0290	-15,0533
20	1,2693	-11,2744	0,0266	-15,1397
24	1,1677	-11,3578	0,0242	-15,2343

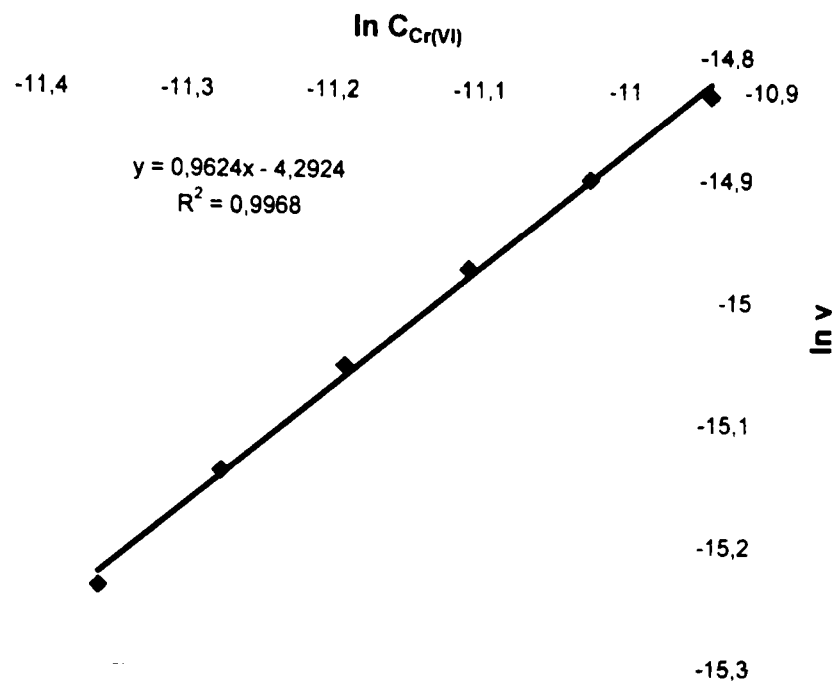


Figura 95. Variația logaritmului vitezei de reacție cu logaritmul concentrației Cr(VI), la 24° C, pH = 7,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = 1,92 · 10⁻⁵ M.

Dreapta din figura 95 este caracterizată de ecuația (126) obținută prin regresie liniară:

$$y = 0,9624x - 4,2924 \quad (126)$$

Panta acestei drepte este ordinul de reacție, iar ordonata la origine este ln k. Deci:

$$n = 0,9624$$

$$k = e^{-4,2924} = 0,0136$$

2.2.3.16.3. Evaluarea prin metoda diferențială analitică

Pentru calculul ordinului de reacție prin metoda diferențială analitică au fost aleși doi timpi: 2,00 și 12,00 minute, pentru care au fost calculate vitezele, în mod similar celui prezentat la capitolul 2.2.3.16.2. Ordinul de reacție va fi egal cu:

$$n = \frac{\ln v_4 - \ln v_{24}}{\ln C_4 - \ln C_{24}} = \frac{\ln 0,0362 \cdot 10^{-5} - \ln 0,0242 \cdot 10^{-5}}{\ln 1,7717 \cdot 10^{-5} - \ln 1,1677 \cdot 10^{-5}} = \frac{-14,8316 + 15,2343}{-10,9409 + 11,3578} = \frac{0,4027}{0,4169} = 0,9659$$

2.2.3.16.4. Evaluarea ordinului de reacție și a constantei experimentale de viteză la 24° C, pH = 7,1 și C_{Cr(VI)} = 1,92 · 10⁻⁵ M

Din metoda diferențială și integrală rezultă faptul că, la 24° C și pH = 7,1, avem o cinetică de ordinul 1. Valoarea constantei de viteză este calculată ca fiind media aritmetică între valorile obținute prin cele două metode, după cum este redat în tabelul 64.

Tabelul 64. Valoarea constantei de viteză, la 24° C, pH = 7,1 și C_{Cr(VI)} = 1,92 · 10⁻⁵ M.

k (min ⁻¹)		k _{exp} (min ⁻¹)
Metoda integrală	Metoda diferențială	
0,0209	0,0136	0,0172

2.2.3.17. Determinarea ordinului parțial de reacție în raport cu Cr(VI) și a constantei vitezei de reacție la pH = 7,1, $C_{Cr(VI)} = 3,84 \times 10^{-5}$ M și 24° C

2.2.3.17.1. Evaluarea prin metoda integrală grafică

Pentru reprezentarea grafică a ecuațiilor cinetice integrate $C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin zero), $\ln C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin unu) și $1/C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ (ordin doi) au fost utilizate datele prezentate în tabelul 65, obținute până la timpul de 30 minute. Din studiul celor trei diagrame obținute, prezentate în figurile 96 – 98, se constată că cel mai bun coeficient de corelare este cel al dreptei obținute la reprezentarea grafică corespunzătoare unei cinetici de ordinul 1 (figura 97).

Tabelul 65. Variația în timp a $C_{Cr(VI)}$, $\ln C_{Cr(VI)}$ și a $1/C_{Cr(VI)}$, la 24° C, pH = 7,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $3,48 \cdot 10^{-5}$ M.

Timpul (minute)	$C_{Cr(VI)} \cdot 10^5$ M	$\ln C_{Cr(VI)}$	$1/C_{Cr(VI)}$
0,00	3,84	-10,1674	26041,6666
4,00	3,60	-10,2319	27777,7777
8,00	3,34	-10,3069	29940,1197
12,00	3,15	-10,3655	31746,0317
16,00	2,96	-10,4277	33783,7837
20,00	2,70	-10,5196	37037,0370
25,00	2,48	-10,6046	40322,5806
30,00	2,30	-10,6800	43478,2608

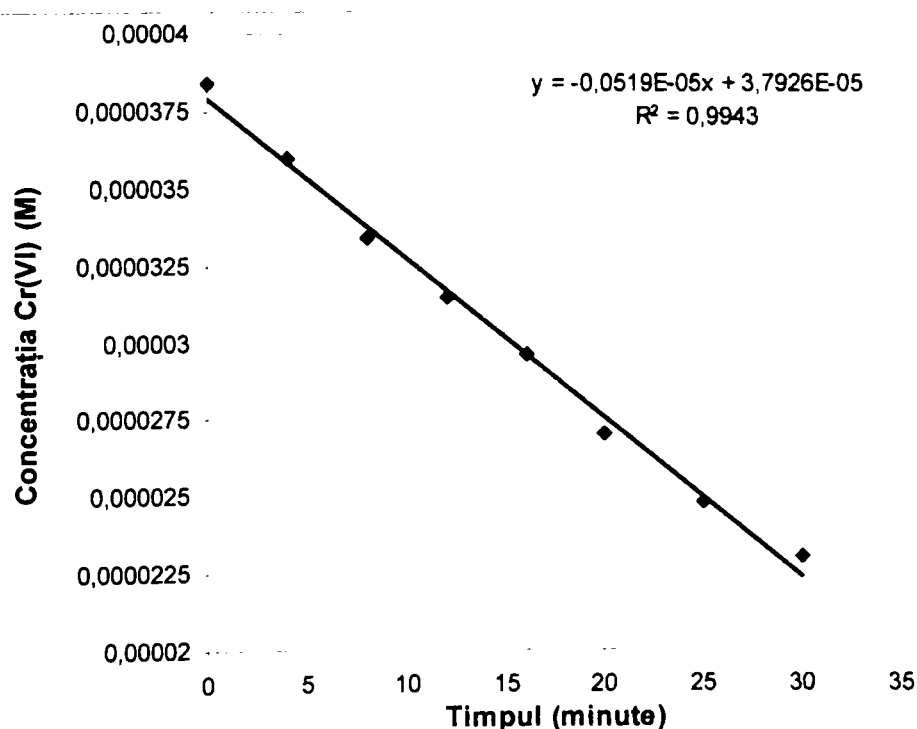


Figura 96. Variația în timp a concentrației Cr(VI), la 24° C, pH = 7,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $3,48 \cdot 10^{-5}$ M.

În acest caz valoarea constantei de viteză este dată de valoarea cu semn schimbat a pantei ecuației (127) ce caracterizează această dreaptă, obținută prin regresie liniară:

$$y = -0,0173x - 10,1640 \quad (127)$$

Deci: $n = 1; k = 0,0173$

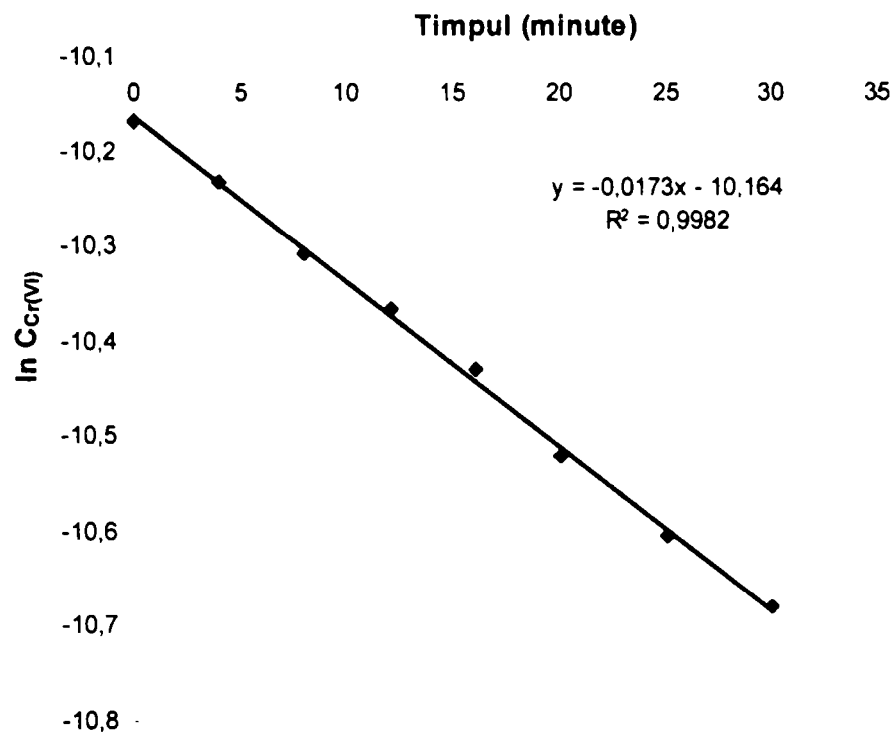


Figura 97. Variația în timp a $\ln C_{Cr(VI)}$, la $24^\circ C$, $pH = 7,1$ și o concentrație inițială a $Cr(VI) = 3,48 \cdot 10^{-5} M$.

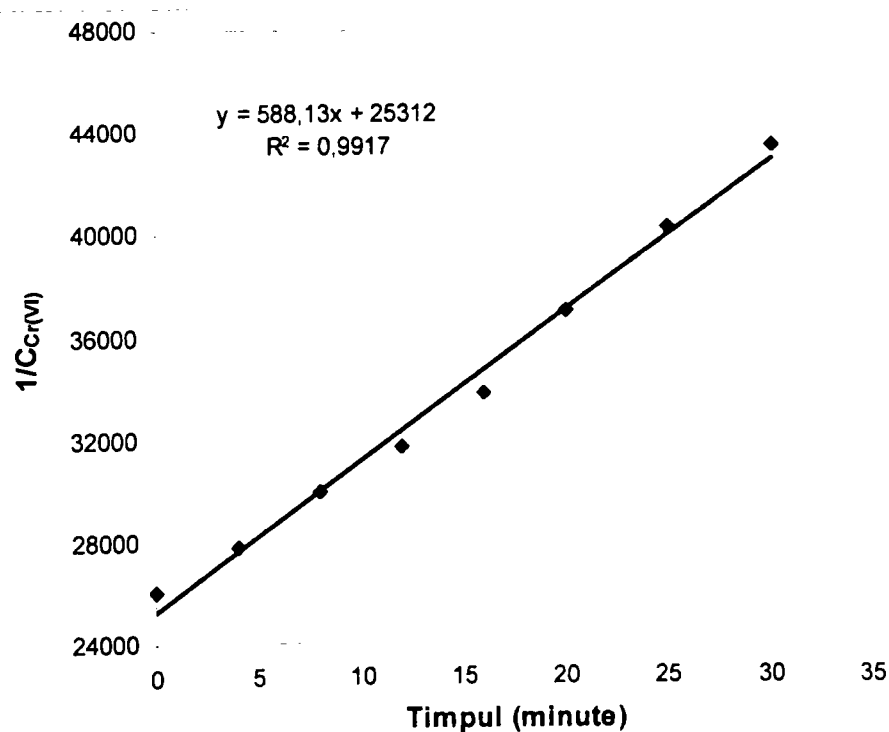


Figura 98. Variația în timp a $1/C_{Cr(VI)}$, la $24^\circ C$, $pH = 7,1$ și o concentrație inițială a $Cr(VI) = 3,48 \cdot 10^{-5} M$.

2.2.3.17.2. Evaluarea prin metoda diferențială grafică

Dacă reprezentarea grafică a dependenței $C_{Cr(VI)} = f(\text{timp})$ este asimilată unei curbe, după cum se poate observa în figura 99, aceasta va fi caracterizată de ecuația (128) obținută prin regresie polinomială de ordinul doi:

$$y(x) = 0,0004 \cdot 10^{-5}x^2 - 0,0635 \cdot 10^{-5}x + 3,8423 \cdot 10^{-5} \quad (128)$$

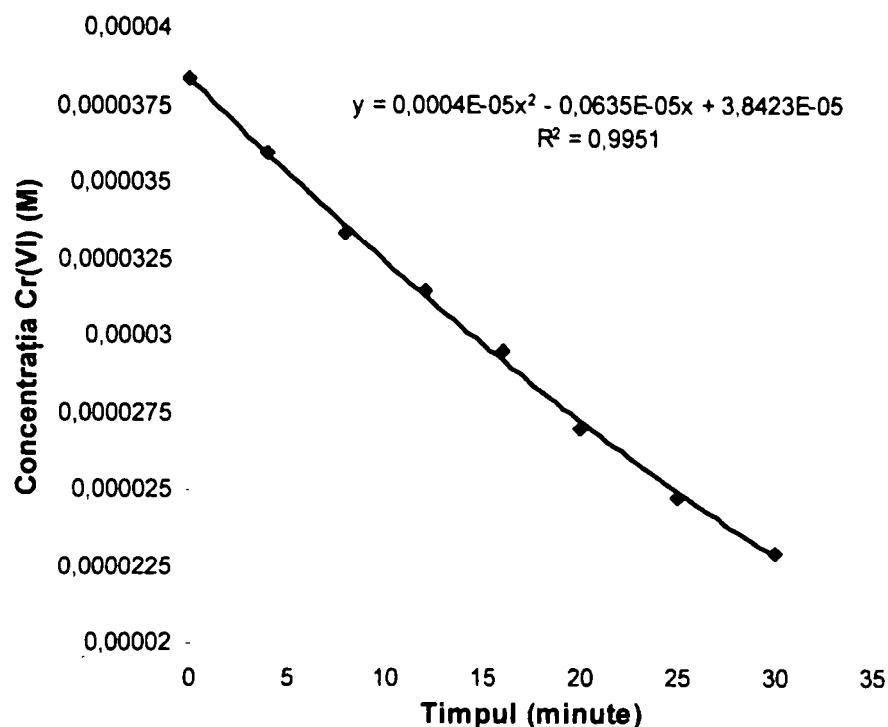


Figura 99. Variația în timp a concentrației Cr(VI), la 24° C, pH = 7,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $3,48 \cdot 10^{-5}$ M.

Viteza de reacție (v) la o anumită valoare de timp este chiar tangenta la această curbă la timpul respectiv, care la rândul ei este egală cu valoarea derivatei de ordinul întâi a ecuației (128) la timpul respectiv:

$$v(x) = y'(x) = 0,0008 \cdot 10^{-5}x - 0,0635 \cdot 10^{-5} \quad (129)$$

Pe baza ecuației (129) au fost calculate vitezele de reacție la diferiți timpi, valori prezentate în tabelul 66. Cu ajutorul datelor din tabelul 66 a fost trasată dependența $\ln v = f(\ln C_{Cr(VI)})$, prezentată în figura 100.

Tabelul 66. Date cinetice experimentale necesare trasării dependenței $\ln v = f(\ln C_{Cr(VI)})$, la 24° C, pH = 7,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = $3,48 \cdot 10^{-5}$ M.

Timpul (minute)	$C_{Cr(VI)} \cdot 10^5$ (M)	$\ln C_{Cr(VI)}$	Viteza 10^5 (M)	$\ln v$
4,00	3,5947	-10,2334	0,0603	-14,3213
8,50	3,3314	-10,3095	0,0567	-14,3829
13,00	3,0844	-10,3865	0,0531	-14,4485
17,50	2,8535	-10,4643	0,0495	-14,5187
22,00	2,6389	-10,5425	0,0459	-14,5942
26,00	2,4617	-10,6120	0,0427	-14,6664

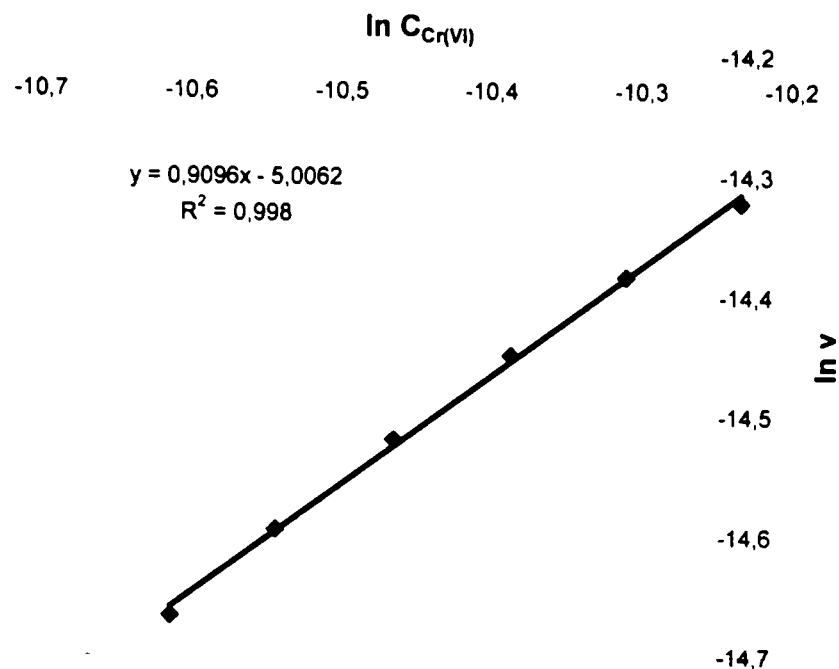


Figura 100. Variația logaritmului vitezei de reacție cu logaritmul concentrației Cr(VI), la 24° C, pH = 7,1 și o concentrație inițială a Cr(VI) = 3,48 · 10⁻⁵ M.

Dreapta din figura 100 este caracterizată de ecuația (130) obținută prin regresie liniară:

$$y = 0,9096x - 5,0062 \quad (130)$$

Panta acestei drepte este ordinul de reacție, iar ordonata la origine este ln k. Deci:

$$n = 0,9096$$

$$k = e^{-5,0062} = 0,0067$$

2.2.3.17.3. Evaluarea prin metoda diferențială analitică

Pentru calculul ordinului de reacție prin metoda diferențială analitică au fost aleși doi timpi: 2,00 și 14,00 minute, pentru care au fost calculate vitezele, în mod similar celui prezentat la capitolul 2.2.3.17.2. Ordinul de reacție va fi egal cu:

$$n = \frac{\ln v_4 - \ln v_{26}}{\ln C_4 - \ln C_{26}} = \frac{\ln 0,0603 \cdot 10^{-5} - \ln 0,0427 \cdot 10^{-5}}{\ln 3,5947 \cdot 10^{-5} - \ln 2,4617 \cdot 10^{-5}} = \frac{-14,3213 + 14,6664}{-10,2334 + 10,6120} = \frac{0,3451}{0,3786} = 0,9115$$

2.2.3.17.4. Evaluarea ordinului de reacție și a constantei experimentale de viteză la 24° C, pH = 7,1 și C_{Cr(VI)} = 3,84 · 10⁻⁵ M

Din metoda diferențială și integrală rezultă faptul că, la 24° C și pH = 7,1, avem o cinetică de ordinul 1. Valoarea constantei de viteză este calculată ca fiind media aritmetică între valorile obținute prin cele două metode, după cum este redat în tabelul 67.

Tabelul 67. Valoarea constantei de viteză, la 24° C, pH = 7,1 și C_{Cr(VI)} = 3,84 · 10⁻⁵ M.

k (min ⁻¹)		k _{exp} (min ⁻¹)
Metoda integrală	Metoda diferențială	
0,0173	0,0067	0,0120

2.2.3.18. Determinarea ordinului parțial de reacție în raport cu H⁺

Pentru determinarea ordinului parțial de reacție în raport cu H⁺ se pornește de la expresia vitezei de reacție:

$$v = k \cdot C_{Cr(VI)}^n \cdot C_{H^+}^m = k_{exp} \cdot C_{Cr(VI)}^n \quad (131)$$

Expresia constantei de viteză determinată experimental este deci:

$$k_{exp} = k \cdot C_{H^+}^m \quad (132)$$

Prin logaritizarea ecuației (132) se obține:

$$\lg k_{exp} = \lg k - m \text{ pH} \quad (133)$$

Reprezentând grafic dependența $\log k_{exp} = f(\text{pH})$ se obține o dreaptă. Din ecuația acestei drepte, obținută prin regresie liniară, se poate determina ordinul parțial de reacție în raport cu H⁺, care este valoarea cu semn schimbat a pantei și $\lg k$, care este ordonata la origine [314]. Pentru a putea determina, prin această metodă, ordinul parțial de reacție în raport cu H⁺ pe un anumit domeniu de pH este necesar ca ordinul de reacție în raport cu Cr(VI) să fie identic pe acel domeniu și ca determinarea constantelor experimentale de viteză să se efectueze la aceeași temperatură și concentrație inițială de Cr(VI). Această condiție este îndeplinită pentru concentrațiile $1,92 \cdot 10^{-5}$ M și $3,84 \cdot 10^{-5}$ M pe domeniul de pH = 4,1 – 7,1, după cum se poate observa și din tabelul 68.

Tabelul 68. Variația constantei experimentale de viteză de ordinul 1 cu pH-ul și concentrația inițială a Cr(VI), la 24° C.

pH	$C_{Cr(VI)} = 1,92 \cdot 10^{-5}$ M		$C_{Cr(VI)} = 3,84 \cdot 10^{-5}$ M	
	k_{exp}	$\lg k_{exp}$	k_{exp}	$\lg k_{exp}$
4,1	0,1647	-0,7833	0,1132	-0,9461
5,0	0,0799	-1,0974	0,0450	-1,3467
5,9	0,0480	-1,3187	0,0388	-1,4111
7,1	0,0172	-1,7644	0,0120	-1,9208

Din figura 101 se poate aprecia că, pe domeniul de pH = 4,1 – 7,1, valoarea ordinului parțial de reacție în raport cu H⁺ este 0,31, fiind apropiată de valoarea 0,5 raportată în literatură [223]. Totodată, din valorile ordonate la origine obținute la cele trei concentrații se pot calcula valorile constantei de viteză ale procesului de reducere a Cr(VI) cu șpan de fier, prezentate în tabelul 69.

Tabelul 69. Variația constantei de viteză de ordinul întâi, în funcție de concentrația inițială a Cr(VI)

	$C_{Cr(VI)} = 1,92 \cdot 10^{-5}$ M	$C_{Cr(VI)} = 3,84 \cdot 10^{-5}$ M
$\lg k$	0,5801	0,3165
k (min ⁻¹)	3,8027	2,0725

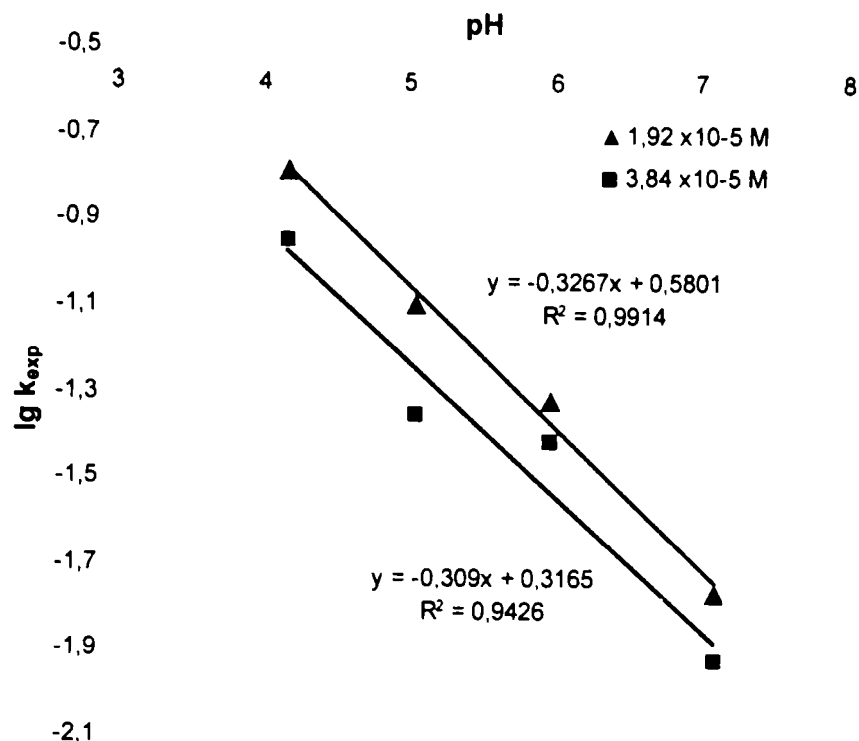


Figura 101. Variația $\lg k_{\text{exp}}$ cu pH-ul, la diferite valori ale concentrației inițiale a Cr(VI)

Prin urmare, cinetica reducerii Cr(VI) de către șpanul de fier, pe domeniul de $\text{pH} = 4,1 - 7,1$, poate fi redată sub forma unei ecuații de tipul:

$$V = -\frac{dC_{\text{Cr(VI)}}}{dt} = k \cdot C_{\text{Cr(VI)}} \cdot C_{\text{H}^+}^{0,31} \quad (134)$$

unde, pe domeniul de concentrații $C_{\text{Cr(VI)}} = 1,92 \cdot 10^{-5} \text{ M} - 3,84 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, k ia valorile din tabelul 69.

2.2.4. Studiul factorilor care influențează cinetica procesului de reducere a Cr(VI) cu șpan

2.2.4.1. Influența pH-ului

Rezultatele experimentelor efectuate pentru evaluarea cineticii reacției de reducere a Cr(VI) cu șpan de fier pe intervalul de $\text{pH} = 2,1 - 7,1$, prezentate în tabelele 11 - 16 și în figurile 12 - 15, demonstrează că, atunci când concentrația inițială a Cr(VI) este aceeași, valoarea pH-ului de lucru influențează viteza reacției de reducere a Cr(VI) cu șpan de fier, aceasta crescând semnificativ odată cu scăderea pH-ului. Acest lucru este confirmat și din analiza valorilor constantelor de viteză determinate la capitolele 2.2.3.1. - 2.2.3.17. care, pentru aceeași concentrație inițială a Cr(VI) și același ordin de reacție, cresc odată cu scăderea pH-ului, după cum se poate observa din tabelul 68 și figura 102.

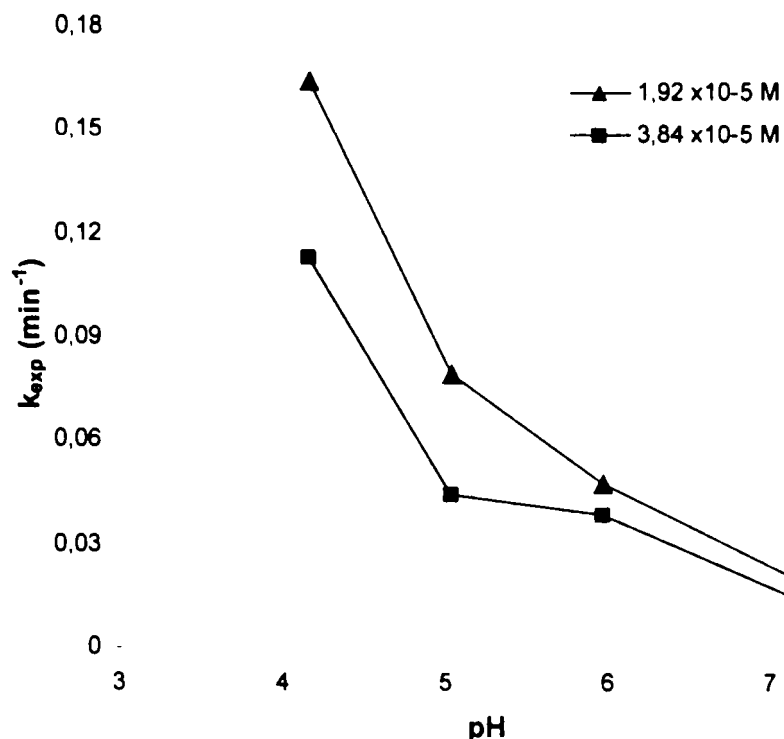


Figura 102. Variația constantei experimentale de viteză de ordinul 1 în funcție de pH, la diferite concentrații inițiale ale Cr(VI) și 24 °C.

2.2.4.2. Influența concentrației inițiale a Cr(VI)

Din experimentele efectuate pentru evaluarea cineticii reacției de reducere a Cr(VI) cu șpan de fier pe intervalul de pH = 2,1 – 7,1, prezentate în tabelele 11 - 16 și figurile 103 – 108, se observă că, atunci când pH-ul inițial este același, valoarea concentrației inițiale a Cr(VI) influențează viteza reacției, aceasta crescând odată cu scăderea concentrației inițiale a Cr(VI); creșterea vitezei de reacție odată cu scăderea concentrației Cr(VI) este cu atât mai mare cu cât valoarea pH-ului inițial este mai mică.

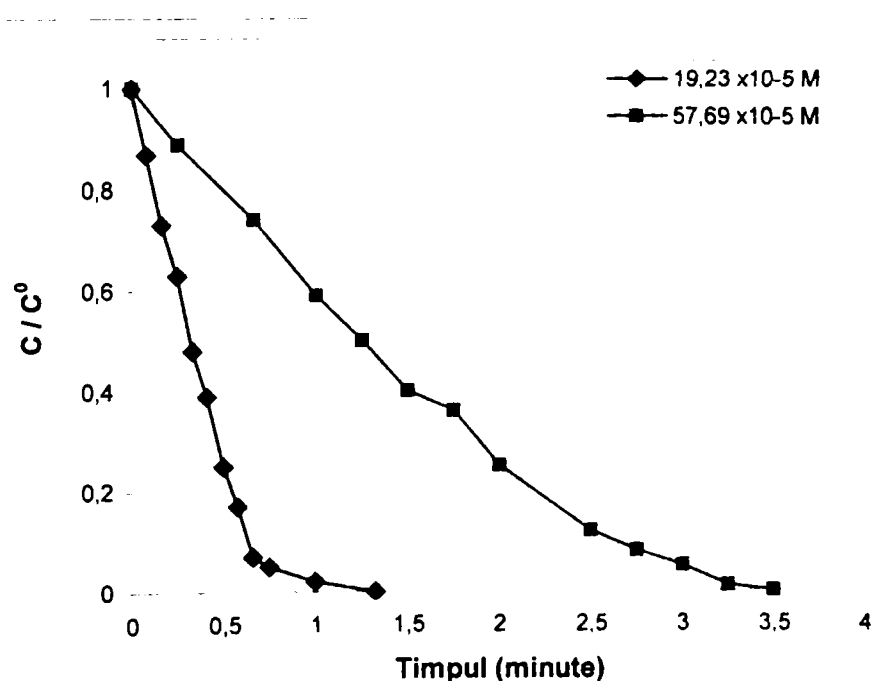


Figura 103. Variația raportului C/C^0 în timp, la diferite valori ale $C^0_{Cr(VI)}$, pentru un pH inițial = 2,1.

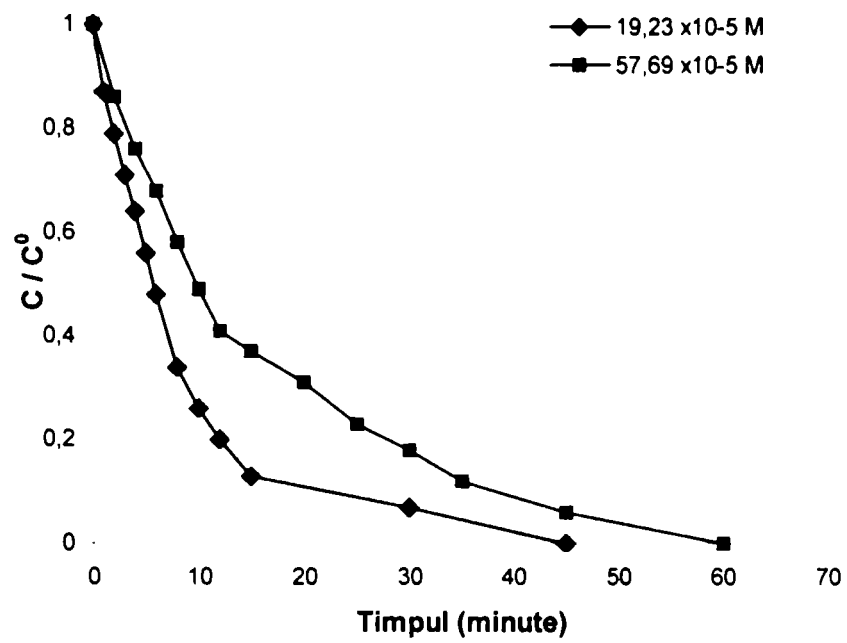


Figura 104. Variația raportului C/C^0 în timp, la diferite valori ale $C^0_{Cr(VI)}$, pentru un pH inițial = 2,9.

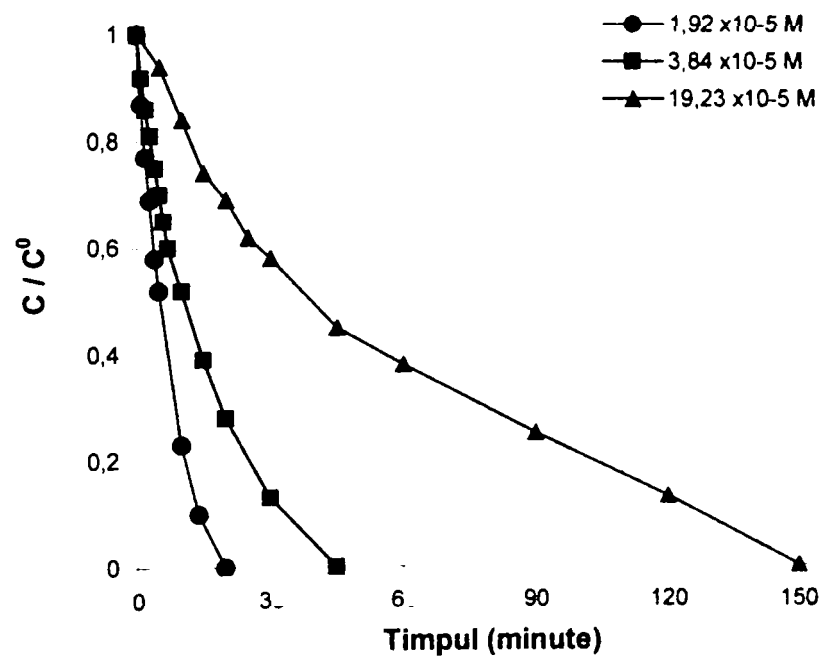


Figura 105. Variația raportului C/C^0 în timp, la diferite valori ale $C^0_{Cr(VI)}$, pentru un pH inițial = 4,1.

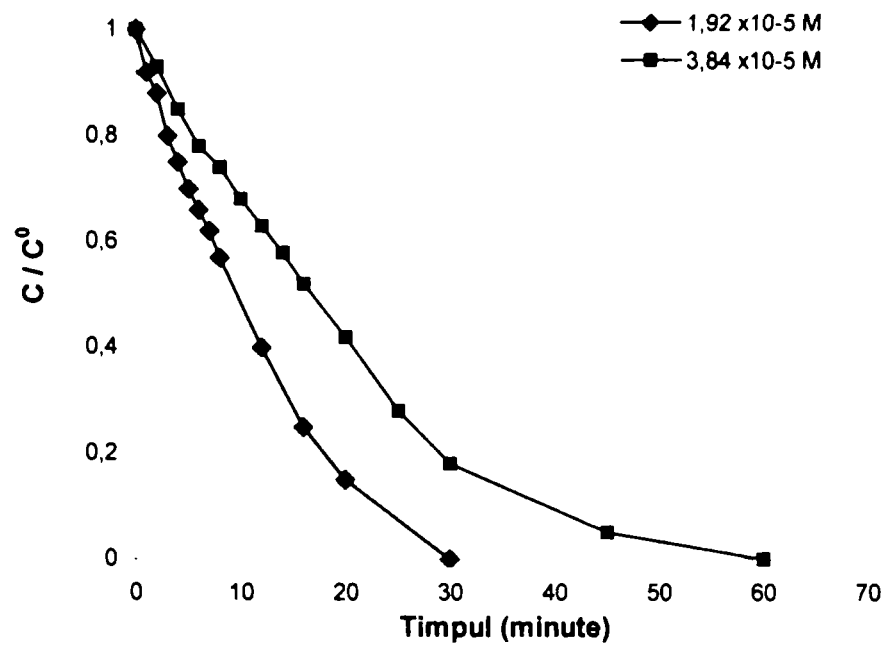


Figura 106. Variația raportului C/C^0 în timp, la diferite valori ale $C^0_{Cr(VI)}$, pentru un pH inițial = 5,0.

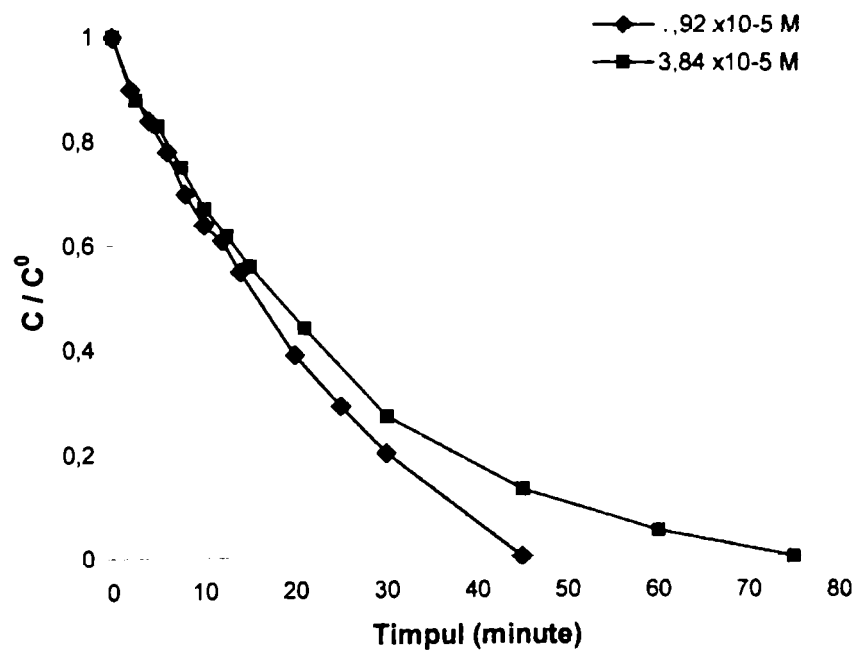


Figura 107. Variația raportului C/C^0 în timp, la diferite valori ale $C^0_{Cr(VI)}$, pentru un pH inițial = 5,9.

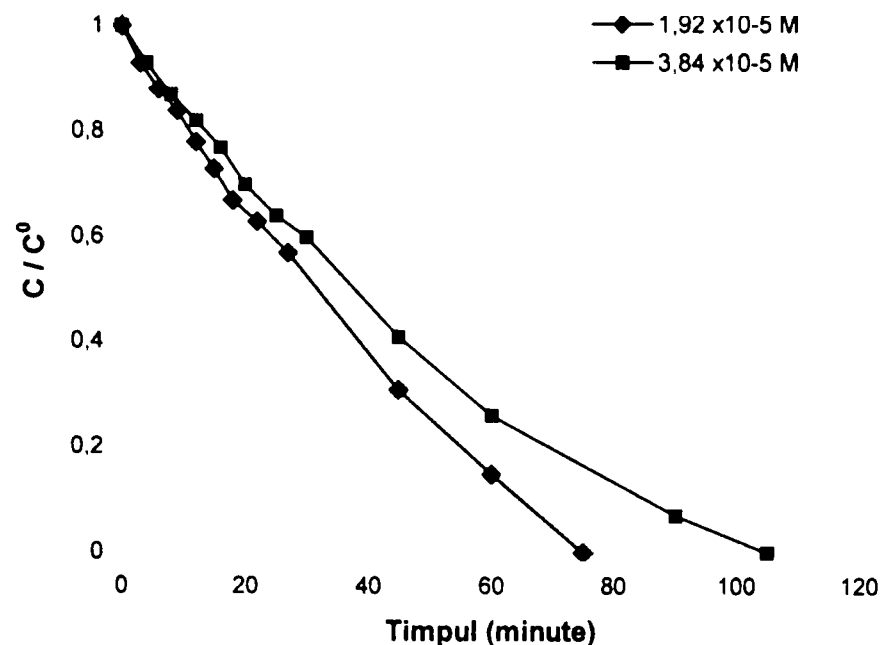


Figura 108. Variația raportului C/C^0 în timp, la diferite valori ale $C^0_{Cr(VI)}$, pentru un pH inițial = 7,1.

2.2.4.3. Influența temperaturii

Pentru a studia influența temperaturii asupra cineticii reacției s-a lucrat cu aceeași concentrație inițială a Cr(VI) ($19,23 \cdot 10^{-5} M$) la cinci temperaturi diferite: 10, 24, 30, 40 și 50° C. Rezultatele obținute, prezentate în figura 109 și tabelul 70, indică faptul că, odată cu creșterea temperaturii, are loc creșterea vitezei de reacție. Această concluzie rezultă și din studiul constantelor de viteză de ordinul întâi determinate la cele cinci temperaturi, după cum se poate observa și din tabelul 71 și figura 110.

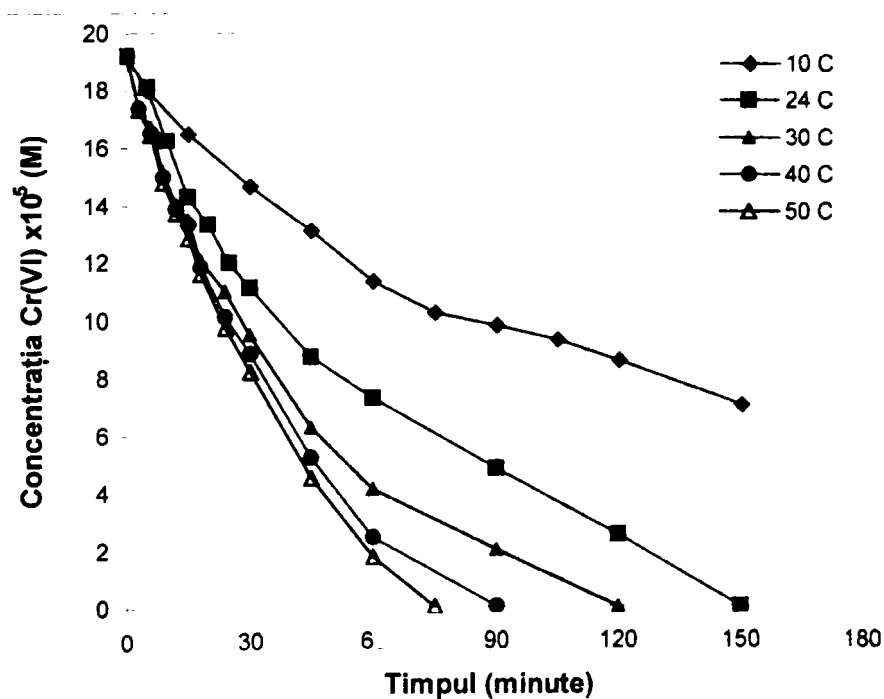


Figura 109. Variația concentrației Cr(VI) în funcție de timp, la diferite temperaturi, la pH inițial = 4,1 și concentrație inițială a Cr(VI) = $19,23 \cdot 10^{-5} M$.

Tabelul 70. Variația în timp a concentrației Cr(VI) cu temperatura, la pH = 4,1 și concentrație inițială a Cr(VI) = $19,23 \cdot 10^{-5}$ M

t = 10° C		t = 24° C		t = 30° C	
Timpul (minute)	C _{Cr(VI)} 10 ⁵ M	Timpul (minute)	C _{Cr(VI)} 10 ⁵ M	Timpul (minute)	C _{Cr(VI)} 10 ⁵ M
0,00	19,23	0,00	19,23	0,00	19,23
5,00	18,02	5,00	18,10	3,00	17,44
15,00	16,50	10,00	16,27	6,00	16,74
30,00	14,65	15,00	14,30	9,00	15,17
45,00	13,10	20,00	13,34	12,00	14,06
60,00	11,31	25,00	12,00	15,00	13,50
75,00	10,21	30,00	11,13	18,00	12,10
90,00	9,77	45,00	8,71	24,00	11,00
105,00	9,27	60,00	7,27	30,00	9,50
120,00	8,55	90,00	4,82	45,00	6,25
150,00	7,00	120,00	2,50	60,00	4,10
		150,00	0,00	90,00	2,00
				120,00	0,00

t = 40° C		t = 50° C	
Timpul (minute)	C _{Cr(VI)} 10 ⁵ M	Timpul (minute)	C _{Cr(VI)} 10 ⁵ M
0,00	19,23	0,00	19,23
3,00	17,40	3,00	17,35
6,00	16,55	6,00	16,47
9,00	15,00	9,00	14,80
12,00	13,90	12,00	13,75
15,00	12,90	15,00	12,85
18,00	11,86	18,00	11,60
24,00	10,10	24,00	9,75
30,00	8,82	30,00	8,20
45,00	5,20	45,00	4,50
60,00	2,40	60,00	1,75
90,00	0,00	75,00	0,00

Tabelul 71. Variația constantei de viteză de ordinul întâi cu temperatura, la pH = 4,1 și concentrație inițială a Cr(VI) = $19,23 \cdot 10^{-5}$ M

Temperatura (° C)	10	24	30	40	50
k _{exp} (min ⁻¹)	0,0118	0,0215	0,0254	0,0294	0,0306

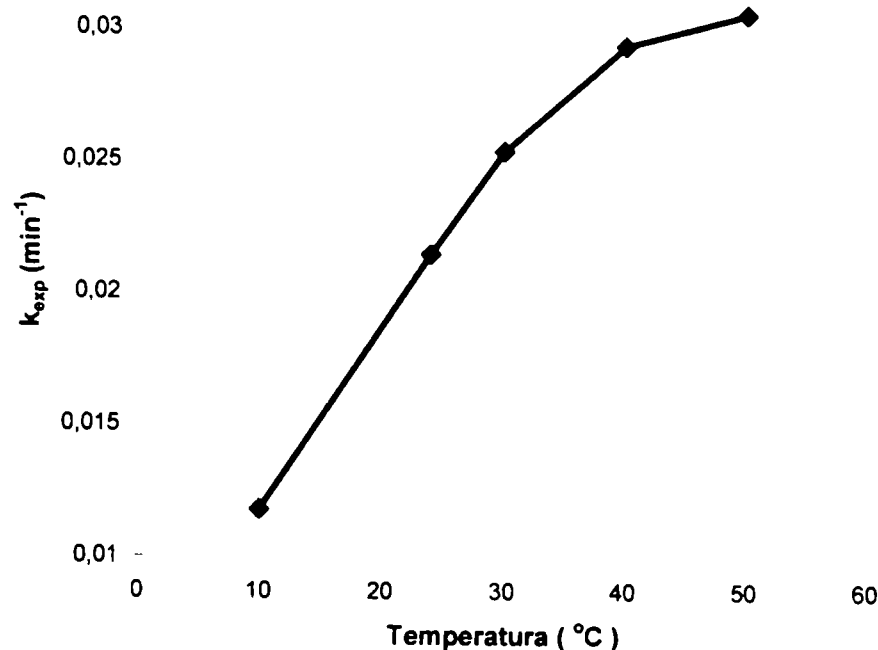


Figura 110. Variația constantei de viteză de ordinul întâi cu temperatura, la pH = 4,1 și concentrație inițială a Cr(VI) = $19,23 \cdot 10^{-5}$ M

Din figura 110 se poate observa că, deși creșterea temperaturii favorizează viteza de reacție, la temperaturi de peste 30° C influența temperaturii asupra vitezei de reacție este din ce în ce mai redusă.

Pentru determinarea energiei de activare a reacției s-a pornit de la forma logaritmată a ecuației lui Arrhenius:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (135)$$

Prin reprezentarea grafică a dependenței $\ln k_{\text{exp}} = f(1/T)$, prezentată în tabelul 72 și figura 111, s-a calculat energia de activare a reacției ca fiind valoarea cu semn schimbat a pantei dreptei înmulțită cu valoarea constantei generale a gazelor.

Tabelul 72. Variația $\ln k_{\text{exp}}$ cu temperatura, la pH = 4,1 și concentrație inițială a Cr(VI) = $19,23 \cdot 10^{-5}$ M

Temperatura (° K)	283,15	297,15	303,15	313,15	323,15
$(1/T) \cdot 10^3$	3,53	3,36	3,29	3,19	3,09
$\ln k_{\text{exp}}$	-4,43	-3,83	-3,67	-3,52	-3,48

Dreapta din figura 111 este caracterizată de ecuația (136) obținută prin regresie liniară:

$$y = -2178,6x + 3,3833 \quad (136)$$

Energia de activare va avea valoarea:

$$E_a = 2178,6 \cdot R = 2178,6 \cdot 8,314 = 18112,88 \text{ J/mol} = 18,112 \text{ kJ/mol}$$

Valoarea relativ scăzută a energiei de activare este un indiciu al faptului că determinantă de viteză pentru reducerea Cr(VI) cu șpan este etapa de difuzie a anionilor bicromat la suprafața fierului.

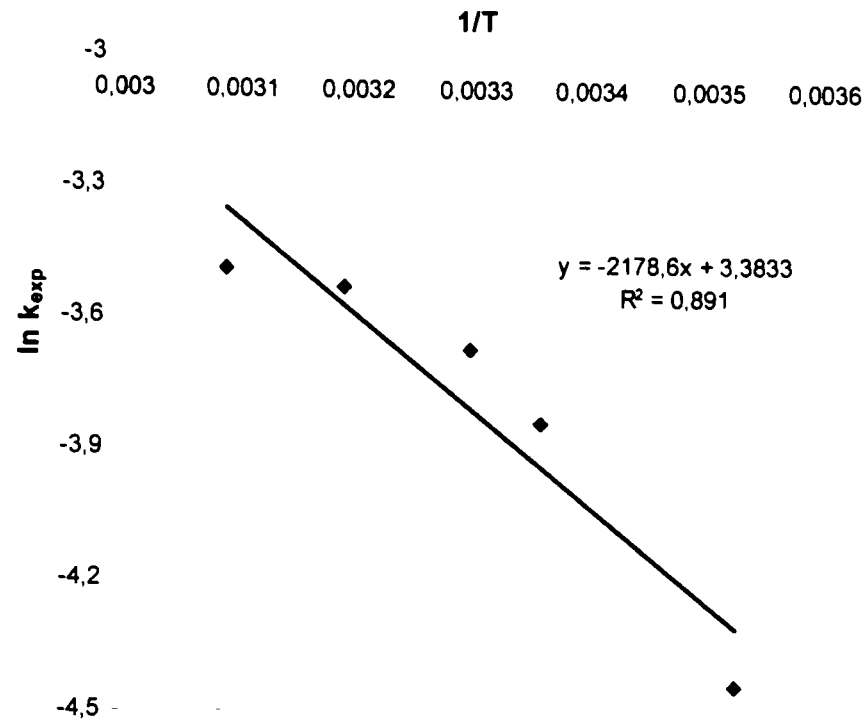


Figura 111. Variația $\ln k_{exp}$ cu temperatura, la $\text{pH} = 4,1$ și concentrație inițială a Cr(VI) = $19,23 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

2.3. Concluzii

În urma rezultatelor experimentale obținute în cadrul acestui capitol se pot desprinde următoarele concluzii:

- Factorii care influențează viteza de reacție sunt:
 - viteza de agitare; odată cu creșterea vitezei de agitare are loc creșterea vitezei de reacție;
 - raportul masă șpan : volum soluție Cr(VI); odată cu creșterea cantității de șpan adăugat la același volum de soluție, are loc creșterea vitezei de reacție;
 - dimensiunea șpanului; odată cu scăderea dimensiunii șpanului, are loc creșterea vitezei de reacție;
 - concentrația inițială a Cr(VI); odată cu scăderea concentrației inițiale a Cr(VI) crește viteza de reacție;
 - pH-ul; odată cu scăderea pH-ului crește viteza de reacție;
 - temperatura; odată cu creșterea temperaturii are loc creșterea vitezei de reacție;
- Condițiile optime pentru desfășurarea experimentelor de tip "batch" sunt:
 - viteza de agitare: 200 rot/min;

- forma de prezentare a șpanului: așchii;
 - raport masic Cr(VI) : șpan = 1 : 3333,33;
- Stabilirea ordinului de reacție în raport cu Cr(VI), pe domeniul de pH = 2,1 – 7,1, s-a făcut atât prin metoda integrală, cât și prin metoda diferențială (grafică și analitică). În acest scop, au fost stabilite, cu ajutorul programului Excel, expresiile matematice ale ecuațiilor de viteză pentru ordinele de reacție zero, întâi și doi, acestea având coeficienți de corelare buni.
- Ordinul parțial de reacție în raport cu Cr(VI), la pH = 2,1, este 0;
- Ordinul parțial de reacție în raport cu Cr(VI), pe domeniul de pH = 2,9 – 7,1, este 1;
- Ordinul parțial de reacție în raport cu H⁺ a fost determinat prin reprezentarea grafică a dependenței log k_{exp} = f (pH) pe domeniul de pH = 4,1 – 7,1, pentru două valori ale concentrațiilor Cr(VI): 1,92 · 10⁻⁵ M și 3,84 · 10⁻⁵ M. Au fost stabilite prin regresie liniară, cu ajutorul programului Excel, expresiile matematice ale ecuațiilor dreptelor obținute, acestea având coeficienți de corelare buni; ordinul parțial de reacție în raport cu H⁺ (valoarea cu semn schimbat a pantei) a origine este 0,31;
- Cinetica reducerii Cr(VI) de către șpanul de fier, pe domeniul de pH = 4,1 – 7,1, poate fi redată sub forma unei ecuației de tipul:

$$v = -\frac{dC_{Cr(VI)}}{dt} = k \cdot C_{Cr(VI)} \cdot C_{H^+}^{0,31} \quad (137)$$

unde, pe domeniul de concentrații C_{Cr(VI)} = 1,92 · 10⁻⁵ M – 3,84 · 10⁻⁵ M, k ia valori în domeniul: 3,8027 – 2,0725 min⁻¹

- Energia de activare a reacției, la pH = 4,1, este de 18,112 kJ/mol; valoarea relativ scăzută a energiei de activare este un indiciu al faptului că determinantă de viteză pentru reducerea Cr(VI) cu șpan este etapa de difuzie a anionilor bicromat la suprafața fierului.

3. STUDII ASUPRA PROCESULUI DE REDUCERE A Cr(VI) CU ȘPAN DE FIER PRIN EXPERIMENTE DE LUNGĂ DURATĂ PE COLOANĂ

3.1. Introducere

Studiile cinetice efectuate prin experimente de scurtă durată, de tip "batch", nu pot fi extrapolate în scopul utilizării lor la proiectarea unor instalații de tratare a Cr(VI) destinate a funcționa perioade lungi de timp. Acest lucru se datorează faptului că, în experimentele de tip "batch", există o suprafață mare a șpanului de fier aflată în contact cu o cantitate relativ mică de Cr(VI), ceea ce face ca cel puțin o parte din eliminarea Cr(VI) să se datoreze de fapt reducerii sau adsorbției acestuia de către oxizii existenți la suprafața șpanului. Totodată, amestecarea care se realizează în experimentele de tip batch determină o permanentă frecare a așchiilor de șpan între ele, ceea ce poate duce la mărunțirea acestora și la desprinderea oxizilor de la suprafața lor. În acest mod are loc o creștere a suprafeței cu care Cr(VI) existent în soluție poate veni în contact, ceea ce poate duce la intensificarea proceselor de coroziune anodică și catodică care au loc în soluție [316].

Prin urmare, în experimentele de scurtă durată se exploatează doar o mică parte din capacitatea reductivă a fierului, rezultatele astfel obținute neputând prognoza performanțele pe care le poate avea un proces continuu de coroziune a Fe(0), necesar reducerii Cr(VI) pe perioade lungi de timp [317]. O studiere mai corectă a cineticii procesului de reducere a Cr(VI) cu șpan de fier necesită efectuarea unor experimente de lungă durată, în care întreaga capacitate reductivă a Fe(0) utilizat să poată fi pusă în evidență. Acest lucru poate fi realizat prin experimente de tratabilitate pe coloană, care constau în pomparea soluției ce conține poluantul printr-o coloană umplută cu un strat imobil de șpan de fier. Traversarea coloanei de către soluție poate fi asemănată cu tratarea soluției respective într-o serie infinită de reactoare în regim discontinuu, de tip "batch". În fiecare strat imaginar de șpan se stabilește un echilibru, concentrația poluantului din soluție scăzând pe măsură ce aceasta parcurge coloana. Cele mai importante avantaje ale utilizării acestei tehnici sunt:

- pot fi atinse valori mici ale raportului suprafață șpan : masă Cr(VI), ceea ce duce la exploatarea unei mari părți din capacitatea reductivă a șpanului utilizat;
- nu mai este necesară separarea soluției de șpanul de fier, la sfârșitul experimentului;
- nu mai este necesară agitarea mecanică a amestecului soluție + șpan de fier;
- acest tip de experimente simulează mai bine condițiile care vor fi întâlnite în instalațiile industriale.

Dintre dezavantajele experimentelor de lungă durată pe coloană, putem aminti:

- sunt experimente mai dificil de condus decât experimentele de scurtă durată de tip "batch";
- rezultatele obținute sunt influențate de debitele cu care soluția este pompată prin coloană precum și de modul în care coloana a fost umplută cu șpan de fier, astfel încât formarea canalelor preferențiale să fie pe cât posibil împiedicată.

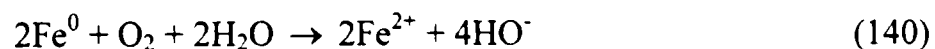
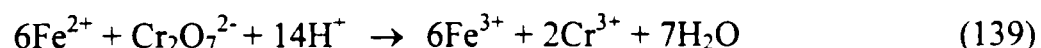
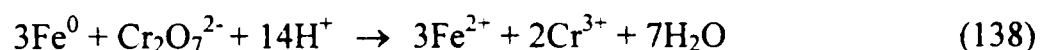
3.2. Mod de lucru

Pentru realizarea studiilor de tratabilitate pe coloană a fost utilizată instalația experimentală din figura 112, alcătuită din: coloană de sticlă cu diametrul de 2 cm și înălțimea de 12 cm; pompă Elmed cu debit reglabil; rezervor de soluție Cr(VI).

Coloana a fost umplută cu șpan de fier, soluția de Cr(VI) fiind pompată în curent ascendent peste umplutură, la 24° C. La intervale regulate de timp au fost prelevate probe din efluentul coloanei care au fost supuse analizei pentru determinarea următorilor parametri:

- concentrația de Cr(VI), Cr(III) și Cr(total), prin metoda spectrofotometrică cu 1,5-difenilcarbazidă, utilizând un spectrofotometru Jasco V-530 [310,318];
- concentrația de Fe(II), Fe(III) și Fe(total), prin metoda spectrofotometrică cu ortofenantrolină, utilizând un spectrofotometru Jasco V-530 [319];
- pH-ul, cu ajutorul unui pH-metru Inolab.

Reacțiile care pot avea loc la trecerea soluției de Cr(VI) peste umplutura de șpan de fier sunt:



Este evident faptul că, în timp ce reacțiile (138) și (139) sunt dorite, reacțiile (140) - (142) sunt mai puțin dorite deoarece oxidarea șpanului nu se face pe seama Cr(VI).

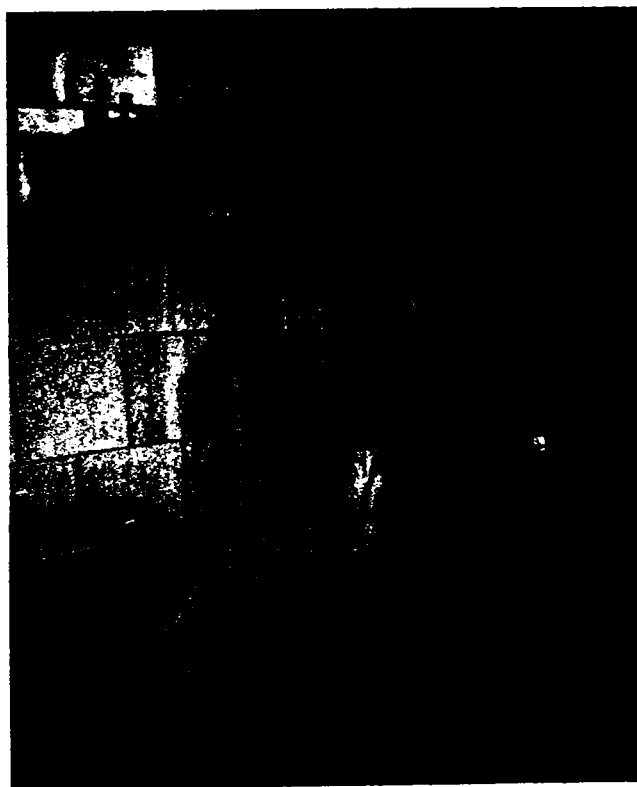


Figura 112. Instalația experimentală utilizată pentru realizarea testelor pe coloană.

3.3. Rezultate experimentale

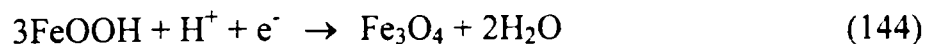
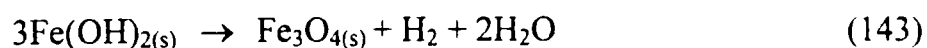
3.3.1. Studiul influenței pH-ului inițial al soluției asupra procesului de reducere a Cr(VI)

Pentru urmărirea influenței acestui parametru, coloana a fost umplută cu 30 g șpan de fier sub formă de așchii cu dimensiunea cuprinsă între 1,25 – 2,50 mm, cu un volum de 18,84 cm³ și un volum al golurilor de 13 cm³. Soluția, cu o concentrație de 10 mg Cr(VI)/l și pH cuprins pe domeniul: 2,0 – 7,3, a avut un timp de contact cu umplutura de 2,60 minute (debit prin coloană de 0,3 l/h).

3.3.1.1. pH inițial = 7,3

Urmărind variația în timp a concentrației speciilor cromului în efluentul coloanei (tabelul 73 și figura 113), la pH_i = 7,3, se constată că, la începutul experimentului, timp de 3 ore, nu există Cr(VI), iar concentrația Cr(III) este mică (≈ 2 mg/l). Acest lucru poate fi explicat prin precipitarea în interiorul coloanei a celei mai mari părți din Cr(III) rezultat ca urmare a reducerii Cr(VI), lucru posibil ca urmare a pH-ului ridicat al soluției. Precipitatul brun-maroniu depus în coloană este alcătuit, probabil, din hidroxizi și oxihidroxizi simpli și micști ai Fe(III), Fe(II) și Cr(III) [45,49,51,54] care precipită la pH > 4 [39] și care, în timp, fie se desorb și apoi se dizolvă în soluția de electrolit, fie se transformă în oxizi [320].

Cr(VI) apare în efluentul coloanei după 6 ore, concentrația acestuia crescând, în timp, până la valoarea de aproximativ 8,8 mg/l, la care se stabilizează după 192 de ore. Stabilizarea concentrației Cr(VI) în efluent este un indiciu al faptului că, în timp, și fenomenul de pasivare a suprafeței șpanului se stabilizează. Acest lucru poate fi datorat faptului că, pe măsură ce stratul de oxizi de la suprafața fierului crește, în interiorul acestuia apar tensiuni interne care duc la generarea continuă a unor fisuri. În acest fel, coroziunea fierului poate continua la baza porilor formați, Fe²⁺ rezultat difuzând prin pori până la interfața stratului de oxizi cu soluția [313]. Pe de altă parte, straturile de hidroxizi și oxihidroxizi de fier tind să fie convertite, în timp, în magnetit, care neavând un caracter pasivant, permite corodarea în continuare a fierului, și deci reducerea cromului hexavalent din apă [316,321]:



În ceea ce privește concentrația Cr(III) în efluentul coloanei, se observă că aceasta scade, în timp, până la sfârșitul experimentului (tabelul 73 și figura 113); acest fenomen este datorat scăderii, în timp, a capacității de reducere a șpanului de fier, ca urmare a depunerii la suprafața acestuia a precipitatelor mai sus menționate.

Din tabelul 73 se poate observa că fierul nu apare în efluentul coloanei, ceea ce este un indiciu al faptului că întreaga cantitate de Fe²⁺ și Fe³⁺ ce se formează precipită în interiorul coloanei.

După cum se poate observa din reacțiile 138 - 141, procesul de coroziune a Fe(0) în prezența unor oxidanți precum Cr(VI), O₂ sau H₂O decurge cu consumarea protonilor și punerea în libertate a ionilor hidroxil. Prin urmare, este de așteptat ca acest proces să fie pus în evidență de o creștere a pH-ului. Din tabelul 73 și figura 113 se observă că pH-ul

efluentului crește după primele trei ore până la 7,9, după care scade lent, stabilizându-se la valoarea de 7,3.

Tabelul 73. Variația în timp a parametrilor urmăriți în efluentul coloanei, la $pH_i = 7,3$.

Timpul (h)	$C_{Cr(total)}$ mg/l	$C_{Cr(VI)}$ mg/l	$C_{Cr(III)}$ mg/l	$C_{Fe(total)}$ mg/l	$C_{Fe(III)}$ mg/l	$C_{Fe(II)}$ mg/l	pH
0	10	10	SLD	SLD	SLD	SLD	7,3
1	2,05	SLD	2,05	SLD	SLD	SLD	7,7
3	1,95	SLD	1,95	SLD	SLD	SLD	7,9
6	3,60	1,60	2,00	SLD	SLD	SLD	7,8
9	4,56	2,58	1,98	SLD	SLD	SLD	7,8
12	4,91	2,96	1,95	SLD	SLD	SLD	7,7
24	5,83	3,90	1,93	SLD	SLD	SLD	7,7
36	7,57	5,67	1,90	SLD	SLD	SLD	7,7
48	7,94	6,11	1,83	SLD	SLD	SLD	7,6
60	8,56	6,81	1,75	SLD	SLD	SLD	7,6
72	8,77	7,10	1,67	SLD	SLD	SLD	7,5
84	8,95	7,37	1,58	SLD	SLD	SLD	7,5
96	9,21	7,70	1,51	SLD	SLD	SLD	7,5
108	9,32	7,87	1,45	SLD	SLD	SLD	7,5
120	9,37	8,02	1,37	SLD	SLD	SLD	7,4
132	9,55	8,40	1,15	SLD	SLD	SLD	7,4
144	9,61	8,54	1,07	SLD	SLD	SLD	7,4
168	9,72	8,72	1,00	SLD	SLD	SLD	7,4
192	9,76	8,80	0,96	SLD	SLD	SLD	7,4
216	9,78	8,86	0,92	SLD	SLD	SLD	7,4
240	9,80	8,87	0,93	SLD	SLD	SLD	7,3
264	9,80	8,85	0,95	SLD	SLD	SLD	7,3
288	9,82	8,88	0,94	SLD	SLD	SLD	7,3
312	9,76	8,86	0,90	SLD	SLD	SLD	7,3

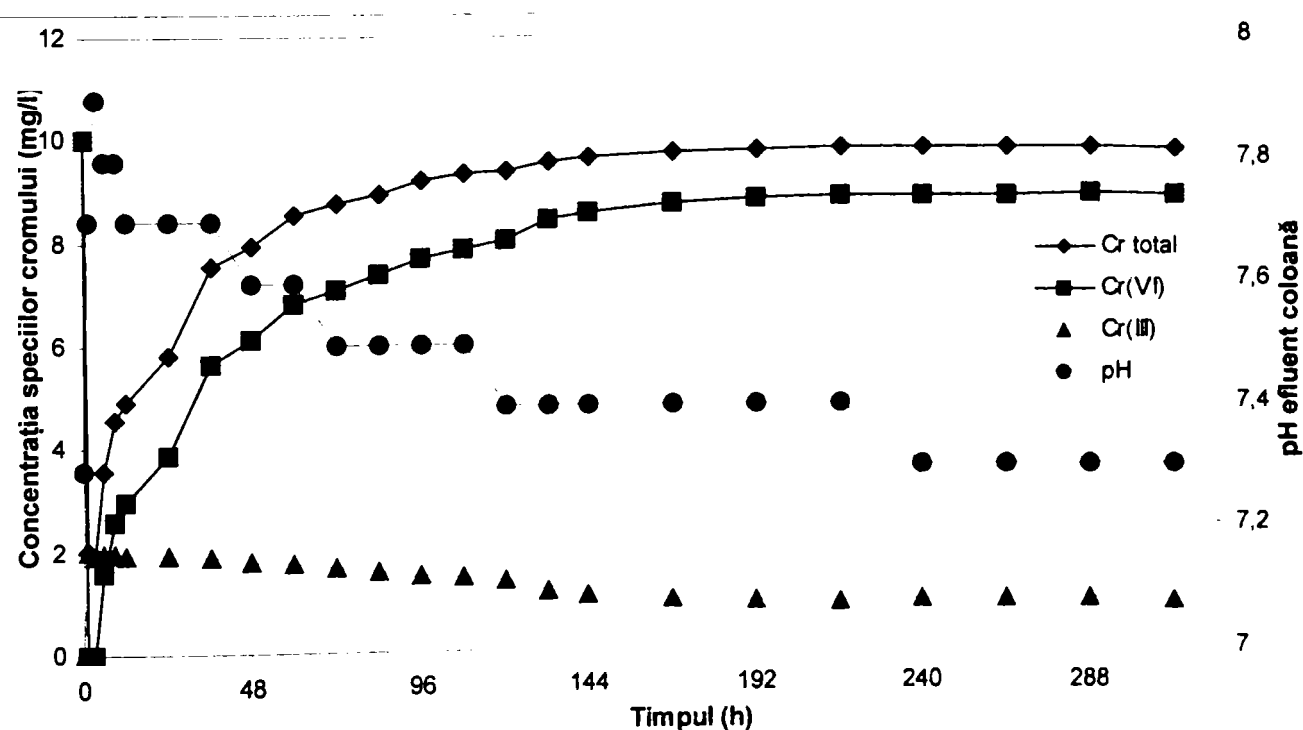


Figura 113. Variația în timp a pH-ului și a speciilor cromului, în efluentul coloanei, la $pH_i = 7,3$.

Capacitatea de reducere a șpanului de fier, până la momentul străpunerii coloanei (momentul apariției Cr(VI) în efluent), este de 0,3 mg Cr(VI)/g șpan;

3.3.1.2. pH inițial = 5,1

Urmărind variația în timp a concentrației speciilor cromului în efluentul coloanei (tabelul 74 și figura 114), la $pH_i = 5,1$, se constată că, la începutul experimentului, timp de 9 ore, nu există Cr(VI), iar concentrația Cr(III) se situează în jurul valorii de 3,6 mg/l. Acest lucru poate fi explicat prin precipitarea în interiorul coloanei a unei părți din Cr(III) sub formă de hidroxizi și oxihidroxizi simpli și micști ai Fe(III) și Cr(III).

Cr(VI) apare în efluentul coloanei după 12 ore, concentrația acestuia crescând, în timp, până la valoarea de aproximativ 8,2 mg/l, la care se stabilizează după 240 de ore. Stabilizarea concentrației Cr(VI) în efluent este un indiciu al faptului că, în timp, și fenomenul de pasivare a suprafeței șpanului se stabilizează.

În ceea ce privește concentrația Cr(III) în efluentul coloanei, se observă că aceasta scade, în timp, până la sfârșitul experimentului; acest fenomen este datorat scăderii, în timp, a capacității de reducere a șpanului de fier, ca urmare a depunerii la suprafața acestuia a precipitatelor mai sus menționate.

Variația, în timp, a concentrației speciilor fierului este prezentată în tabelul 74 și figura 115. Din acestea, se poate observa o scădere în timp a concentrațiilor speciilor fierului, ceea ce este un indiciu al scăderii intensității procesului de coroziune a șpanului, în timp; doar concentrația Fe(III) cunoaște, la începutul experimentului, o ușoară creștere, ca urmare a creșterii ponderii reacției (139) în ceea ce privește reducerea Cr(VI).

Din tabelul 74 și din figurile 114, 115, se observă că pH-ul efluentului crește după primele trei ore până la 6,0, după care scade lent, stabilizându-se în la valoarea de 5,2. Acest fenomen poate fi pus pe seama procesului de coroziune a Fe(0) în prezența unui oxidant precum Cr(VI), a cărui intensitate scade în timp ca urmare a depunerii la suprafața Fe(0) a precipitatelor mai sus menționate.

Capacitatea de reducere a șpanului de fier, până la momentul străpunerii coloanei (momentul apariției Cr(VI) în efluent), este de 0.9 mg Cr(VI)/g șpan.

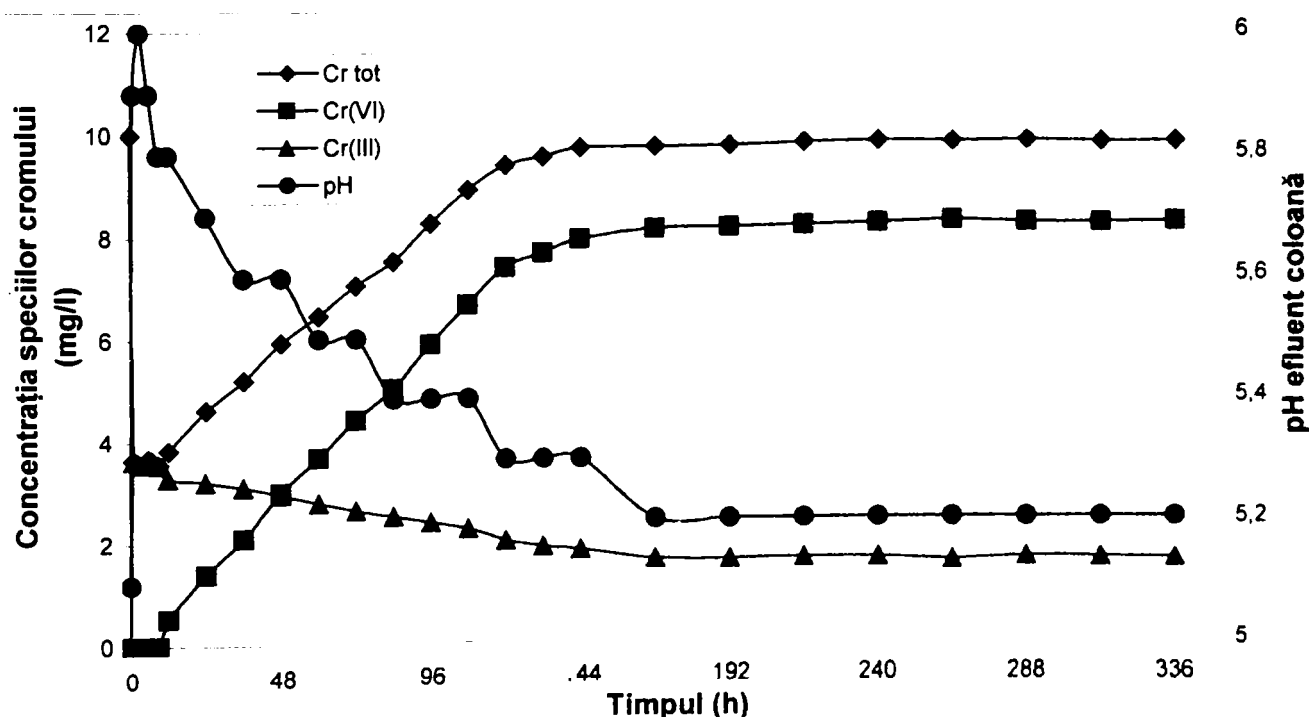


Figura 114. Variația în timp a speciilor cromului și a pH-ului, în efluentul coloanei, la $pH_i = 5,1$.

Tabelul 74. Variația în timp a parametrilor urmăriți în efluentul coloanei, la $pH_i = 5,1$

Timpul (h)	$C_{Cr(total)}$ mg/l	$C_{Cr(VI)}$ mg/l	$C_{Cr(III)}$ mg/l	$C_{Fe(total)}$ mg/l	$C_{Fe(III)}$ mg/l	$C_{Fe(II)}$ mg/l	pH
0	10	10	SLD	SLD	SLD	SLD	5,1
1	3,65	SLD	3,65	10,96	2,68	8,28	5,9
3	3,58	SLD	3,58	10,70	2,81	7,89	6,0
6	3,68	SLD	3,68	9,92	2,87	7,05	5,9
9	3,56	SLD	3,56	9,36	2,90	6,46	5,8
12	3,83	0,53	3,30	8,73	2,85	5,88	5,8
24	4,62	1,40	3,22	7,92	2,72	5,20	5,7
36	5,20	2,10	3,10	7,28	2,60	4,68	5,6
48	5,93	2,98	2,95	6,52	2,47	4,05	5,6
60	6,44	3,66	2,78	5,81	2,31	3,50	5,5
72	7,03	4,40	2,63	5,13	2,20	2,93	5,5
84	7,50	5,00	2,50	4,20	2,03	2,17	5,4
96	8,24	5,87	2,37	3,56	1,90	1,66	5,4
108	8,89	6,64	2,25	2,87	1,77	1,10	5,4
120	9,36	7,36	2,00	2,21	1,61	0,60	5,3
132	9,52	7,64	1,88	1,50	1,50	SLD	5,3
144	9,70	7,90	1,80	1,44	1,44	SLD	5,3
168	9,71	8,10	1,61	1,32	1,32	SLD	5,2
192	9,72	8,12	1,60	1,20	1,20	SLD	5,2
216	9,78	8,16	1,62	1,12	1,12	SLD	5,2
240	9,81	8,20	1,61	1,00	1,00	SLD	5,2
264	9,80	8,25	1,55	0,88	0,88	SLD	5,2
288	9,83	8,22	1,61	0,72	0,72	SLD	5,2
312	9,80	8,20	1,60	0,60	0,60	SLD	5,2
336	9,81	8,23	1,58	0,50	0,50	SLD	5,2

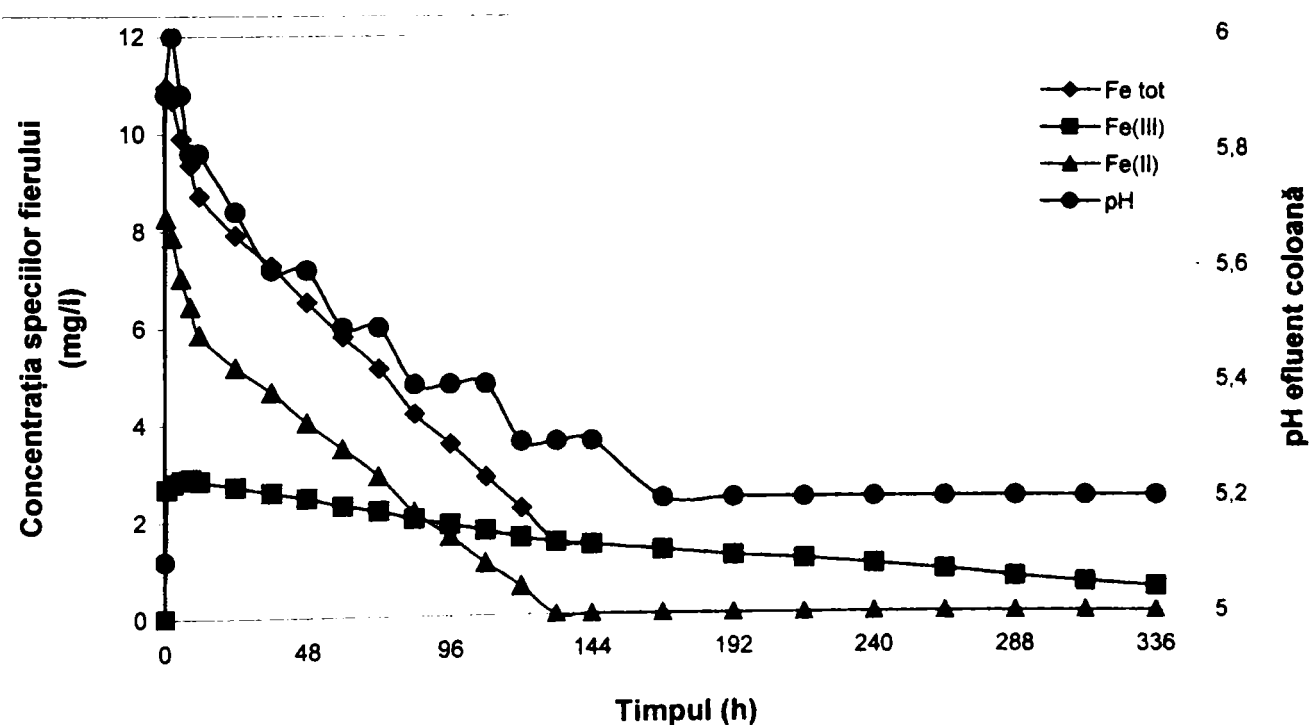


Figura 115. Variația în timp a pH-ului și a speciilor fierului, în efluentul coloanei, la $pH_i = 5,1$.

3.3.1.3. pH inițial = 3,3

Urmărind variația în timp a concentrației speciilor cromului în efluentul coloanei (tabelul 75 și figura 116), la $\text{pH}_i = 3,3$, se constată că, la începutul experimentului, timp de 24 de ore, nu există Cr(VI), iar concentrația Cr(III) se situează în jurul valorii de 7,9 mg/l. Acest lucru poate fi explicat prin precipitarea în interiorul coloanei a unei părți din Cr(III) sub formă de hidroxizi și oxihidroxizi simpli și micști ai Fe(III) și Cr(III).

Cr(VI) apare în efluentul coloanei după 36 de ore, concentrația lui crescând, în timp, până la valoarea de aproximativ 7,3 mg/l, la care se stabilizează după 312 de ore. Stabilizarea concentrației Cr(VI) în efluent este un indiciu al faptului că, în timp, și fenomenul de pasivare a suprafeței șpanului se stabilizează.

În ceea ce privește concentrația Cr(III) în efluentul coloanei, se observă că aceasta scade, în timp, până la sfârșitul experimentului; acest fenomen este datorat scăderii, în timp, a capacității de reducere a șpanului de fier, ca urmare a depunerii la suprafața acestuia a precipitatelor mai sus menționate.

Variația, în timp, a concentrației speciilor fierului este prezentată în tabelul 75 și figura 117. Din acestea, se poate observa o scădere în timp a concentrațiilor speciilor fierului, ceea ce este un indiciu al scăderii intensității procesului de coroziune a șpanului, în timp; doar concentrația Fe(III) cunoaște, la începutul experimentului, o ușoară creștere, ca urmare a creșterii ponderii reacției (139) în ceea ce privește reducerea Cr(VI).

Din tabelul 75 și din figurile 116, 117, se observă că pH-ul efluentului crește după primele trei ore până la 4,1, după care scade lent, stabilizându-se la valoarea 3,6. Acest fenomen poate fi pus pe seama procesului de coroziune a Fe(0) în prezența unui oxidant precum Cr(VI), a cărui intensitate scade în timp ca urmare a depunerii la suprafața Fe(0) a precipitatelor mai sus menționate.

Capacitatea de reducere a șpanului de fier, până la momentul străpunerii coloanei (momentul apariției Cr(VI) în efluent), este de 2,4 mg Cr(VI)/g șpan.

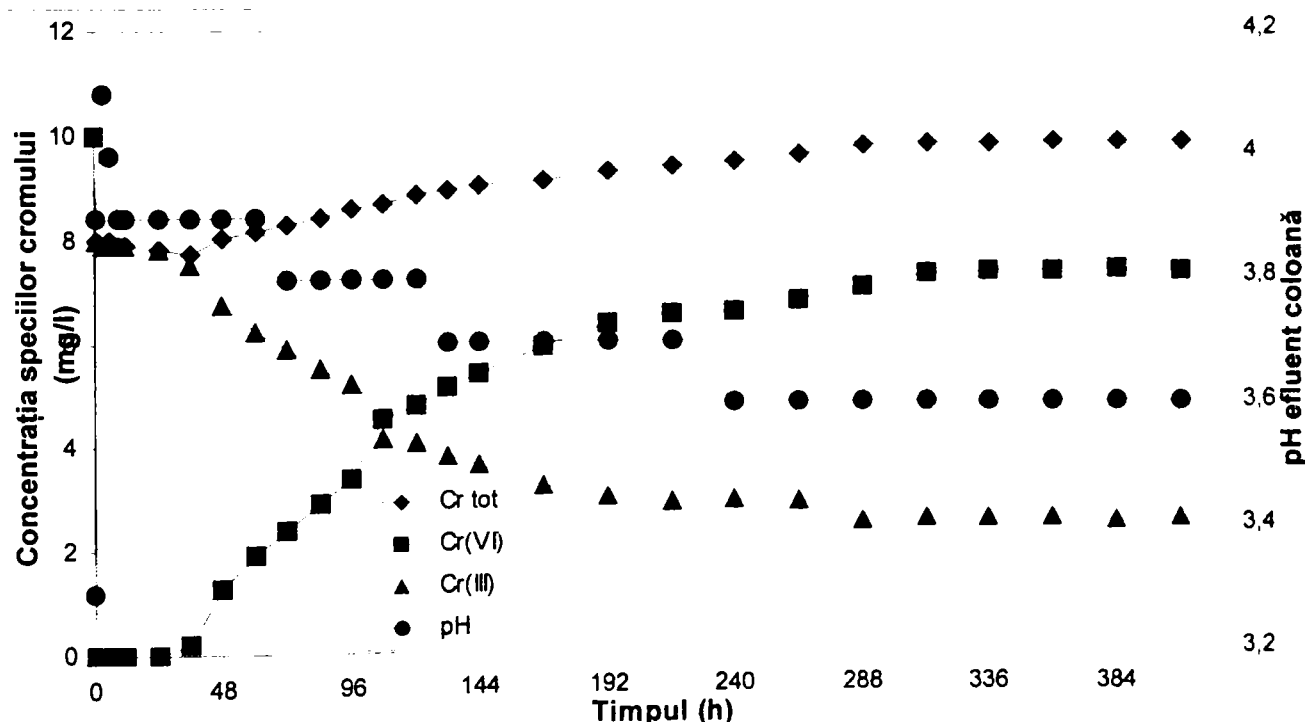


Figura 116. Variația în timp a pH-ului și a speciilor cromului, în efluentul coloanei, la $\text{pH}_i = 3,3$.

Tabelul 75. Variația în timp a parametrilor urmăriți în efluentul coloanei, la $\text{pH}_i = 3,3$.

Timpul (h)	$C_{\text{Cr}(\text{total})}$ mg/l	$C_{\text{Cr}(\text{VI})}$ mg/l	$C_{\text{Cr}(\text{III})}$ mg/l	$C_{\text{Fe}(\text{total})}$ mg/l	$C_{\text{Fe}(\text{III})}$ mg/l	$C_{\text{Fe}(\text{II})}$ mg/l	pH
0	10	10	SLD	SLD	SLD	SLD	3,3
1	8,00	SLD	8,00	18,60	4,10	14,50	3,9
3	7,90	SLD	7,90	18,40	4,37	14,03	4,1
6	7,97	SLD	7,97	18,05	4,50	13,55	4,0
9	7,90	SLD	7,90	17,48	4,78	12,70	3,9
12	7,88	SLD	7,88	17,10	4,95	12,15	3,9
24	7,80	SLD	7,80	16,30	5,10	11,20	3,9
36	7,72	0,22	7,50	15,72	5,36	10,36	3,9
48	8,03	1,30	6,73	14,97	5,32	9,65	3,9
60	8,15	1,91	6,24	13,85	5,35	8,50	3,9
72	8,28	2,38	5,90	12,97	5,20	7,77	3,8
84	8,43	2,90	5,53	12,17	5,02	7,15	3,8
96	8,58	3,38	5,20	11,20	4,90	6,30	3,8
108	8,65	4,52	4,13	10,36	4,81	5,55	3,8
120	8,83	4,77	4,06	9,50	4,70	4,80	3,8
132	8,92	5,14	3,78	8,73	4,57	4,16	3,7
144	9,01	5,36	3,65	8,03	4,45	3,58	3,7
168	9,11	5,90	3,21	7,28	4,35	2,93	3,7
192	9,27	6,30	2,97	6,30	4,20	2,10	3,7
216	9,35	6,47	2,88	5,65	4,12	1,53	3,7
240	9,43	6,53	2,90	4,30	4,00	0,30	3,6
264	9,58	6,74	2,84	3,86	3,86	SLD	3,6
288	9,74	7,00	2,47	3,75	3,55	SLD	3,6
312	9,77	7,27	2,52	3,67	3,67	SLD	3,6
336	9,80	7,30	2,50	3,53	3,53	SLD	3,6
360	9,83	7,31	2,52	3,45	3,45	SLD	3,6
384	9,81	7,33	2,48	3,35	3,35	SLD	3,6
408	9,83	7,30	2,50	3,20	3,20	SLD	3,6

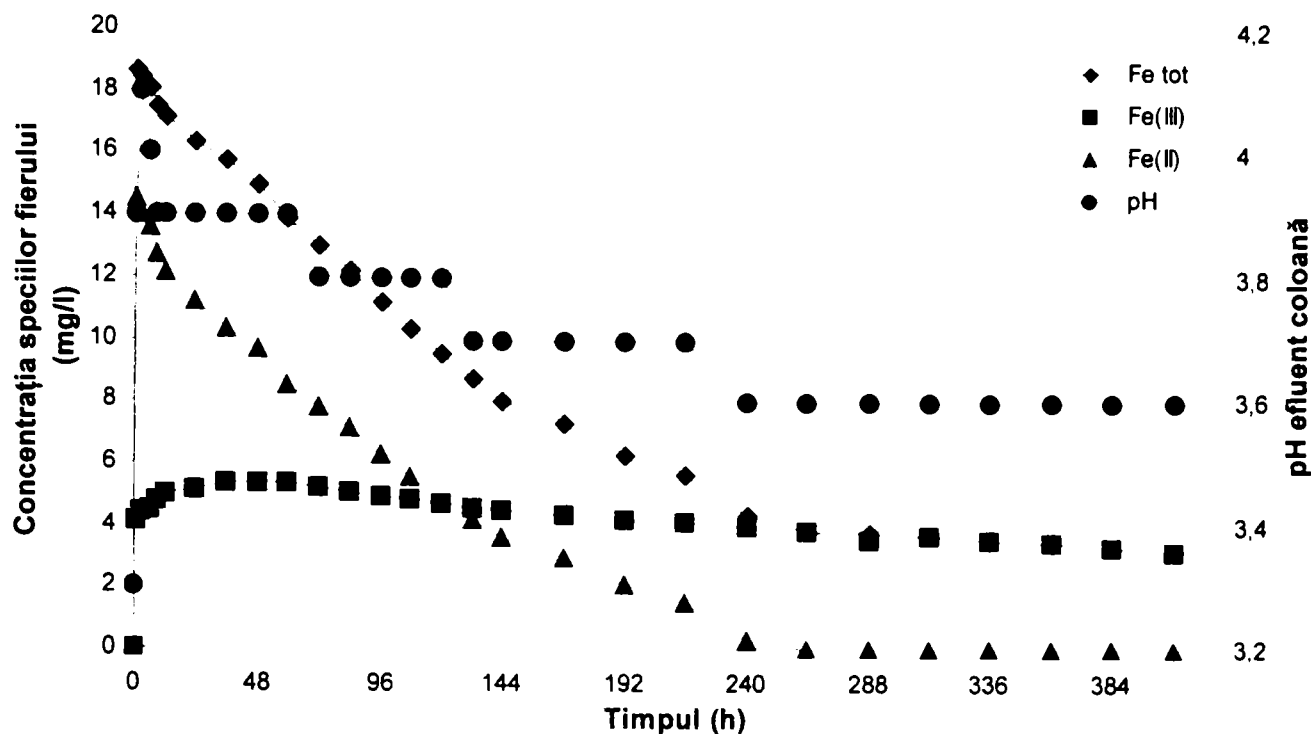


Figura 117. Variația în timp a pH-ului și a speciilor fierului, în efluentul coloanei, la $pH_i = 3,3$.

3.3.1.4. pH inițial = 2,5

Urmărind variația în timp a concentrației speciilor cromului în efluentul coloanei (tabelul 76 și figura 118), la $pH_i = 2,5$, se constată că, timp de 192 de ore, nu există Cr(VI), iar concentrația Cr(III) se situează în jurul valorii de 9,3 mg/l. Acest lucru poate fi explicat prin precipitarea în interiorul coloanei a unei părți din Cr(III) sub formă de hidroxizi și oxihidroxizi simpli și micști ai Fe(III) și Cr(III).

Cr(VI) apare în efluentul coloanei după 216 ore, concentrația acestuia crescând până la valoarea de aproximativ 4,6 mg/l, valoare la care se stabilizează după 408 de ore. Stabilizarea concentrației Cr(VI) în efluent este un indiciu al faptului că, în timp, și fenomenul de pasivare a suprafeței șpanului se stabilizează.

Variația în timp a concentrației speciilor fierului, în efluentul coloanei, este prezentată în tabelul 76 și figura 119. Din acestea, se poate observa o scădere în timp a concentrațiilor speciilor fierului, ceea ce este un indiciu al scăderii intensității procesului de coroziune a șpanului, în timp; doar concentrația Fe(III) cunoaște, la începutul experimentului, o ușoară creștere, ca urmare a creșterii ponderii reacției 139 în ceea ce privește reducerea Cr(VI).

Din tabelul 76 și din figurile 118, 119, se observă că pH-ul efluentului crește după prima oră până la 3,3, după care scade lent, stabilizându-se la valoarea de 2,6. Acest fenomen poate fi pus pe seama procesului de coroziune a Fe(0) în prezența unui oxidant precum Cr(VI), a cărui intensitate scade în timp ca urmare a depunerii la suprafața Fe(0) a precipitatelor mai sus menționate.

Capacitatea de reducere a șpanului de fier, până la momentul străpunerii coloanei (momentul apariției Cr(VI) în efluent), este de 19,2 mg Cr(VI)/g șpan.

Tabelul 76. Variația în timp a parametrilor urmăriți în efluentul coloanei, la $pH_i = 2,5$.

Timpul (h)	$C_{Cr(total)}$ mg/l	$C_{Cr(VI)}$ mg/l	$C_{Cr(III)}$ mg/l	$C_{Fe(total)}$ mg/l	$C_{Fe(III)}$ mg/l	$C_{Fe(II)}$ mg/l	pH
0	10,00	10,00	SLD	SLD	SLD	SLD	2,5
1	9,38	SLD	9,38	64,05	7,90	56,15	3,3
3	9,29	SLD	9,29	50,00	16,87	33,13	3,1
6	9,35	SLD	9,35	48,95	18,44	30,51	3,0
9	9,30	SLD	9,30	48,10	19,84	28,26	3,0
12	9,32	SLD	9,32	47,48	21,42	26,06	3,0
24	9,38	SLD	9,38	46,50	24,00	22,50	3,0
36	9,30	SLD	9,30	45,05	25,05	20,00	3,0
48	9,30	SLD	9,30	44,35	24,92	19,43	3,0
60	9,35	SLD	9,35	43,39	24,62	18,77	3,0
72	9,32	SLD	9,32	42,50	24,40	18,10	3,0
84	9,28	SLD	9,28	41,55	24,50	17,05	3,0
96	9,25	SLD	9,25	40,45	24,50	15,95	3,0
108	9,20	SLD	9,20	39,28	24,60	14,68	3,0
120	9,25	SLD	9,25	38,50	24,74	13,76	3,0
132	9,27	SLD	9,27	37,44	24,44	13,00	3,0
144	9,23	SLD	9,23	36,24	24,91	11,33	3,0
168	9,25	SLD	9,25	34,00	23,74	10,26	3,0
192	9,20	SLD	9,20	31,56	22,51	9,05	2,9
216	9,90	0,76	9,14	29,10	21,36	7,74	2,9
240	9,82	1,22	8,60	28,25	21,20	7,05	2,9
264	9,88	1,85	8,03	27,18	21,08	6,10	2,8
288	9,83	2,60	7,23	25,84	20,94	4,90	2,8
312	9,89	3,10	6,79	24,60	20,34	4,26	2,8
336	9,90	3,57	6,33	23,75	19,87	3,88	2,7
360	9,87	3,90	5,97	22,10	19,17	2,93	2,6
384	9,90	4,40	5,50	20,77	18,67	2,10	2,6
408	9,86	4,58	5,31	18,63	17,13	1,50	2,6
432	9,85	4,61	5,24	16,00	15,60	0,40	2,6
456	9,90	4,65	5,25	15,25	15,25	SLD	2,6
480	9,90	4,60	5,30	14,46	14,46	SLD	2,6
504	9,87	4,60	5,27	13,61	13,61	SLD	2,6

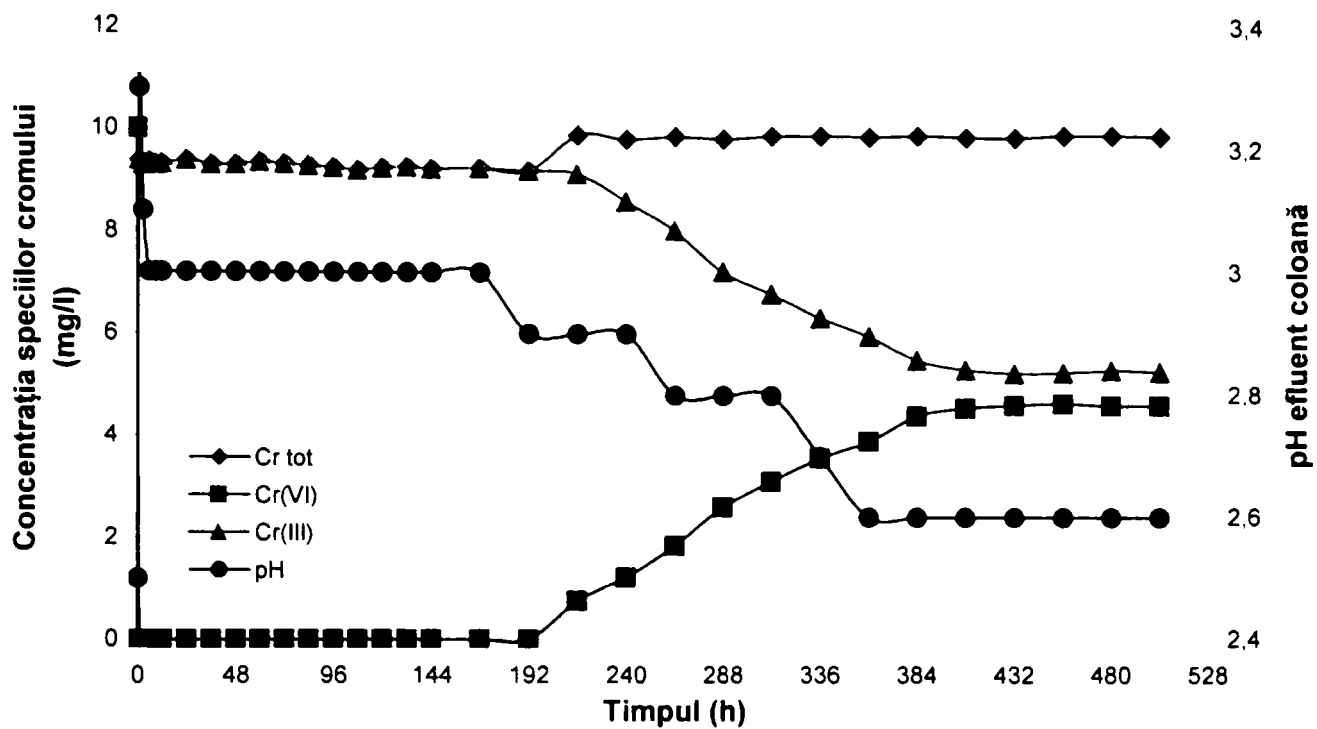


Figura 118. Variația în timp a pH-ului și a speciilor cromului, în efluentul coloanei, la $pH_i = 2,5$.

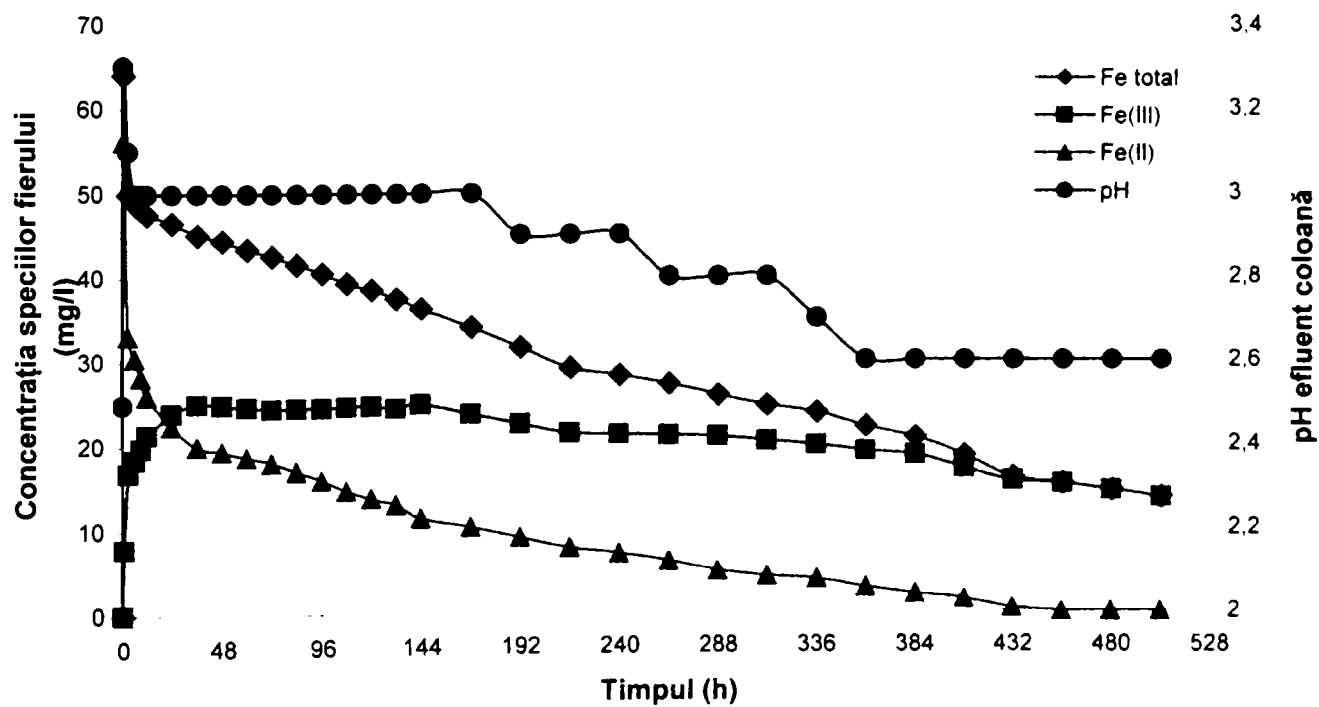


Figura 119. Variația în timp a pH-ului și a speciilor fierului, în efluentul coloanei, la $pH_i = 2,5$.

3.3.1.5. pH inițial = 2,0

Lucrând în aceste condiții, s-a constatat o scădere în timp a volumului de șpan din coloană, după cum se poate observa din tabelul 77 și figura 120, remarcându-se totodată degajarea unei cantități importante de H_2 . Toate aceste observații sugerează faptul că, la $pH \leq 2$, reacția predominantă este cea de oxidare a fierului de către H^+ (reacția 142), în defavoarea oxidării fierului de către $Cr(VI)$ (reacția 138). În acest fel se explică scăderea rapidă a volumului de fier din coloană, fenomen ce nu a fost observat în experimentele efectuate la $pH \geq 2,5$. Scăderea în timp a volumului (masei) de șpan va influența în mod direct variația în timp a concentrației speciilor cromului și fierului din efluentul coloanei.

Variația în timp a concentrației speciilor cromului, în efluentul coloanei, este prezentată în tabelul 78 și figura 122. Din acestea se poate observa apariția $Cr(VI)$ în efluentul coloanei după 264 de ore. Totodată, trebuie menționat faptul că, spre deosebire de experimentele la $pH = 2,5 - 7,3$, la $pH = 2,0$ întreaga cantitate de $Cr(III)$ formată se regăsește în efluentul coloanei, neexistând, în acest caz, fenomenul de precipitare a $Cr(III)$ în interiorul coloanei.

Variația în timp a concentrației speciilor fierului, în efluentul coloanei, este prezentată în tabelul 78 și figura 123. Din acestea, se poate observa o scădere în timp a concentrațiilor speciilor fierului, fenomen datorat, în acest caz, scăderii în timp a masei umpluturii coloanei; doar concentrația $Fe(III)$ cunoaște, la începutul experimentului, o ușoară creștere, ca urmare a creșterii ponderii reacției (139) în ceea ce privește reducerea $Cr(VI)$.

Din tabelul 78 și din figurile 121, 122, se observă că pH -ul efluentului crește după primele 6 ore până la 2,5, după care scade lent, stabilizându-se la valoarea de 2,0. Acest fenomen poate fi pus pe seama procesului de coroziune a $Fe(0)$ în prezența unor oxidanți precum $Cr(VI)$ și H_2O , a cărui intensitate scade în timp ca urmare a scăderii în timp a masei umpluturii coloanei.

Capacitatea de reducere a șpanului de fier, până la momentul străpungerii coloanei (momentul apariției $Cr(VI)$ în efluent), este de 14,4 mg $Cr(VI)$ /g șpan.

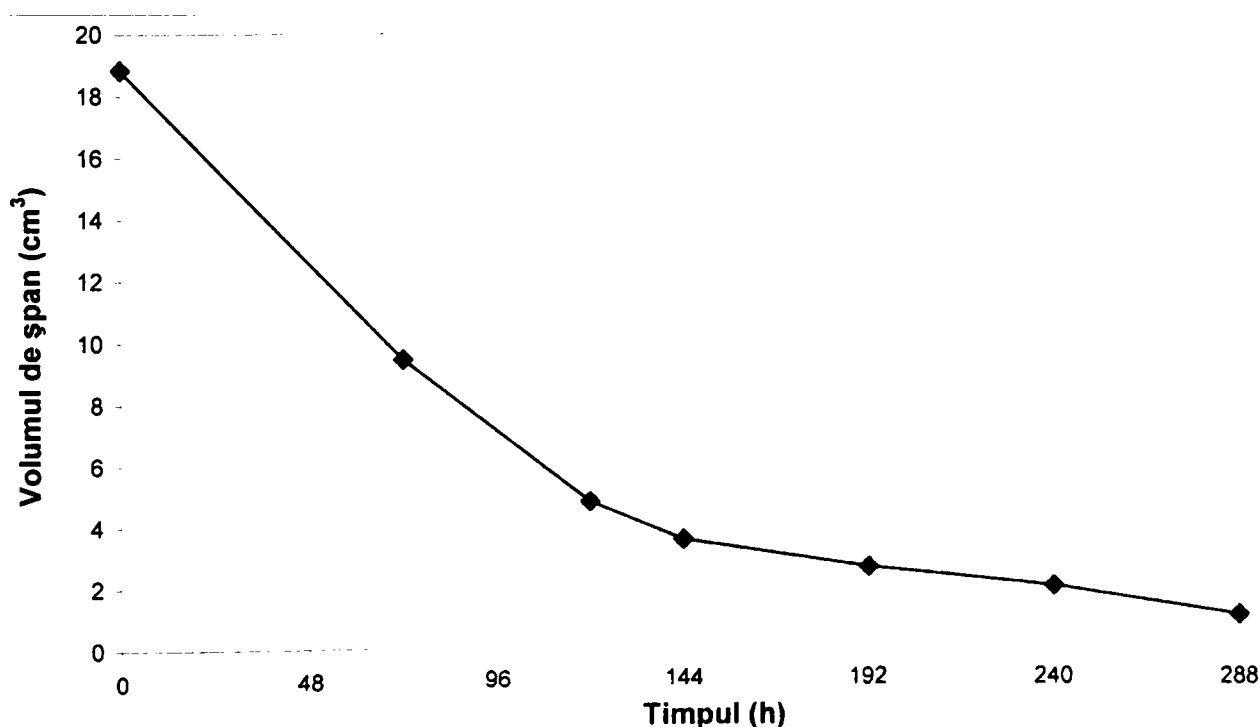


Figura 120. Variația în timp a volumului de șpan în experimentele pe coloană, la $pH_i = 2,0$.

Tabelul 77. Variația în timp a volumului șpanului, în experimentele pe coloană la $\text{pH}_i = 2,0$.

Timpul (h)	Volumul șpanului (cm^3)
0	18,84
72	9,42
120	4,71
144	3,45
192	2,51
240	1,88
288	0,94

Tabelul 78. Variația în timp a parametrilor urmăriți în efluentul coloanei, la $\text{pH}_i = 2,0$.

Timpul (h)	$C_{\text{Cr}(\text{total})}$ mg/l	$C_{\text{Cr}(\text{VI})}$ mg/l	$C_{\text{Cr}(\text{III})}$ mg/l	$C_{\text{Fe}(\text{total})}$ mg/l	$C_{\text{Fe}(\text{III})}$ mg/l	$C_{\text{Fe}(\text{II})}$ mg/l	pH
0	10,00	10,00	SLD	SLD	SLD	SLD	2,0
1	10,00	SLD	10,00	827,00	24,81	802,19	2,3
3	10,00	SLD	10,00	798,66	35,94	762,72	2,4
6	10,00	SLD	10,00	758,25	47,02	711,23	2,5
9	10,00	SLD	10,00	730,56	55,53	675,03	2,4
12	10,00	SLD	10,00	702,21	63,20	639,01	2,4
24	10,00	SLD	10,00	656,66	71,58	585,08	2,4
36	10,00	SLD	10,00	596,00	71,52	524,48	2,4
48	10,00	SLD	10,00	530,30	68,64	461,66	2,3
60	10,00	SLD	10,00	478,10	63,02	415,08	2,3
72	10,00	SLD	10,00	444,04	56,85	387,19	2,3
84	10,00	SLD	10,00	380,55	52,60	327,95	2,3
96	10,00	SLD	10,00	310,32	49,86	260,46	2,3
108	10,00	SLD	10,00	275,00	47,90	227,10	2,2
120	10,00	SLD	10,00	220,10	35,00	185,10	2,2
132	10,00	SLD	10,00	166,68	32,55	134,13	2,1
144	10,00	SLD	10,00	113,60	30,92	82,68	2,1
168	10,00	0,47	9,53	50,17	28,61	21,56	2,0
192	10,00	3,90	7,10	38,17	26,42	11,75	2,0
216	10,00	5,05	4,95	23,04	20,22	2,82	2,0
240	10,00	10,00	SLD	10,76	9,55	1,21	2,0
264	10,00	10,00	SLD	5,50	5,20	0,30	2,0
288	10,00	10,00	SLD	1,33	1,33	SLD	2,0

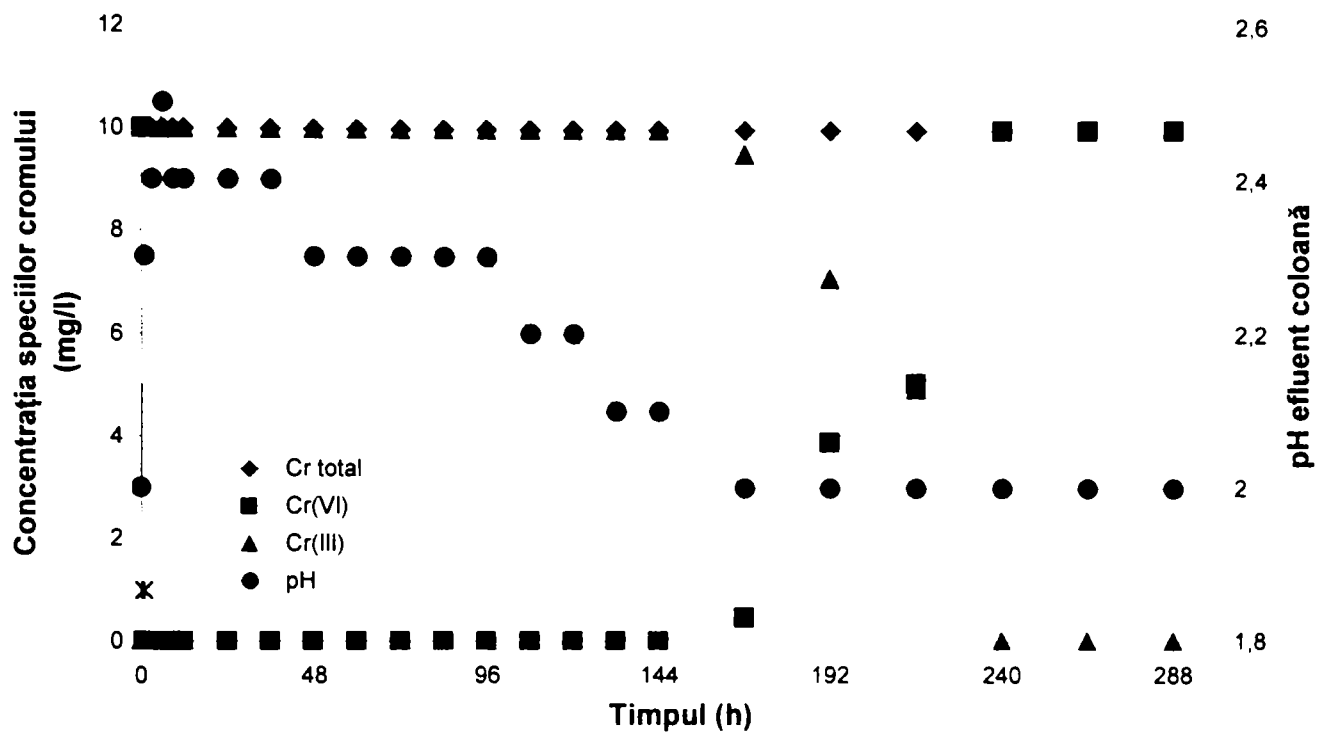


Figura 121. Variația în timp a pH-ului și a speciilor cromului, în efluentul coloanei, la $pH_i = 2,0$.

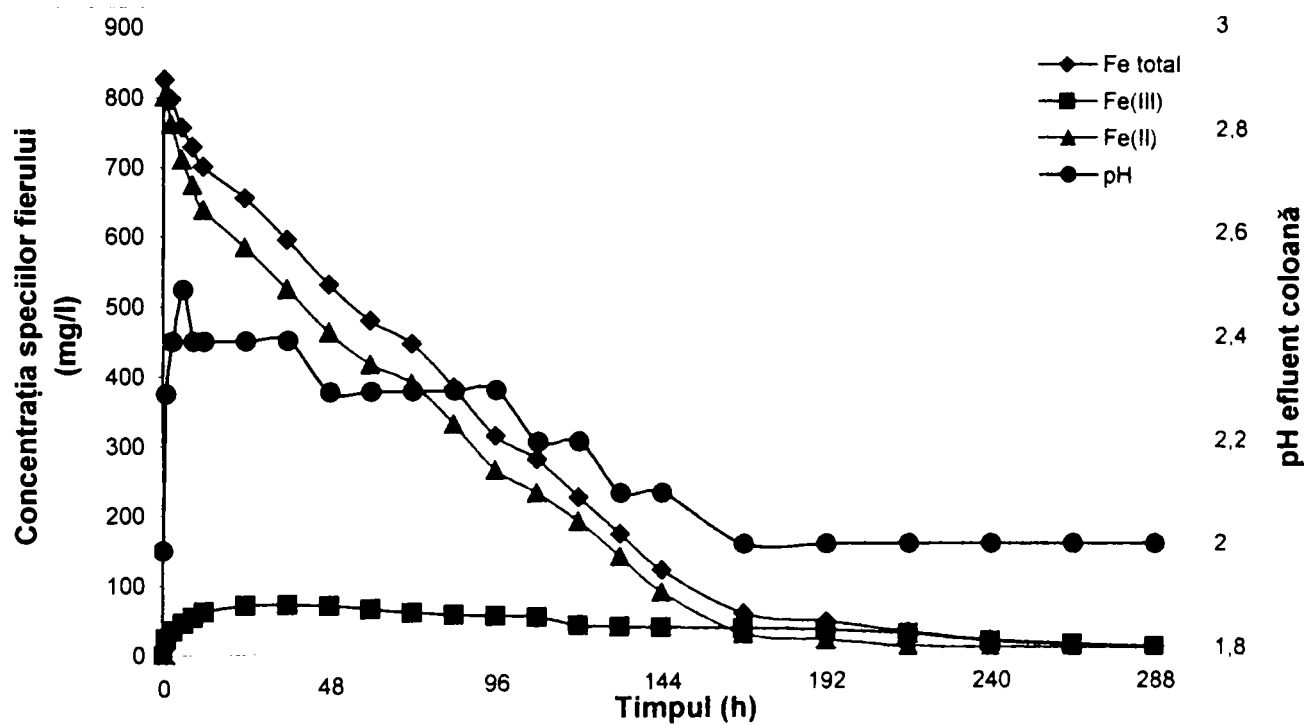


Figura 122. Variația în timp a pH-ului și a speciilor fierului, în efluentul coloanei, la $pH_i = 2,0$.

3.3.1.6. Concluzii

În urma rezultatelor experimentale, prezentate în capitolele 3.3.1.1. – 3.3.1.5., se pot desprinde următoarele concluzii:

- pH-ul inițial al soluției are o influență deosebit de importantă asupra procesului de reducere a Cr(VI) pe coloană cu șpan de fier. Capacitatea de reducere a șpanului de fier, până la momentul străpungerii coloanei (momentul apariției Cr(VI) în efluent), crește semnificativ odată cu scăderea pH-ului de la 7,3 la 2,5, după cum se poate remarca din tabelul 79 și figura 123. Un caz particular este cel de la pH = 2,0 când, datorită scăderii rapide în timp a masei de șpan, capacitatea de reducere a scăzut față de valoarea ei de la pH = 2,5.
- S-a constatat o creștere semnificativă a concentrației speciilor fierului în efluentul coloanei, odată cu scăderea pH-ului, după cum se poate observa din tabelul 80 și figura 124. Acest lucru constituie un dezavantaj, deoarece fierul, ca și cromul trivalent, va trebui să fie eliminat din efluent într-o etapă ulterioară de epurare.
- Odată cu scăderea pH-ului până la valoarea de 2,5, concentrația Cr(VI) din efluentul coloanei la care se produce stabilizarea procesului de coroziune a șpanului (C_s) reprezintă un procent din ce în ce mai mic din concentrația inițială a acestuia (C_i), după cum se poate observa din tabelul 81 și figura 125.
- Prin urmare, se poate aprecia faptul că pH-ul optim pentru reducerea Cr(VI) pe coloană este de 2,5.

Tabelul 79. Variația capacității de reducere a șpanului de fier în funcție de pH-ul soluției.

	pH				
	7,3	5,1	3,3	2,5	2,0
Capacitatea de reducere a șpanului (mg Cr(VI)/g șpan)	0,30	0,90	2,40	19,20	14,40
Variația capacității de reducere, față de pH = 7,3 (%) (+ = creștere; - = scădere)	-	+200,00	+700,00	+6300,00	+4700,00
Variația capacității de reducere, față de pH = 5,1 (%) (+ = creștere; - = scădere)	-	-	+166,66	+2033,33	+1500,00
Variația capacității de reducere, față de pH = 3,3 (%) (+ = creștere; - = scădere)	-	-	-	+700,00	+336,36
Variația capacității de reducere, față de pH = 2,5 (%) (+ = creștere; - = scădere)	-	-	-	-	- 25

Tabelul 80. Variația concentrației speciilor fierului în efluentul coloanei, după o oră de funcționare, în funcție de pH-ul soluției.

	pH				
	7,3	5,1	3,3	2,5	2,0
Fe(II) (mg/l)	SLD	8,28	14,50	56,15	802,19
Fe(III) (mg/l)	SLD	2,68	4,10	7,90	24,81
Fe(total) (mg/l)	SLD	10,96	18,60	64,05	827,00

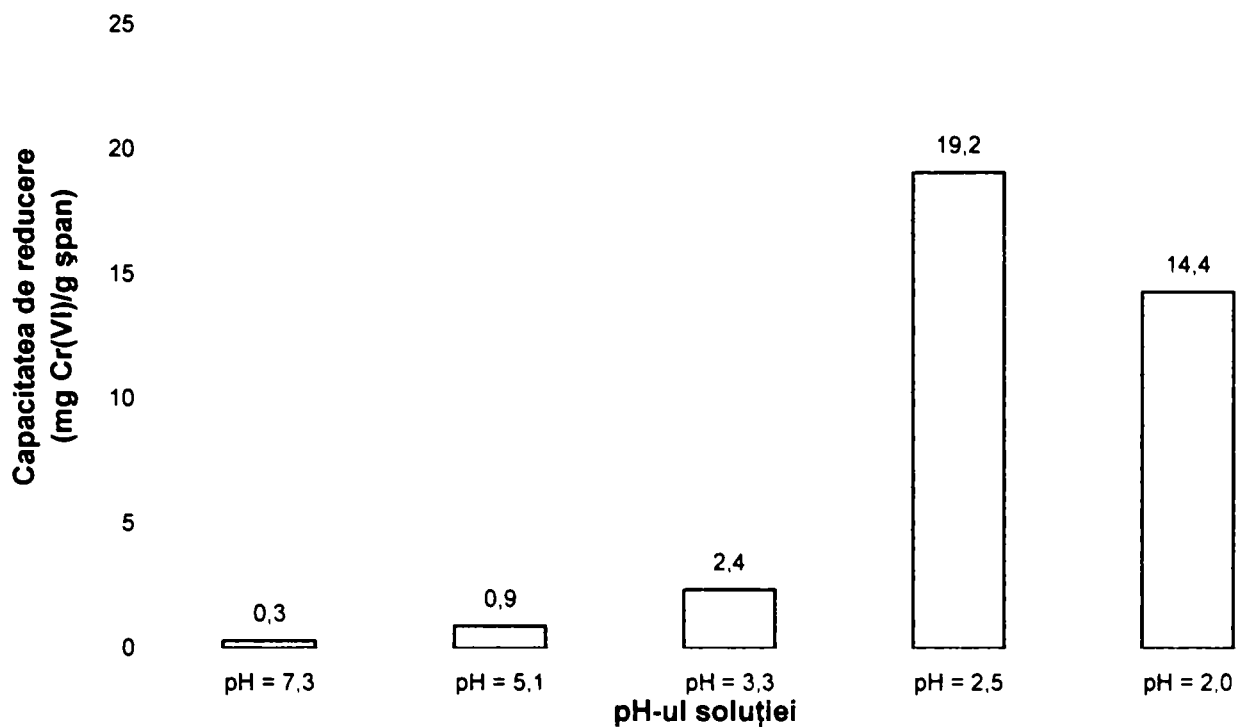


Figura 123. Variația capacității de reducere a șpanului de fier în funcție de pH-ul soluției

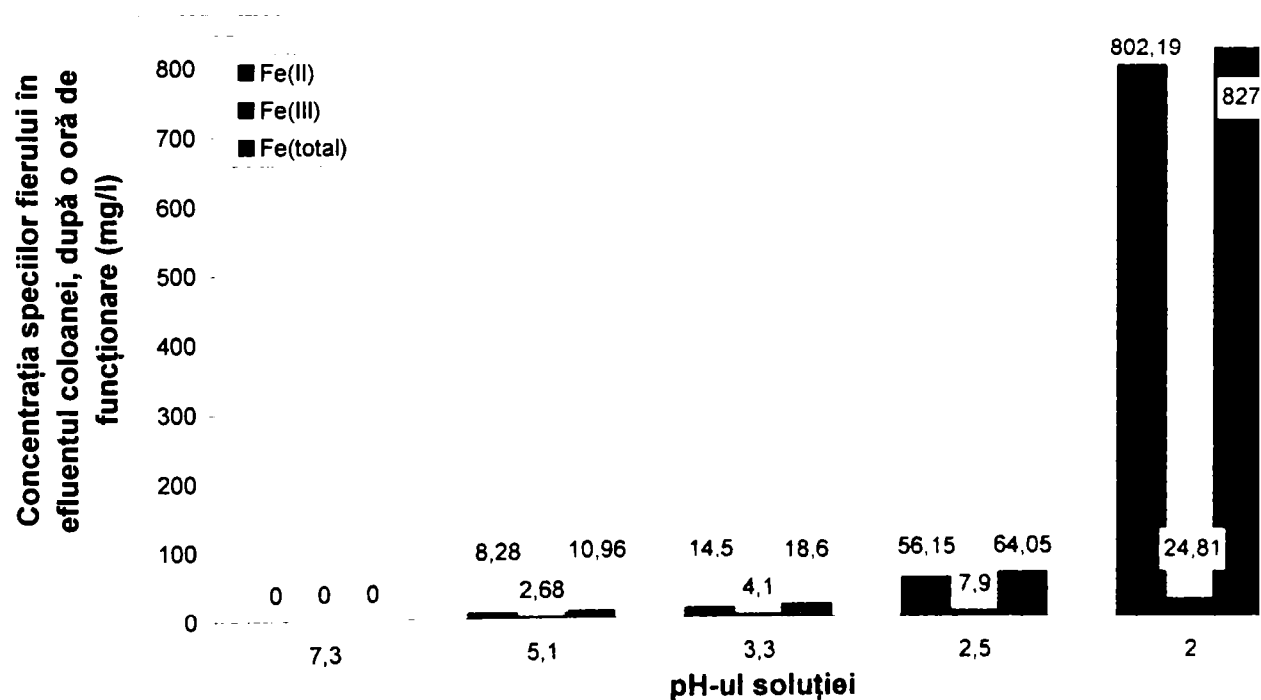


Figura 124. Variația concentrației speciilor fierului în efluentul coloanei, după o oră de funcționare, în funcție de pH-ul soluției.

Tabelul 81. Variația concentrației Cr(VI) la care se produce stabilizarea procesului de coroziune a șpanului de fier, în funcție de pH-ului soluției.

pH	C_i (mg/l)	C_s (mg/l)	C_s / C_i
7,3	10,00	8,80	0,88
5,1	10,00	8,20	0,82
3,3	10,00	7,30	0,73
2,5	10,00	4,60	0,46

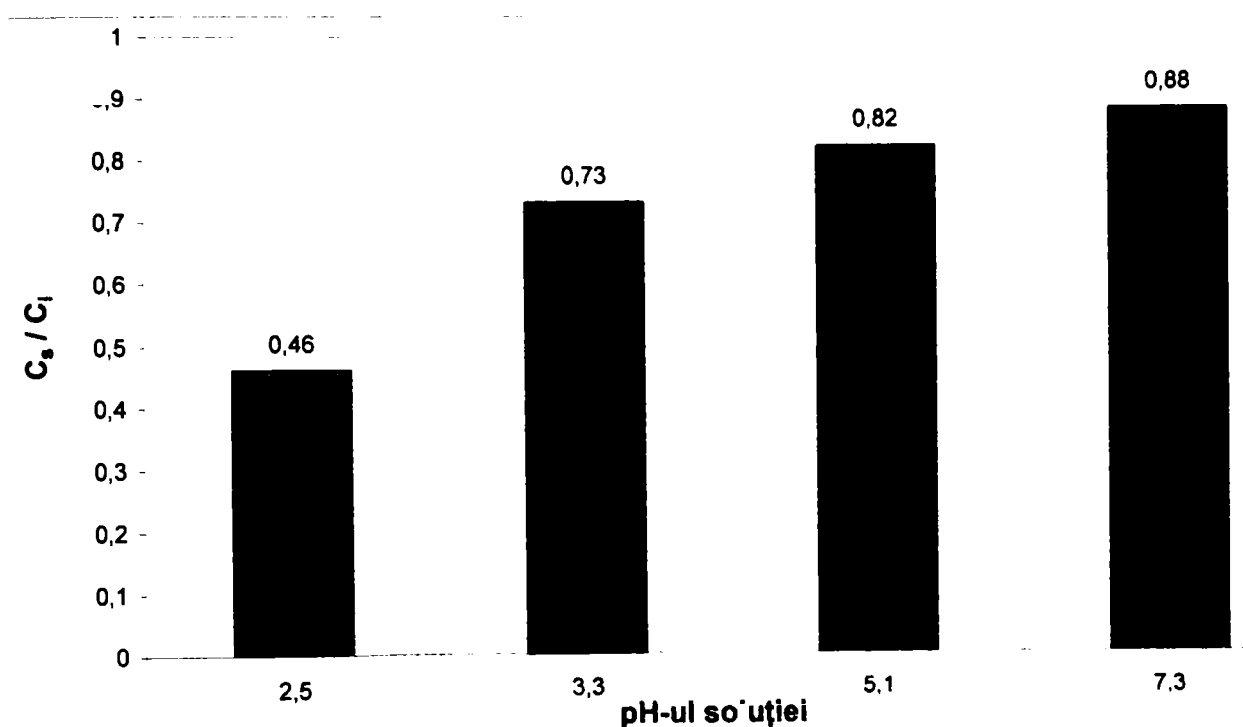


Figura 125. Variația raportului C_s / C_i , în funcție de pH-ul soluției.

3.3.2. Studiul influenței concentrației Cr(VI) asupra procesului de reducere a Cr(VI)

Pentru urmărirea influenței acestui parametru, coloana a fost umplută cu 30 g șpan de fier sub formă de așchii cu dimensiunea cuprinsă între 1,25 – 2,50 mm, cu un volum de 18,84 cm³ și un volum al golurilor de 13 cm³. Soluția, cu pH = 2,5 și o concentrație a Cr(VI) cuprinsă pe domeniul: 5,00 – 40,00 mg/l, a avut un timp de contact cu umplutura de 2,60 minute (debit de 0,3 l/h).

3.3.2.1. Concentrația inițială a Cr(VI) = 5 mg/l

Urmărind variația în timp a concentrației speciilor cromului în efluentul coloanei (tabelul 82 și figura 126), la $C_{Cr(VI)} = 5$ mg/l, se constată că, la începutul experimentului, timp de 456 de ore, nu există Cr(VI), iar concentrația Cr(III) se situează în jurul valorii de 4,5 mg/l. Acest lucru dovedește faptul că și la pH ≈ 3 Cr(III) este parțial reținut în coloană, prin coprecipitare sau adsorbție la suprafața umpluturii.

Cr(VI) apare în efluentul coloanei după 480 de ore. concentrația acestuia crescând, în timp, până la valoarea de aproximativ 1,9 mg/l, la care se stabilizează după 744 ore. Stabilizarea concentrației Cr(VI) în efluent este un indiciu al faptului că, în timp, și fenomenul de pasivare a suprafeței șpanului se stabilizează. Din momentul când în efluent apare și Cr(VI), concentrația Cr(III) scade până la valoarea de aproximativ 2,8 mg/l; acest fenomen este datorat scăderii, în timp, a capacității de reducere a șpanului de fier, ca urmare a pasivării suprafeței acestuia.

Variația, în timp, a concentrației speciilor fierului este prezentată în tabelul 82 și figura 127. Din acestea, se poate observa o scădere în timp a concentrațiilor speciilor fierului, ceea ce este un indiciu al scăderii intensității procesului de coroziune a șpanului, în timp; doar concentrația Fe(III) cunoaște, la începutul experimentului, o ușoară creștere, ca urmare a creșterii ponderii reacției (139) în ceea ce privește reducerea Cr(VI).

Din tabelul 82 și din figurile 126, 127, se observă că pH-ul efluentului crește după 24 de ore până la 3,3, după care scade lent, stabilizându-se la valoarea de 2,6. Acest fenomen poate fi pus pe seama procesului de coroziune a Fe(0) în prezența unui oxidant precum Cr(VI), a cărui intensitate scade în timp ca urmare a depunerii la suprafața Fe(0) a precipitatelor mai sus menționate.

Capacitatea de reducere a șpanului de fier, până la momentul străpungerii coloanei (momentul apariției Cr(VI) în efluent), este de 22,80 mg Cr(VI)/g șpan.

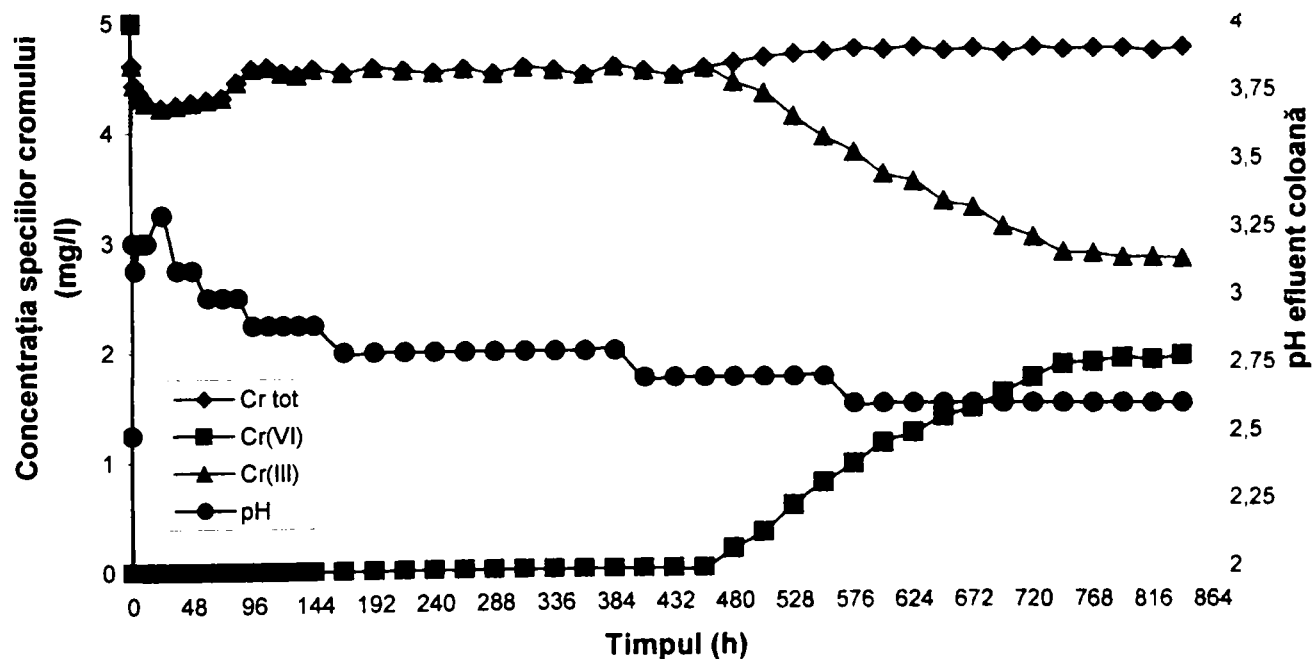


Figura 126. Variația în timp a pH-ului și a speciilor cromului, în efluentul coloanei, la $C_{Cr(VI)} = 5 \text{ mg/l}$.

Tabelul 82. Variația în timp a parametrilor urmăriți în efluentul coloanei, la $C_{Cr(VI)} = 5 \text{ mg/l}$.

Timpul (h)	$C_{Cr(\text{total})}$ mg/l	$C_{Cr(VI)}$ mg/l	$C_{Cr(III)}$ mg/l	$C_{Fe(\text{total})}$ mg/l	$C_{Fe(III)}$ mg/l	$C_{Fe(II)}$ mg/l	pH
0	5	5	SLD	SLD	SLD	SLD	2,5
1	4,62	SLD	4,62	82,44	3,06	79,38	3,2
3	4,44	SLD	4,44	76,31	5,62	70,69	3,1
6	4,37	SLD	4,37	84,23	7,66	76,57	3,2
9	4,32	SLD	4,32	84,75	7,95	76,80	3,2
12	4,28	SLD	4,28	85,23	8,18	77,05	3,2
24	4,23	SLD	4,23	85,77	8,44	77,33	3,3
36	4,25	SLD	4,25	81,60	9,23	72,37	3,1
48	4,28	SLD	4,28	75,23	10,12	65,11	3,1
60	4,30	SLD	4,30	71,36	11,08	60,28	3,0
72	4,32	SLD	4,32	67,11	12,26	54,85	3,0
84	4,46	SLD	4,46	62,56	12,58	49,98	3,0
96	4,58	SLD	4,58	59,70	13,03	46,67	2,9
108	4,60	SLD	4,60	57,06	13,17	43,89	2,9
120	4,55	SLD	4,55	54,34	13,29	41,05	2,9
132	4,53	SLD	4,53	51,26	13,33	37,93	2,9
144	4,58	SLD	4,58	48,21	13,37	34,84	2,9
168	4,55	SLD	4,55	45,40	13,39	32,11	2,8
192	4,59	SLD	4,59	39,12	14,14	24,98	2,8
216	4,57	SLD	4,57	33,13	14,81	18,32	2,8
240	4,55	SLD	4,55	31,50	14,95	16,55	2,8
264	4,58	SLD	4,58	29,33	14,80	14,53	2,8
288	4,54	SLD	4,54	28,66	14,52	14,14	2,8
312	4,59	SLD	4,59	27,75	14,33	13,42	2,8
336	4,57	SLD	4,57	26,94	14,17	12,77	2,8
360	4,53	SLD	4,53	26,03	13,96	12,07	2,8
384	4,60	SLD	4,60	25,22	13,75	11,47	2,8
408	4,56	SLD	4,56	24,76	13,52	11,24	2,7
432	4,52	SLD	4,52	24,10	13,33	10,77	2,7
456	4,58	SLD	4,58	23,65	13,15	10,50	2,7
480	4,63	0,18	4,45	23,00	12,96	10,04	2,7
504	4,68	0,33	4,35	22,45	12,74	9,71	2,7
528	4,71	0,57	4,14	21,82	12,50	9,32	2,7
552	4,73	0,78	3,95	21,13	12,33	8,80	2,7
576	4,76	0,95	3,81	20,54	12,20	8,34	2,6
600	4,75	1,14	3,61	21,87	12,00	9,87	2,6
624	4,77	1,23	3,54	21,12	11,78	9,34	2,6
648	4,74	1,38	3,36	20,42	11,51	8,91	2,6
672	4,76	1,46	3,30	19,50	11,33	8,17	2,6
696	4,73	1,60	3,13	18,62	11,18	7,44	2,6
720	4,77	1,74	3,03	17,88	11,02	6,86	2,6
744	4,75	1,86	2,89	17,03	10,85	6,18	2,6
768	4,76	1,88	2,88	16,44	10,66	5,78	2,6
792	4,76	1,92	2,84	15,98	10,45	5,53	2,6
816	4,74	1,90	2,84	15,45	10,33	5,12	2,6
840	4,77	1,94	2,83	14,86	10,22	4,64	2,6

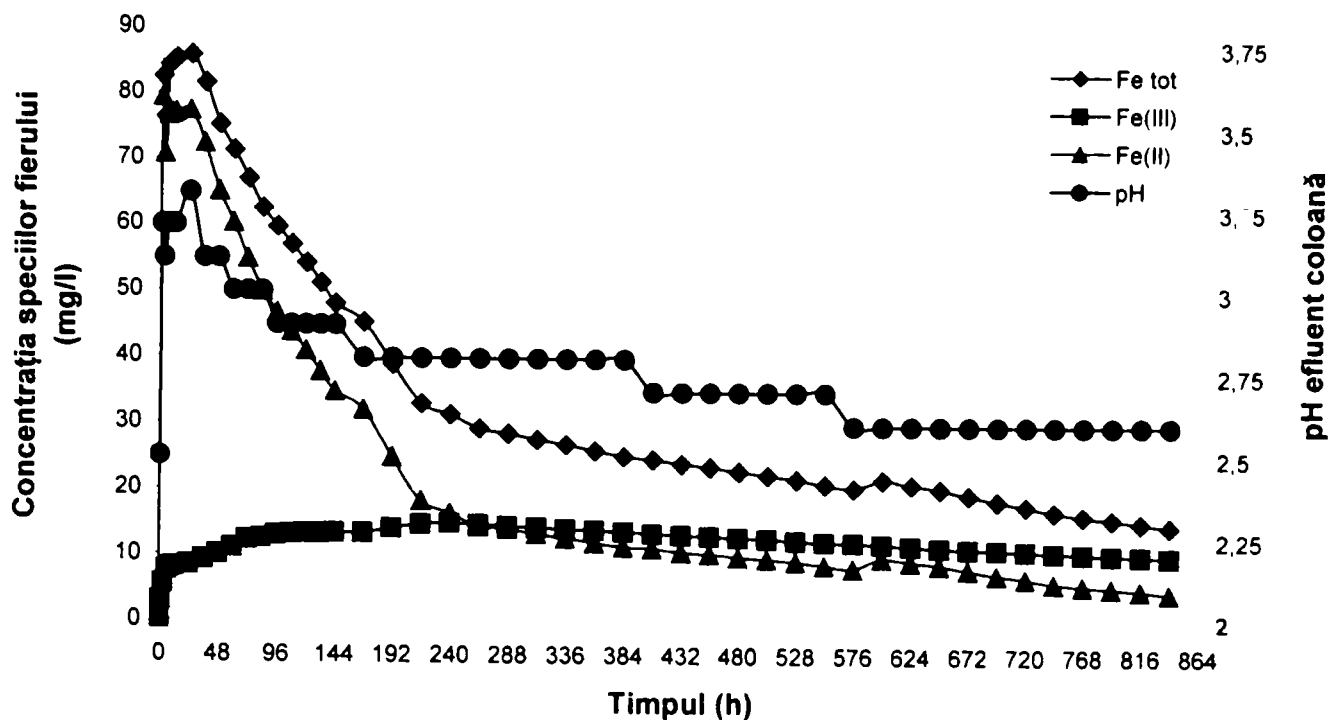


Figura 127. Variația în timp a pH-ului și a speciilor fierului, în efluentul coloanei, la $C_{Cr(VI)} = 5 \text{ mg/l}$.

3.3.2.2. Concentrația inițială a Cr(VI) = 10 mg/l

Studiile referitoare la concentrația de 10 mg/l au fost prezentate în subcapitolul 3.3.1.4.

3.3.2.3. Concentrația inițială a Cr(VI) = 20 mg/l

Urmărind variația în timp a concentrației speciilor cromului în efluentul coloanei (tabelul 83 și figura 128), la $C_{Cr(VI)} = 20 \text{ mg/l}$, se constată că, la începutul experimentului, timp de 9 ore, nu există Cr(VI), iar concentrația Cr(III) se situează în jurul valorii de 18,3 mg/l. Acest lucru dovedește faptul că și la $\text{pH} \approx 3$ Cr(III) este parțial reținut în coloană, prin coprecipitare sau adsorbție la suprafața umpluturii.

Cr(VI) apare în efluentul coloanei după 12 ore, concentrația acestuia crescând, în timp, până la valoarea de aproximativ 16,4 mg/l, la care se stabilizează după 216 ore. Stabilizarea concentrației Cr(VI) în efluent este un indiciu al faptului că, în timp, și fenomenul de pasivare a suprafeței șpanului se stabilizează.

În ceea ce privește concentrația Cr(III) în efluentul coloanei, se observă că aceasta scade, în timp, până la sfârșitul experimentului; acest fenomen este datorat scăderii, în timp, a capacității de reducere a șpanului de fier, ca urmare a depunerii la suprafața acestuia a precipitatelor anterior menționate.

Variația, în timp, a concentrației speciilor fierului este prezentată în tabelul 83 și figura 129. Din acestea, se poate observa o scădere în timp a concentrațiilor speciilor fierului, ceea ce este un indiciu al scăderii intensității procesului de coroziune a șpanului, în timp. Din tabelul 83 și din figurile 128, 129, se observă că pH-ul efluentului crește după prima oră până la 3,1, după care scade lent, stabilizându-se în la valoarea de 2,6. Acest fenomen poate fi pus pe seama procesului de coroziune a Fe(0) în prezența unui oxidant precum Cr(VI), a cărui intensitate scade în timp ca urmare a depunerii la suprafața Fe(0) a precipitatelor anterior menționate.

Capacitatea de reducere a șpanului de fier, până la momentul străpunerii coloanei (momentul apariției Cr(VI) în efluent), este de 1,8 mg Cr(VI)/g șpan.

Tabelul 83. Variația în timp a parametrilor urmăriți în efluentul coloanei, la $C_{Cr(VI)} = 20 \text{ mg/l}$.

Timpul (h)	$C_{Cr(\text{total})}$ mg/l	$C_{Cr(VI)}$ mg/l	$C_{Cr(III)}$ mg/l	$C_{Fe(\text{total})}$ mg/l	$C_{Fe(III)}$ mg/l	$C_{Fe(II)}$ mg/l	pH
0	20,00	20,00	SLD	SLD	SLD	SLD	2,5
1	18,27	SLD	18,27	72,73	30,65	42,08	3,1
3	18,33	SLD	18,33	55,87	39,34	16,53	3,0
6	18,30	SLD	18,30	44,12	34,12	10,00	3,0
9	18,34	SLD	18,34	41,60	33,75	7,85	3,0
12	18,28	2,85	15,43	38,10	33,00	5,10	2,9
24	18,24	6,89	11,35	36,20	32,45	3,75	2,9
36	19,20	9,10	10,10	32,80	31,17	1,63	2,9
48	19,56	10,63	8,93	30,50	29,97	0,53	2,8
60	19,45	11,25	8,20	27,68	27,68	SLD	2,8
72	19,50	11,71	7,79	25,00	25,00	SLD	2,8
84	19,58	12,30	7,28	24,10	24,10	SLD	2,8
96	19,66	12,85	6,81	23,50	23,50	SLD	2,7
108	19,60	13,35	6,25	22,82	22,82	SLD	2,7
120	19,70	14,10	5,60	21,05	21,05	SLD	2,7
132	19,78	14,90	4,88	19,75	19,75	SLD	2,7
144	19,75	15,45	4,30	18,85	18,85	SLD	2,6
168	19,82	15,82	4,00	17,97	17,97	SLD	2,6
192	19,85	16,25	3,60	16,95	16,95	SLD	2,6
216	19,80	16,38	3,42	15,05	15,05	SLD	2,6
240	19,83	16,42	3,41	10,40	10,40	SLD	2,6
264	19,88	16,36	3,52	8,77	8,77	SLD	2,6
288	19,95	16,45	3,45	4,50	4,50	SLD	2,6

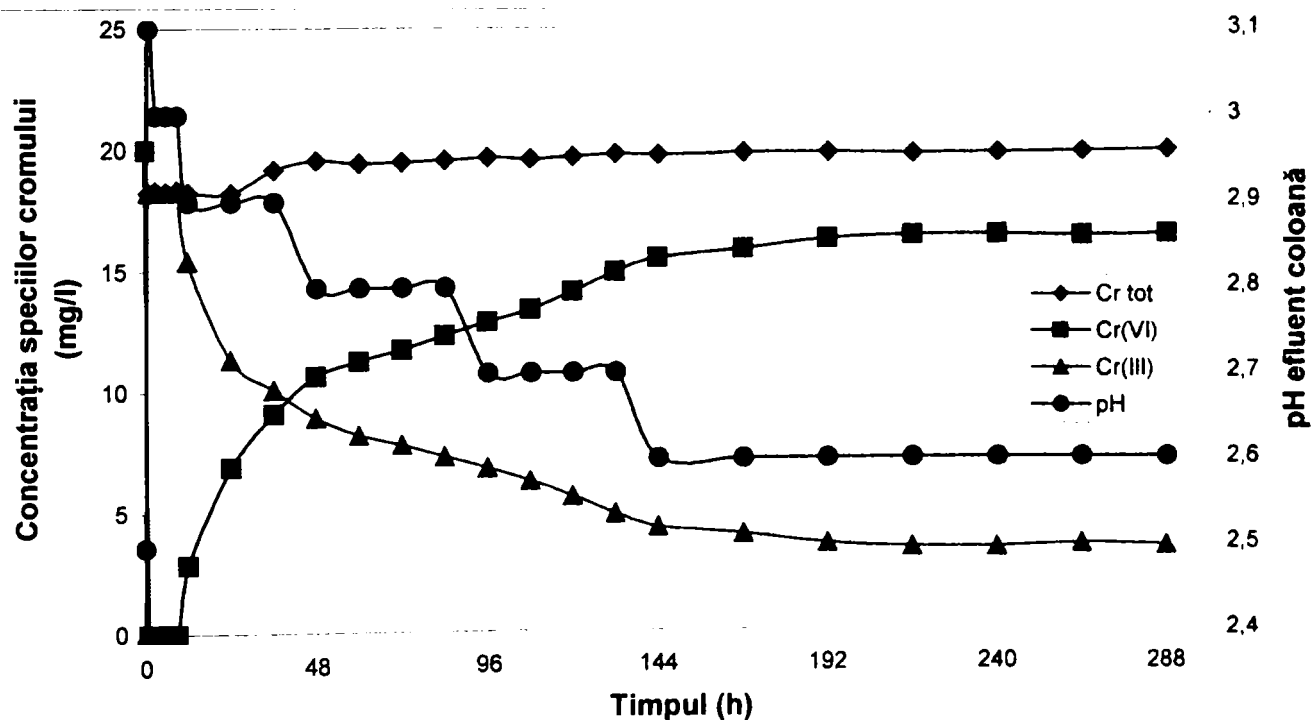


Figura 128. Variația în timp a pH-ului și a speciilor cromului, în efluentul coloanei, la $C_{Cr(VI)} = 20 \text{ mg/l}$.

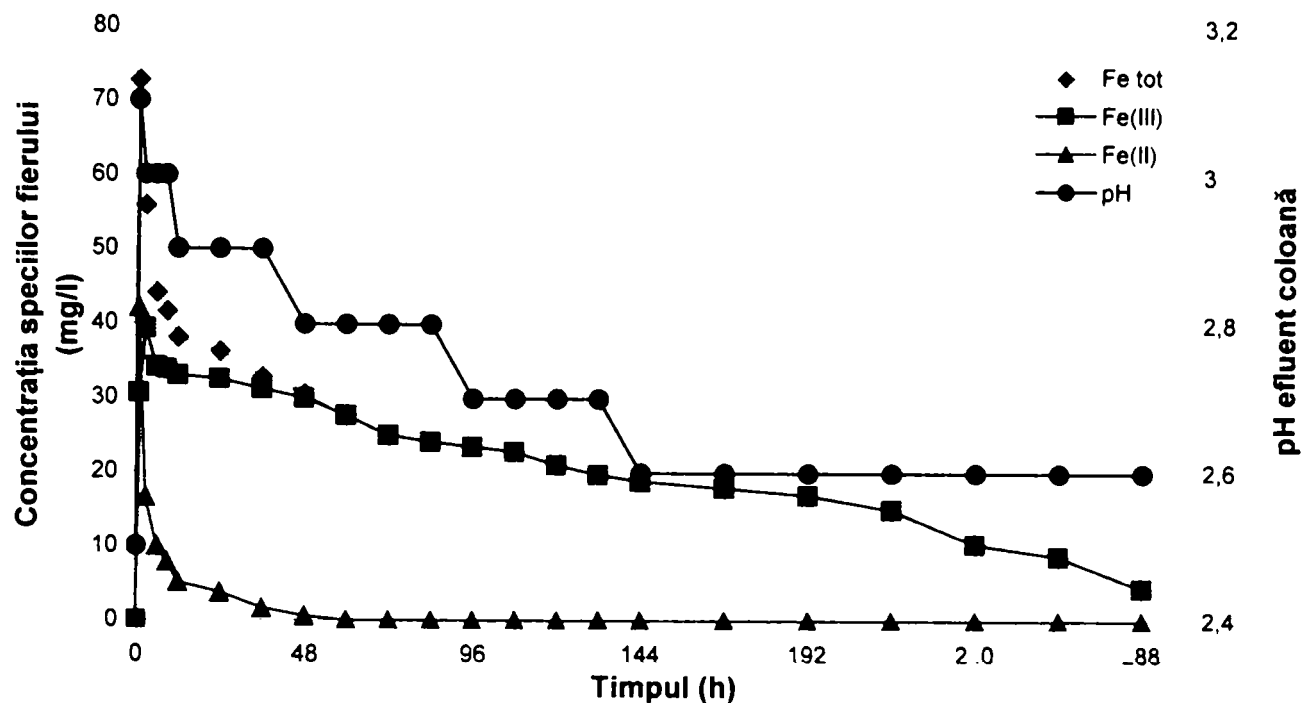


Figura 129. Variația în timp a pH-ului și a speciilor fierului, în efluentul coloanei, la $C_{Cr(VI)} = 20$ mg/l.

3.3.2.4. Concentrația inițială a Cr(VI) = 40 mg/l

Urmărind variația în timp a concentrației speciilor cromului în efluentul coloanei (tabelul 84 și figura 130), la $C_{Cr(VI)} = 40$ mg/l, se constată că, la începutul experimentului, timp de 3 ore, nu există Cr(VI), iar concentrația Cr(III) se situează în jurul valorii de 29,5 mg/l. Acest lucru dovedește faptul că și la $pH \approx 3$ Cr(III) este parțial reținut în coloană, prin coprecipitare sau adsorbție la suprafața umpluturii. Cr(VI) apare în efluentul coloanei după 6 ore, concentrația acestuia crescând, în timp, până la valoarea de aproximativ 36,5 mg/l, la care se stabilizează după 132 de ore. Stabilizarea concentrației Cr(VI) în efluent este un indiciu al faptului că, în timp, și fenomenul de pasivare a suprafeței șpanului se stabilizează.

În ceea ce privește concentrația Cr(III) în efluentul coloanei, se observă că aceasta scade, în timp, până la sfârșitul experimentului; acest fenomen este datorat scăderii, în timp, a capacității de reducere a șpanului de fier, ca urmare a depunerii la suprafața acestuia a precipitatelor anterior menționate.

Variația, în timp, a concentrației speciilor fierului este prezentată în tabelul 84 și figura 131. Din acestea, se poate observa o scădere în timp a concentrațiilor speciilor fierului, ceea ce este un indiciu al scăderii intensității procesului de coroziune a șpanului, în timp. Din tabelul 84 și din figurile 130, 131, se observă că pH-ul efluentului crește după primele trei ore până la 3,1, după care scade lent, stabilizându-se la valoarea de 2,6. Acest fenomen poate fi pus pe seama procesului de coroziune a Fe(0) în prezența unui oxidant precum Cr(VI), a cărui intensitate scade în timp ca urmare a depunerii la suprafața Fe(0) a precipitatelor anterior menționate.

Capacitatea de reducere a șpanului de fier, până la momentul străpunerii coloanei (momentul apariției Cr(VI) în efluent), este de 1,2 mg Cr(VI)/g șpan.

Tabelul 84. Variația în timp a parametrilor urmăriți în efluentul coloanei, la $C_{Cr(VI)} = 40 \text{ mg/l}$.

Timpul (h)	$C_{Cr(\text{total})}$ mg/l	$C_{Cr(VI)}$ mg/l	$C_{Cr(III)}$ mg/l	$C_{Fe(\text{total})}$ mg/l	$C_{Fe(III)}$ mg/l	$C_{Fe(II)}$ mg/l	pH
0	40,00	40,00	SLD	SLD	SLD	SLD	2,5
1	29,52	SLD	29,52	134,56	64,89	69,67	3,0
3	29,40	SLD	29,40	122,90	63,30	59,60	3,1
6	29,50	1,25	28,25	102,55	62,25	40,30	2,9
9	32,85	4,75	28,10	89,55	61,10	28,45	2,8
12	37,28	10,67	26,61	77,84	60,42	17,42	2,8
24	38,00	17,88	20,20	67,92	58,55	9,37	2,8
36	37,80	21,50	16,30	61,00	56,20	4,80	2,7
48	36,90	25,46	11,44	56,64	54,64	2,00	2,7
60	37,20	26,55	10,65	49,75	49,75	SLD	2,7
72	37,00	27,12	9,88	45,91	45,91	SLD	2,6
84	38,00	29,60	8,40	37,20	37,20	SLD	2,6
96	37,90	30,82	7,08	31,35	31,35	SLD	2,6
108	38,20	33,20	5,00	24,74	24,74	SLD	2,6
120	38,00	34,45	3,55	14,00	14,00	SLD	2,6
132	39,20	36,50	2,70	13,00	13,00	SLD	2,6
144	38,85	36,30	2,55	11,10	11,10	SLD	2,6
168	39,33	36,73	2,60	9,34	9,34	SLD	2,6
192	39,00	36,55	2,45	8,00	8,00	SLD	2,6
216	39,10	36,60	2,50	6,42	6,42	SLD	2,6

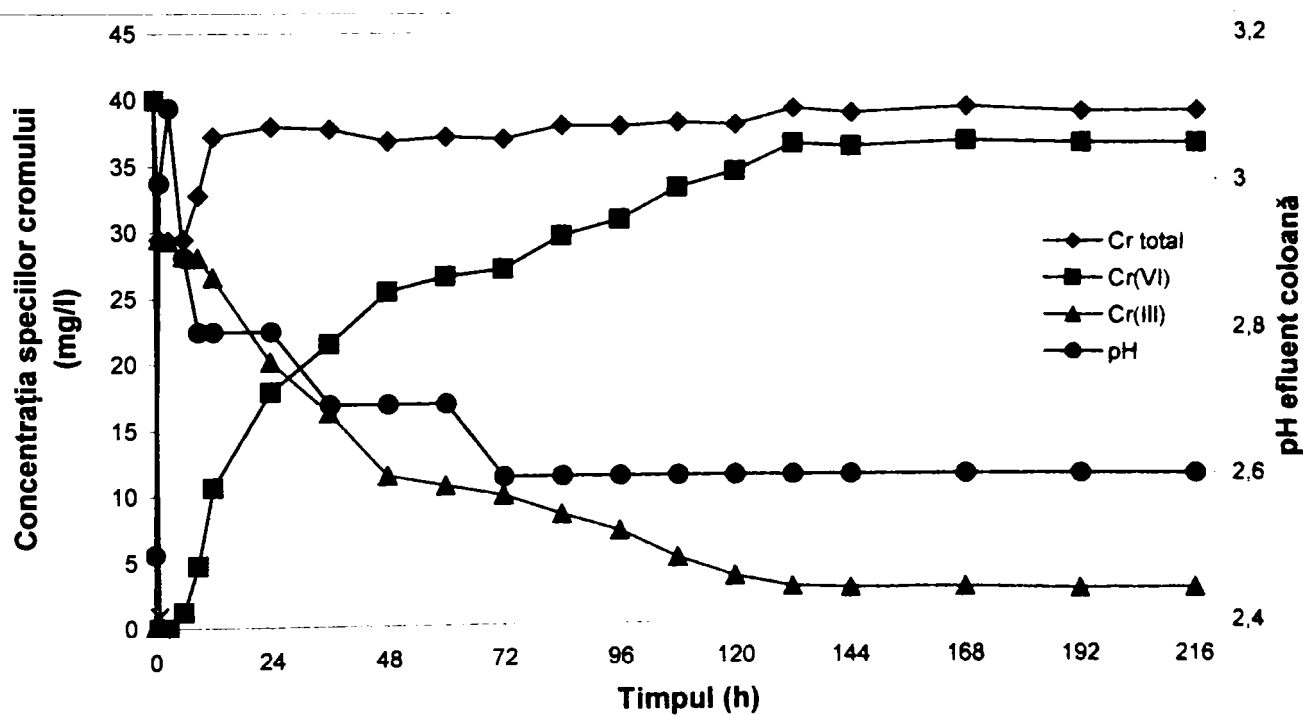


Figura 130. Variația în timp a pH-ului și a speciilor cromului, în efluentul coloanei, la $C_{Cr(VI)} = 40 \text{ mg/l}$.

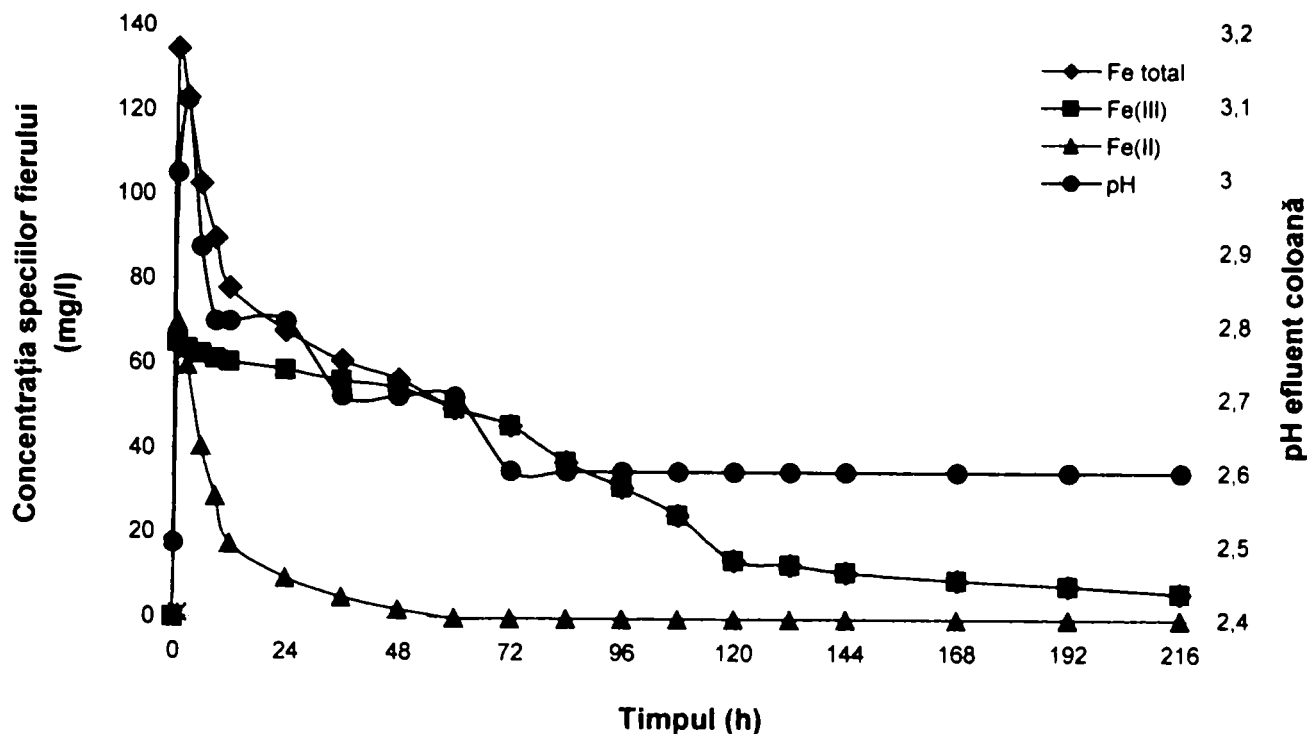


Figura 131. Variația în timp a pH-ului și a speciilor fierului, în efluentul coloanei, la $C_{Cr(VI)} = 40$ mg/l.

3.3.2.5. Concluzii

În urma rezultatelor experimentale prezentate în capitolele 3.3.2.1. – 3.3.2.4. se pot desprinde următoarele concluzii:

- Capacitatea de reducere a șpanului de fier, până la momentul străpunerii coloanei (momentul apariției Cr(VI) în efluent), scade semnificativ odată cu creșterea concentrației inițiale a soluției, după cum se poate remarca din tabelul 85 și figura 132.
- În ceea ce privește concentrația fierului total în efluentul coloanei, s-a constatat existența unui minim al acesteia în dreptul concentrației de 10 mg Cr(VI)/l; concentrația Fe(total) a crescut odată cu scăderea concentrației inițiale a Cr(VI) sub 10 mg/l, respectiv, odată cu creșterea concentrației inițiale a Cr(VI) peste 10 mg/l, după cum se poate observa din tabelul 86 și figura 133. Creșterea concentrației Fe(total) odată cu scăderea concentrației inițiale a Cr(VI) sub 10 mg/l poate fi explicată prin diminuarea ponderii reacției (139) (în care Cr(VI) este redus de către Fe(II)) în ceea ce privește reducerea Cr(VI). Practic, datorită concentrației mici a Cr(VI), reducerea acestuia se face aproape în întregime pe seama Fe(0) și cea mai mare parte a Fe(total) rămâne sub formă de Fe(II); acesta, având o solubilitate mai mare decât Fe(III), rămâne în efluentul coloanei fără a precipita. La concentrația de 10 mg Cr(VI)/l, deși din reacția (138) rezultă mai mult Fe(II) decât la 5 mg Cr(VI)/l, datorită creșterii ponderii reacției (139) Fe(II) este transformat în Fe(III), iar acesta, având o solubilitate mult mai mică decât a Fe(II), va precipita; astfel se explică o concentrație mai mică a Fe(total) și Fe(II) și mai mare a Fe(III) la 10 mg Cr(VI)/l față de 5 mg Cr(VI)/l. În continuare, crescând concentrația Cr(VI) peste 10 mg/l, concentrațiile Fe(II) și Fe(III) vor crește datorită creșterii ponderii reacțiilor (138) și (139).
- Odată cu creșterea concentrația inițiale a Cr(VI) (C_i), concentrația Cr(VI) din efluentul coloanei la care se produce stabilizarea procesului de coroziune a șpanului de fier (C_s)

reprezintă un procent din ce în ce mai mare din concentrația inițială, după cum se poate observa din tabelul 87 și figura 134.

- Se poate aprecia deci că procesul de reducere a Cr(VI) cu șpan de fier este dezavantajat de creșterea concentrației Cr(VI).

Tabelul 85. Variația capacității de reducere a șpanului de fier în funcție de concentrația inițială a soluției.

	Concentrația inițială a soluției (mg Cr(VI)/l)			
	5	10	20	40
Capacitatea de reducere (mg Cr(VI) /g șpan)	22,8	19,20	1,80	1,20

Tabelul 86. Variația concentrației Fe(total) în efluentul coloanei, după o oră de funcționare, în funcție concentrația inițială a soluției.

	Concentrația inițială a soluției (mg Cr(VI)/l)			
	5	10	20	40
Fe(II) (mg/l)	79,38	56,15	42,08	69,67
Fe(III) (mg/l)	3,06	7,90	30,65	64,89
Fe(total) (mg/l)	82,44	64,05	72,73	134,56

Tabelul 87. Variația concentrației Cr(VI) la care se produce stabilizarea procesului de coroziune a șpanului de fier, în funcție de concentrația inițială a soluției.

C_i (mg/l)	C_s (mg/l)	C_s / C_i
5,00	1,90	0,38
10,00	4,60	0,46
20,00	16,40	0,82
40,00	36,50	0,91

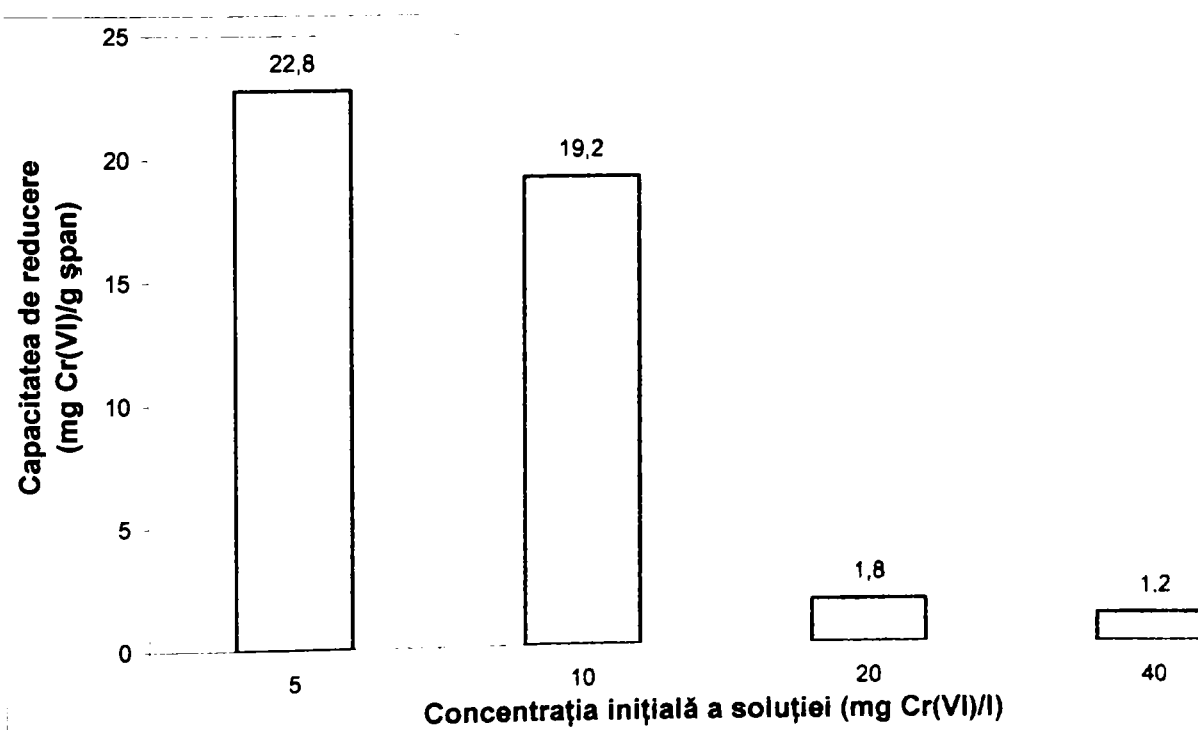


Figura 132. Variația capacității de reducere a șpanului de fier în funcție de concentrația inițială a soluției.

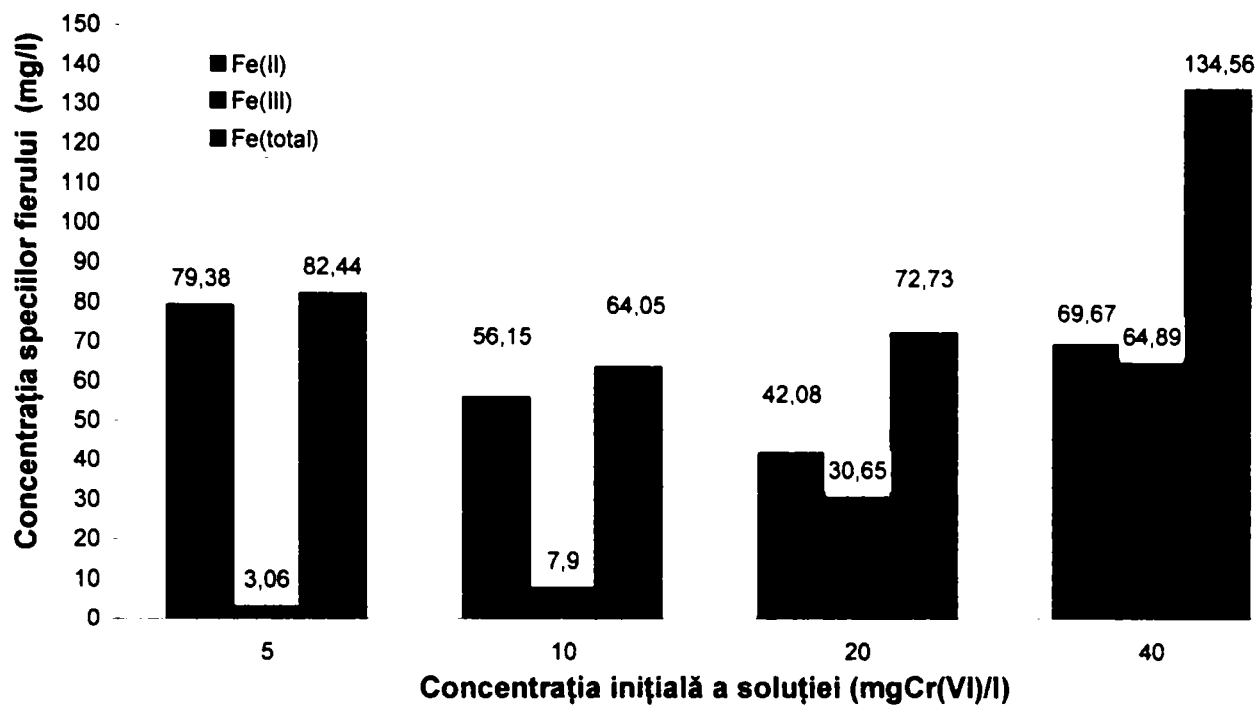


Figura 133. Variația concentrației speciilor fierului în efluentul coloanei, după o oră de funcționare, în funcție concentrația inițială a soluției.

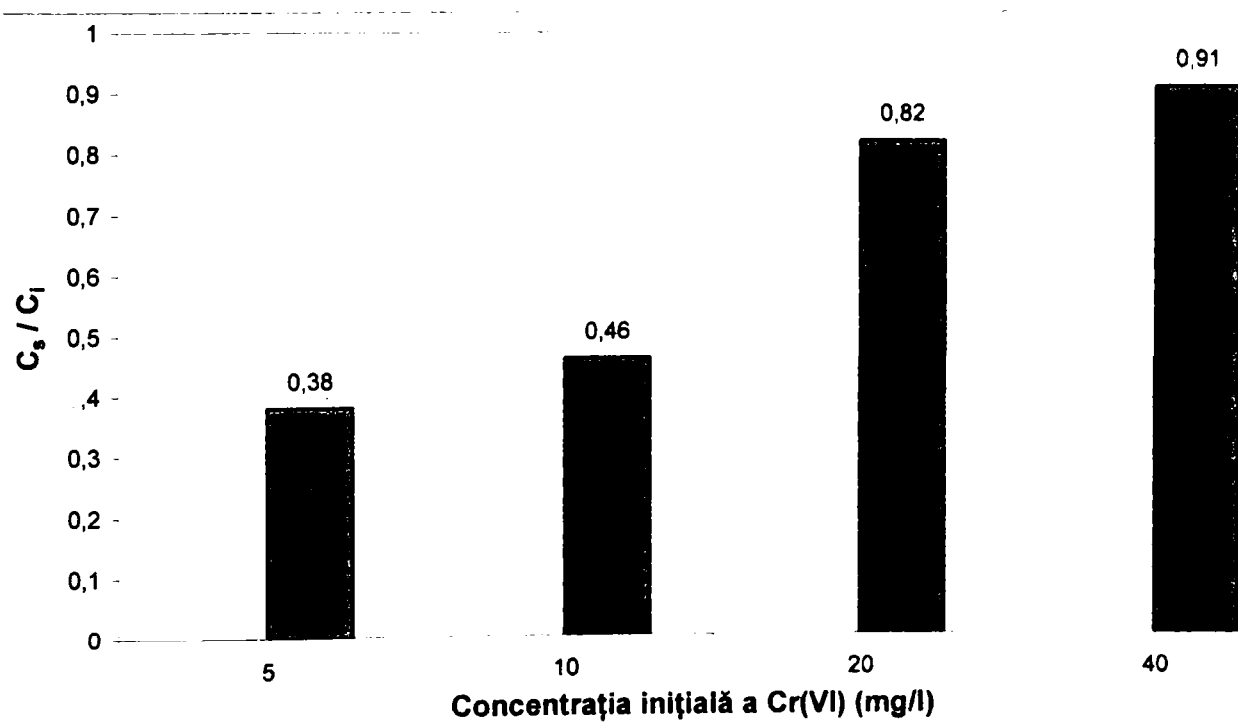


Figura 134. Variația raportului C_s / C_i , în funcție de concentrația inițială a Cr(VI) în soluție.

3.3.3. Studiul influenței formei șpanului de fier asupra procesului de reducere a Cr(VI)

Pentru urmărirea influenței acestui parametru, coloana a fost umplută cu 18,84 cm³ șpan, fiind utilizate următoarele tipuri de șpan de fier:

- pulbere; masa = 40,00 g; volumul golurilor = 8,00 cm³.
- așchii; masa = 30,00 g; volumul golurilor = 13,00 cm³.
- spirale mari; masa = 19,50 g; volumul golurilor = 17,10 cm³.

Soluția, cu o concentrație de 10 mg Cr(VI) / l și pH = 2,5, a avut un debit prin coloană de 0,3 l/h, ceea ce a corespuns unor timpi de contact cu umplutura de: 1,60 minute (pulbere); 2,60 minute (așchii); 3,42 minute (spirale mari).

3.3.3.1. Șpan de fier sub formă de pulbere

Urmărind variația în timp a concentrației speciilor cromului în efluentul coloanei (tabelul 88 și figura 135), utilizând șpan sub formă de pulbere, se constată că, la începutul experimentului, timp de 60 de ore, nu există Cr(VI) nici Cr(III). Acest lucru poate fi explicat prin precipitarea în interiorul coloanei a întregii cantități de Cr(III) sub formă de hidroxizi și oxihidroxizi simpli și micști ai Fe(III), Fe(II) și Cr(III), fenomen posibil datorită creșterii semnificative a pH-ului soluției în interiorul coloanei.

Cr(III) apare în efluentul coloanei după 72 de ore, concentrația lui crescând în timp de la 0,13 mg/l, inițial, până la 8,81 mg/l, în momentul când în efluent apare și Cr(VI) (t = 576 h); acest fenomen este datorat scăderii în timp a pH-ului în interiorul coloanei și, prin urmare, diminuării cantității de Cr(III) care precipită în coloană. După apariția Cr(VI) în efluent, concentrația Cr(III) scade în timp până la valoarea de 5,32 mg/l; acest fenomen este datorat scăderii, în timp, a capacității de reducere a șpanului de fier, ca urmare a depunerii la suprafața acestuia a precipitatelor mai sus menționate.

Cr(VI) apare în efluentul coloanei după 576 de ore, concentrația acestuia crescând, în timp, până la valoarea de aproximativ 3,70 mg/l, la care se stabilizează după 816 ore. Stabilizarea concentrației Cr(VI) în efluent este un indiciu al faptului că, în timp, și fenomenul de pasivare a suprafeței șpanului se stabilizează.

Variația, în timp, a concentrației speciilor fierului este prezentată în tabelul 88 și figura 136. Din acestea, se poate observa că, la începutul experimentului, timp de 312 de ore, în efluent există doar Fe(II), a cărui concentrație scade în timp până la dispariția sa totală după 600 de ore. Fe(III) apare în efluent după 336 de ore și, după o creștere până la valoarea de 32,51 mg/l, concentrația sa scade în timp; scăderea în timp a concentrației fierului în efluentul coloanei este un indiciu al scăderii intensității procesului de coroziune a șpanului, în timp.

Din tabelul 88 și din figurile 135, 136, se observă că pH-ul efluentului crește după primele nouă ore până la 6,3, după care scade lent, stabilizându-se la valoarea de 2,5. Acest fenomen poate fi pus pe seama procesului de coroziune a Fe(0) în prezența unui oxidant precum Cr(VI), a cărui intensitate scade în timp ca urmare a depunerii la suprafața Fe(0) a precipitatelor mai sus menționate.

Capacitatea de reducere a șpanului de fier, până la momentul străpungerii coloanei (momentul apariției Cr(VI) în efluent), este de 41,4 mg Cr(VI)/g șpan pulbere.

Tabelul 88. Variația în timp a parametrilor urmăriți în efluentul coloanei, pentru șpan sub formă de pulbere.

Timpul (h)	C _{Cr(total)} mg/l	C _{Cr(VI)} mg/l	C _{Cr(III)} mg/l	C _{Fe(total)} mg/l	C _{Fe(III)} mg/l	C _{Fe(II)} mg/l	pH
0	10	10	SLD	SLD	SLD	SLD	2,5
1	SLD	SLD	SLD	116,93	SLD	116,93	5,9
3	SLD	SLD	SLD	116,42	SLD	116,42	6,1
6	SLD	SLD	SLD	115,10	SLD	115,10	6,2
9	SLD	SLD	SLD	114,45	SLD	114,45	6,3
12	SLD	SLD	SLD	113,68	SLD	113,68	6,2
24	SLD	SLD	SLD	112,85	SLD	112,85	6,1
36	SLD	SLD	SLD	112,00	SLD	112,00	5,5
48	SLD	SLD	SLD	111,27	SLD	111,27	5,1
60	SLD	SLD	SLD	110,50	SLD	110,50	4,5
72	0,13	SLD	0,13	109,88	SLD	109,88	4,4
84	0,25	SLD	0,25	109,12	SLD	109,12	4,3
96	0,41	SLD	0,41	108,60	SLD	108,60	4,2
108	0,66	SLD	0,66	107,78	SLD	107,78	4,1
120	0,79	SLD	0,79	107,05	SLD	107,05	4,0
132	1,00	SLD	1,00	106,56	SLD	106,56	4,0
144	1,33	SLD	1,33	105,75	SLD	105,75	3,9
168	1,84	SLD	1,84	106,94	SLD	106,94	3,8
192	2,48	SLD	2,48	105,38	SLD	105,38	3,7
216	2,95	SLD	2,95	104,00	SLD	104,00	3,7
240	3,25	SLD	3,25	102,46	SLD	102,46	3,6
264	3,76	SLD	3,76	100,00	SLD	100,00	3,5
288	4,15	SLD	4,15	96,33	SLD	96,33	3,4
312	5,31	SLD	5,31	90,10	SLD	90,10	3,3
336	5,77	SLD	5,77	85,18	0,51	84,67	3,2
360	6,12	SLD	6,12	78,22	0,88	77,34	3,2
384	6,58	SLD	6,58	75,47	1,53	73,94	3,1
408	6,95	SLD	6,95	74,66	10,55	64,11	3,1
432	7,32	SLD	7,32	67,94	12,91	55,03	3,0
456	7,65	SLD	7,65	59,12	15,84	43,28	3,0
480	8,03	SLD	8,03	50,37	19,25	31,12	2,9
504	8,45	SLD	8,45	43,10	23,25	19,85	2,8
528	8,68	SLD	8,68	38,07	28,10	9,97	2,8
552	8,81	SLD	8,81	35,70	32,26	3,44	2,8
576	8,85	0,46	8,39	33,46	32,51	0,95	2,7
600	8,88	0,92	7,96	31,35	31,35	SLD	2,7
624	8,96	1,40	7,56	29,48	29,48	SLD	2,7
648	9,05	1,74	7,31	27,22	27,22	SLD	2,6
672	9,13	2,10	7,03	25,12	25,12	SLD	2,6
696	9,06	2,38	6,68	23,68	23,68	SLD	2,6
720	8,98	2,62	6,36	22,70	22,70	SLD	2,6
744	9,10	2,98	6,12	22,44	22,44	SLD	2,5
768	9,00	3,31	5,69	22,18	22,18	SLD	2,5
792	9,17	3,56	5,61	19,90	19,90	SLD	2,5
816	9,13	3,72	5,41	18,68	18,68	SLD	2,5
840	9,20	3,78	5,42	18,65	18,65	SLD	2,5
864	9,13	3,65	5,48	18,60	18,60	SLD	2,5
888	9,15	3,76	5,39	18,62	18,62	SLD	2,5
912	9,17	3,64	5,43	18,60	18,60	SLD	2,5
936	9,10	3,78	5,32	18,61	18,61	SLD	2,5

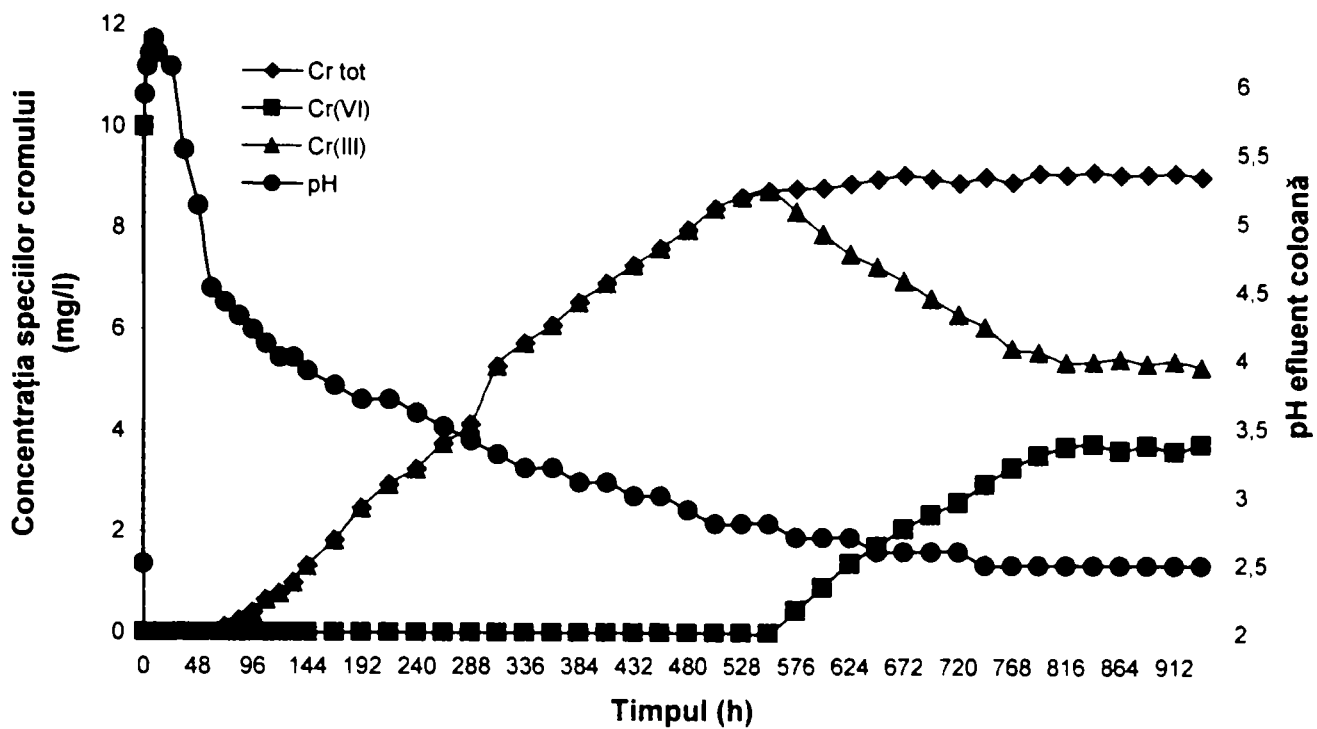


Figura 135. Variația în timp a pH-ului și a speciilor cromului, în efluentul coloanei, pentru span sub formă de pulbere.

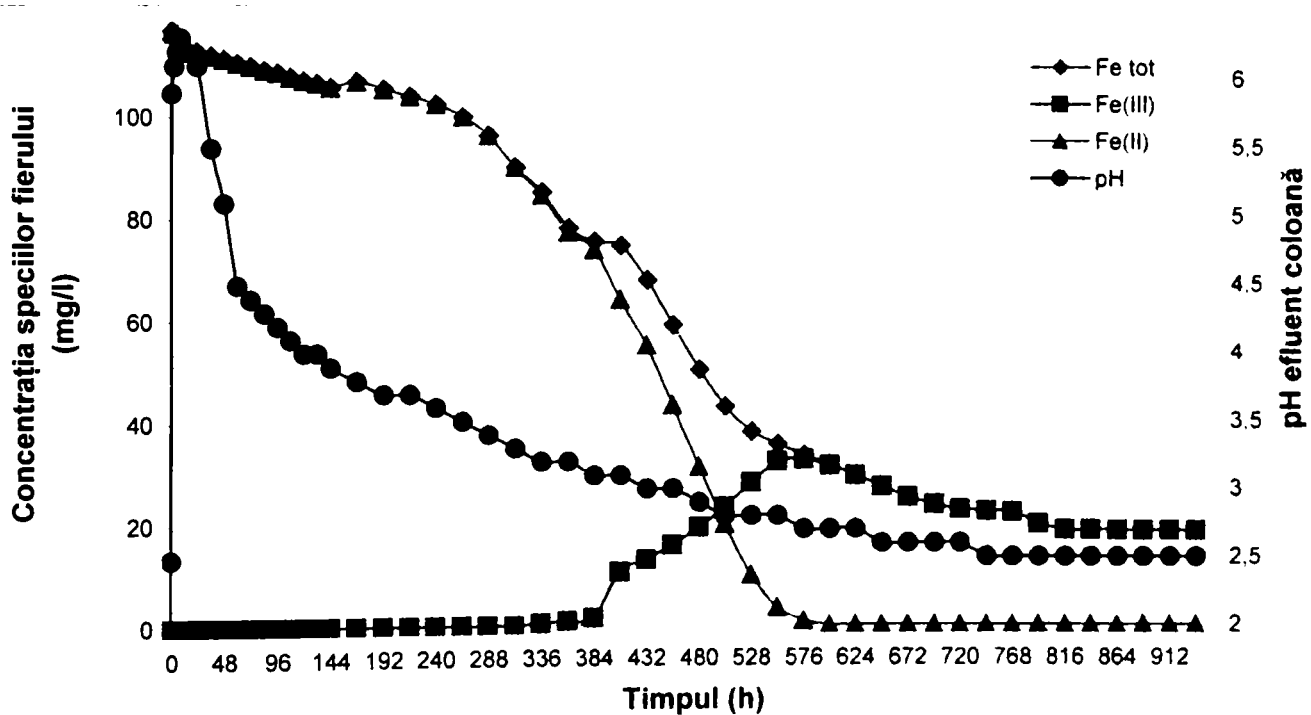


Figura 136. Variația în timp a pH-ului și a speciilor fierului, în efluentul coloanei, pentru span sub formă de pulbere.

3.3.3.2. Șpan de fier sub formă de așchii

Studiile referitoare la șpanul sub formă de așchii au fost prezentate în subcapitolul 3.3.1.4.

3.3.3.3. Șpan de fier sub formă de spirale mari

Urmărind variația în timp a concentrației speciilor cromului în efluentul coloanei (tabelul 89 și figura 137), utilizând șpan sub formă de spirale mari, se constată că, la începutul experimentului, timp de 120 de ore, nu există Cr(VI), iar concentrația Cr(III) crește în timp de la 5,75 mg/l, la $t = 1h$, până la 9,40 mg/l, în momentul apariției în efluent a Cr(VI); acest lucru dovedește faptul că și la $pH \approx 3$ Cr(III) este parțial reținut în coloană, prin coprecipitare sau adsorbție la suprafața umpluturii.

Din momentul când în efluent apare și Cr(VI) ($t = 132 h$), concentrația Cr(III) scade până la valoarea de aproximativ 5 mg/l; acest fenomen este datorat scăderii, în timp, a capacității de reducere a șpanului de fier, ca urmare a pasivării suprafeței acestuia.

Cr(VI) apare în efluentul coloanei după 132 de ore, concentrația acestuia crescând, în timp, până la valoarea de aproximativ 4,50 mg/l, la care se stabilizează după 744 de ore. Stabilizarea concentrației Cr(VI) în efluent este un indiciu al faptului că, în timp, și fenomenul de pasivare a suprafeței șpanului se stabilizează.

Variația, în timp, a concentrației speciilor fierului este prezentată în tabelul 89 și figura 138. Din acestea, se poate observa o scădere în timp a concentrațiilor speciilor fierului, ceea ce este un indiciu al scăderii intensității procesului de coroziune a șpanului, în timp; doar concentrația Fe(III) cunoaște, la începutul experimentului, o ușoară creștere, ca urmare a creșterii ponderii reacției (139) în ceea ce privește reducerea Cr(VI).

Din tabelul 89 și din figurile 137, 138, se observă că pH-ul efluentului crește după primele 120 de ore până la 3,1, după care scade lent, stabilizându-se la valoarea de 2,6. Acest fenomen poate fi pus pe seama procesului de coroziune a Fe(0) în prezența unui oxidant precum Cr(VI), a cărui intensitate scade în timp ca urmare a pasivării suprafeței șpanului.

Capacitatea de reducere a șpanului de fier, până la momentul străpungerii coloanei (momentul apariției Cr(VI) în efluent), este de 18,46 mg Cr(VI)/g șpan spirale mari.

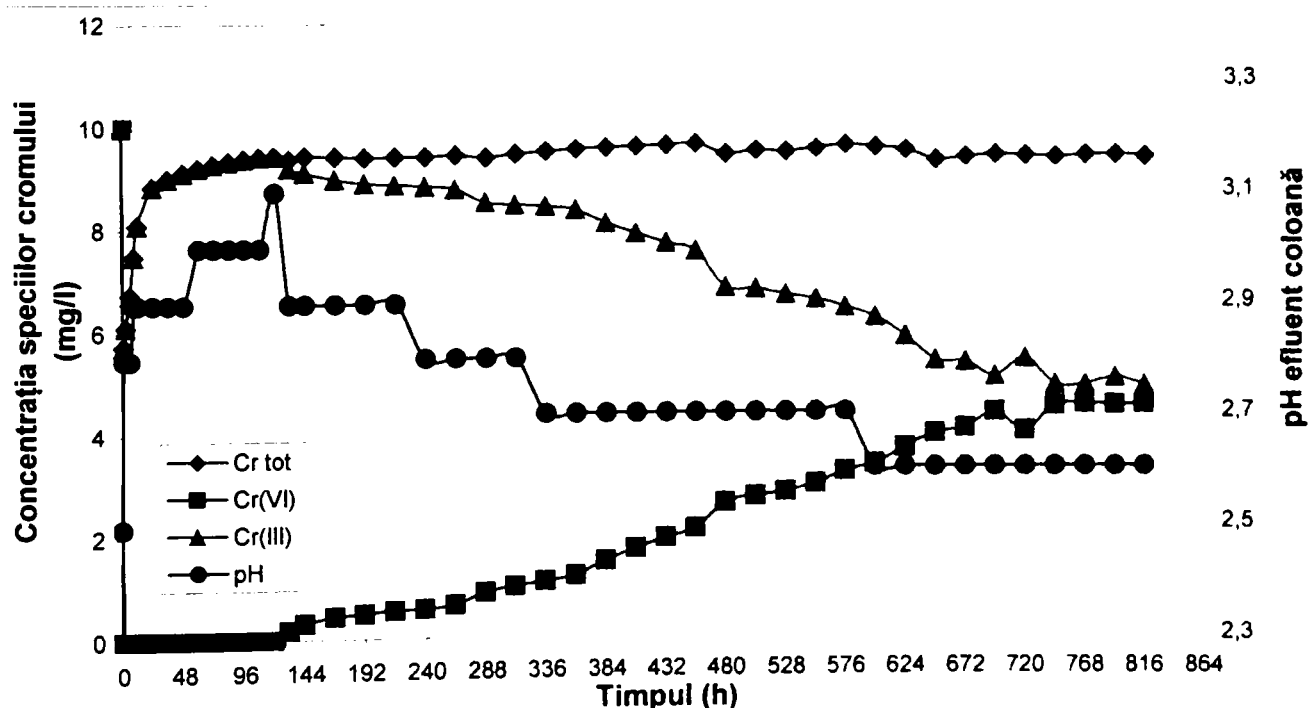


Figura 137. Variația în timp a pH-ului și a speciilor cromului, în efluentul coloanei, pentru șpan sub formă de spirale mari.

Tabelul 89. Variația în timp a parametrilor urmăriți în efluentul coloanei, pentru șpan sub formă de spirale mari.

Timpul (h)	C _{Cr(total)} mg/l	C _{Cr(VI)} mg/l	C _{Cr(III)} mg/l	C _{Fe(total)} mg/l	C _{Fe(III)} mg/l	C _{Fe(II)} mg/l	pH
0	10	10	SLD	SLD	SLD	SLD	2,5
1	5,75	SLD	5,75	45,91	18,91	27,00	2,8
3	6,12	SLD	6,12	44,63	21,97	22,66	2,8
6	6,75	SLD	6,75	43,80	22,20	21,60	2,8
9	7,50	SLD	7,50	43,05	22,80	20,25	2,9
12	8,10	SLD	8,10	42,27	23,16	19,11	2,9
24	8,85	SLD	8,85	41,35	23,68	17,67	2,9
36	9,00	SLD	9,00	40,63	24,05	16,58	2,9
48	9,12	SLD	9,12	39,88	24,76	15,12	2,9
60	9,21	SLD	9,21	39,45	25,25	14,20	3,0
72	9,28	SLD	9,28	39,00	25,90	13,10	3,0
84	9,33	SLD	9,33	38,66	26,52	12,14	3,0
96	9,38	SLD	9,38	38,02	27,10	10,92	3,0
108	9,41	SLD	9,41	37,50	27,78	9,72	3,0
120	9,43	SLD	9,43	36,24	28,24	8,00	3,1
132	9,37	0,18	9,19	32,79	30,87	1,92	2,9
144	9,42	0,32	9,10	31,94	31,07	0,87	2,9
168	9,41	0,45	8,96	31,25	31,25	SLD	2,9
192	9,39	0,50	8,89	31,16	31,16	SLD	2,9
216	9,40	0,55	8,85	31,07	31,07	SLD	2,9
240	9,40	0,58	8,82	31,00	31,00	SLD	2,8
264	9,42	0,66	8,76	29,84	29,84	SLD	2,8
288	9,38	0,88	8,50	28,70	28,70	SLD	2,8
312	9,45	1,00	8,45	27,26	27,26	SLD	2,8
336	9,50	1,09	8,41	26,40	26,40	SLD	2,7
360	9,54	1,20	8,34	26,28	26,28	SLD	2,7
384	9,56	1,48	8,08	26,10	26,10	SLD	2,7
408	9,59	1,71	7,88	25,96	25,96	SLD	2,7
432	9,61	1,92	7,69	25,74	25,74	SLD	2,7
456	9,63	2,10	7,53	25,63	25,63	SLD	2,7
480	9,42	2,60	6,82	24,36	24,36	SLD	2,7
504	9,50	2,72	6,78	23,88	23,88	SLD	2,7
528	9,47	2,80	6,67	23,59	23,59	SLD	2,7
552	9,53	2,95	6,58	22,88	22,88	SLD	2,7
576	9,60	3,19	6,41	22,57	22,57	SLD	2,7
600	9,55	3,33	6,22	21,20	21,20	SLD	2,6
624	9,50	3,66	5,84	20,43	20,43	SLD	2,6
648	9,30	3,93	5,37	19,38	19,38	SLD	2,6
672	9,36	4,03	5,33	19,17	19,17	SLD	2,6
696	9,40	4,35	5,05	18,76	18,76	SLD	2,6
720	9,38	3,98	5,40	18,52	18,52	SLD	2,6
744	9,36	4,47	4,89	18,28	18,28	SLD	2,6
768	9,39	4,50	4,89	18,10	18,10	SLD	2,6
792	9,40	4,48	5,02	18,02	18,02	SLD	2,6
816	9,37	4,50	4,87	17,95	17,95	SLD	2,6

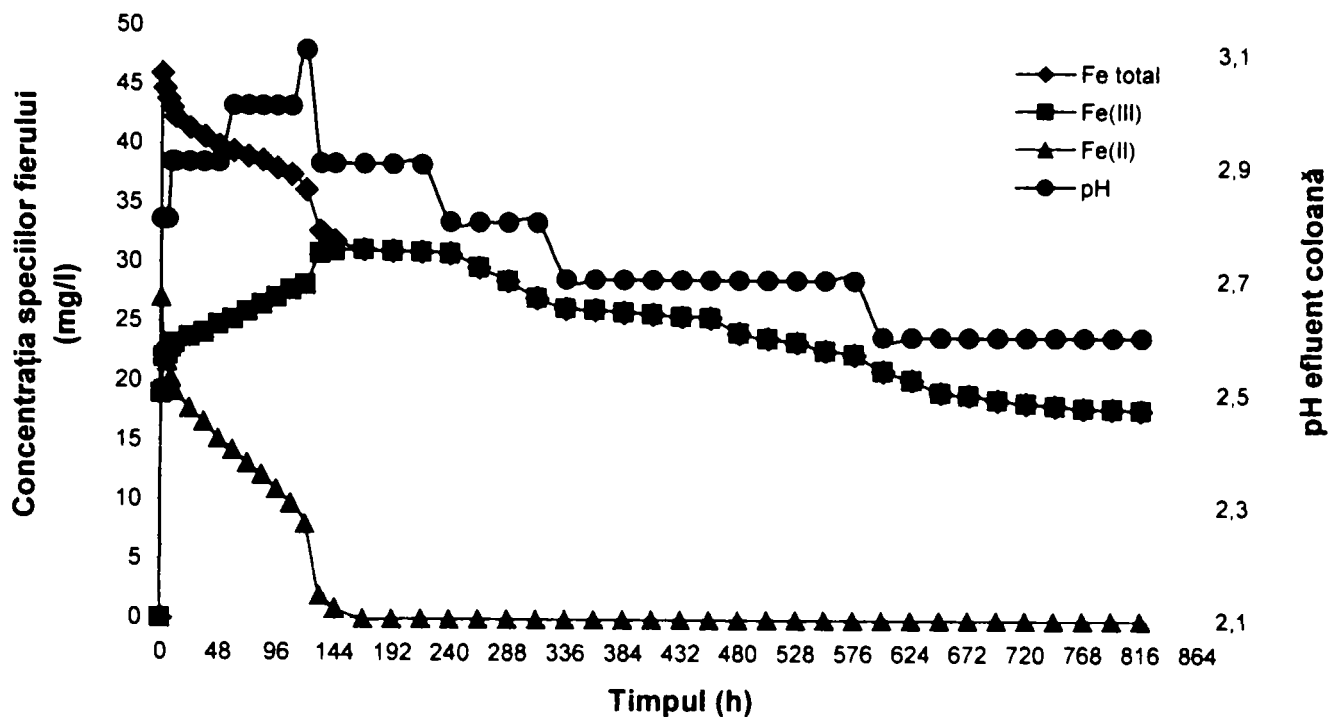


Figura 138. Variația în timp a pH-ului și a speciilor fierului, în efluentul coloanei, pentru șpan sub formă de spirale mari.

3.3.3.4. Concluzii

În urma rezultatelor experimentale, prezentate în capitolele 3.3.3.1. – 3.3.3.3., se pot desprinde următoarele concluzii:

- Pentru același volum al umpluturii și același debit prin coloană, odată cu scăderea dimensiunii șpanului are loc creșterea capacității de reducere a acestuia, după cum se poate observa din figura 139 și tabelul 90. Se observă însă că, deși prin trecerea de la spirale mari la așchii are loc o creștere importantă a suprafeței specifice, creșterea capacității de reducere este foarte mică, de numai 4%. Acest lucru poate fi explicat pe baza faptului că timpul de contact al soluției cu umplutura este cu 31,5% mai mare în cazul spiralelor decât în cazul așchiilor. Din această cauză are loc o intensificare atât a reducerii Cr(VI) de către Fe(0), la suprafața acestuia, cât și a reducerii Cr(VI), în soluție, de către Fe(II), ceea ce compensează aproape în totalitate suprafața specifică mai mică a șpanului sub formă de spirale. Faptul că intensitatea procesului de reducere a Cr(VI) cu șpan așchii este apropiată de cea a reducerii Cr(VI) cu șpan spirale rezultă și din comparația variației pH-ului pentru cele două tipuri de șpan, în primele 300 de ore de funcționare a coloanei, prezentată în figura 140. Se observă din această figură că alura curbelor în cele două cazuri este asemănătoare, diferența dintre cele două curbe fiind, în medie, de 0,1 unități de pH.
- Scăzând și mai mult dimensiunea șpanului, prin trecere de la așchii la pulbere, are loc practic dublarea capacității de reducere a șpanului, deși timpul de contact al soluției cu umplutura este cu 38,46% mai mic în cazul pulberii decât în cazul așchiilor. În acest caz, decisivă este suprafața specifică a șpanului pulbere, cu mult mai mare decât cea a așchiilor.

- S-a constatat o creștere importantă a concentrației speciilor fierului în efluentul coloanei, odată cu scăderea dimensiunii șpanului, după cum se poate observa din tabelul 91 și figura 141. Acest lucru constituie un dezavantaj, deoarece fierul, ca și cromul trivalent, va trebui să fie eliminat din efluent într-o etapă ulterioară de epurare.
- Concentrația Cr(VI) din efluentul coloanei la care se produce stabilizarea procesului de coroziune a șpanului de fier (C_s) reprezintă un procent aproximativ egal din concentrația inițială (C_i), în cazul așchiilor și a spiralelor, fiind însă mai mică în cazul șpanului pulbere, după cum se poate observa din tabelul 92 și figura 142.
- Prin urmare, nu se poate preciza cu certitudine care dintre formele de șpan luate în lucru este cea optimă; în toate cele trei cazuri există și avantaje și dezavantaje. Din punctul de vedere al capacității de reducere, este evident că șpanul sub formă de pulbere este cel mai avantajos; din păcate, utilizarea lui prezintă dezavantajul unei concentrații destul de ridicate a fierului în efluentul coloanei. Totodată, acest tip de șpan are și dezavantajul că se găsește în cantități mai mici, fiind dificil de separat de restul deșeurilor de fier. În ceea ce privește șpanul sub formă de așchii și cel sub formă de spirale, s-a menționat anterior faptul că ele au o capacitate de reducere aproximativ egală și că în cazul spiralelor concentrația fierului în efluentul coloanei este mai mică. Dacă reamintim și faptul că șpanul sub forma de spirale este cel mai des întâlnit, putem afirma că această formă de șpan este mai avantajoasă decât șpanul sub formă de așchii.

Tabelul 90. Variația capacității de reducere, a timpului de contact cu umplutura și a masei șpanului, în funcție de forma șpanului, pentru același volum al umpluturii = $18,84 \text{ cm}^3$ și același debit prin coloană = $0,3 \text{ l/h}$.

Caracteristica șpanului	Forma șpanului		
	Spirale mari	Așchii	Pulbere
Capacitatea de reducere (mg Cr(VI) /g șpan)	18,46	19,20	41,40
Timp de contact cu umplutura (minute)	3,42	2,60	1,60
Masa (g)	19,50	30,00	40,00

Tabelul 91. Variația concentrației Fe(total) în efluentul coloanei, după o oră de funcționare, în funcție de forma șpanului

	Forma șpanului		
	Spirale mari	Așchii	Pulbere
Concentrația Fe(total) în efluentul coloanei (mg/l)	45,91	64,05	116,93

Tabelul 92. Variația concentrației Cr(VI) la care se produce stabilizarea procesului de coroziune a șpanului de fier, în funcție de forma șpanului.

Forma șpanului	C_i (mg/l)	C_s (mg/l)	C_s / C_i
Spirale mari	10,00	4,50	0,45
Așchii	10,00	4,60	0,46
Pulbere	10,00	3,70	0,37

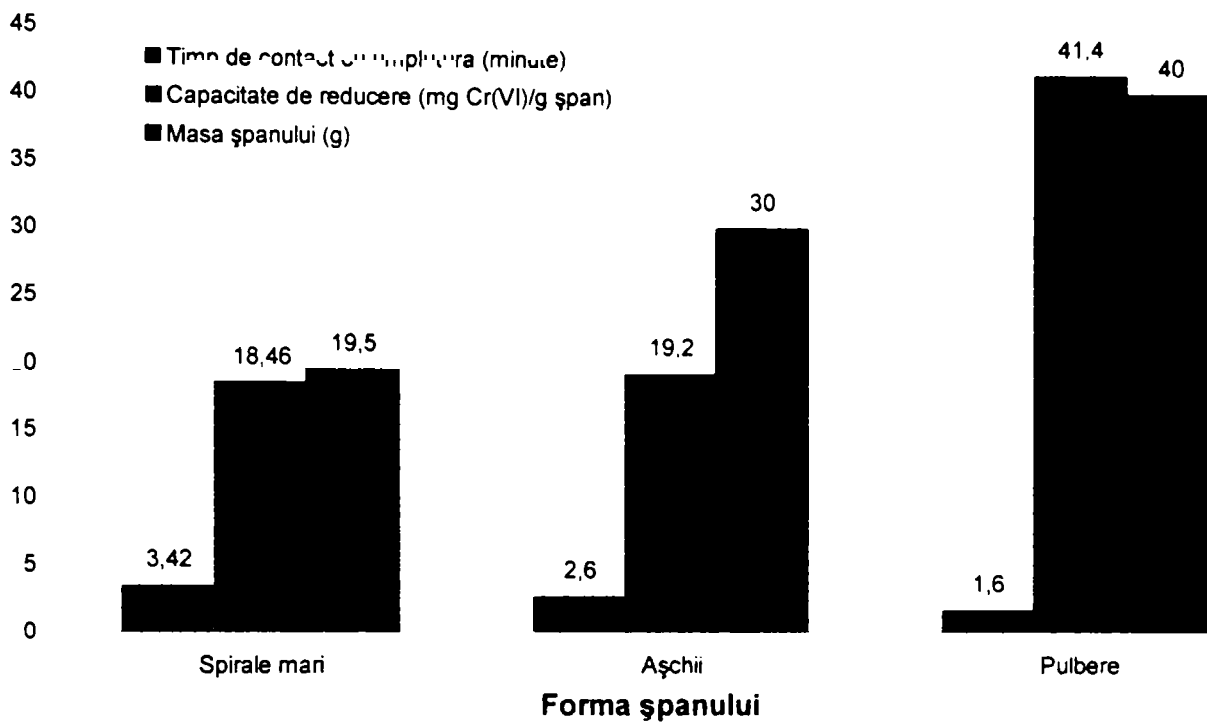


Figura 139. Variația capacității de reducere a șpanului, a masei șpanului și a timpului de contact cu umplutura, în funcție de forma șpanului, pentru un volum al umpluturii de $18,84 \text{ cm}^3$ și un debit prin coloană de 0.3 l/h .

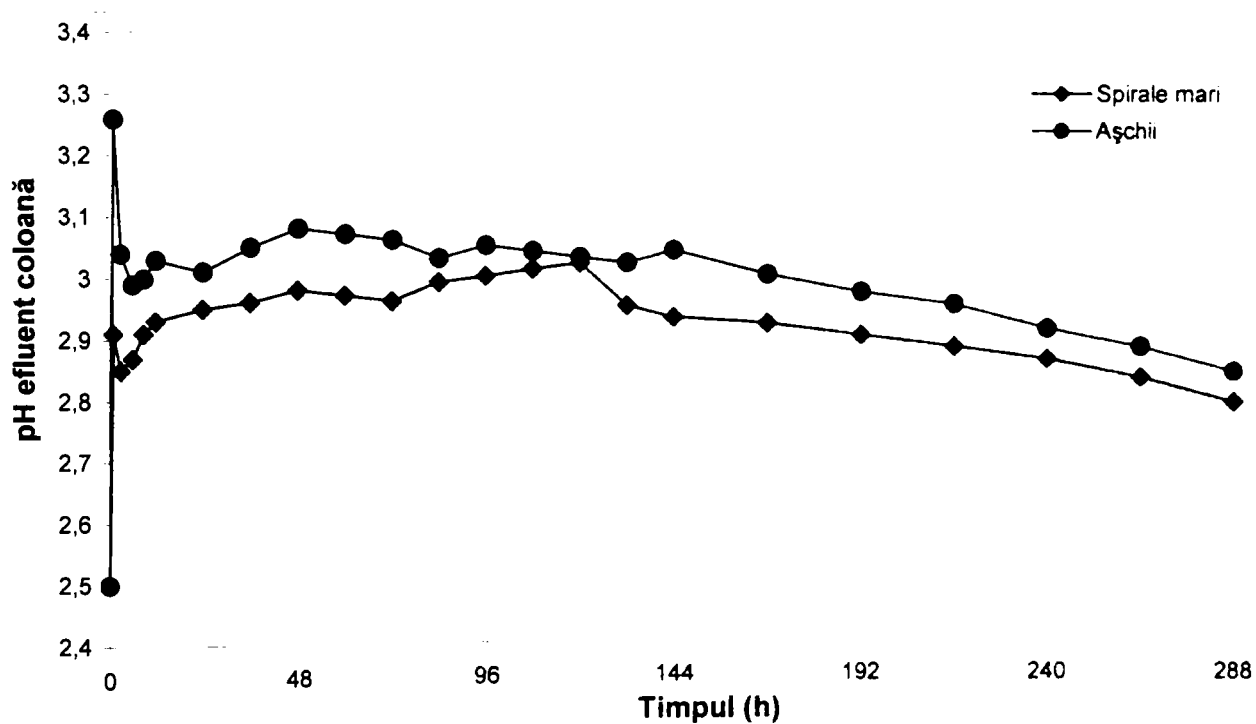


Figura 140. Variația în timp a pH-ului pentru șpan sub formă de spirale și sub formă de așchii.

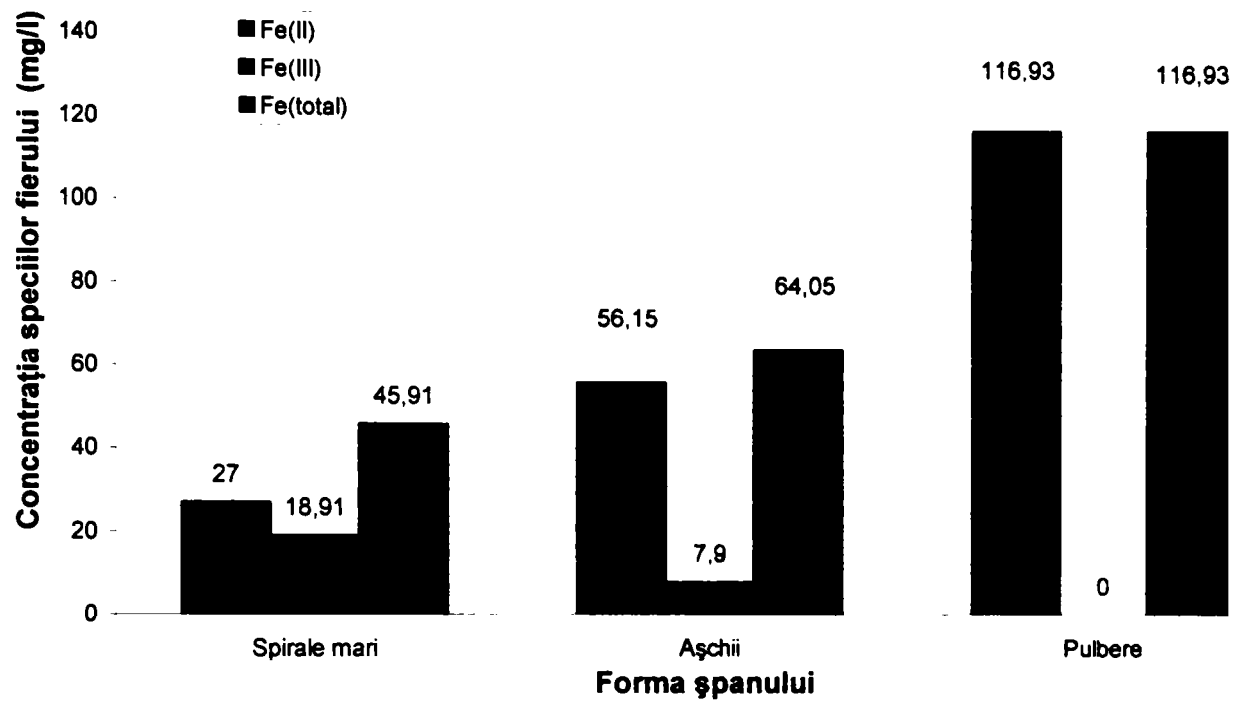


Figura 141. Variația concentrației speciilor fierului în efluentul coloanei, după o oră de funcționare, în funcție de forma șpanului utilizat.

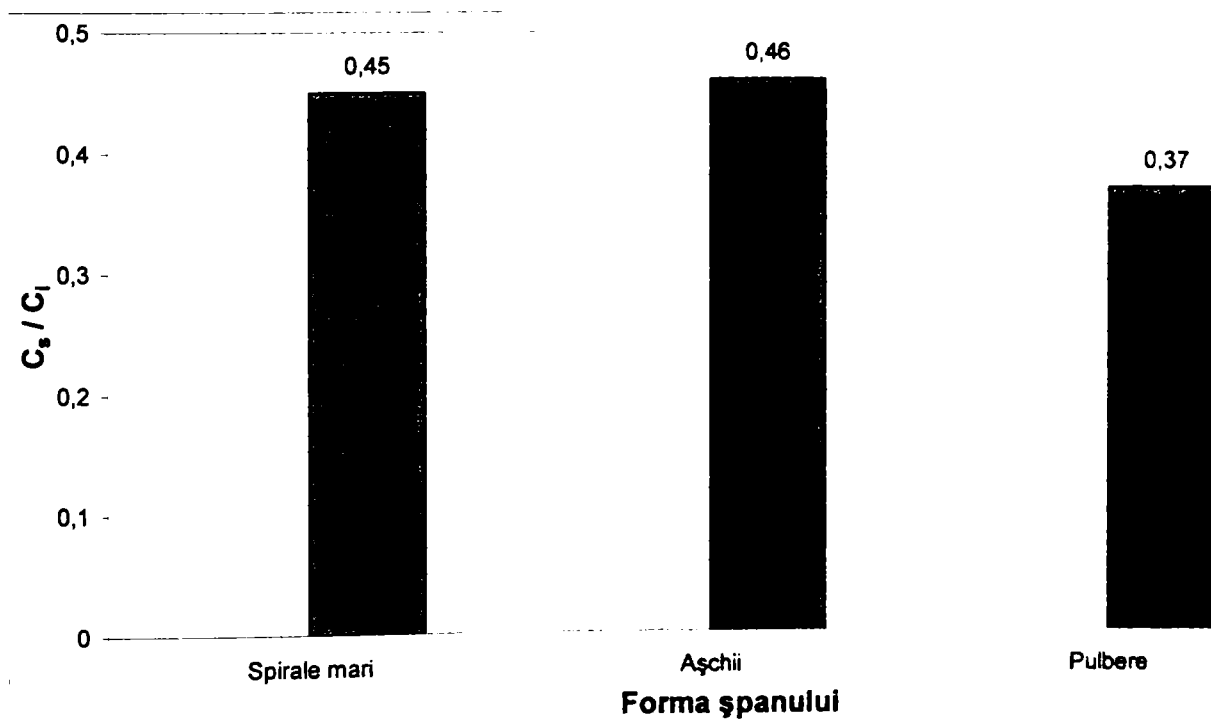


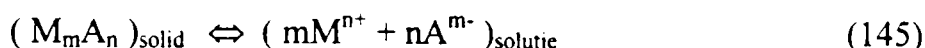
Figura 142. Variația raportului C_s / C_i , în funcție de forma șpanului utilizat.

4. STUDII ASUPRA PROCESULUI DE SEPARARE A Cr(III), Fe(II) și Fe(III) DIN SOLUȚII APOASE, PRIN PRECIPITARE CU NaOH ȘI Na₂CO₃

4.1. Introducere [299,322-324]

4.1.1. Precipitarea electroliților puțin solubili

Echilibrul de solubilitate este echilibrul eterogen care se stabilește între o fază solidă (precipitatul) și o fază lichidă (soluția saturată). Echilibrul de solubilitate al unui electrolit puțin solubil poate fi reprezentat prin reacția:



Precipitarea electroliților puțin solubili are loc într-o serie de etape ce cuprind: saturarea, suprasaturarea, nucleerea și, în final, creșterea cristalelor.

4.1.1.1. Saturarea-suprasaturarea

O soluție este saturată când conține cantitatea maximă de sare permisă de solubilitatea sa, în condiții specificate. Suprasaturarea este o condiție de neechilibru și are loc atunci când soluția conține o cantitate de sare dizolvată mai mare decât cea dată de condiția de echilibru. În cazul precipitării, suprasaturarea reprezintă prima etapă. Deoarece suprasaturarea este o stare tranzitorie, sistemul va tinde spre starea de echilibru, spre saturație. Această perioadă de timp va diferi de la un sistem la altul și va fi favorizată de prezența germenilor de nucleere din soluție. Precipitarea va începe deci dacă produsul concentrației ionilor din soluție, la puteri egale cu coeficienții stoechiometrici, este mai mare decât produsul de solubilitate al electrolitului respectiv.

4.1.1.2. Nucleerea

Aceasta este prima etapă de trecere de la suprasaturare la saturare. Nucleerea este un proces de formare a unor germeni de precipitare, adică a unor particule mici care sunt capabile de creștere spontană. În acest scop, se asociază un număr minim de ioni M^{n+} și A^{m-} , producându-se astfel cele mai mici nuclee inițiale, de fază solidă. Viteza cu care se formează aceste nuclee crește, în general, odată cu creșterea suprasaturației.

Teoretic, într-o soluție suprasaturată aglomerarea ionilor de M^{n+} și A^{m-} sub formă de nuclee ar trebui să aibă loc spontan. Cu toate acestea, în cele mai multe situații, nucleerea este indusă prin introducerea în sistem a unor particule de precipitat; de asemenea, ca centre de cristalizare pot servi particule externe, cum ar fi impurități, particule coloidale și chiar zgârieturile de pe suprafața recipientului în care are loc precipitarea.

4.1.1.3. Creșterea cristalelor

După formare, nucleul va continua să crească prin depunerea continuă a particulelor de precipitat în jurul său. Ioni M^{n+} și A^{m-} se vor depune în anumite zone, după un model geometric uniform și ordonat. În general, cu cât suprasaturarea este mai mare, cu atât este mai mare viteza de creștere a cristalelor. Se presupune că viteza de creștere este determinată de două procese: difuzia ionilor sau moleculelor spre suprafața cristalului și depunerea ionilor sau moleculelor pe suprafața cristalului. Aceste două procese sunt influențate în mod diferit de condițiile de lucru. Astfel, difuzia este influențată de condițiile de temperatură, agitare, concentrație și de proprietățile ionilor sau moleculelor implicate în creșterea cristalelor. Pe de altă parte, viteza de depunere este influențată de concentrație, de proprietățile de suprafață și de tipul modelului geometric format odată cu creșterea cristalului.

4.1.2. Precipitarea ionilor metalici sub formă de hidroxizi

Reacția de precipitare sub formă de hidroxizi se poate reda generalizat prin echilibrul:



Se poate observa că acest echilibru este guvernat în primul rând de concentrația ionilor de hidrogen. Considerând produsul de solubilitate al hidroxidului (P_s), precum și produsul ionic al apei (K_w), se poate scrie ecuația:

$$P_s = [Me^{n+}][HO^-]^n = [Me^{n+}](K_w)^n / [H^+]^n \quad (147)$$

de unde:

$$[H^+] = \sqrt[n]{\frac{[Me^{n+}] \cdot (K_w)^n}{P_s}} \quad (148)$$

respectiv:

$$pH = \frac{pMe^{n+} + npK_w - pP_s}{n} \quad (149)$$

În aceste expresii n reprezintă valența ionului metalic. Se observă că hidroxizii se separă cu atât mai ușor (la un pH mai mic), cu cât solubilitatea lor este mai redusă (P_s mai mic), respectiv precipitarea se efectuează din soluții mai concentrate ($[Me^+]$ mai mare). Cu ajutorul acestor relații se poate calcula pH-ul de început și de sfârșit de precipitare, respectiv intervalul de precipitare. Dacă se consideră că precipitarea are loc dintr-o soluție molară a ionului metalic, $[Me^+] = 1 \text{ mol/l}$, $pMe^{n+} = 0$, atunci pH-ul de început de precipitare este:

$$pH = pK_w - \frac{pP_s}{n} \quad (150)$$

Precipitarea se consideră terminată dacă $[Me^{n+}] = 10^{-6} \text{ mol/l}$, respectiv $pMe^{n+} = 6$, atunci pH-ul de sfârșit de precipitare este:

$$pH = pK_w - \frac{pP_s}{n} + \frac{6}{n} \quad (151)$$

4.2. Mod de lucru

Pentru realizarea studiilor de separare a Cr(III) și Fe(total) din soluții apoase a fost utilizată instalația experimentală din figura 143, alcătuită dintr-un agitator Bauknecht prevăzut cu 7 brațe cu turație variabilă, și pahare Berzelyus. Au fost utilizate probe de 200 ml soluție apoasă cu o concentrație de 50 mg Cr(III)/l, 75 mg Fe(II)/l, 50 mg Fe(III)/l și pH = 2,5, în care s-a introdus, sub agitare, reactivul de precipitare. Ca reactivi de precipitare au fost utilizate soluții 100g/l NaOH și Na₂CO₃. După amestecarea reactivilor, soluțiile au fost lăsate în repaus pentru decantarea precipitatului rezultat; probe de soluție prelevate din supernatant au fost supuse analizei pentru determinarea următorilor parametri:

- concentrația de Cr(III), prin metoda spectrofotometrică cu 1,5-difenilcarbaidă (după o prealabilă oxidare a Cr(III) la Cr(VI)), utilizând un spectrofotometru Jasco V-530 [310,318];
- concentrația de Fe(II), Fe(III) și Fe(total) prin metoda spectrofotometrică cu ortofenantrolină, utilizând un spectrofotometru Jasco V-530 [319];
- pH-ul, cu ajutorul unui pH-metru Inolab.

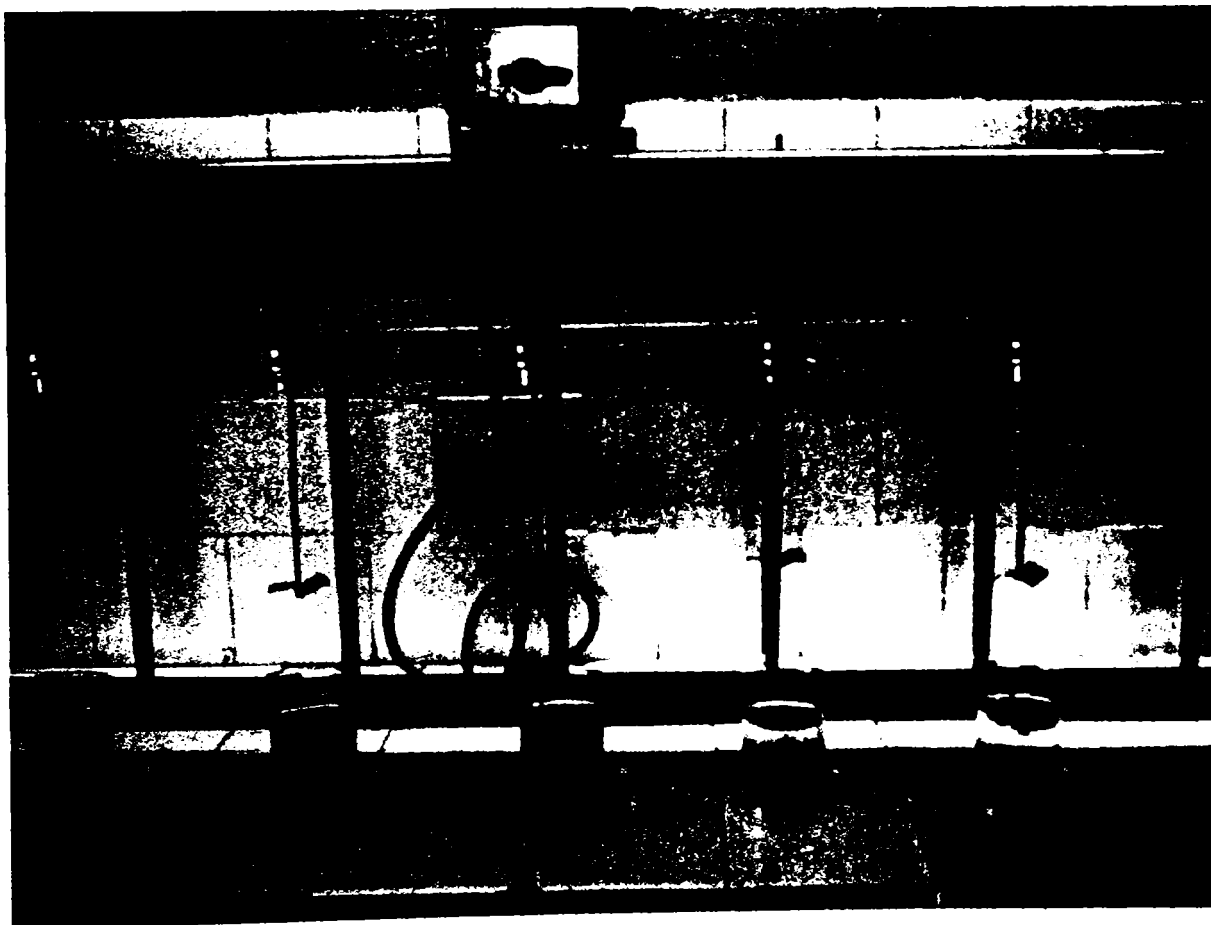


Figura 143. Instalația experimentală utilizată pentru realizarea studiilor de separare a cationilor din soluție.

4.3. Rezultate experimentale

4.3.1. Studii asupra procesului de separare a Cr(III), Fe(III) și Fe(II) din soluție, folosind ca reactiv de precipitare NaOH

4.3.1.1. Studiul influenței dozei de NaOH asupra separării Cr(III), Fe(III) și Fe(II)

Influența acestui parametru a fost studiată, la 24°C, prin introducerea în soluția ce conține cei trei cationi, sub agitare la 100 rot/min, a unor doze cuprinse între 50 – 600 mg NaOH/l. După amestecarea reactivului timp de 15 minute, soluțiile au fost lăsate în repaus 30 de minute pentru decantarea precipitatului rezultat. Cunoscând faptul că limitele maxime admise pentru deversarea în emisarii naturali, conform NTPA001, sunt de 1 mg/l pentru Cr(total), 5 mg/l pentru Fe(total) și 6,5 - 8,5 pentru pH [325], se poate observa, din figurile 144, 145 și din tabelul 93, că doza optimă de NaOH este de 500 mg/l.

Tabelul 93. Variația concentrației cationilor, a randamentului de eliminare a acestora și a pH-ului, în supernatant, în funcție de doza de NaOH aplicată.

Doza NaOH (mg/l)	Concentrația reziduală a cationilor în supernatant (mg/l)				η eliminare Fe(tot) (%)	η eliminare Cr (%)	pH _{final}
	Fe(II)	Fe(III)	Fe(tot.)	Cr(III)			
0	75,00	50,00	125,00	50,00	0	0	2,5
50	71,45	30,25	101,70	48,00	18,64	4,00	2,7
100	69,70	17,90	87,60	45,10	29,92	9,80	2,8
150	59,36	8,44	67,80	39,70	45,76	20,60	2,9
200	54,76	1,79	56,55	37,55	54,76	24,90	3,0
250	48,51	1,64	50,15	30,85	59,88	38,30	3,1
300	42,91	1,50	44,41	25,00	64,47	50,00	3,4
350	36,83	1,32	38,15	15,78	69,48	68,44	4,0
400	30,80	1,20	32,00	5,32	74,40	89,36	4,8
450	14,65	0,61	15,26	0,30	87,79	99,40	6,3
500	0,20	SLD	0,20	0,20	99,84	99,60	6,8
550	SLD	SLD	SLD	0,22	100	99,56	7,3
600	SLD	SLD	SLD	0,33	100	99,30	9,5

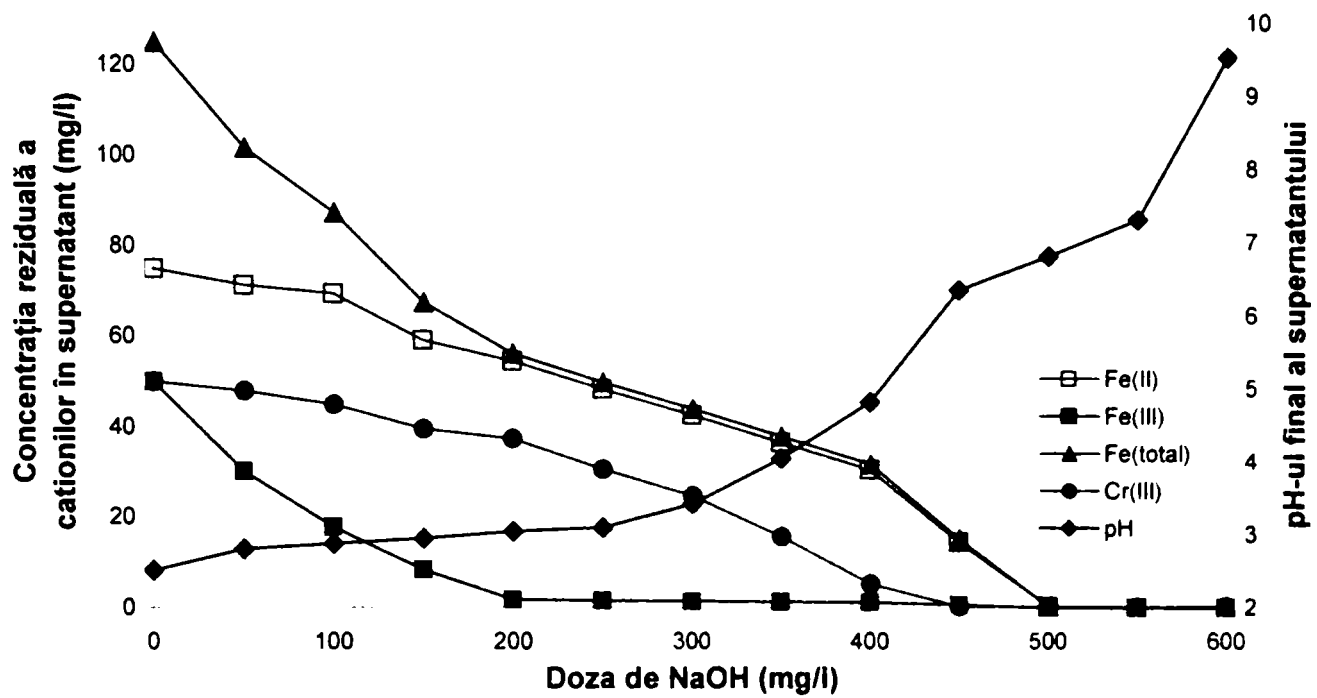


Figura 144. Variația concentrației cationilor și a pH-ului, în supernatant, în funcție de doza de NaOH aplicată.

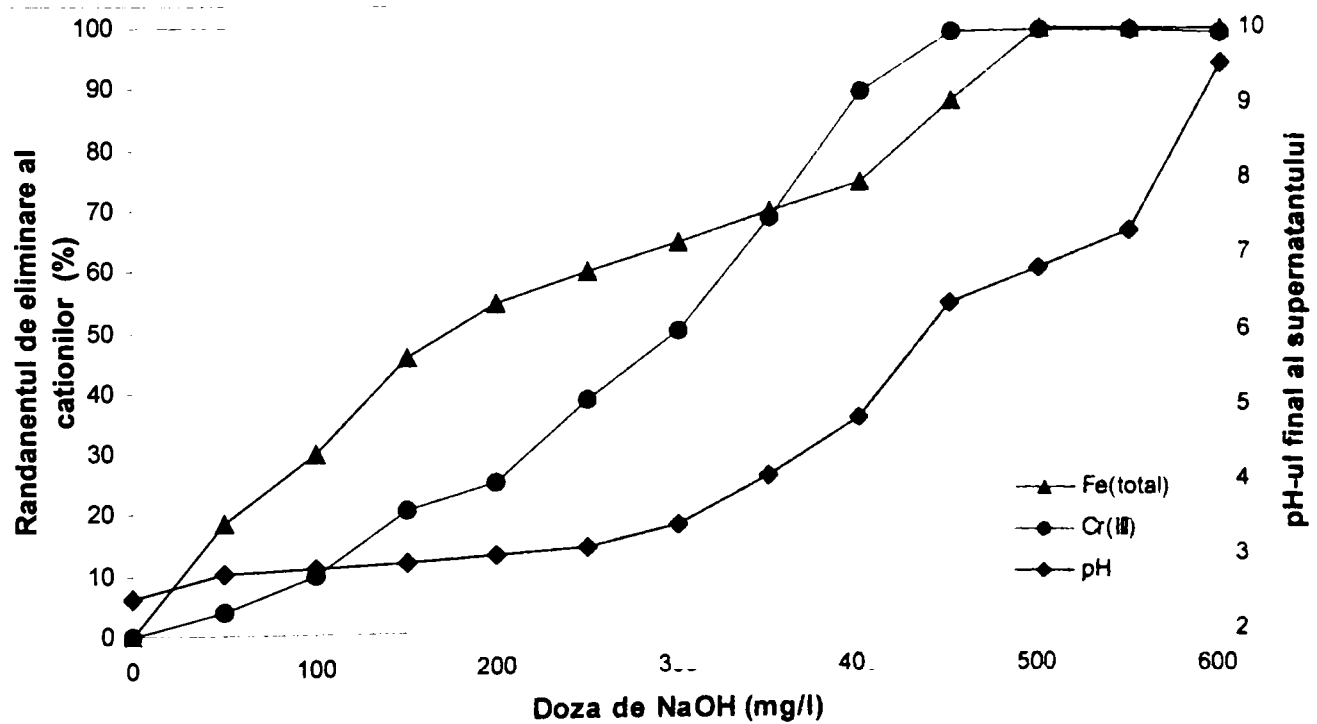


Figura 145. Variația randamentului de eliminare a cationilor și a pH-ului, în supernatant, în funcție de doza de NaOH aplicată.

4.3.1.2. Studiul influenței timpului de amestecare asupra separării Cr(III), Fe(III) și Fe(II)

Influența acestui parametru a fost studiată, la 24°C, prin introducerea în soluția ce conține cei trei cationi, sub agitare la 100 rot/min, a dozei de 400 mg NaOH/l. Amestecarea reactivului s-a realizat pe intervale de timp cuprinse între 5 - 60 minute; soluțiile au fost lăsate în repaus 30 de minute pentru decantarea precipitatului rezultat. Rezultatele obținute, prezentate în tabelul 94 și în figurile 146 și 147, indică faptul că, odată cu creșterea timpului de amestecare a NaOH până la 25 de minute, are loc o creștere a randamentului de separare a cationilor din soluție; această creștere a randamentului este însă foarte mică, ea nejustificând, din punct de vedere economic, creșterea timpului de amestecare de 2 – 5 ori. Creșterea timpului de amestecare peste 30 de minute a determinat o scădere a randamentului de separare. Din aceste motive, s-a ales drept durată optimă de amestecare valoarea de 5 minute.

Tabelul 94. Variația concentrației cationilor și a randamentului de eliminare a acestora, în supernatant, în funcție de timpul de amestecare.

Timp de amestecare (minute)	Concentrația reziduală a cationilor în supernatant (mg/l)				η eliminare Fe(tot) (%)	η eliminare Cr (%)
	Fe(II)	Fe(III)	Fe(tot.)	Cr(III)		
5	31,05	1,35	32,40	5,58	74,08	88,84
10	30,90	1,35	32,25	5,45	74,20	89,10
15	30,80	1,20	32,00	5,32	74,40	89,36
20	30,80	1,20	32,00	5,32	74,40	89,36
25	30,65	1,20	31,85	5,20	74,52	89,60
30	30,65	1,20	31,85	5,20	74,52	89,60
45	30,78	1,20	31,98	5,35	74,41	89,30
60	30,97	1,33	32,30	5,55	74,16	88,90

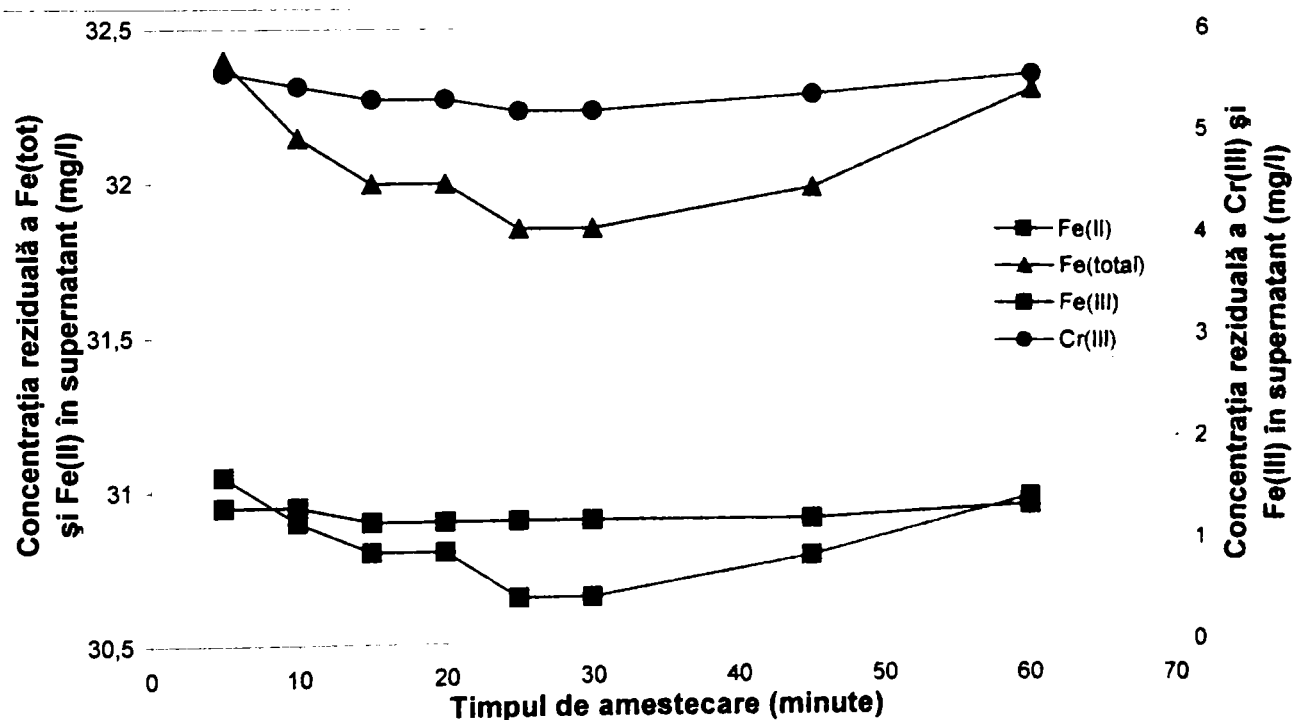


Figura 146. Variația concentrației cationilor, în supernatant, în funcție de timpul de amestecare.

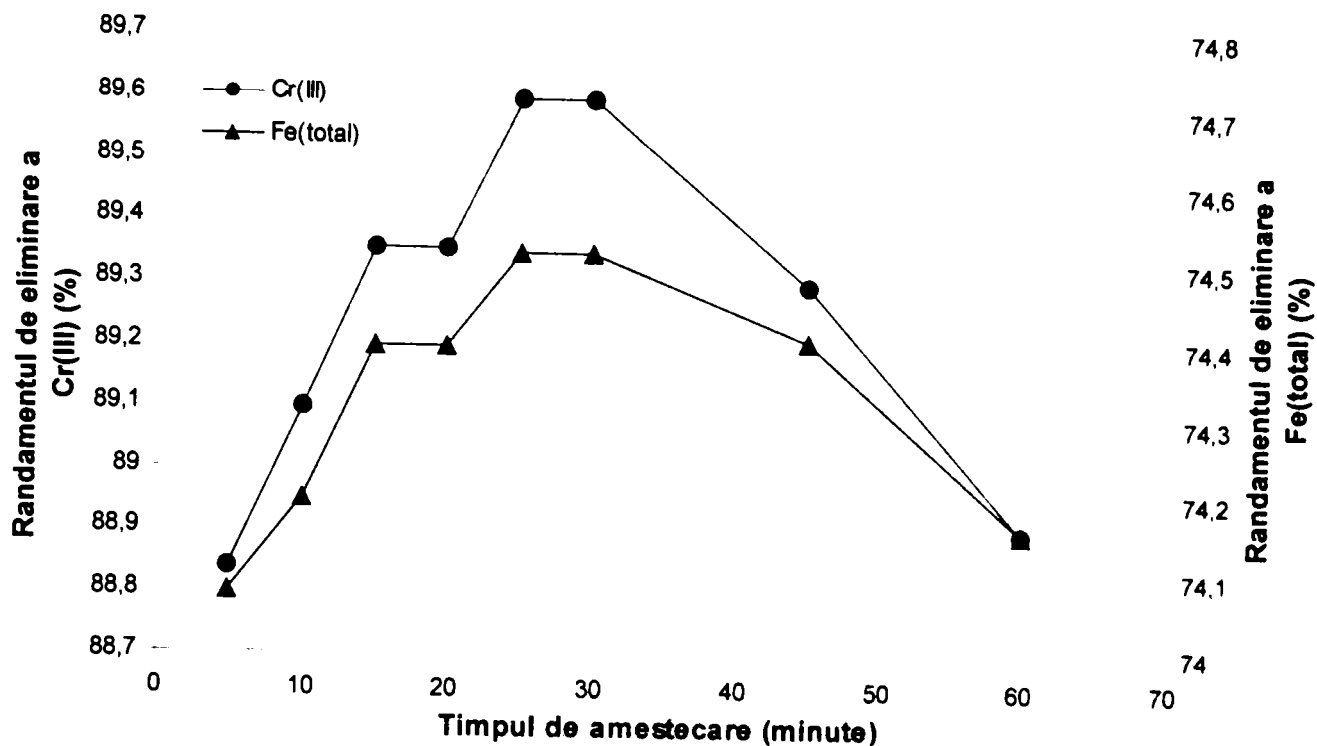


Figura 147. Variația randamentului de eliminare a cationilor, în supernatant, în funcție de timpul de amestecare.

4.3.1.3. Studiul influenței intensității de amestecare asupra separării Cr(III), Fe(III) și Fe(II)

Influența acestui parametru a fost studiată, la 24°C, prin introducerea în soluția ce conține cei trei cationi a dozei de 400 mg NaOH/l. Amestecarea reactivului s-a realizat timp 5 de minute (timpul optim de amestecare determinat la cap. 4.3.1.2.) la o intensitate cuprinsă între 50 – 600 rot/min. Soluțiile au fost lăsate în repaus 30 de minute pentru decantarea precipitatului rezultat. Rezultatele obținute, prezentate în tabelul 95 și în figurile 148 și 149 indică faptul că randamentul de eliminare a cationilor scade odată cu creșterea intensității de amestecare; din acest motiv se consideră că intensitatea optimă de amestecare a NaOH este de 50 rot/min.

Tabelul 95. Variația concentrației cationilor și a randamentului de eliminare a acestora, în supernatant, în funcție de intensitatea de amestecare.

Intensitatea amestecării (rot/min)	Concentrația reziduală a cationilor în supernatant (mg/l)				η eliminare Fe(tot) (%)	η eliminare Cr (%)
	Fe(II)	Fe(III)	Fe(tot.)	Cr(III)		
50	30,95	1,25	32,20	5,48	74,24	89,04
100	31,05	1,35	32,40	5,58	74,08	88,84
200	31,54	1,33	32,87	5,68	73,70	88,64
300	32,42	1,42	33,84	5,91	72,92	88,18
400	33,36	1,55	34,91	6,38	72,07	87,24
500	33,62	1,68	35,30	7,55	71,76	84,90
600	33,84	1,87	35,71	9,27	71,43	81,46

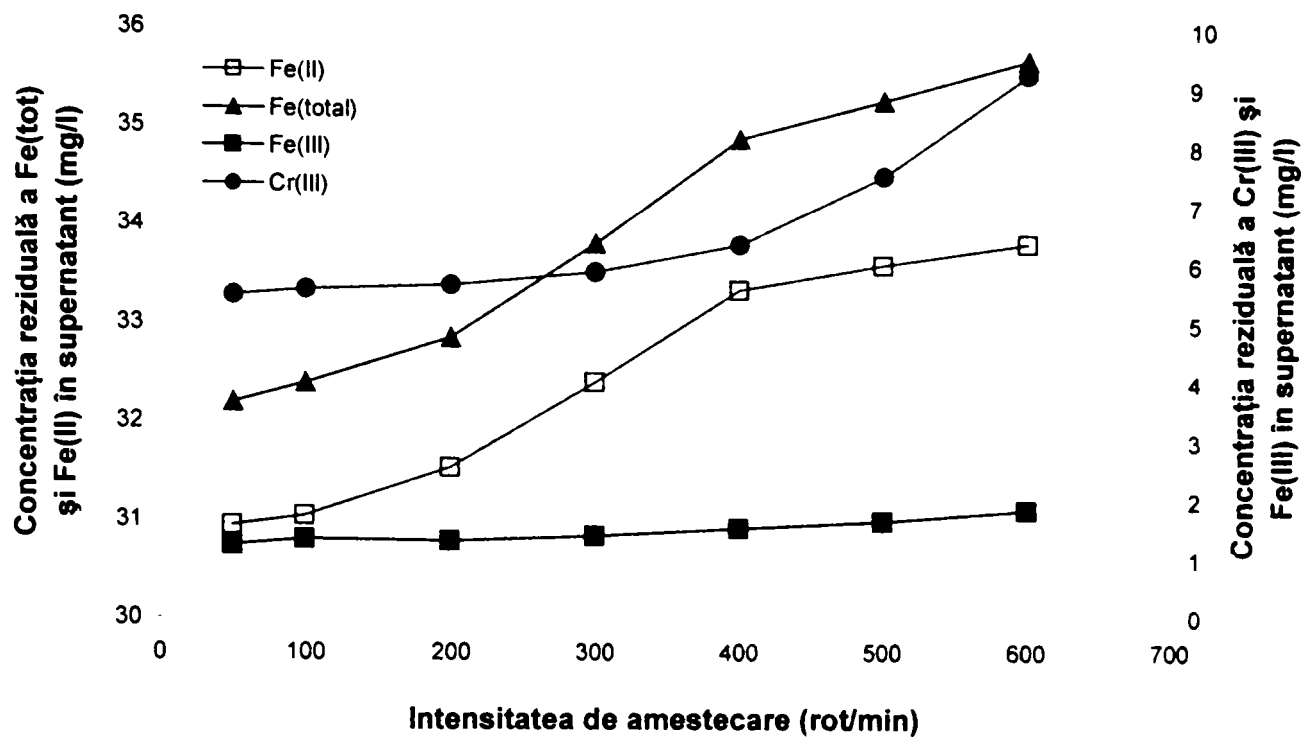


Figura 148. Variația concentrației cationilor, în supernatant, în funcție de intensitatea de amestecare.

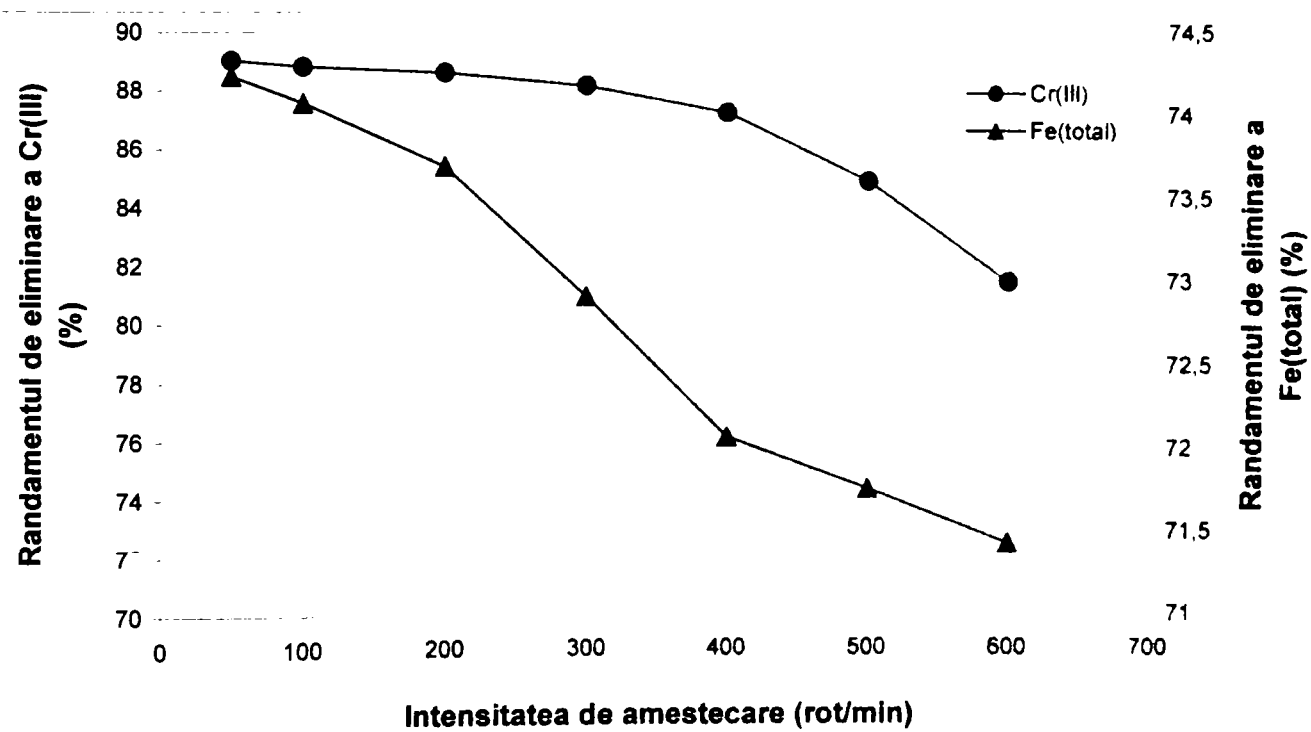


Figura 149. Variația randamentului de eliminare a cationilor, în supernatant, în funcție de intensitatea de amestecare.

4.3.1.4. Studiul influenței timpului de decantare asupra separării Cr(III), Fe(III) și Fe(II)

Influența acestui parametru a fost studiată, la 24°C, prin introducerea în soluția ce conține cei trei cationi a dozei de 400 mgNaOH/l. Amestecarea reactivului s-a realizat timp de 5 minute (timpul optim de amestecare determinat la cap. 4.3.1.2.) la o intensitate de 50 rot/min (intensitatea optimă de amestecare determinat la cap. 4.3.1.3.). Soluțiile au fost lăsate în repaus pe intervale de timp cuprinse între 5 – 90 minute pentru decantarea precipitatului rezultat. Rezultatele obținute, prezentate în tabelul 96 și în figurile 150 și 151 indică faptul că randamentul de separare a cationilor din soluție crește odată cu creșterea timpului de decantare până la valoarea de 30 de minute; o creștere suplimentară a timpului de decantare peste această valoare nu mai influențează randamentul de separare a cationilor. Prin urmare, se consideră că valoarea optimă a timpului de decantare este de 30 minute.

Tabelul 96. Variația concentrației cationilor și a randamentului de eliminare a acestora, în supernatant, în funcție de timpul de decantare.

Timp de decantare (minute)	Concentrația reziduală a cationilor în supernatant (mg/l)				η eliminare Fe(tot) (%)	η eliminare Cr (%)
	Fe(II)	Fe(III)	Fe(tot.)	Cr(III)		
5	32,30	1,48	33,78	6,18	72,97	87,64
10	31,57	1,37	32,94	5,95	73,64	88,10
20	31,37	1,25	32,62	5,67	73,90	88,66
30	30,80	1,25	32,05	5,35	74,36	89,30
45	30,80	1,25	32,05	5,35	74,36	89,30
60	30,80	1,25	32,05	5,35	74,36	89,30
90	30,80	1,25	32,05	5,35	74,36	89,30

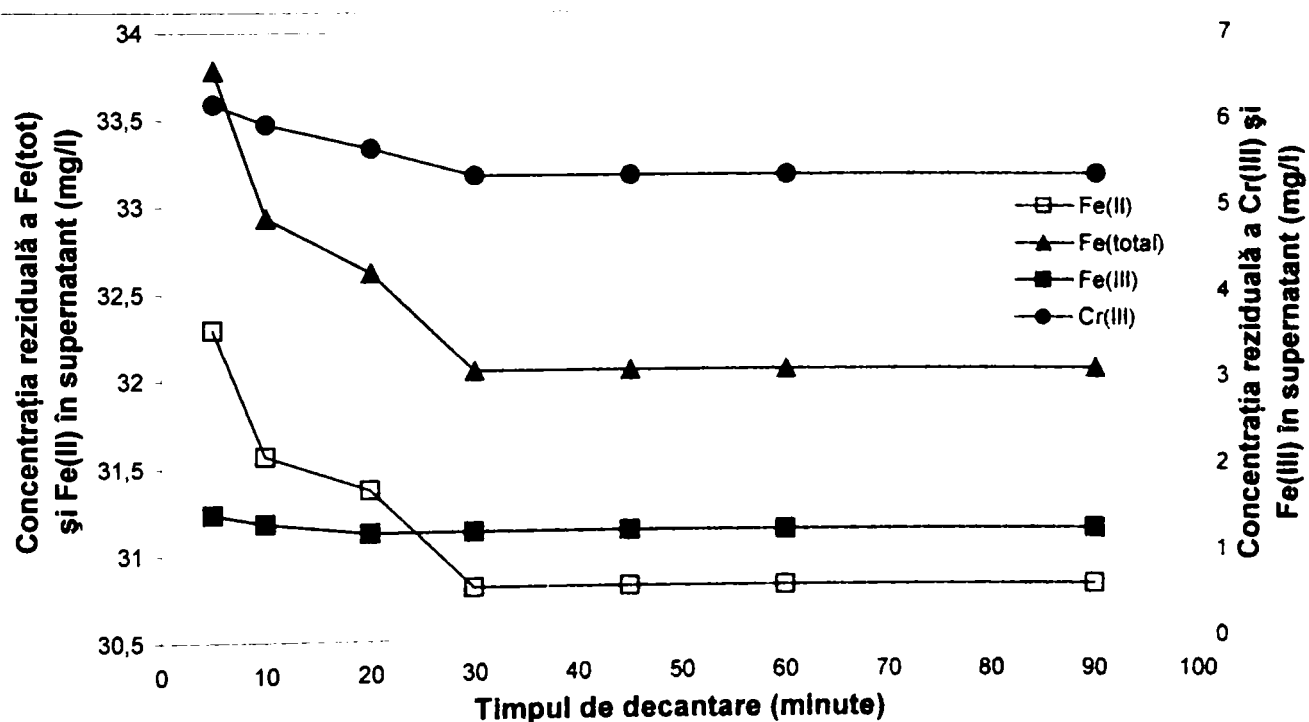


Figura 150. Variația concentrației cationilor, în supernatant, în funcție de durata decantării.

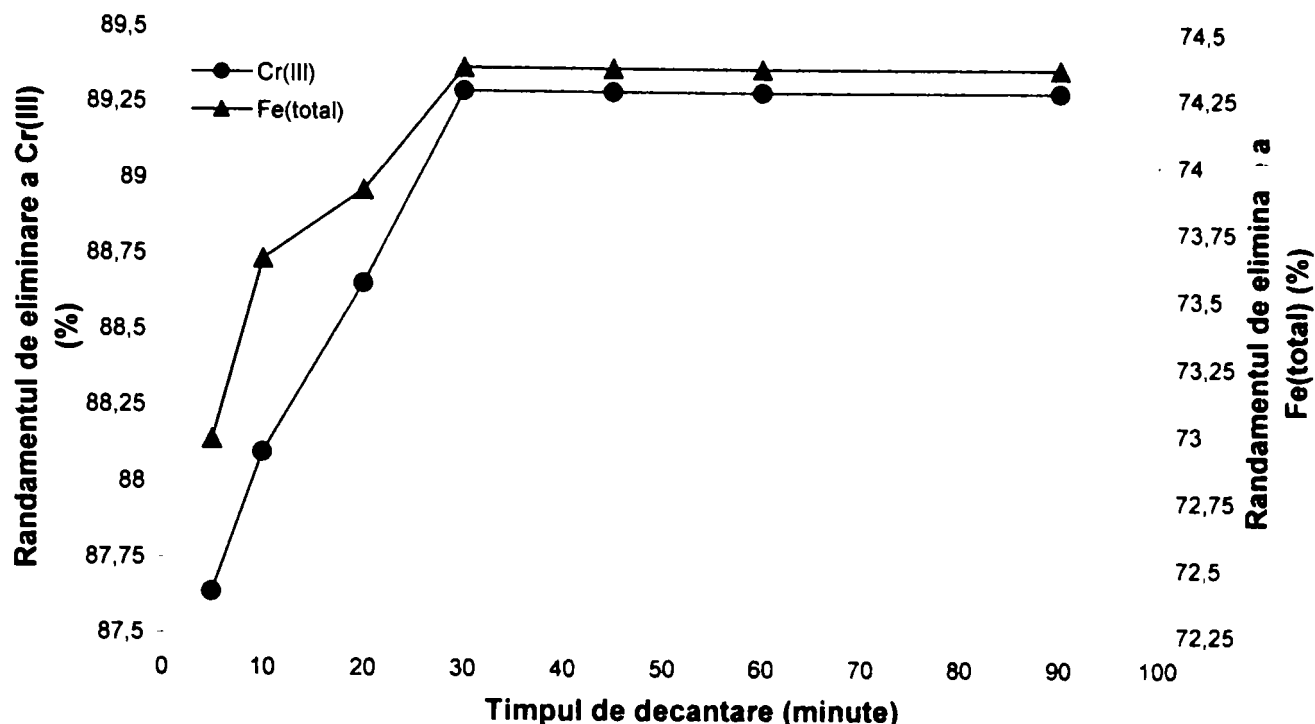


Figura 151. Variația randamentului de eliminare a cationilor, în supernatant, în funcție de durata decantării.

4.3.1.5. Studiul influenței temperaturii asupra separării Cr(III), Fe(III) și Fe(II)

Influența acestui parametru a fost studiată, la temperatura de 6, 15, 24, 33 și 44° C, obținute astfel: 6 și 15° C – baie de gheață; 24° C – temperatura camerei; 33 și 44° C – baie termostată Julabo OB02. În soluția ce conține cei trei cationi a fost introdusă doza de 400 mg NaOH/l; amestecarea reactivului s-a realizat timp de 5 minute (timpul optim de amestecare determinat la cap. 4.3.1.2.) la o intensitate de 50 rot/min (intensitatea optimă de amestecare determinat la cap. 4.3.1.3.). Soluțiile au fost lăsate în repaus 30 de minute (timpul optim de decantare determinat la cap. 4.3.1.4) pentru decantarea precipitatului rezultat. Rezultatele obținute, prezentate în figurile 152, 153 și tabelul 97, indică faptul că temperatura influențează în mod diferit separarea fierului și a cromului din soluție; astfel, separarea fierului este influențată favorabil de o creștere a temperaturii până la 24° C, după care creșterea temperaturii defavorizează acest proces. În cazul cromului, se constată o influență inversă a temperaturii asupra procesului de separare; astfel, separarea cromului este influențată negativ de o creștere a temperaturii până la 24° C, după care creșterea temperaturii favorizează acest proces.

Tabelul 97. Variația concentrației cationilor și a randamentului de eliminare a acestora, în supernatant, în funcție de temperatura de lucru.

Temperatura (° C)	Concentrația reziduală a cationilor în supernatant (mg/l)				η eliminare Fe(tot) (%)	η eliminare Cr (%)
	Fe(II)	Fe(III)	Fe(tot.)	Cr(III)		
6	32,77	1,32	34,09	3,49	72,72	93,02
15	31,93	1,25	33,18	4,10	73,45	91,80
24	30,80	1,25	32,05	5,35	74,36	89,30
33	31,44	1,25	32,69	4,11	73,84	91,78
44	33,00	1,35	34,35	2,65	72,52	94,70

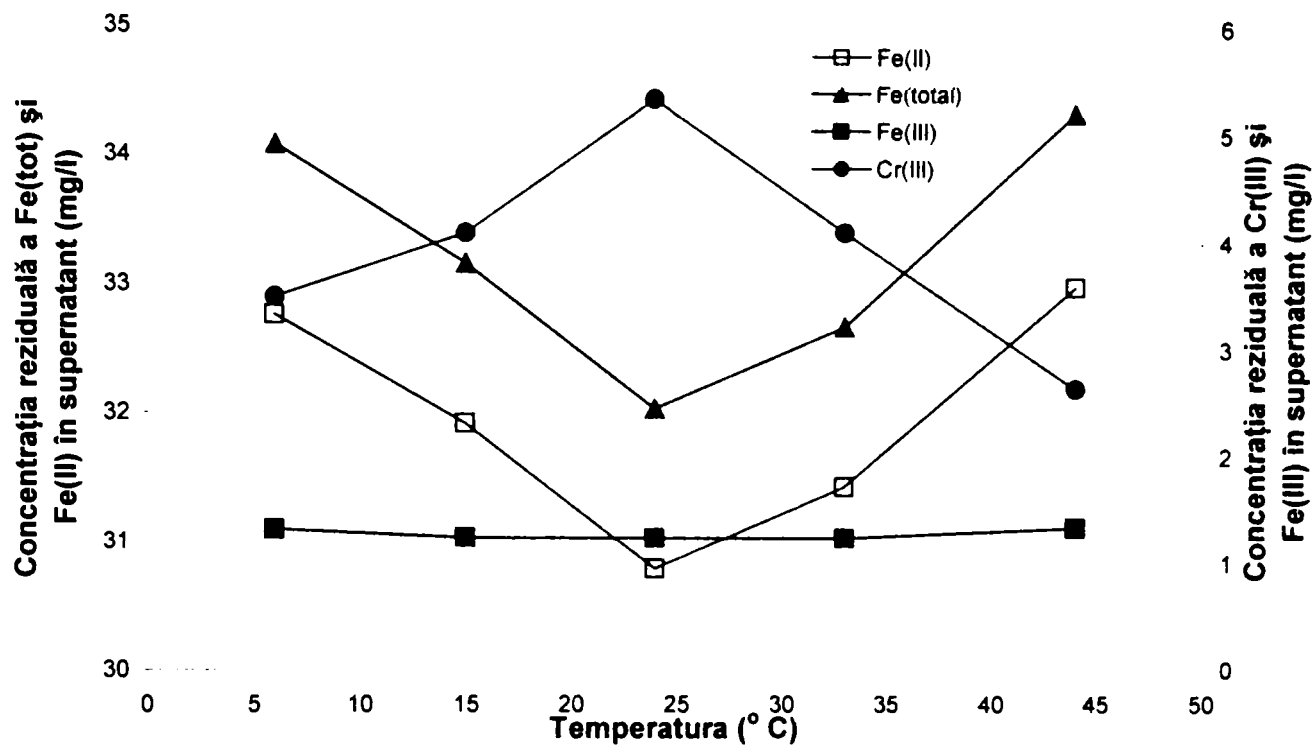


Figura 152. Variația concentrației cationilor, în supernatant, în funcție de temperatura de lucru.

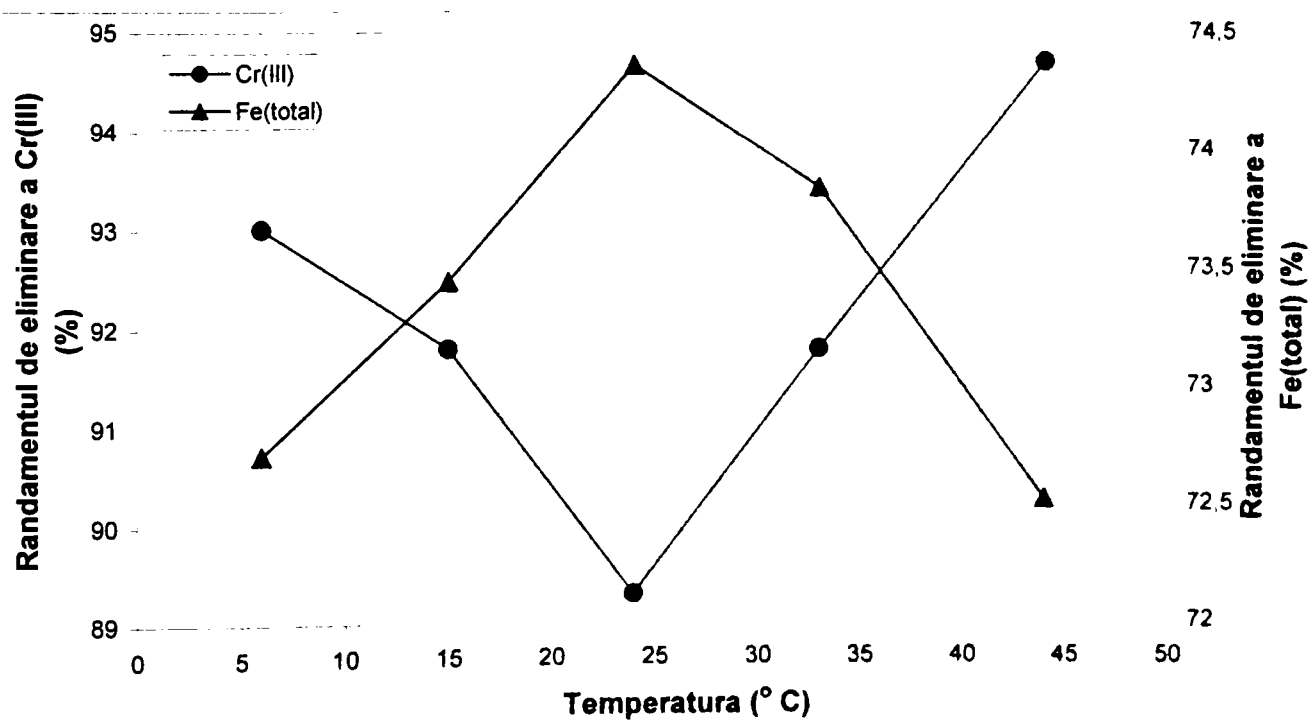


Figura 153. Variația randamentului de eliminare a cationilor, în supernatant, în funcție de temperatura de lucru.

4.3.2. Studii asupra procesului de separare a Cr(III), Fe(III) și Fe(II) din soluție, folosind ca reactiv de precipitare Na₂CO₃

4.3.2.1. Studiul influenței dozei de Na₂CO₃ asupra separării Cr(III), Fe(III) și Fe(II)

Influența acestui parametru a fost studiată, la 24°C, prin introducerea în soluția ce conține cei trei cationi, sub agitare la 100 rot/min, a unor doze cuprinse între 100 – 1400 mg Na₂CO₃/l. După amestecarea reactivului timp de 15 minute, soluțiile au fost lăsate în repaus 30 de minute pentru decantarea precipitatului rezultat. Cunoscând faptul că limitele maxime admise pentru deversarea efluenților în emisarii naturali, conform NTPA001, sunt de 1 mg/l pentru Cr(total), 5 mg/l pentru Fe(total ionic) și 6,5 - 8,5 pentru pH [325], se poate observa, din figurile 154, 155 și din tabelul 98, că doza optimă este de 1000 mg Na₂CO₃/l.

Tabelul 98. Variația concentrației cationilor, a randamentului de eliminare a acestora și a pH-ului, în supernatant, în funcție de doza de Na₂CO₃ aplicată.

Doza Na ₂ CO ₃ (mg/l)	Concentrația reziduală a cationilor în supernatant (mg/l)				η _{eliminare Fe(tot)} (%)	η _{eliminare Cr} (%)	pH _{final}
	Fe(II)	Fe(III)	Fe(tot.)	Cr(III)			
0	75,00	50,00	125,00	50,00	0	0	2,5
100	73,50	36,20	109,70	48,80	12,24	2,40	2,6
200	62,00	18,30	80,30	46,95	35,76	6,10	2,8
300	59,50	1,65	61,15	32,70	51,08	34,60	3,1
400	57,73	1,10	58,83	24,30	52,93	51,40	3,4
500	46,79	0,83	47,62	8,45	61,90	83,10	4,7
600	31,22	0,60	31,82	1,37	74,54	97,26	5,7
700	17,85	0,50	18,35	1,10	85,32	97,80	5,9
800	7,63	0,46	8,09	0,70	93,52	98,60	6,3
900	5,85	0,33	6,18	0,56	95,05	98,88	6,6
1000	3,63	SLD	3,63	0,45	97,09	99,10	7,0
1200	0,60	SLD	0,60	0,30	99,52	99,40	7,4
1400	SLD	SLD	SLD	0,26	100	99,48	7,7

4.3.2.2. Studiul influenței timpului de amestecare asupra separării Cr(III), Fe(III) și Fe(II)

Influența acestui parametru a fost studiată, la 24°C, prin introducerea în soluția ce conține cei trei cationi, sub agitare la 100 rot/min, a dozei de 400 mg Na₂CO₃. Amestecarea reactivului s-a realizat pe intervale de timp cuprinse între 5 - 60 minute; soluțiile au fost lăsate în repaus 30 de minute pentru decantarea precipitatului rezultat. Rezultatele obținute, prezentate în tabelul 99 și în figurile 156 și 157, indică faptul că, odată cu creșterea timpului de amestecare a Na₂CO₃ până la 30 de minute, are loc o creștere a randamentului de separare a cationilor din soluție; această creștere a randamentului este însă foarte mică, ea nejustificând, din punct de vedere economic, creșterea timpului de amestecare de 2 – 6 ori. Creșterea timpului de amestecare peste 30 de minute a determinat o scădere a randamentului de separare. Din aceste motive, s-a ales drept durată optimă de amestecare valoarea de 5 minute.

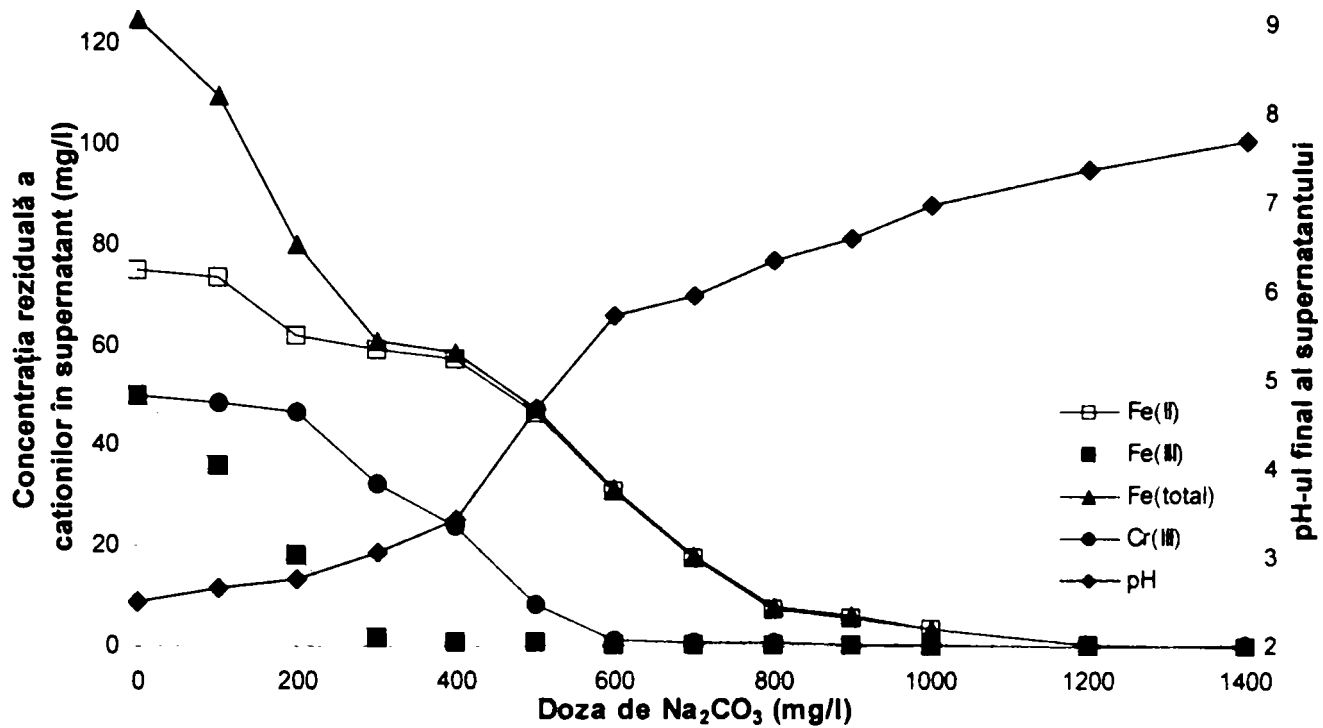


Figura 154. Variația concentrației cationilor și a pH-ului, în supernatant, în funcție de doza de Na₂CO₃ aplicată.

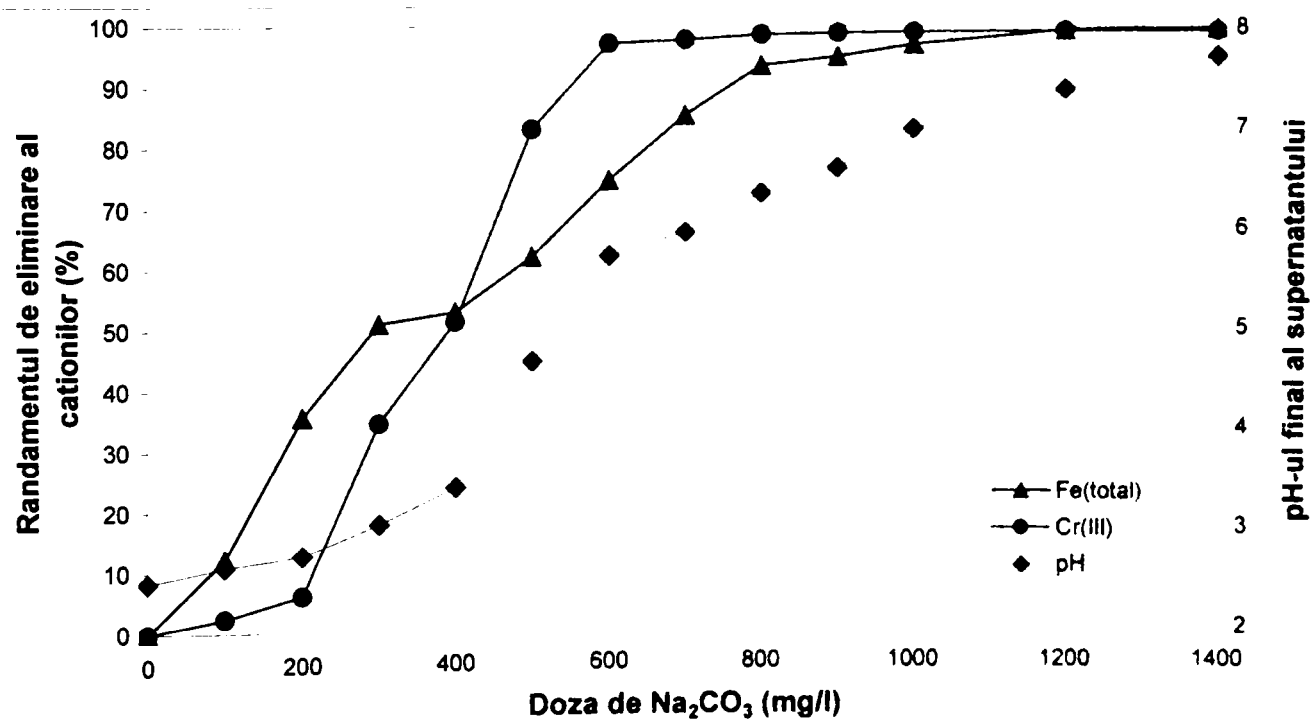


Figura 155. Variația randamentului de eliminare a cationilor și a pH-ului, în supernatant, în funcție de doza de Na₂CO₃ aplicată.

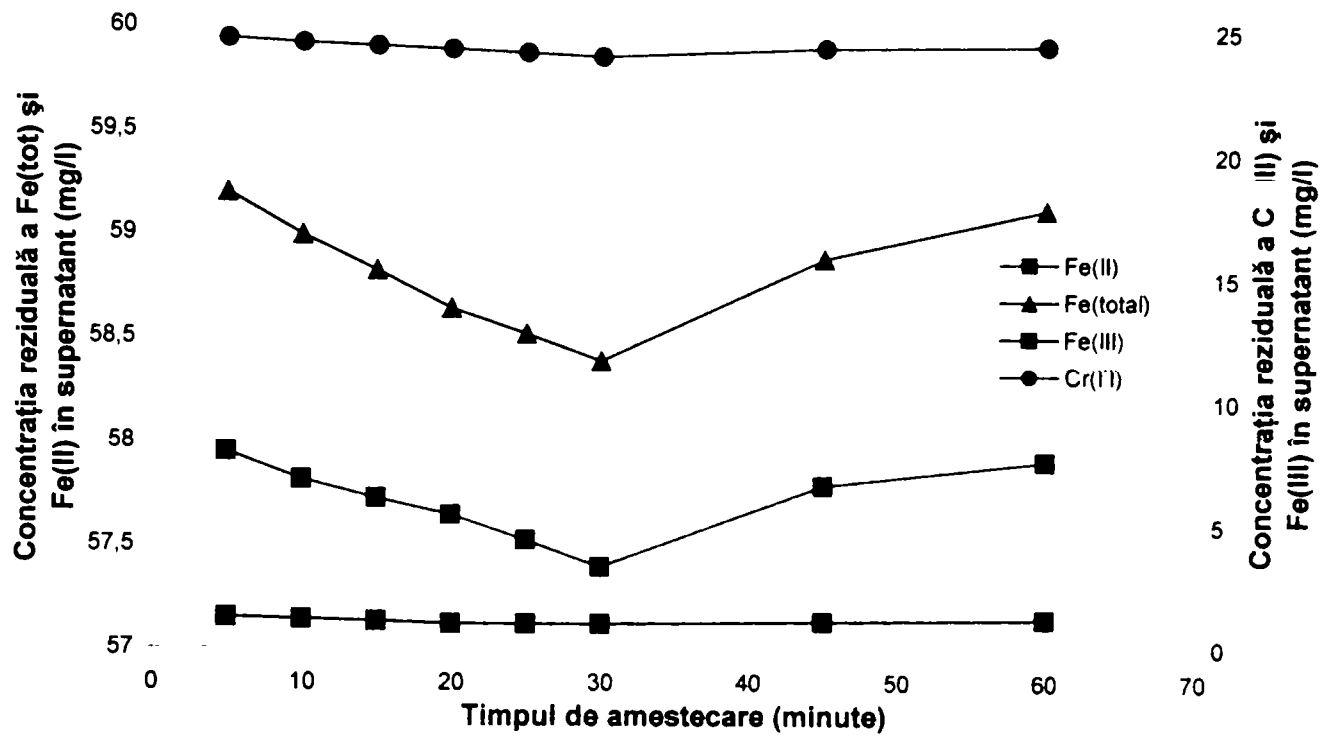


Figura 156. Variația concentrației cationilor în supernatant, în funcție de timpul de amestecare.

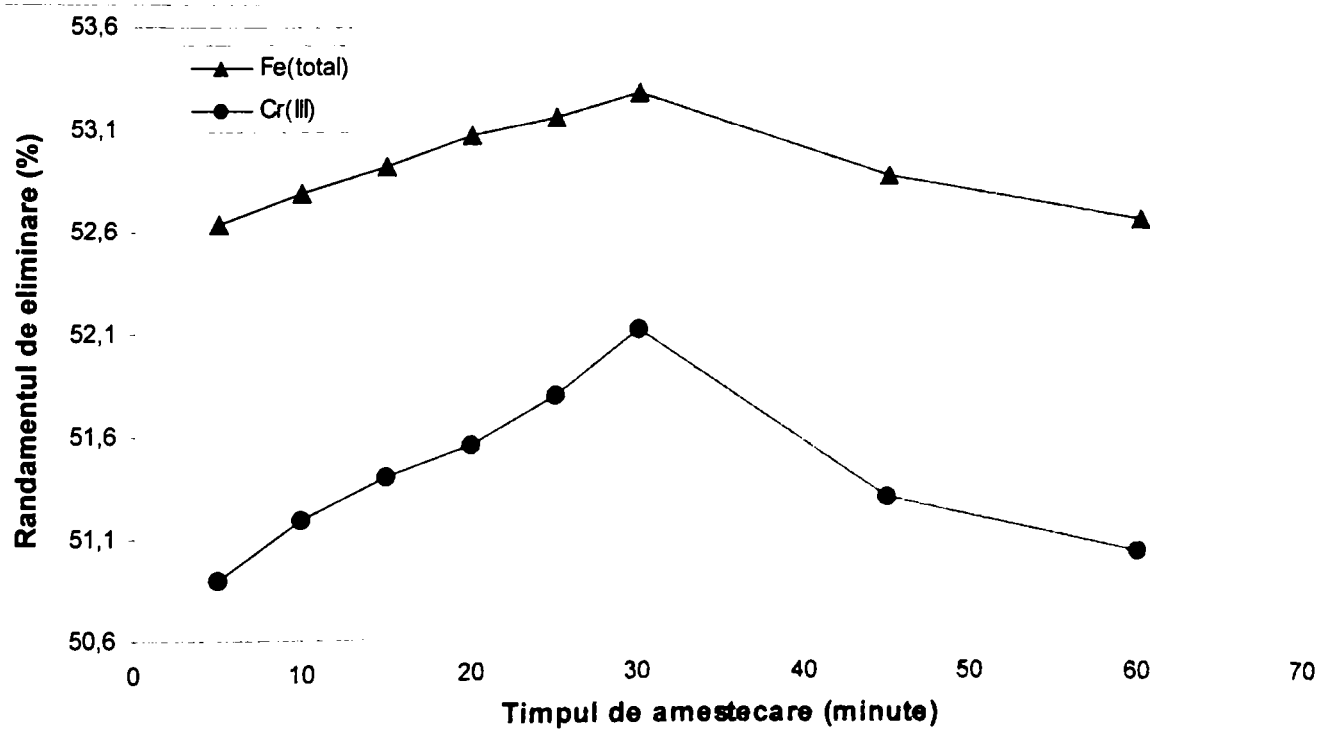


Figura 157. Variația randamentului de eliminare a cationilor în supernatant, în funcție de timpul de amestecare.

Tabelul 99. Variația concentrației cationilor și a randamentului de eliminare a acestora, în supernatant, în funcție de timpul de amestecare.

Timp de amestecare (minute)	Concentrația reziduală a cationilor în supernatant (mg/l)				η eliminare Fe(tot) (%)	η eliminare Cr (%)
	Fe(II)	Fe(III)	Fe(tot.)	Cr(III)		
5	57,95	1,25	59,20	24,55	52,64	50,90
10	57,82	1,18	59,00	24,40	52,80	51,20
15	57,73	1,10	58,83	24,30	52,93	51,40
20	57,65	1,00	58,65	24,22	53,08	51,56
25	57,53	1,00	58,53	24,10	53,17	51,80
30	57,40	1,00	58,40	23,94	53,28	52,12
45	57,80	1,10	58,90	24,35	52,88	51,30
60	57,92	1,22	59,14	24,48	52,68	51,04

4.3.2.3. Studiul influenței intensității de amestecare asupra separării Cr(III), Fe(III) și Fe(II)

Influența acestui parametru a fost studiată, la 24°C, prin introducerea în soluția ce conține cei trei cationi a dozei de 400 mg Na₂CO₃/l. Amestecarea reactivului s-a realizat timp 5 de minute (timpul optim de amestecare determinat la cap. 4.3.2.2.) la o intensitate cuprinsă între 50 – 600 rot/min. Soluțiile au fost lăsate în repaus 30 de minute pentru decantarea precipitatului rezultat. Rezultatele obținute, prezentate în tabelul 100 și în figurile 158 și 159 indică faptul că randamentul de eliminare a cationilor scade odată cu creșterea intensității de amestecare peste valoarea de 50 rot/min; din acest motiv se consideră că intensitatea optimă de amestecare a Na₂CO₃ este de 50 rot/min.

Tabelul 100. Variația concentrației cationilor și a randamentului de eliminare a acestora, în supernatant, în funcție de intensitatea de amestecare.

Intensitatea amestecării (rot/min)	Concentrația reziduală a cationilor în supernatant (mg/l)				η eliminare Fe(tot) (%)	η eliminare Cr (%)
	Fe(II)	Fe(III)	Fe(tot.)	Cr(III)		
50	54,80	1,20	56,00	23,97	55,20	52,06
100	57,95	1,25	59,20	24,55	52,64	50,90
200	58,14	1,32	59,46	25,23	52,43	49,54
300	58,27	1,40	59,67	25,62	52,26	48,76
400	58,70	1,52	60,22	25,94	51,82	48,12
500	59,53	1,64	61,17	26,27	51,06	47,46
600	61,78	1,89	63,67	26,49	49,06	47,02

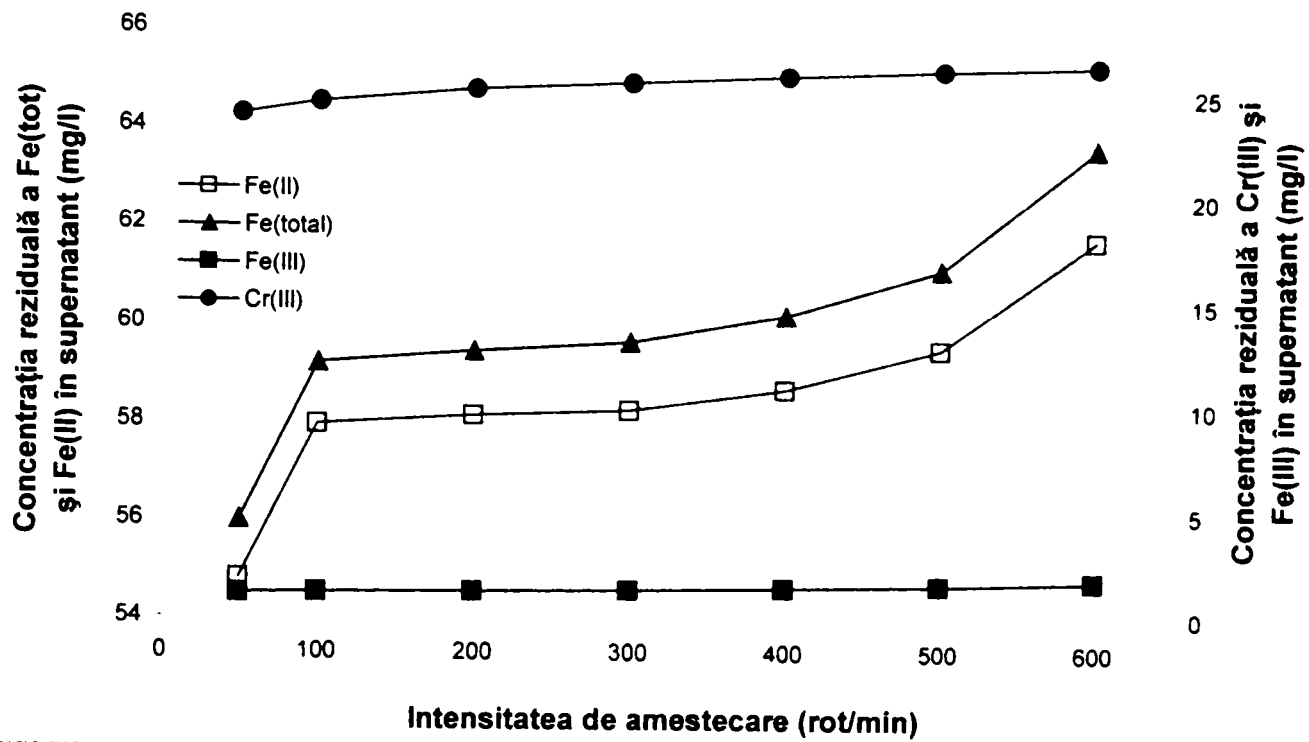


Figura 158. Variația concentrației cationilor în supernatant, în funcție de intensitatea de amestecare.

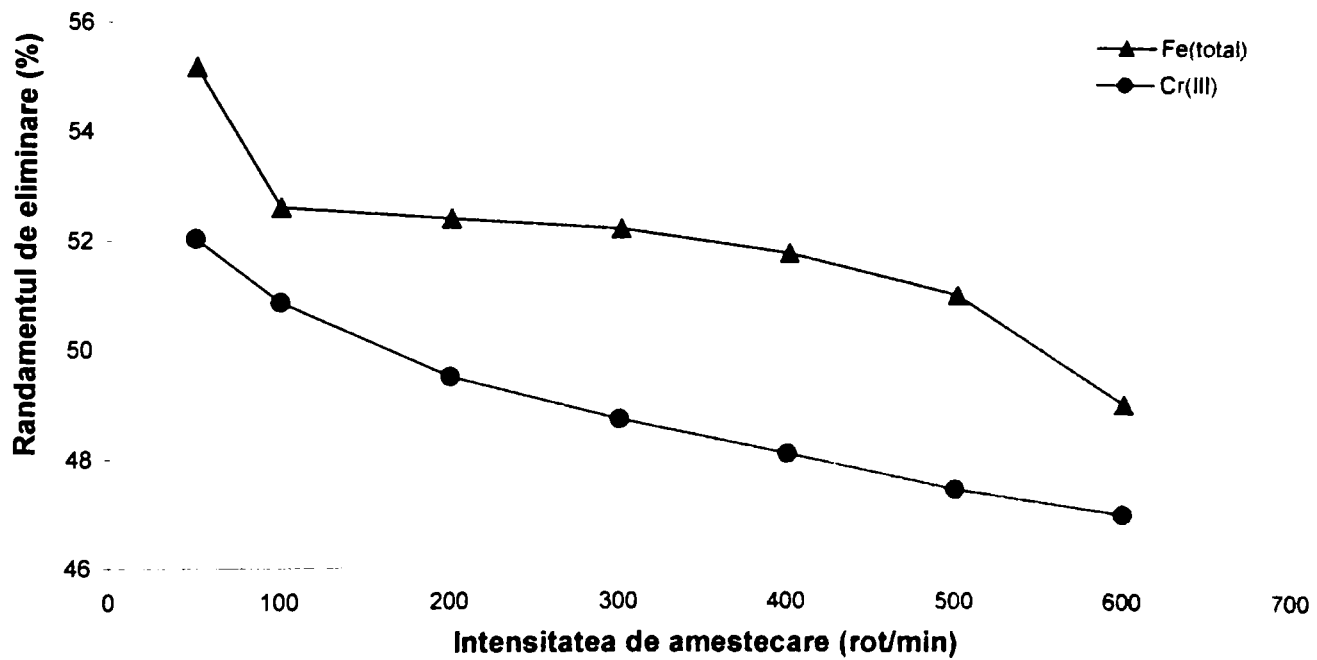


Figura 159. Variația randamentului de eliminare a cationilor în supernatant, în funcție de intensitatea de amestecare.

4.3.2.4. Studiul influenței timpului de decantare asupra separării Cr(III), Fe(III) și Fe(II)

Influența acestui parametru a fost studiată, la 24°C, prin introducerea în soluția ce conține cei trei cationi a dozei de 400 mgNa₂CO₃/l. Amestecarea reactivului s-a realizat timp de 5 minute (timpul optim de amestecare determinat la cap. 4.3.2.2.) la o intensitate de 50 rot/min (intensitatea optimă de amestecare determinat la cap. 4.3.2.3.). Soluțiile au fost lăsate în repaus pe intervale de timp cuprinse între 5 – 90 minute pentru decantarea precipitatului rezultat. Rezultatele obținute, prezentate în figurile 160, 161 și tabelul 101, indică faptul că randamentul de separare a cationilor din soluție crește odată cu creșterea timpului de decantare până la valoarea de 45 minute; o creștere suplimentară a timpului de decantare peste această valoare nu mai influențează randamentul de separare a cationilor. Prin urmare, se consideră că valoarea optimă a timpului de decantare este de 45 minute.

Tabelul 101. Variația concentrației cationilor și a randamentului de eliminare a acestora, în supernatant, în funcție de timpul de decantare.

Timp de decantare (minute)	Concentrația reziduală a cationilor în supernatant (mg/l)				η eliminare Fe(tot) (%)	η eliminare Cr (%)
	Fe(II)	Fe(III)	Fe(tot.)	Cr(III)		
5	55,80	1,48	57,28	25,66	54,17	48,68
10	54,90	1,36	56,26	25,05	54,99	49,90
20	54,85	1,28	56,13	24,61	55,09	50,78
30	54,80	1,20	56,00	23,97	55,20	52,06
45	54,41	1,20	55,61	23,66	55,51	52,68
60	54,41	1,20	55,61	23,66	55,51	52,68
90	54,41	1,20	55,61	23,66	55,51	52,68

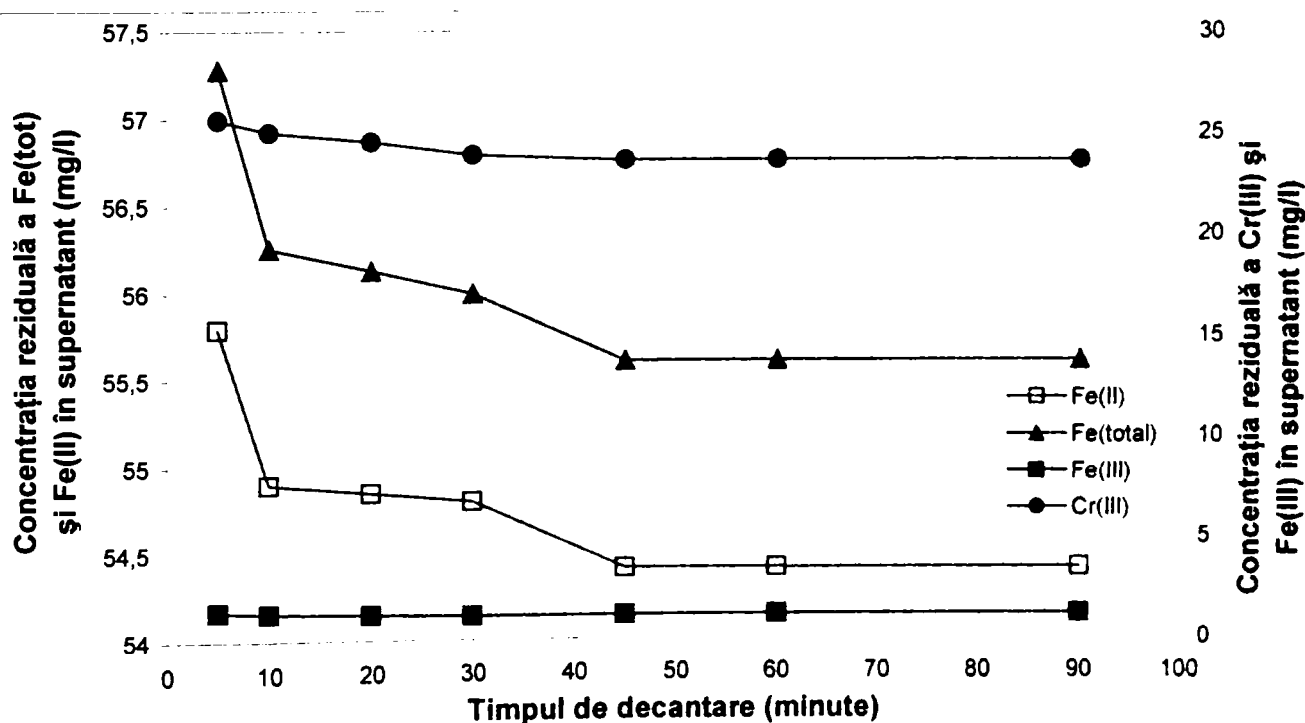


Figura 160. Variația concentrației cationilor în supernatant, în funcție de durata decantării.

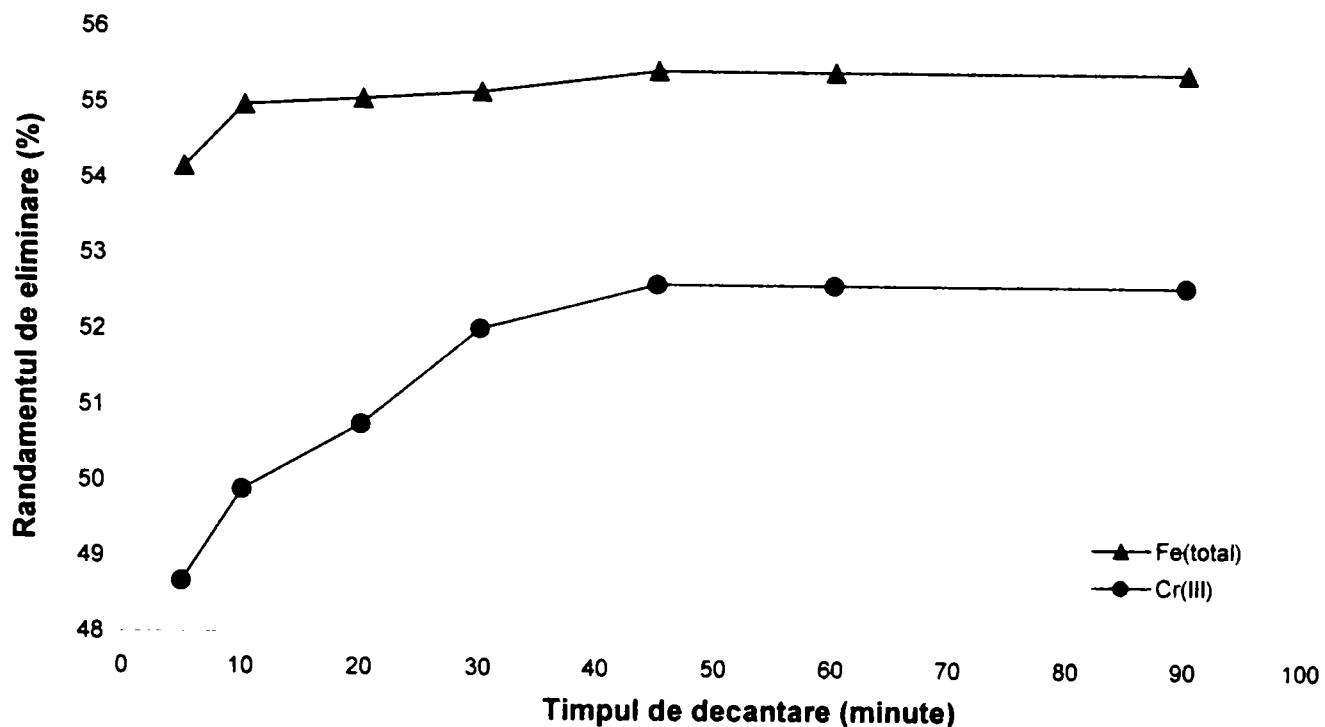


Figura 161. Variația randamentului de eliminare a cationilor în supernatant, în funcție de durata decantării.

4.3.2.5. Studiul influenței temperaturii asupra separării Cr(III), Fe(III) și Fe(II)

Influența acestui parametru a fost studiată, la temperatura de 6, 15, 24, 33 și 44° C, obținute astfel: 6 și 15° C – baie de gheață; 24° C – temperatura camerei; 33 și 44° – baie termostată Julabo OB02. În soluția ce conține cei trei cationi a fost introdusă doza de 400 mgNa₂CO₃/l. Amestecarea reactivului s-a realizat timp de 5 minute (timpul optim de amestecare determinat la cap. 4.3.2.2.) la o intensitate de 50 rot/min (intensitatea optimă de amestecare determinat la cap. 4.3.2.3.). Soluțiile au fost lăsate în repaus 45 de minute (timpul optim de decantare determinat la cap. 4.3.2.4) pentru decantarea precipitatului rezultat. Rezultatele obținute, prezentate în figurile 162, 163 și tabelul 102, indică faptul că, odată cu creșterea temperaturii, are loc creșterea randamentului de eliminare a cationilor din soluție.

Tabelul 102. Variația concentrației cationilor și a randamentului de eliminare a acestora, în supernatant, în funcție de temperatura de lucru.

Temperatura (° C)	Concentrația reziduală a cationilor în supernatant (mg/l)				η eliminare Fe(tot) (%)	η eliminare Cr (%)
	Fe(II)	Fe(III)	Fe(tot.)	Cr(III)		
6	56,17	1,48	57,65	25,24	53,88	49,52
15	55,61	1,31	56,92	24,58	54,46	50,84
24	54,41	1,20	55,61	23,66	55,51	52,68
33	53,98	1,12	55,10	21,91	55,92	56,18
44	53,53	1,05	54,58	21,14	56,33	57,72

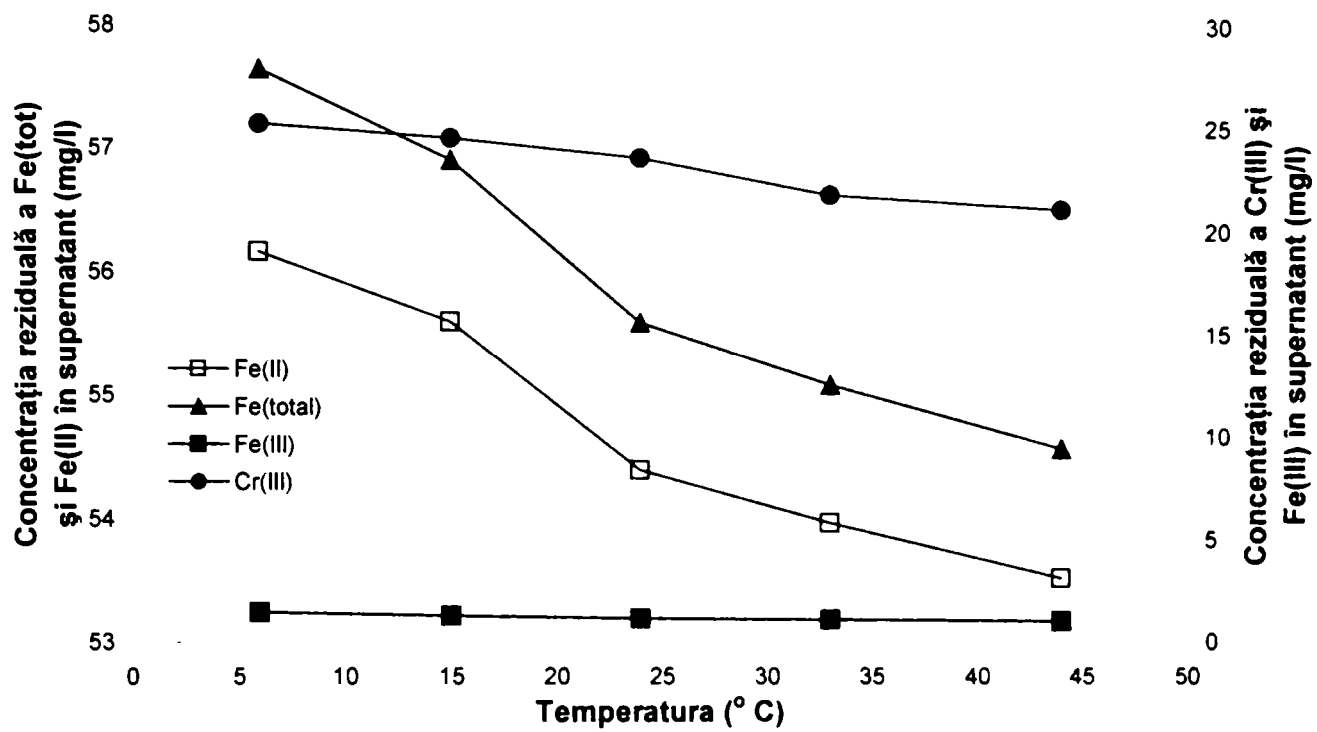


Figura 162. Variația concentrației cationilor în supernatant, în funcție de temperatura de lucru.

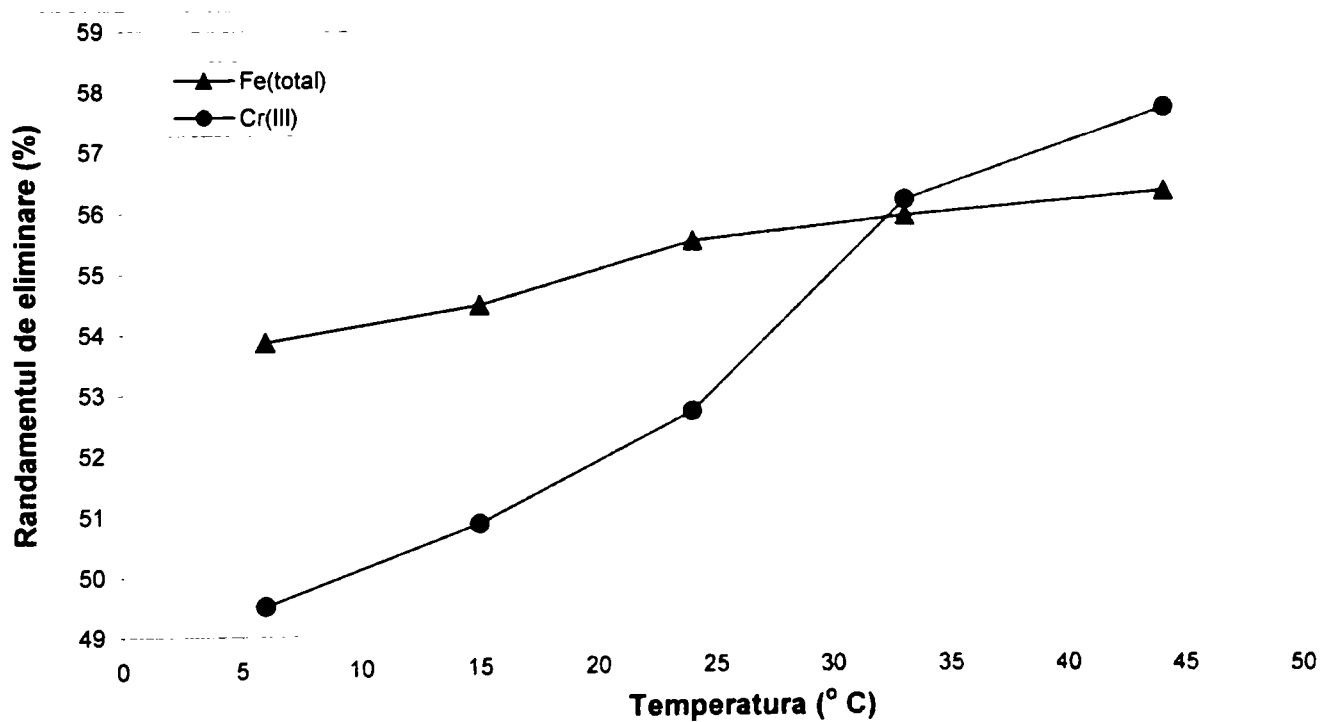


Figura 163. Variația randamentului de eliminare a cationilor în supernatant, în funcție de temperatura de lucru.

4.4. Concluzii

În urma rezultatelor experimentale obținute în cadrul acestui capitol se pot desprinde următoarele concluzii:

- Condițiile optime de separare din soluție a Fe(II), Fe(III) și Cr(III), folosind ca reactiv de precipitare NaOH, sunt:
 - doza de NaOH: 500 mg/l;
 - durata de amestecare a NaOH: 5 minute;
 - intensitatea de amestecare a NaOH: 50 rot/min;
 - durata decantării: 30 de minute;
 - temperatura influențează în mod diferit separarea fierului și a cromului din soluție; separarea fierului este influențată favorabil de o creștere a temperaturii până la 24° C, după care creșterea temperaturii defavorizează acest proces. Separarea cromului este influențată negativ de o creștere a temperaturii până la 24° C, după care creșterea temperaturii favorizează acest proces.

- Condițiile optime de separare din soluție a Fe(II), Fe(III) și Cr(III), folosind ca reactiv de precipitare Na₂CO₃, sunt:
 - doza de Na₂CO₃: 1000 mg/l;
 - durata de amestecare a Na₂CO₃: 5 minute;
 - intensitatea de amestecare a NaOH: 50 rot/min;
 - durata decantării: 45 de minute;
 - atât separarea cromului cât și cea a fierului din soluție este favorizată de creșterea temperaturii.

- Comparând condițiile optime pentru cei doi reactivi utilizați la separarea din soluție a Fe(II), Fe(III) și Cr(III), se poate observa că:
 - doza optimă de Na₂CO₃ este de două ori mai mare decât cea de NaOH;
 - la doză optimă, concentrația reziduală în supernatant a Cr(III) a fost de cca. 2 ori mai mare și cea de Fe(total) de cca. 18 ori mai mare atunci când s-a folosit Na₂CO₃ față de cazul în care s-a folosit NaOH;
 - durata optimă de amestecare este aceeași pentru ambii reactivi de precipitare;
 - intensitatea optimă de amestecare este aceeași pentru ambii reactivi de precipitare;
 - durata optimă de decantare a precipitatului este cu 50% mai mare în cazul Na₂CO₃ decât în cazul NaOH.

Prin urmare, se poate concluziona că reactivul optim de separare a Fe(II), Fe(III) și Cr(III) din soluție este NaOH.

5. STUDII ASUPRA PROCESULUI DE ELIMINARE A Cr(VI) DIN SOLUȚII APOASE, ÎN REGIM CONTINUU, PRIN REDUCERE PE COLOANĂ CU ȘPAN DE FIER URMATĂ DE SEPARAREA CATIONILOR REZULTAȚI PRIN PRECIPITARE CU NaOH

5.1. Introducere

Studiile efectuate prin experimente de tip "batch" desfășurate în capitolul 2 au demonstrat faptul că reducerea cromului hexavalent cu ajutorul șpanului de fier este posibilă, cinetica acestui proces fiind însă puternic influențată de pH-ul soluției; însă, aceste experimente de scurtă durată nu au putut oferi informații despre performanțele pe care le poate avea un proces continuu de coroziune a Fe(0), necesar reducerii Cr(VI) pe perioade lungi de timp. Din acest motiv, în cadrul capitolului 3 au fost efectuate experimente de lungă durată, pe coloană, în care întreaga capacitate reductivă a Fe(0) utilizat să poată fi pusă în evidență, fiind analizați totodată și principalii factori care pot influența acest proces. În cadrul capitolului 4, au fost studiate principalii factori care pot influența procesul de separare al ionilor de Cr(III), Fe(II) și Fe(III) din efluentul coloanei.

În cadrul acestui capitol, ne-am propus să utilizăm toate informațiile obținute în cadrul capitolelor 2 – 4 pentru a studia procesul continuu de eliminare a Cr(VI) din soluții apoase, prin reducere la Cr(III) pe coloană cu șpan de fier, urmată de precipitarea cationilor rezultați cu NaOH.

5.2. Mod de lucru

Pentru realizarea studiilor de eliminare a Cr(VI) în regim continuu a fost utilizată instalația experimentală din figura 112, alcătuită din:

- coloană de sticlă cu diametrul interior de 2,5 cm și înălțimea utilă de 62 cm, prevăzută cu porturi de prelevare a probelor la înălțimea de 14,00 cm (P₁), 35,00 cm (P₂) și 62 cm (P₃) față de baza umpluturii;
- pompă Unipan, cu debit reglabil, pentru dozarea soluției de NaOH;
- pompă Elmed, cu debit reglabil, pentru alimentarea coloanei cu soluție de Cr(VI);
- agitator Heidolph cu turație variabilă, prevăzut cu elice, pentru amestecarea reactivului de precipitare;
- rezervor de soluție Cr(VI);
- rezervor de soluție NaOH;
- decantor orizontal cu volumul util de 6,5 l.

Coloana a fost umplută cu 360 g șpan de fier (amestec așchii + spirale), cu un volum de 304,18 cm³ și un volum al golurilor de 250 cm³. Soluția, cu pH = 2,5 și o concentrație de 25 mg Cr(VI)/l, a fost pompată în curent ascendent peste umplutură, cu un debit de 1,62 l/h (timp de contact cu umplutura 9,26 minute). Soluția de NaOH, cu o concentrație de 5 g/l, a

fost pompată în zona de amestecare a decantorului. Amestecarea reactivului de precipitare s-a realizat cu ajutorul unui agitator cu elice, la o intensitate de 100 rot/min. Timpul de retenție hidraulică în decantor a fost de 4 h.

La intervale regulate de timp au fost recoltate probe din cele trei porturi de prelevare ale coloanei precum și din efluentul decantorului, care au fost supuse analizei pentru determinarea următorilor parametri:

- concentrația de Cr(VI), Cr(III) și Cr(total), prin metoda spectrofotometrică cu 1,5-difenilcarbamidă, utilizând un spectrofotometru Jasco V-530 [310,318];
- concentrația de Fe(II), Fe(III) și Fe(total), prin metoda spectrofotometrică cu ortofenantrolină, utilizând un spectrofotometru Jasco V-530 [319];
- pH-ul, cu ajutorul unui pH-metru Inolab.

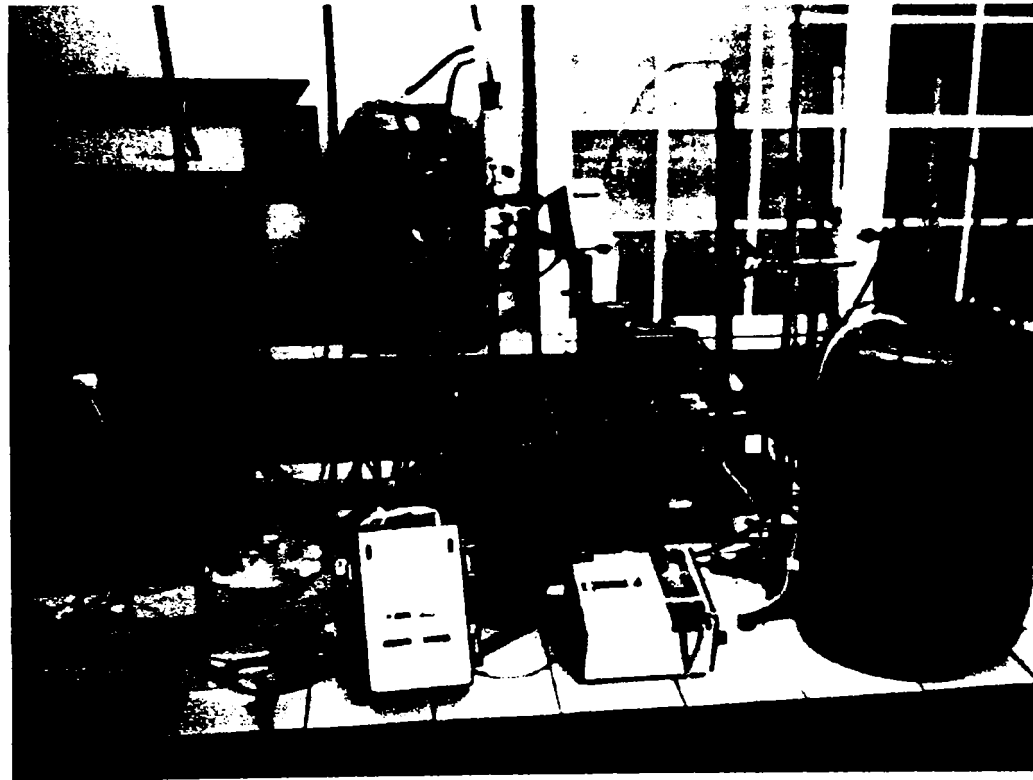


Figura 164. Instalația experimentală utilizată pentru eliminarea Cr(VI) în regim continuu.

5.3. Rezultate experimentale

5.3.1. Studiul procesului de reducere a Cr(VI) pe coloană

Pentru a urmări modul în care decurge reducerea Cr(VI) pe coloană, la intervale regulate de timp au fost recoltate probe din cele trei porturi de prelevare ale coloanei, corespunzătoare unui procent din volumul total al umpluturii de 22,58% (P_1), 56,45% (P_2) și 100% (P_3).

Din tabelul 103 și figurile 165-168 se observă că, după prima oră de funcționare, reducerea Cr(VI) a fost completă doar începând cu P_2 , concentrația Cr(VI) în dreptul lui P_1 fiind de 7,43 mg/l. Prin urmare în 22,58% din umplutură s-a realizat reducerea a 70,28% din concentrația Cr(VI). În continuare, Cr(VI) avansează în coloană, ajungând ca după 12 ore să ajungă și în dreptul lui P_2 , cu o valoare de 1,20 mg/l. Coloana este complet străpunsă după 48 de ore, când Cr(VI) se regăsește în soluție și în dreptul lui P_3 , cu o valoare de 1,35 mg/l. Din

figura 171 se observă că cea mai mare parte a reducerii Cr(VI) se produce în primii 56,45% ai coloanei (până la P₂), ultimii 43,55% ai umpluturii fiind afectați de depunerea Cr(III). Concentrația Cr(VI) la ieșirea din coloană (P₃) a fost egală cu zero în primele 36 de ore, ceea ce înseamnă că șpanul utilizat în acest experiment a avut o capacitate de reducere, până la momentul străpungerii coloanei în dreptul lui P₃, de 4.05 mg Cr(VI)/g șpan.

Din tabelul 103 și figurile 165-167, 169 se observă că, pe tot parcursul experimentului, concentrația Cr(III) crește pe măsură ce soluția avansează în coloană, până în dreptul lui P₂.

Tabelul 103. Variația în timp a parametrilor urmăriți în efluentul coloanei.

Timpul (h)	Port de prelevare	C _{Cr(total)} mg/l	C _{Cr(VI)} mg/l	C _{Cr(III)} mg/l	C _{Fe(total)} mg/l	C _{Fe(III)} mg/l	C _{Fe(II)} mg/l	pH
1	P ₁	22,58	7,43	15,15	46,67	41,03	5,64	-
	P ₂	20,55	SLD	20,55	90,11	45,22	44,89	-
	P ₃	14,94	SLD	14,94	113,87	24,78	89,09	3,5
12	P ₁	22,74	8,26	14,48	45,20	39,96	5,24	
	P ₂	21,70	1,20	20,50	74,15	52,82	21,33	
	P ₃	16,85	SLD	16,85	91,42	41,42	50,00	3,1
24	P ₁	22,95	8,90	14,05	41,56	36,68	4,88	
	P ₂	22,84	2,38	20,46	66,30	59,05	7,25	
	P ₃	20,40	SLD	20,40	76,06	51,61	24,45	2,9
36	P ₁	23,35	10,25	13,10	37,28	35,80	1,48	
	P ₂	23,05	2,55	20,50	62,33	59,33	3,00	
	P ₃	21,70	SLD	21,70	71,24	65,13	6,11	2,9
48	P ₁	23,66	11,20	12,46	35,25	35,25	SLD	
	P ₂	23,14	2,76	20,38	58,68	58,68	SLD	
	P ₃	22,27	1,35	20,92	67,88	67,45	0,43	2,8
72	P ₁	23,71	12,27	11,44	35,85	35,85	SLD	
	P ₂	22,34	4,69	17,65	57,32	57,32	SLD	
	P ₃	22,26	4,07	18,19	65,33	65,33	SLD	2,7
96	P ₁	23,94	15,30	8,64	27,31	27,31	SLD	
	P ₂	22,68	8,41	14,27	48,41	48,41	SLD	
	P ₃	22,60	6,20	16,40	59,88	59,88	SLD	2,7
120	P ₁	24,10	18,09	6,01	21,80	21,80	SLD	
	P ₂	22,98	10,35	12,63	42,75	42,75	SLD	
	P ₃	22,83	7,92	14,91	47,10	47,10	SLD	2,6
144	P ₁	24,20	19,32	4,88	18,33	18,33	SLD	
	P ₂	23,38	11,22	12,16	37,55	37,55	SLD	
	P ₃	23,20	8,50	14,70	43,21	43,21	SLD	2,6

Între P_2 și P_3 concentrația Cr(III) scade accentuat în primele 12 ore, pe măsură ce soluția avansează în coloană, scăderea fiind foarte lentă în următoarele 12 ore. După 36 de ore, concentrația Cr(III) crește pe măsură ce soluția avansează în coloană, până la sfârșitul experimentului. Scăderea concentrației Cr(III) între P_2 și P_3 din primele 24 de ore poate fi explicată printr-o reținere mai accentuată a Cr(III) în ultimii 43,55% ai coloanei. Chiar și după 36 de ore, concentrația Cr(III) în P_3 este doar cu puțin mai mare decât cea în P_2 , ceea ce confirmă faptul că reținerea Cr(III) are loc până la sfârșitul experimentului, dar cu o intensitate mai mică decât în primele 24 de ore, precum și faptul că randamentul de reducere a Cr(VI) în ultimii 43,55% ai coloanei este mai scăzut. Concentrația Cr(III) la ieșirea din coloană (P_3) a crescut în primele 36 de ore, scăzând apoi până la sfârșitul experimentului după ce Cr(VI) a străpuns coloana în dreptul lui P_3 .

Din tabelul 103 și figurile 165-167, 170 se observă că, pe măsură ce soluția avansează în coloană, concentrația cromului total scade de la P_1 la P_3 , pe tot parcursul experimentului, astfel: accentuat în primele 12 ore, moderat între 24 și 48 de ore și foarte puțin după 48 de ore. Acest lucru confirmă faptul că în primele 24 de ore reținerea Cr(III) în coloană, între P_2 și P_3 (în ultimii 43,55% ai coloanei), este mai accentuată și că reținerea Cr(III) are loc până la sfârșitul experimentului, dar cu o intensitate mai mică decât în primele 24 de ore. Concentrația Cr(total) la ieșirea din coloană (P_3) a prezentat o creștere mai accentuată în primele 36 de ore, urmată apoi de o creștere mult mai lentă până la sfârșitul experimentului, după cum se poate observa din tabelul 103 și figura 170.

Faptul că cea mai mare parte a reducerii Cr(VI) se produce în primii 56,45% ai coloanei (până la P_2), și cea mai mare parte a depunerii Cr(III) se produce în ultimii 43,55% ai coloanei (între P_2 și P_3) se observă și din figura 171 în care este prezentată coloana cu umplutură de șpan, la finalul experimentului. Se observă din această figură că de la baza coloanei până la portul de prelevare P_2 culoarea umpluturii este neagră, datorită convertirii hidroxizilor și oxihidroxizilor de fier în magnetit (vezi reacțiile 142,143), care neavând un caracter pasivant, permite corodarea în continuare a fierului și deci reducerea cromului hexavalent [316,321]. Între P_2 și P_3 culoarea umpluturii este brun-marونی, datorită depunerii hidroxizilor și oxihidroxizilor de crom.

Din tabelul 103 și figurile 172-175 se observă că, atât timp cât există Fe(II) în coloană (în primele 36 de ore ale experimentului), concentrația acestuia crește pe măsură ce soluția avansează în coloană. În timp, concentrația Fe(II) scade accentuat de-a lungul experimentului, astfel că după 36 de ore Fe(II) nu se mai regăsește în coloană la nici unul dintre porturile de prelevare. Această scădere accentuată în timp a concentrației Fe(II) este datorată creșterii ponderii reacției 139 în ceea ce privește reducerea Cr(VI).

Din tabelul 103 și figurile 172-174, 176 se observă că, pe tot parcursul experimentului, concentrația Fe(III) crește pe măsură ce soluția avansează în coloană, până în dreptul lui P_2 . Între P_2 și P_3 concentrația Fe(III) scade accentuat în primele 24 de ore, pe măsură ce soluția avansează în coloană. După 36 de ore, concentrația Fe(III) crește pe măsură ce soluția avansează în coloană, până la sfârșitul experimentului. Scăderea concentrației Fe(III) între P_2 și P_3 din primele 24 de ore poate fi explicată printr-o reținere mai accentuată a Fe(III) în ultimii 43,55% ai coloanei. Deoarece comportamentul Fe(III) este identic cu cel al Cr(III), putem presupune că reținerea Cr(III) și a Fe(III) în coloană are loc sub forma unor hidroxizi și/sau oxihidroxizi micști. În timp, concentrația Fe(III) are în toate cele trei porturi de prelevare un comportament identic: crește până la timpul de 48 de ore, după care scade continuu până la sfârșitul experimentului.

Din tabelul 103 și figurile 172-174, 177 se observă că pe tot parcursul experimentului, concentrația Fe(total) crește pe măsură ce soluția avansează în coloană. În timp, concentrația Fe(total) scade continuu până la sfârșitul experimentului, în toate cele trei porturi de prelevare, ceea ce este un indiciu al scăderii intensității procesului de coroziune a șpanului în timp, ca urmare a depunerii la suprafața acestuia a precipitatelor mai sus menționate.

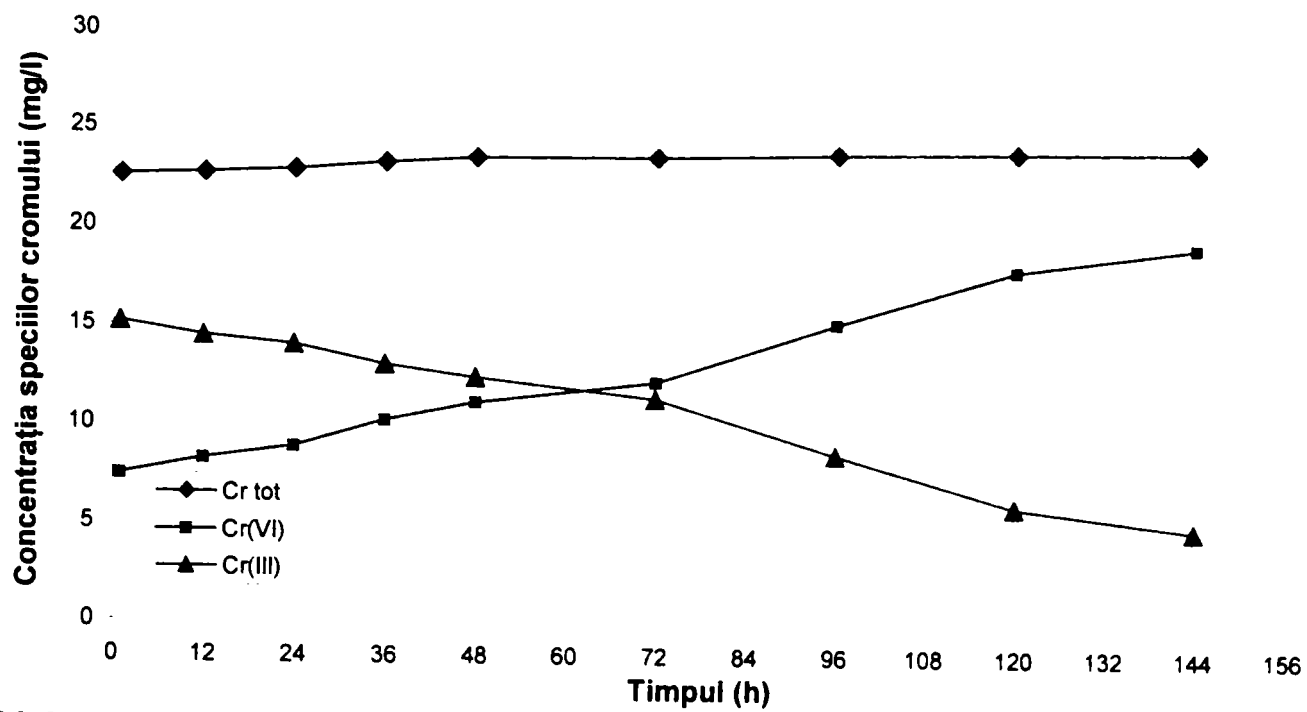


Figura 165. Variația în timp a speciilor cromului, în coloană, la P₁.

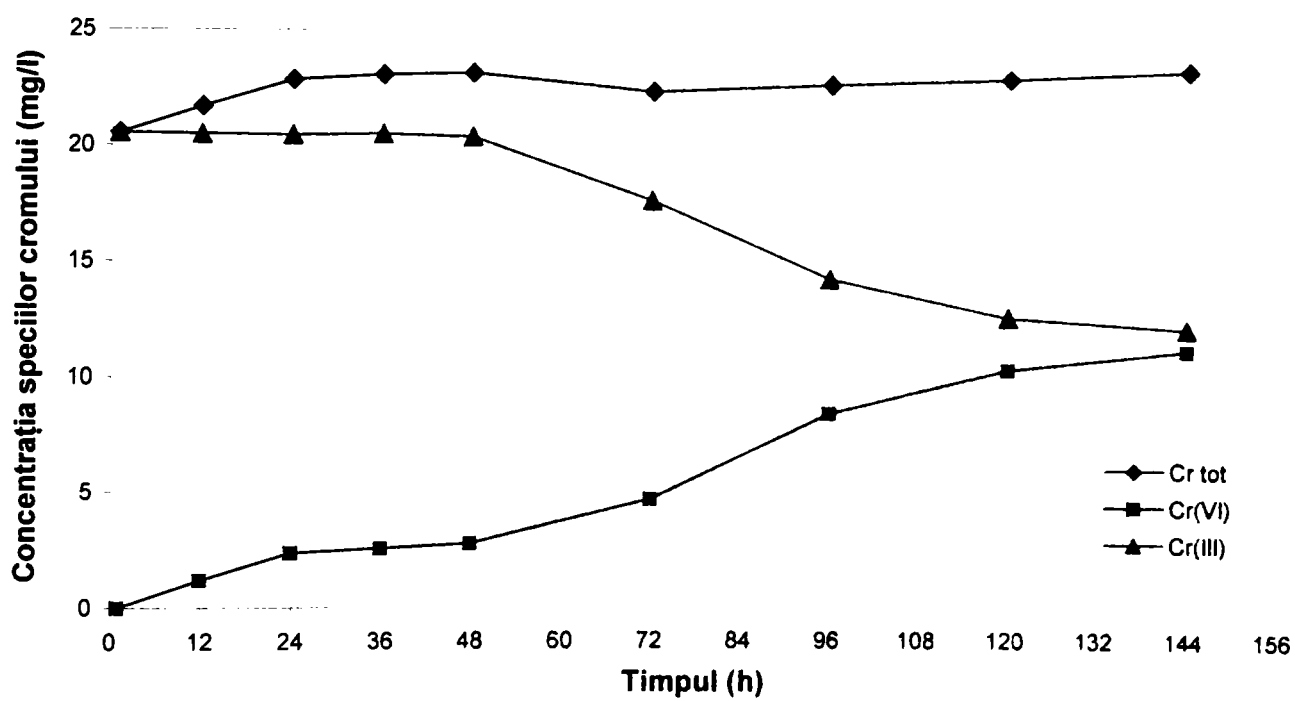


Figura 166. Variația în timp a speciilor cromului, în coloană, la P₂.

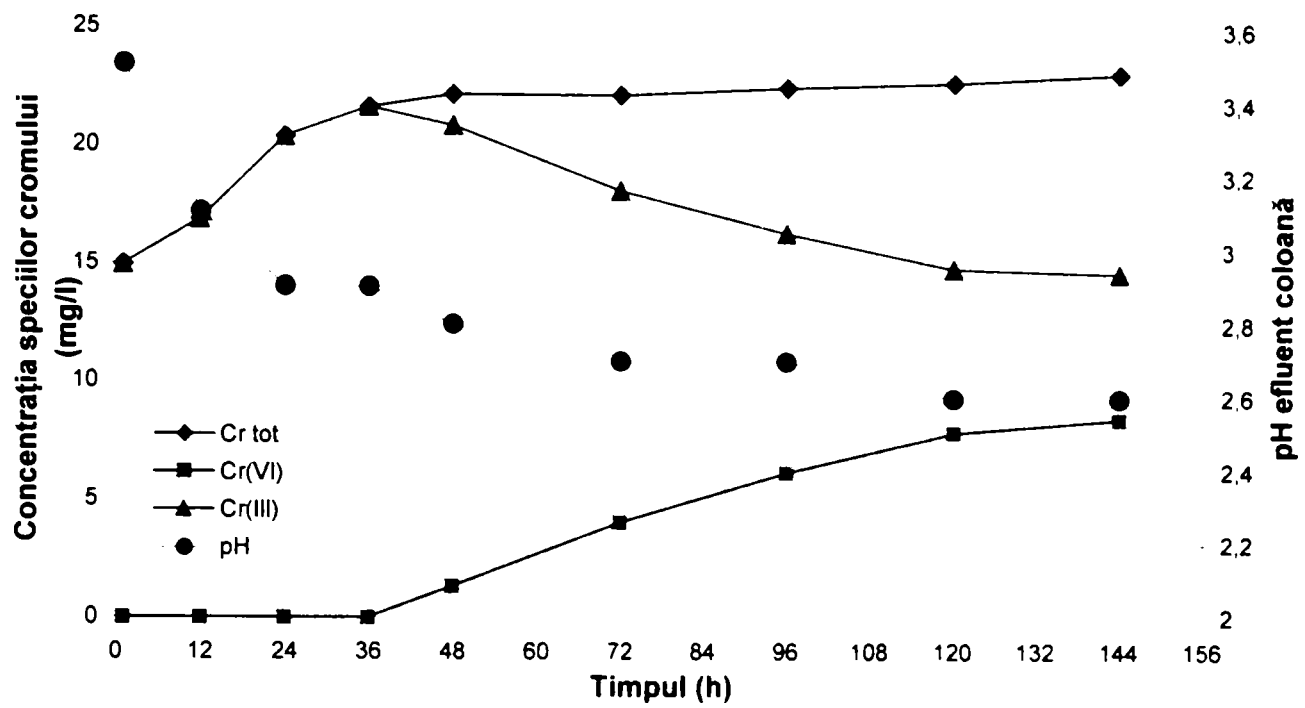


Figura 167. Variația în timp a speciilor cromului și a pH-ului, în coloană, la P₃.

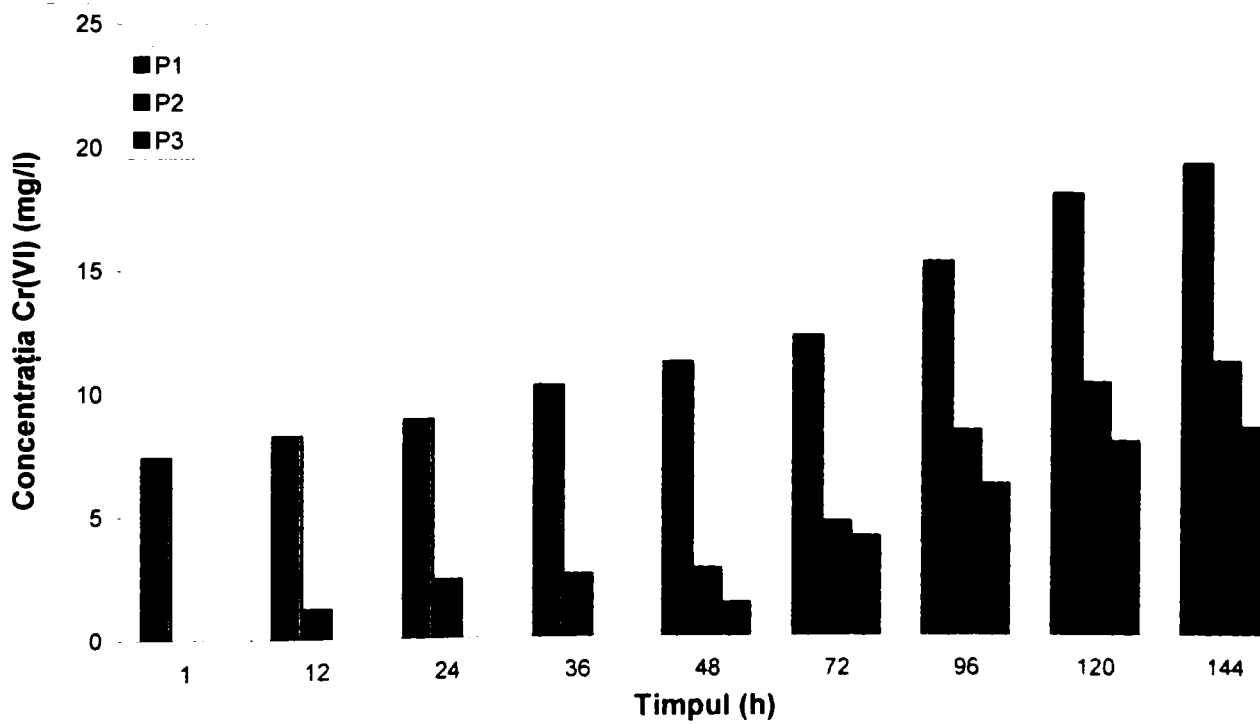


Figura 168. Variația în timp a concentrației Cr(VI) în cele trei porturi de prelevare ale coloanei.

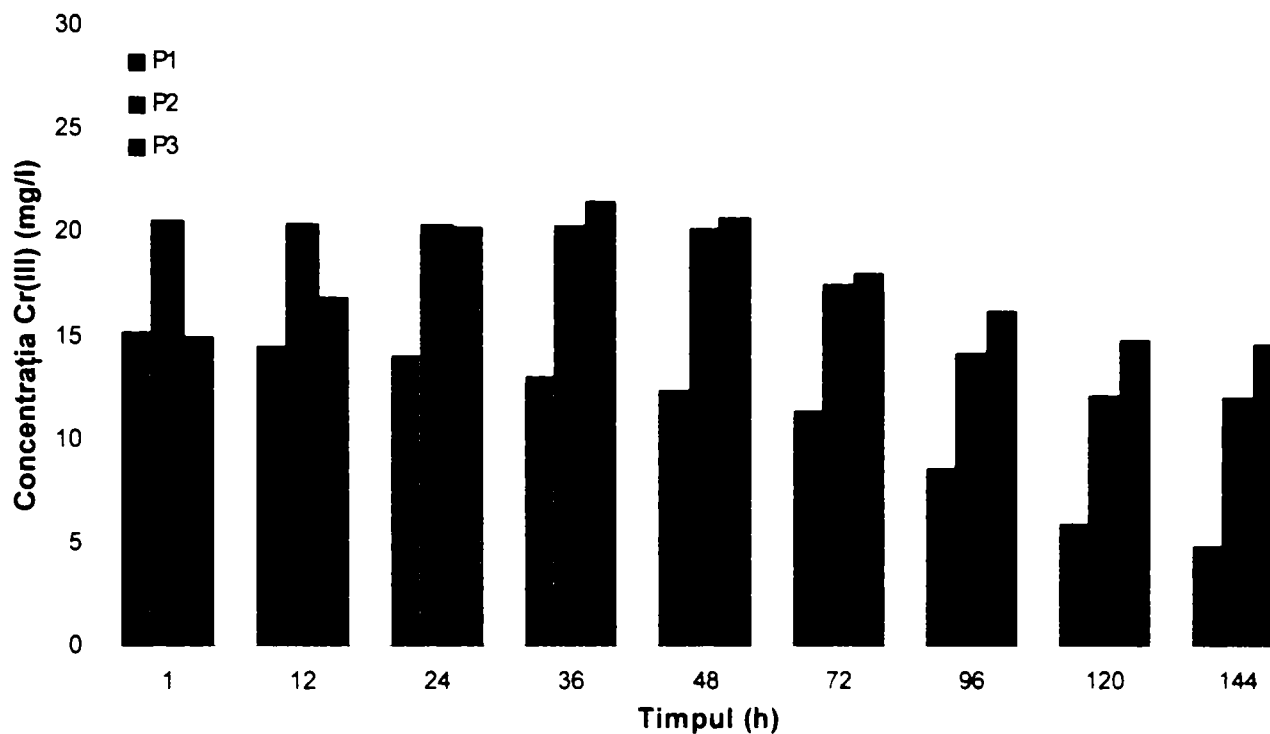


Figura 169. Variația în timp a concentrației Cr(III) în cele trei porturi de prelevare ale coloanei.

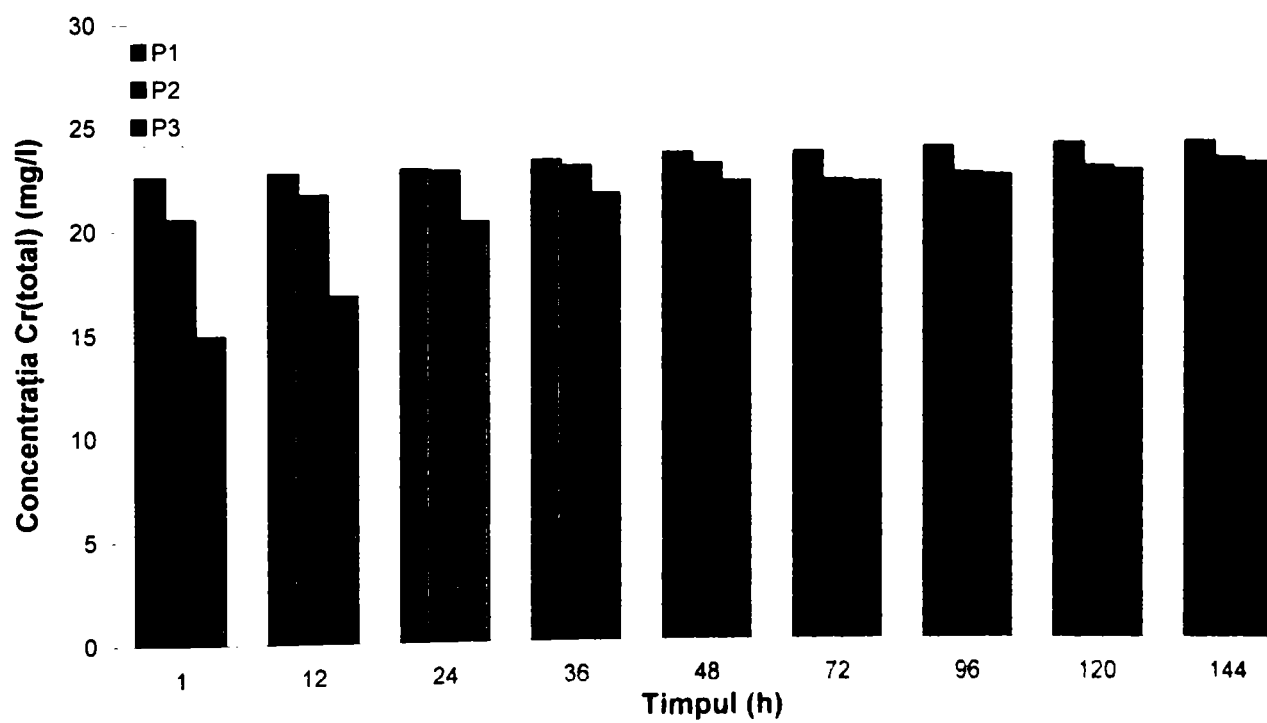


Figura 170. Variația în timp a concentrației Cr(total) în cele trei porturi de prelevare ale coloanei.



Figura 171. Coloana cu umplură de șpan, la sfârșitul experimentului.

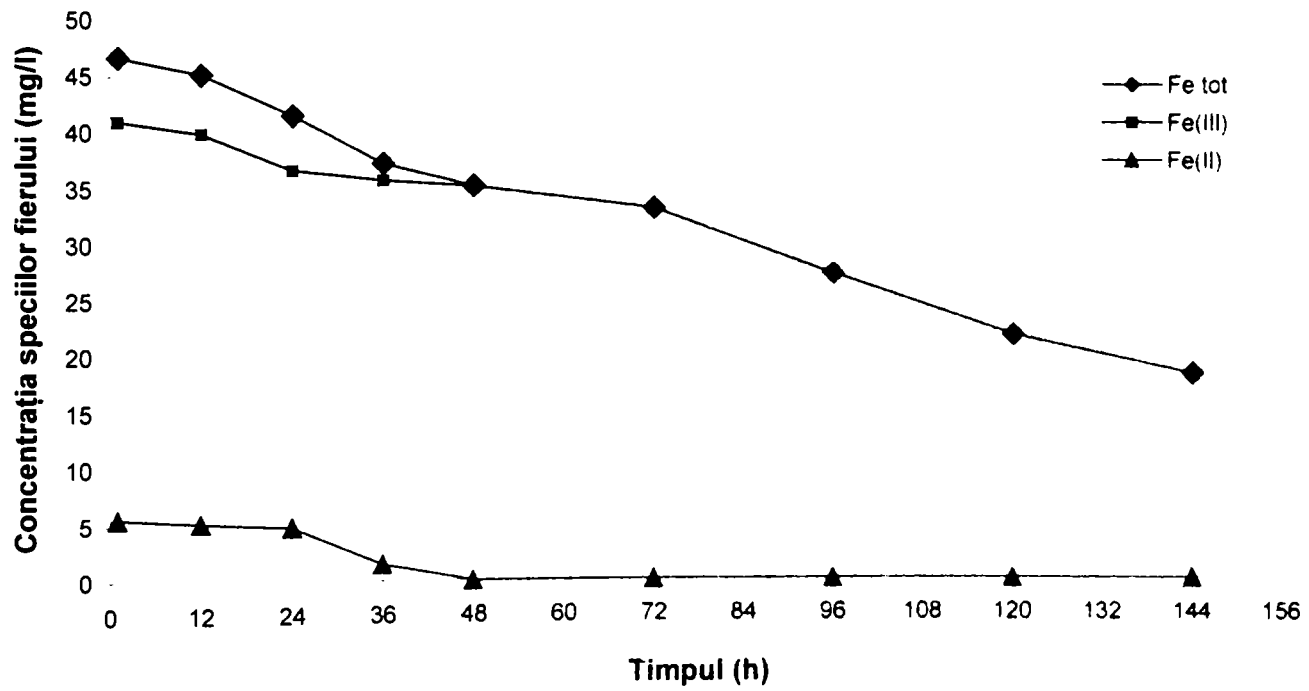


Figura 172. Variația în timp a speciilor fierului, în coloană, la P_1 .

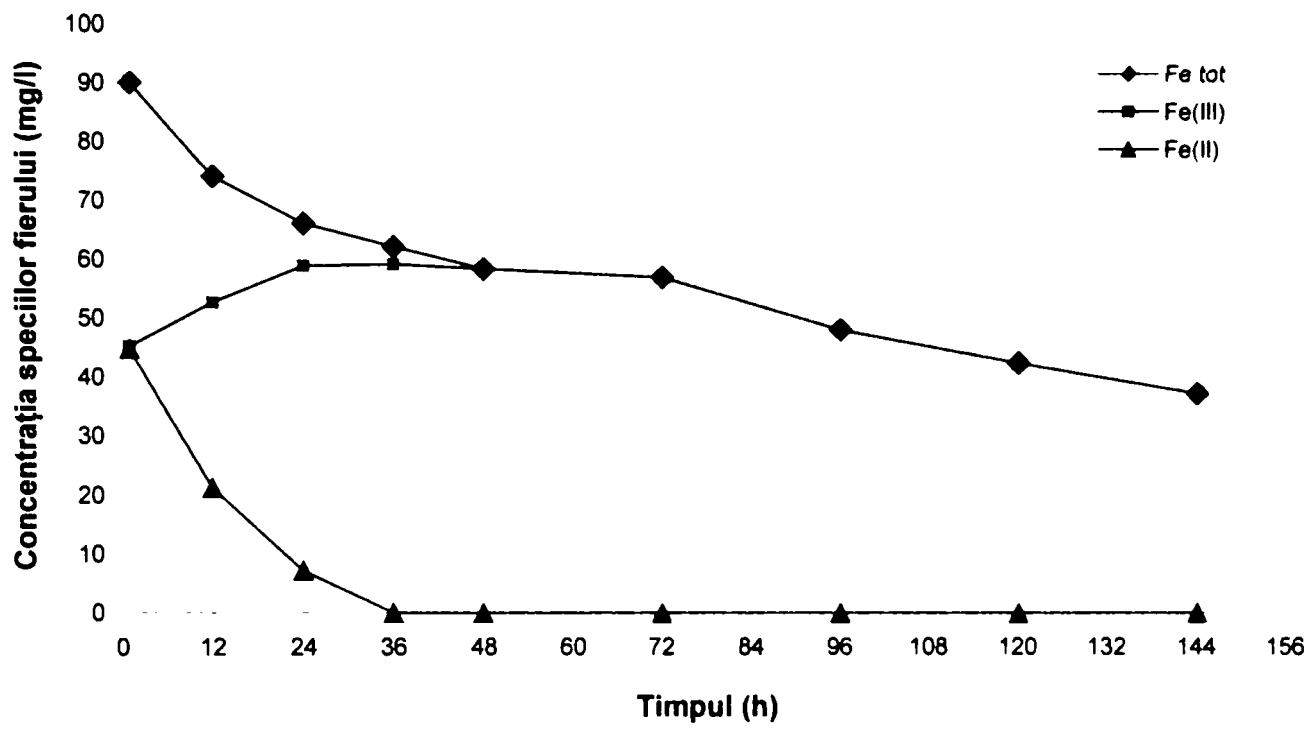


Figura 173. Variația în timp a speciilor fierului, în coloană, la P₂.

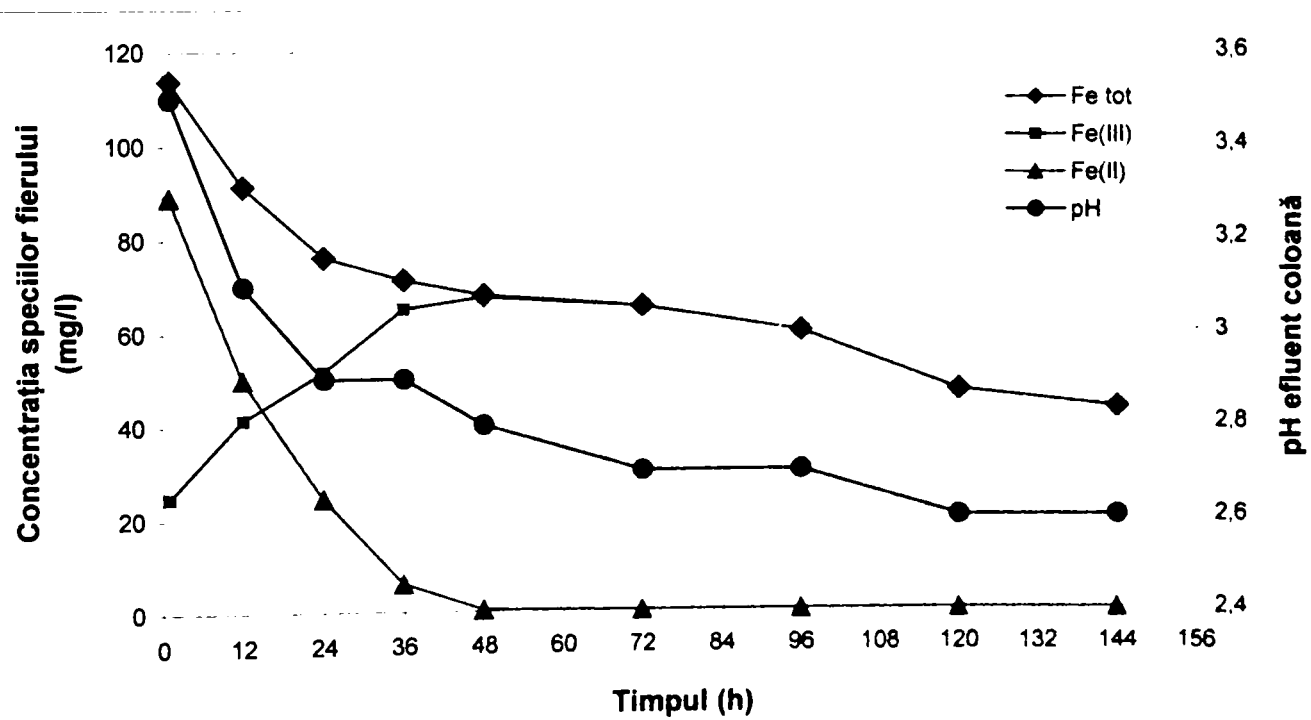


Figura 174. Variația în timp a speciilor fierului și a pH-ului, în coloană, la P₃.

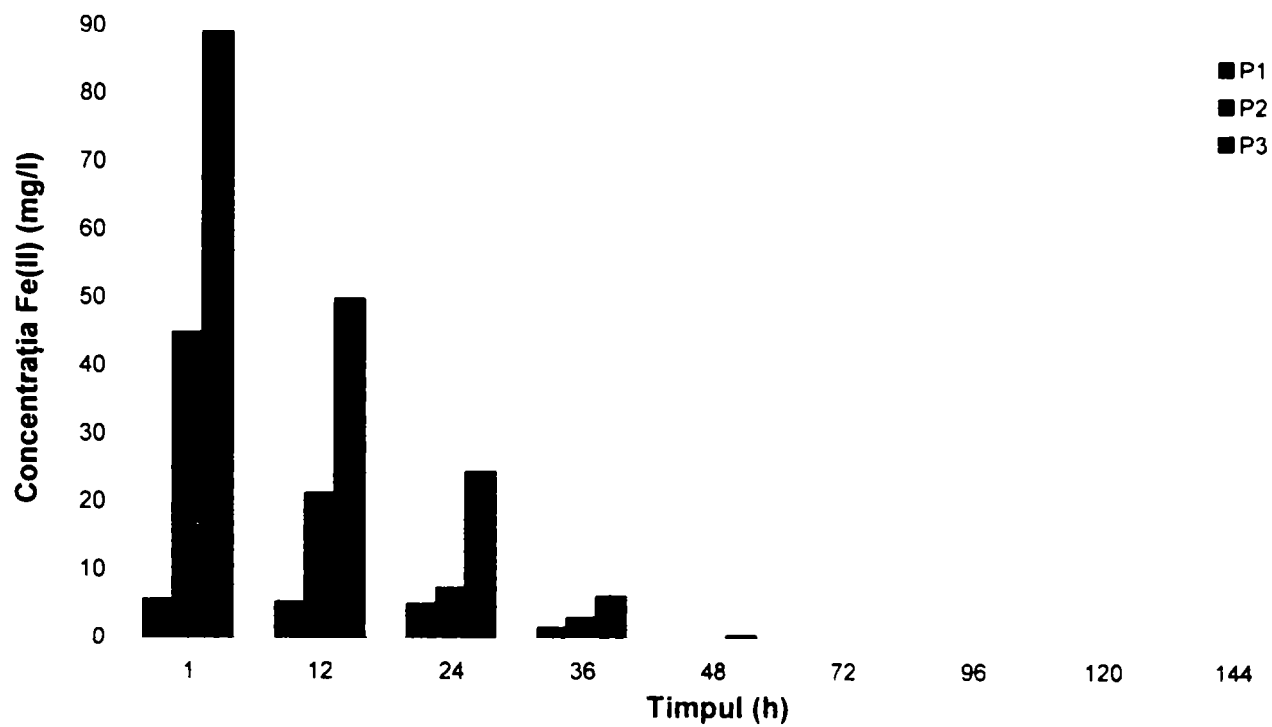


Figura 175. Variația în timp a concentrației Fe(II) în cele trei porturi de prelevare ale coloanei.

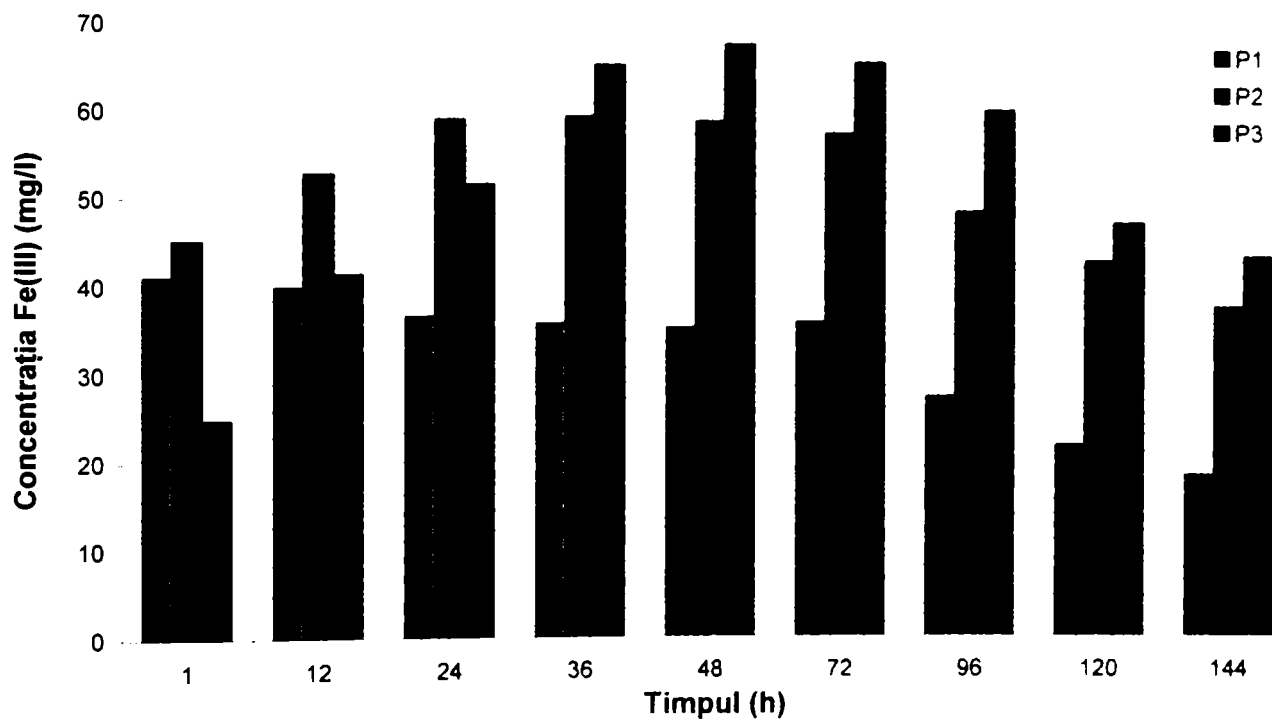


Figura 176. Variația în timp a concentrației Fe(III) în cele trei porturi de prelevare ale coloanei.

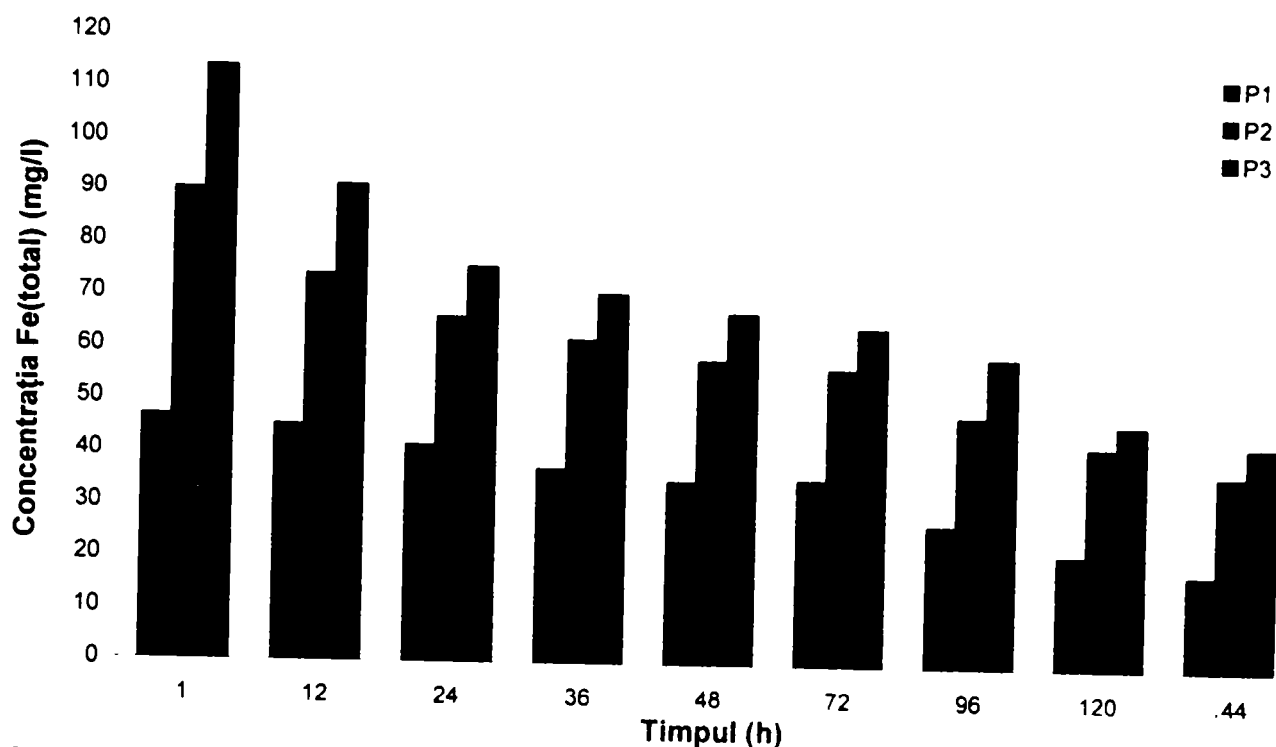


Figura 177. Variația în timp a concentrației Fe(total) în cele trei porturi de prelevare ale coloanei.

5.3.2. Determinarea dozei optime de NaOH

Pentru determinarea dozei optime de NaOH s-au introdus în zona de amestecare a decantorului, sub agitare la 100 rot/min, doze de NaOH cuprinse între 180 – 280 mg/l. Cunoscând faptul că limitele maxime admise pentru deversarea în emisarii naturali, conform NTPA001, sunt de 1 mg/l pentru Cr(total), 5 mg/l pentru Fe(total) și 6,5 - 8,5 pentru pH [325], se poate observa, din tabelele 104, 105 și figurile 178, 179, că doza optimă de NaOH este de 280 mg/l.

Tabelul 104. Variația concentrației cationilor și a pH-ului, la intrare (In) și ieșire (Out) din decantor, în funcție de doza de NaOH aplicată.

Doza NaOH (mg/l)	Concentrația cationilor (mg/l)				pH
	Fe(II)	Fe(III)	Fe(total)	Cr(III)	
	In/Out	In/Out	In/Out	In/Out	
180	50,00/28,39	41,42/12,75	91,42/41,14	16,85/9,95	3,1/3,3
210	41,50/7,91	44,82/8,53	86,32/16,44	18,05/6,38	3,0/4,0
225	33,25/4,41	48,10/6,35	81,35/10,76	19,37/5,32	3,0/4,8
235	24,45/3,65	51,61/4,45	76,06/8,10	20,40/3,83	2,9/6,2
255	18,40/2,94	56,10/2,35	74,50/5,29	20,91/2,73	2,9/7,2
270	11,55/0,94	61,23/1,04	72,78/1,98	21,28/1,20	2,9/7,9
280	6,11/0,43	65,13/0	71,24/0,43	21,70/0,57	2,8/8,4

Tabelul 105. Variația randamentului de separare a cationilor în decantor, în funcție de doza de NaOH și de pH-ul de precipitare.

Doza NaOH (mg/l)	pH	η eliminare Fe(tot) (%)	η eliminare Cr (%)
180	3,3	55,00	40,94
210	4,0	80,95	64,65
225	4,8	86,77	72,53
235	6,2	89,35	81,22
255	7,2	92,24	86,94
270	7,9	97,27	94,33
280	8,4	99,39	97,37

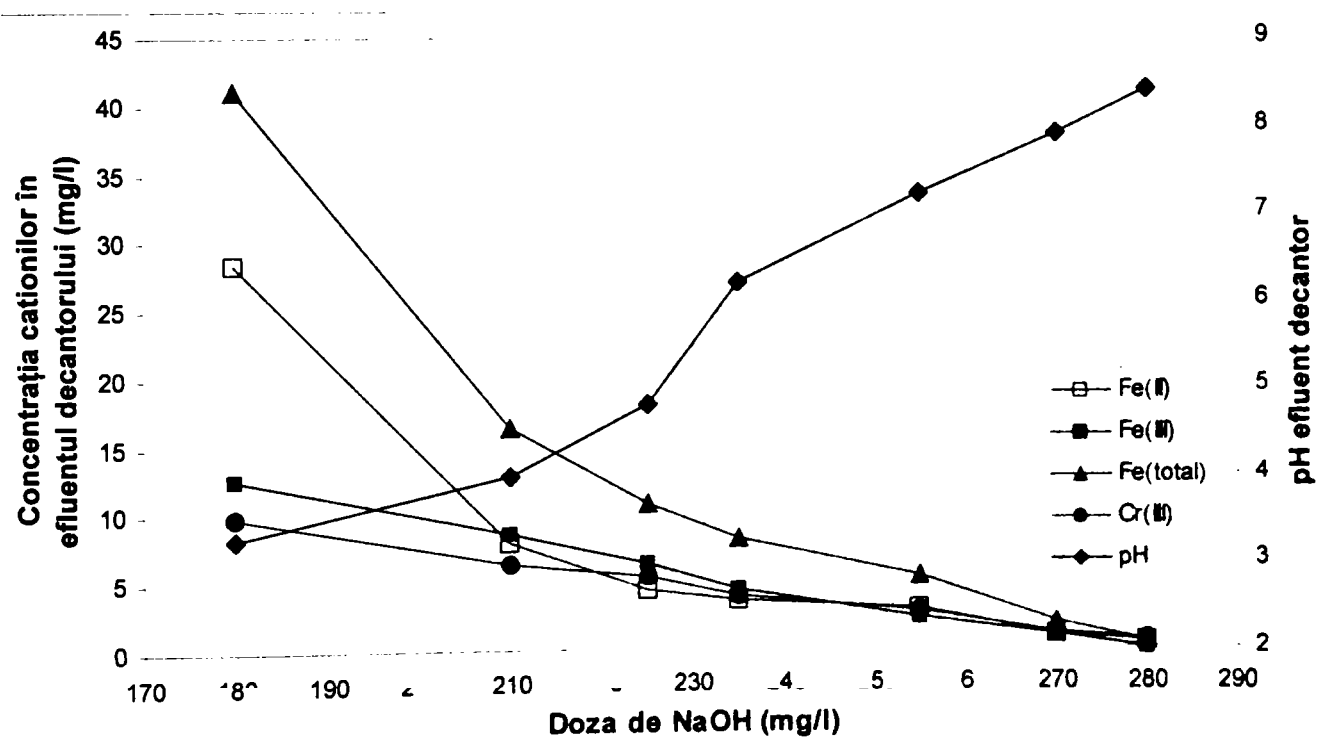


Figura 178. Variația concentrației cationilor și a pH-ului, în efluentul decantorului, în funcție de doza de NaOH aplicată.

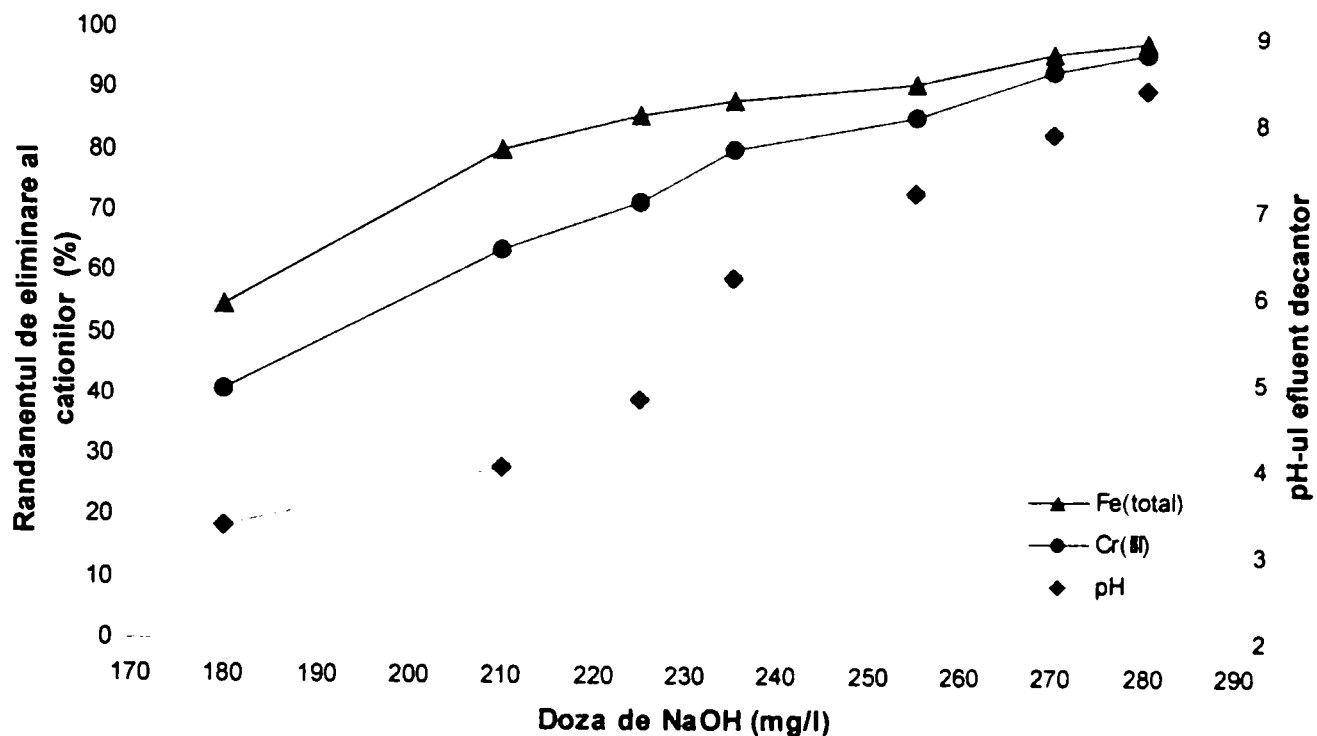


Figura 179. Variația randamentului de eliminare a cationilor și a pH-ului, în efluentul decantorului, în funcție de doza de NaOH aplicată.

5.4. Concluzii

În urma rezultatelor experimentale obținute în cadrul acestui capitol, se pot desprinde următoarele concluzii:

- Capacitatea de reducere a șpanului, până la momentul străpunerii coloanei, a fost de 4,05 mg Cr(VI)/g șpan. În cadrul capitolului 3.3.2.3., lucrând la o concentrație apropiată, de 20 mg/l, s-a obținut o capacitate de reducere de 1,8 mg Cr(VI)/g șpan. Trebuie precizat însă că, în cadrul acestui capitol, creșterea concentrației cu 25% a fost compensată de o creștere a masei de șpan de 12 ori și de o creștere a timpului de contact cu umplutura de 3,56 de ori.
- Cea mai mare parte a reducerii Cr(VI) se produce în prima jumătate a umpluturii, ultima jumătate a umpluturii fiind afectată de depunerea precipitatelor;
- Reținerea Cr(III) în interiorul coloanei se produce cu precădere în primele 24 de ore, în ultima jumătate a umpluturii; reținerea Cr(III) are loc până la sfârșitul experimentului, dar cu o intensitate mai mică decât în primele 24 de ore. Concentrația Cr(III) la ieșirea din coloană a crescut până în momentul străpunerii coloanei, scăzând apoi până la sfârșitul experimentului;
- Concentrația Fe(II) în interiorul coloanei a scăzut accentuat de-a lungul experimentului, astfel că, după 36 de ore, Fe(II) nu s-a mai regăsit în coloană la nici unul dintre porturile de prelevare. Această scădere accentuată în timp a concentrației Fe(II) este datorată

creșterii ponderii reacției de reducere a Cr(VI) de către Fe(II), pe măsură ce capacitatea reducătoare a șpanului scade datorită pasivării;

- Fe(III) are un comportament identic cu cel al Cr(III) în interiorul coloanei; din acest motiv putem presupune că reținerea Cr(III) și a Fe(III) în coloană are loc sub forma unor hidroxizi și/sau oxihidroxizi micști de Fe și Cr.
- În timp, concentrația Fe(total) a scăzut continuu până la sfârșitul experimentului, în toate cele trei porturi de prelevare, ceea ce este un indiciu al scăderii intensității procesului de coroziune a șpanului, ca urmare a depunerii la suprafața acestuia a precipitatelor mai sus menționate. De la începutul experimentului și până în momentul străpungerii coloanei în dreptul portului P₃ concentrația Fe(total) a scăzut cu 40,38%; acest lucru constituie un avantaj, deoarece volumul de precipitat care se va forma va fi mai mic.
- Doza optimă determinată de NaOH a fost de 280 mg/l. Se observă o bună corelare cu rezultatele obținute la capitolul 4.3.1.1., când valoarea dozei optime de NaOH a fost de 500 mg/l, pentru o concentrație de 2,5 ori mai mare a Cr(III) și de 1,75 de ori mai mare a Fe(total).

6. CONCLUZII GENERALE

Protecția mediului este una din problemele majore cu care se confruntă omenirea. Obiectivele majore ale politicii de mediu sunt: protecția sănătății oamenilor, menținerea diversității biologice (biodiversității), gospodărirea resurselor naturale pentru a asigura o folosință pe termen lung a acestora. Sunt obiectivele unei viitoare dezvoltări durabile, care presupun asumarea unor sarcini privind mediul, la nivel local, regional și global [326].

Această lucrare și-a propus să aducă noi contribuții în domeniul epurării apelor poluate cu crom hexavalent. Metoda utilizată în acest scop a fost reducerea chimică a cromului hexavalent la crom trivalent, urmată de separarea acestuia prin precipitare. În loc de a folosi însă unul dintre agenții reducători tradiționali (Fe^{2+} , SO_2 , Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) a fost utilizat un deșeu ieftin și disponibil în cantități mari: șpanul rezultat în urma prelucrării mecanice a pieselor metalice din oțel.

Studiile de tratabilitate de scurtă durată de tip "batch" efectuate în cadrul acestei lucrări au avut scopul de a obține informații cu privire la aspectele cinetice ale reacției de reducere a cromului hexavalent cu șpan. Totodată, ele au fost utilizate, în prealabil, pentru a identifica condițiile optime de realizare a studiilor cinetice. Astfel, condițiile optime pentru desfășurarea experimentelor de tip batch au fost: viteza de agitare: 200 rot/min, forma de prezentare a șpanului: așchii, raport Cr(VI) : șpan = 1 : 3333,33. S-a stabilit influența asupra cineticii reacției a următorilor factori: pH-ul, concentrația Cr(VI) și temperatura; astfel, viteza de reacție crește odată cu creșterea temperaturii, cu scăderea pH-ului și cu scăderea concentrației Cr(VI). Energia de activare a reacției, la pH = 4,1, este de 18,11 kJ/mol. Ordinul de reacție în raport cu Cr(VI) a fost determinat pe domeniul de pH = 2,1 – 7,1; la pH = 2,1 ordinul este 0 iar pe domeniul de pH = 2,9 – 7,1 ordinul este 1. Ordinul parțial de reacție în raport cu H^+ , pe domeniul de pH = 4,1 – 7,1, este 0,31. S-a stabilit ecuația care redă cinetica reducerii Cr(VI) de către șpanul de fier, pe domeniul de pH = 4,1 – 7,3 și pe domeniul de concentrații $C_{\text{Cr(VI)}} = 1,92 \cdot 10^{-5} \text{ M} - 3,84 \cdot 10^{-5} \text{ M}$:

$$v = -\frac{dC_{\text{Cr(VI)}}}{dt} = k \cdot C_{\text{Cr(VI)}} \cdot C_{\text{H}^+}^{0,31}$$

Deoarece în experimentele de scurtă durată există o suprafață mare a șpanului de fier aflată în contact cu o cantitate relativ mică de Cr(VI), se exploatează doar o mică parte din capacitatea reductivă a fierului. Pentru a putea prognoșta performanțele pe care le poate avea un proces continuu de coroziune a Fe(0), necesar reducerii Cr(VI) pe perioade lungi de timp, în cadrul acestei lucrări au fost efectuate experimente de lungă durată, pe coloană, în care întreaga capacitate reductivă a șpanului utilizat să poată fi pusă în evidență. S-a stabilit influența asupra capacității reductive a șpanului a următorilor factori: pH, concentrația Cr(VI) și forma șpanului. Capacitatea de reducere a șpanului de fier crește odată cu scăderea pH-ului până la valoarea de 2,5 (pH optim), cu scăderea concentrației Cr(VI) și cu scăderea dimensiunii șpanului de fier. S-a urmărit, de asemenea, influența aceluiași factori asupra concentrației speciilor fierului din efluentul coloanei. S-a constatat că această concentrație crește odată cu scăderea pH-ului, cu creșterea concentrației Cr(VI) peste 10 mg/l și cu scăderea dimensiunii șpanului.

Deoarece în urma reducerii Cr(VI) cu șpan de fier rezultă Cr(III), Fe(II) și Fe(III), în cadrul lucrării s-au efectuat studii de separare a acestor cationi din soluție, utilizând ca reactivi de precipitare NaOH și Na_2CO_3 . S-a stabilit influența asupra randamentului de separare a următorilor factori: doza de reactiv de precipitare, durata de amestecare, intensitatea de

amestecare, durata decantării și temperatura. Condițiile optime de separare din soluție a Fe(II), Fe(III) și Cr(III), folosind ca reactiv de precipitare NaOH, au fost: doza de NaOH = 500 mg/l; durata de amestecare a NaOH = 5 minute; intensitatea de amestecare a NaOH = 50 rot/min; durata decantării = 30 de minute. Condițiile optime de separare din soluție a Fe(II), Fe(III) și Cr(III), folosind ca reactiv de precipitare Na₂CO₃, au fost: doza de Na₂CO₃ = 1000 mg/l; durata de amestecare a Na₂CO₃ = 5 minute; intensitatea de amestecare a NaOH = 50 rot/min; durata decantării = 45 de minute. S-a stabilit că reactivul optim de separare a cationilor din soluție este NaOH.

În cadrul ultimului capitol a fost studiat procesul continuu de eliminare a Cr(VI) din soluții apoase prin reducere pe coloană cu șpan de fier, urmată de precipitarea Cr(III) rezultat cu NaOH. S-a stabilit că, dacă cea mai mare parte a reducerii Cr(VI) se produce în prima jumătate a umpluturii, ultima jumătate a umpluturii este afectată de depunerea precipitatelor. Reținerea cationilor în interiorul coloanei, în ultima jumătate a umpluturii, s-a produs cu precădere în primele 24 de ore, ea având loc, în continuare, cu o intensitate mai mică decât în primele 24 de ore, până la sfârșitul experimentului. Doza optimă determinată de NaOH a fost de 280 mg/l.

Schema generală a procesului de tratare a apelor reziduale cu conținut de Cr(VI), prin reducere cu șpan de fier și precipitarea cationilor rezultați, este prezentată în figura 180.

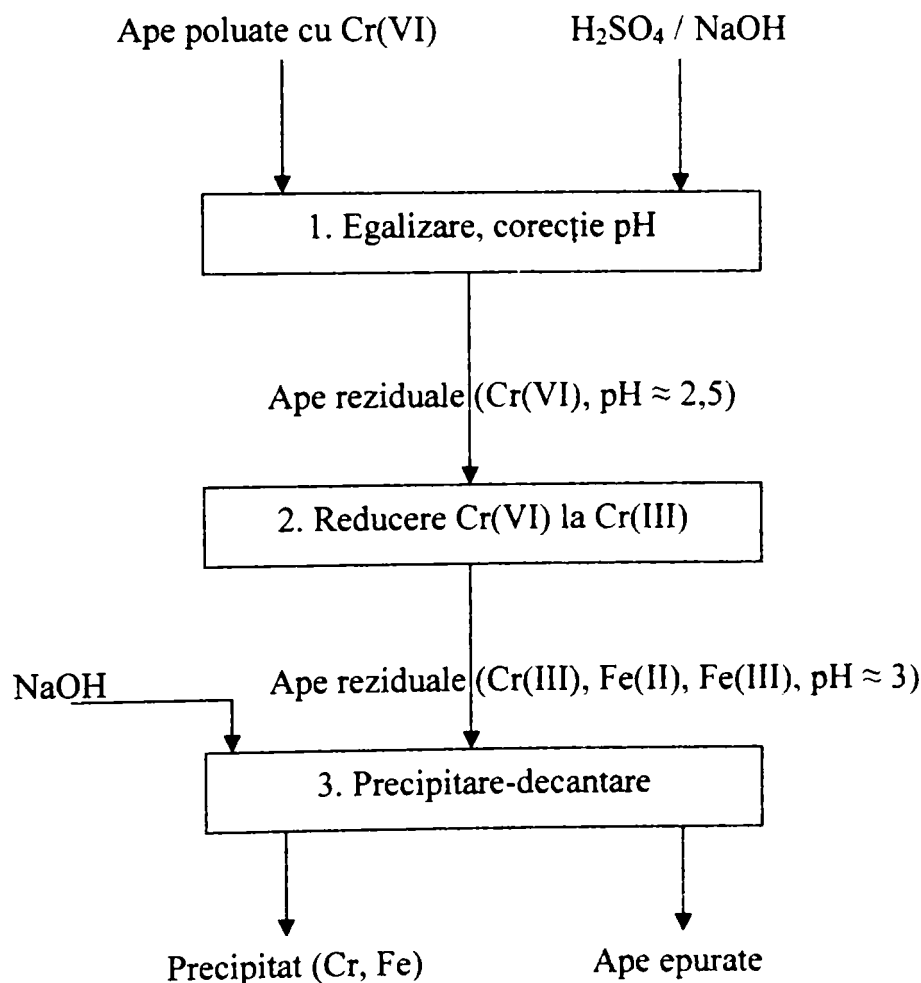


Figura 180. Schema generală a procesului de tratare a apelor reziduale cu conținut de Cr(VI) prin reducere cu șpan de fier și precipitarea cationilor rezultați:
 1 – bazin de egalizare și corecție a pH-ului; 2 – coloană cu umplutură de șpan de fier; 3 – decantor.

7. BIBLIOGRAFIE

1. **Gheju, M.**, *Cromul și mediul înconjurător*, Editura Politehnica, Timișoara, 2005.
2. Bălănescu, G., *Dicționar de chimie*, Editura Tehnică, București, 1964.
3. Hătărescu, O., *Metalele în epoca actuală*, Ed. Albatros, București, 1982.
4. * * *, *Enciclopedia de chimie. Vol.IV*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1987.
5. Fendorf, S.E., *Surface reactions of chromium in soil and waters*, **Geoderma**, 67, 1995, p.55-71.
6. Marcu, Gh., Brezeanu, M., *Chimie anorganică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1981.
7. * * *, *Public health goal for chromium in drinking water*, Office of Environmental Health Hazard Assessment, California Environmental Protection Agency, 1999.
8. * * *, <http://www.spacelab.com/elements/chromium.htm>, *Spectrum chemical fact sheet. Chromium*.
9. Kimbrough, D.E., Cohen, Y., Winer, A.M., *A critical assessment of chromium in the environment*, **Crit. Rev. Environ. Sci.**, 29, 1999, p.1-46.
10. Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo, C.A., Bochmann, M., *Advanced inorganic chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., 1999.
11. Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979.
12. Macarovici, C., *Chimie anorganică. Metale*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1972.
13. Nenișescu, C.D., *Chimie generală*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979.
14. Ripan, R., Ceteanu, I., *Chimia metalelor*, vol. II, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1969.
15. Slavinski, M.P., *Proprietățile fizico-chimice ale elementelor*, Ed. Tehnică, București, 1955.
16. Spacu, P., Stan, M., Gheorghiu, C., Brezeanu, M., *Tratat de chimie anorganică*, vol 3, Ed. Tehnică, București, 1978.
17. Ellis, A.S., Johnson, T.M., Bullen, T.D., *Chromium isotopes and the fate of hexavalent chromium in the environment*, **Science**, 295, 2002, p.2060-2062.
18. Stoica, L., Constantinescu, I., Alexandru, R., Lupu, I., Nașcu, H., Onu, P., *Chimie generală și analize tehnice*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983.
19. * * *, *Enciclopedia de chimie. Vol.1*, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1983.
20. Oniciu, I., Grunwald, E., *Galvanotehnica*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1980.
21. * * *, *Locating and estimating air emissions from sources of chromium (Supplement)*, Office of Air Quality, U.S. Environmental Protection Agency, 1989, EPA-450/2-89-002.
22. Orban, N., *Pigmenți anorganici*, Ed. Tehnică, București, 1974.
23. Baltă, P., *Tehnologia sticlei*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1984.
24. Weyl, A.W., *Coloured glasses*, Dawson's of Pall Mall, London, 1959.
25. Chiriță, G., *Tehnologia pieilor și blănurilor. Vol.I și II*, Editura Tehnică, București, 1985.
26. Enache, M., *Tehnologia ceramicii și a reflectoarelor. Vol II. Tehnologii de produs*, Litografia UPT, Timișoara, 1984.

27. Teoreanu, I., Ciocca, N., *Tehnologia produselor ceramice și refractare. Vol II Tehnologia produselor refractare și abrazive*, Ed. Tehnică, București, 1985.
28. Bhattacharya, P., Mukherjee, A., Jaks, G., Nordqvist, S., *Metal contamination at wood preservation site: a characterisation and experimental studies on remediation*, **Sci. Tot. Environ.**, 2002, 290, p.165-180.
29. * * *, *Contaminants and remedial options at wood preserving sites*, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, 1992, EPA/600/R92/182.
30. * * *, *Approaches for remediation of uncontrolled wood preserving sites*, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, 1990, EPA/625/7-90/011.
31. * * *, *Guides to pollution prevention. Wood preserving industry*, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, 1992, EPA/625/R93/014.
32. Lee, W., Batchelor, B., Schlautman, M.A., *Reductive capacity of soils for chromium*, **Environ. Technol.**, 21, 2000, p.593-563.
33. Johnson, A.C., Sigg, L., *Metal compounds in environment and life*, **Env. Chem. Biol.**, 4, 1991b, p.73-80.
34. Saleh, F.Y., Parkerton, T.F., Lewis, R.V., *Kinetics of chromium transformations in the environment*, **Sci. Total. Environ.**, 86, 1989, p.25-41.
35. * * *, *In situ treatment of soil and groundwater contaminated with chromium*, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, 2000, EPA/625/R00/005.
36. Palmer, C.D., Wittbrodt, P.R., *Processes affecting the remediation of chromium-contaminated sites*, **Environ. Health Perspectives**, 92, 1991, p. 25-40.
37. Cieslak-Golonka, M., *Toxic and mutagenic effects of chromium(VI). A review*, **Polyhedron**, 15(21), 1995, p.3667-3689.
38. Seigneur, C., Constantinou, E., *Chemical kinetic mechanism for atmospheric chromium*, **Environ. Sci. Technol**, 29, 1995, p.222-231.
39. Palmer, C.D., Puls, R.W., *Natural Attenuation of Hexavalent Chromium in Groundwater and Soils*, Office of Research and Development, USEPA154015-941505, 1994.
40. Lin, C.J., *The chemical transformations of chromium in natural waters - a model study*, **Wat. Air. Soil Poll.**, 139, 2002, p.137-158.
41. Sengupta, A.K., Clifford, D., *Important process variables in chromate ion exchange*, **Environ. Sci. Technol.**, 20, 1986, p.149-155.
42. Carbonaro, R.F., *Sources, sinks, and speciation of chromium(III) (amino)carboxylate complexes in heterogenous aqueous media*, PhD disertation, John Hopkins University, Baltimore, MD, 2004.
43. Kocaoba, S., Akcin, G., *Removal and recovery of chromium and chromium speciation with MINTEQA2*, **Talanta**, 57, 2002, p.23-30.
44. Stunzi, H., Marty, W., *Early stages of hydrolysis of chromium(III) in aqueous solution. I. Characterization of a tetrameric species*, **Inorg.Chem.**, 33, 1983, p.2145-2150.
45. Rai, D., Sass, B.M., Moore, D.A., *Chromium(III) hydrolysis constants and solubility of chromium(III) hydroxide*. **Inorg. Chem.**, 26, 1987, p.345-349.
46. Pettine, M., L., Millero, F.J., La Noce, T., *Chromium(III) interactions in seawater through its oxidation kinetics*, **Marine Chem.**, 34, 1991, p.29-46.
47. Quintana, M., Curutchet, G., Donati, E., *Factors affecting chromium(VI) reduction by Thiobacillus ferrooxidans*, **Biochem. Eng. J.**, 3519, 2001, p.1-5.
48. Swayambunathan, V., Liao, Y.X., Meisel, D., *Stages in the Evolution of Colloidal Chromium(III) Oxide*, **Langmuir**, 5(6), 1989, p.1423-1427.

49. Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Jambor, J.L., *In-Situ remediation of chromate contaminated groundwater using permeable reactive walls: Laboratory Studies*, **Environ. Sci. Technol.**, 31(12), 1997, p.3348-3357.
50. Eary, L.E., Rai, D., *Chromate removal from aqueous wastes by reduction with ferrous iron*, **Environ. Sci. Technology**, 22(8), 1988, p.972-977.
51. Hwang, I., Batchelor, B., Schlautman, M.A., Wang, R., *Effects of ferrous iron and molecular oxygen on chromium(VI) redox kinetics in the presence of aquifer solids*, **J. Hazard. Mat.**, B92, 2002, p.143-159.
52. Powell, R.M., Puls, R.W., Hightower, S.K., Sabatini, D.A., *Coupled iron corrosion and chromate reduction: Mechanisms for subsurface remediation*, **Environ. Sci. Technol.**, 29(8), 1995, p.1913-1922.
53. Sass, B.M., Rai, D. *Solubility of Amorphous Chromium(III)-Iron(III) Hydroxide Solid Solutions*, **Inorg. Chem.**, 26(14), 1987, p.2228-2232.
54. Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Benner, S.G., McRae, C.W.T., Bennett, T.A., Puls, R.W., *Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers*, **J. Contam. Hydrol.**, 45, 2000, p.123-137.
55. Pratt, A.R., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., *Remediation of groundwater chromate contamination: Mineralogy and mineral chemistry*, **Environ. Sci. Technol.**, 31, 1997, p.2492-2498.
56. Deng, B., Stone, A.T., *Surface-catalysed chromium(VI) reduction: reactivity comparisons of different organic reductants and of different oxide surfaces*, **Environ. Sci. Technol.**, 30, 1996b, p.2484-2494.
57. Hug, S.J., Laubscher, H.U., James, B.R., *Iron(III) catalyzed photochemical reduction of chromium(VI) by oxalate and citrate in aqueous solutions*, **Environ. Sci. Technol.**, 31, 1997, p.160-170.
58. Jardine, P.M., Fendorf, S.E., Mayes, M.A., Larsen, I.L., Brooks, S.C., Bailey, W.B., *Fate and transport of hexavalent chromium in undisturbed heterogenous soil*, **Environ. Sci. Technol.**, 33, 1999, p.2939-2944.
59. Pettine, M., Millero, F.J., Passino, R., *Reduction of chromium (VI) with hydrogen sulfide in NaCl media*, **Marine Chem.**, 46, 1994, p.335-344.
60. Pettine, M., L., Campanella, L., Millero, F.J., *Reduction of hexavalent chromium by H₂O₂ in acidic solutions*, **Environ. Sci. Technol.**, 36, 2002, p.901-907.
61. Schlautman, M.A., Han, I., *Effects of pH and dissolved oxygen on the reduction of hexavalent chromium by dissolved ferrous iron in poorly buffered aqueous systems*, **Wat. Res.**, 35(6), 2001, p.1534-1546.
62. Buerge, I.J., Hug, S.J., *Kinetics and pH dependence of chromium(VI) reduction by iron(II)*, **Environ. Sci. Technol.**, 1997, 31, p.1426-1432.
63. Buerge, I.J., Hug, S.J., *Influence of organic ligands on chromium (VI) reduction by iron(II)*, **Environ. Sci. Technol.**, 1998, 32, p.2092-2099.
64. Pettine, M., L., Millero, F.J., *Chromium speciation in seawater: the probable role of hydroge peroxide*, **Limnol. Oceanogr.**, 35, 1990, p.730-736.
65. Barcelona, M.J., Holm, T.R., *Oxidation-Reduction Capacities of Aquifer Solids*, **Environ. Sci. Technol.**, 25, 1991, p.1565-1572.
66. Eary, L.E., Rai, D., *Kinetics of chromium(III) oxidation to chromium(VI) by reaction with manganese dioxides*, **Environ. Sci. Technol.**, 21 (12), 1987, p.1187-1193.
67. Schroeder, D.C., Lee, G.F., *Potential Transformations of Chromium in Natural Waters*, **Wat., Air, Soil Pollut.**, 4, 1975, p.355-365.
68. Van der Weijden, C.H., Reith, M., *Chromium(III) – chromium(VI) interconversions in seawater*, **Mar. Chem.**, 11, 1982, p.565-572.
69. Zhang, H., *Light and iron(III)-induced oxidation of chromium(III) in the presence of organic acids and manganese(II) in simulated atmospheric water*, **Atmosph. Env.**, 34, 2000, p.1633-1640.

70. * * *, *Fate of chromium(III) in chlorinated water*, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, 1988, NTIS PB88-130992.
71. King, L.D., *Retention of metals by several soils of the southeastern United States*, **J. Environ. Qual.**, 17(2), 1988, p.239-246.
72. Malm, O., Pfeiffer, W.C., Fiszman, M., *Transport and availability of heavy metals in the Paraiba Do Sul-Guandu river system, Rio de Janeiro State, Brazil*, **Sci. Total Environ.**, 75, 1988, p.:201-209.
73. James, B.R., Bartlett, R.J., *Behavior of chromium in soils: VII. Adsorption and reduction of hexavalent chromium forms*, **J. Environ. Qual.**, 12(2), 1983, p.177-181.
74. Bartlett, R.J., Kimble, J.M., *Behavior of chromium in soils: I. Trivalent forms*, **J. Environ. Qual.**, 5, 1976, p.379-383.
75. James, B.R., Bartlett, R.J., *Behavior of chromium in soils: V. Fate of organically complexed Cr (III) added to soil*, **J. Environ. Qual.**, 12(2), 1983, p.169-172.
76. Schmidt, J.A., Andren, A.W., *Deposition of airborne metals into the Great Lakes: An evaluation of past and present estimates*, **Adv. Environ. Sci. Technol.**, 14, 1984, p.81-103.
77. Eleftheriadis, K., Colbeck, I., *Coarse atmospheric aerosol: size distributions of trace elements*, **Atm. Environ.**, 35, 2001, p.5321-5330.
78. Caggiano, R., D'Emilio, M., Macchiato, M., Ragosta, M., *Heavy metals in ryegrass species versus metal concentrations in atmospheric particulate measured in an industrial area of Southern Italy*, **Env. Monit. Assess.**, 2004, p.1-18.
79. Ragosta, M., Caggiano, R., D'Emilio, M., Macchiato, M., *Source origin and parameters influencing levels of heavy metals in TSP, in an industrial background area of Southern Italy*, **Atm. Environ.**, 36, 2002, p.3071-3087.
80. Kieber, R.J., Willey, J.D., Zvalaren, S.D., *Chromium speciation in rainwater: temporal variability and atmospheric deposition*, **Environ. Sci. Technol.**, 36, 2002, p.5321-5327.
81. * * *, *Locating and estimating air emissions from sources of chromium*, Research Triangle Park, NC: Office of Air Quality Planning and Standards, U.S. Environmental Protection Agency, 1984, NTIS PB85-106474.
82. * * *, *Noncarcinogenic effects of chromium: Update to health assessment document*, Research Triangle Park, NC: Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment, U.S. Environmental Protection Agency, 1990, EPA 600/8-87/048F.
83. Bonin, M.P., Flower, W.L., Renzi, R.F., Peng, L.W., *Size and concentration measurement of particles produced in commercial chromium plating processes*, **J. Air Waste Manag. Assoc.**, 45, 1995, p.902-907.
84. Ondov, J.M., Choquette, C.E., Zoller, W.H., *Atmospheric behavior of trace elements on particles emitted from a coal-fired power plant*, **Atm. Environ.** 23, 1989, p.2193-1104.
85. Schroeder, W.H., Dobson, M., Kane, D.M., *Toxic trace elements associated with airborne particulate matter: A review*, **J. Air Pollut. Control Assoc.**, 37(11), 1987, p.1267-1285.
86. Morselli, L., Cecchini, M., Grandi, E., *Heavy metals in atmospheric surrogate dry deposition*, **Chemosphere**, 38(4), 1999, p.899-907.
87. Cox, X.B., Linton, R.W., Butler, F.E., *Determination of chromium speciation in environmental particles. Multitechnique study of ferrochrome smelter dust*, **Environ. Sci. Technol.**, 19, 1985, p.345-352.
88. * * *, *Water-related environmental fate of 129 priority pollutants: Vol. I: Introduction and technical background, metals and inorganics, pesticides and PCBs*, Washington, DC: Office of Water Planning and Standards, Office of Water and Waste Management, U.S. Environmental Protection Agency, 1979, EPA 440/5-79-029a.

89. McLean, J.E., Bledsoe, B.E., *Behavior of metals in soils*, USEPA 540S92018, Office of Research and Development, 1992.
90. * * *, *Contaminants and remedial options at selected metal-contaminated sites*, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, 1995, EPA/540/R95/512.
91. Barnhardt, J., *Chromium chemistry and implications for environmental fate and toxicity*, **J. Soil Contam.**, 6, 1997, p.561-568.
92. James, B.R., Petura, J.C., Vitale, R.J., *Oxidation-reduction chemistry of chromium: Relevance to the regulation and remediation of chromate-contaminated soils*, **J. Soil Contam.**, 6, 1997, p.569-580.
93. Bartlett, R.J., *Chromium cycling in soils and water: Links, gaps and methods*, **Environ. Health Perspect.**, 92, 1991, p.17-24.
94. Jardine, P.M., Mehlhorn, T.L., Larsen, I.L., Bailey, W.B., Brooks, S.C., Roh, Y., Gwo, J.P., *Influence of hidrological and geochemical processes on the transport of chelated metals and chromate in fractured shale bedrock*, **J. Contam. Hydrol.**, 55, 2002, p.137-159.
95. Fendorf, S.E., Wielinga, B., Hansel, C., *Chromium transformations in natural environments: the role of biological and abiological processes in chromium(VI) reduction*, **Int. Geol. Rev.**, 42, 2000, p.691-701.
96. Bloomfield, C., Pruden, G., *The behavior of Cr(VI) in soil under aerobic and anaerobic aonditions*, **Environ. Pollut. (Series A)**, 23, 1980, p.103-114.
97. James, B.R., Bartlett, R.J., *Behavior of chromium in soils. VI. Interaction between oxidation-reduction and organic complexation*, **J. Environ. Qual.**, 12, 1983, p.173-176.
98. Nakayama, E., Kuwamoto, T., Tsurubo, S., Fujinaga, T., *Chemical speciation of chromium in seawater. Part2. Effects of manganese oxides and reducible organic materials on the redox processes of chromium*, **Anal. Chim. Acta**, 130, 1981, p.401-404.
99. Vainshtein, M., Kusch, P., Mattusch, J., Vatsourina, A., Wiessner, A., *Model experiments on the microbial removal of chromium from contaminated groundwater*, **Wat. Res.**, 37, 2003, p.1401-1405.
100. Viera, M., Curutchet, G., Donati, E., *A combined bacterial process for the reduction and immobilization of chromium*, **Int. Biodet. Biodegr.**, 52(1), 2003, p.31-34.
101. Boyko, S.L., Goodgame, D.M.L., *The interaction of soil fulvic acid and chromium (VI) produces relatively long-lived water soluble chromium(V) species*, **Inorg. Chim Acta**, 123, 1986, p.189-191.
102. Goodgame, D.M.L., Hayman, P.B., Hathway, D.E., *Formation of Water Soluble Chromium(V) by the Interaction of Humic Acid and the Carcinogenic Chromium(VI)*, **Inorg. Chim. Acta**, 91, 1984, p.113-115.
103. Stollenwerk, K.G., Grove, D.B., *Adsorption and desorption of hexavalent chromium in an alluvial aquifer near Telluride, Colorado*, **J. Environ. Qual**, 14, 1985, p.150-155.
104. Wittbrodt, P.R., Palmer, C.D., *Reduction of Cr(VI) in the presence of excess fulvic acid*, **Environ. Sci. Technol.**, 1995, 29, p.255-263.
105. Wittbrodt, P.R., Palmer, C.D., *Effect of temperature, ionic strength, background electrolytes, and Fe(III) on the reduction of hexavalent chromium by soil humic substances*, 1996, 30, p.2470-2477.
106. Steward, M.A., Jardine, P.M., Barnett, M.O., Mehlhorn, T.L., Hyder, L.K., McKay, L.D., *Influence of soil geochemical and physical properties on the sorption and bioaccessibility of chromium(III)*, **J. Environ. Qual.**, 32, 2003, p.129-137.
107. Deng, B., Stone, A.T., *Surface-catalysed chromium(VI) reduction: the TiO₂-Cr(VI)-mandelic acid system*, **Environ. Sci. Technol.**, 30, 1996a, p.463-472.

108. Chen, J.M., Hao, O.J., *Microbial chromium (VI) reduction*, **Crit. Rev. Environ. Sci.**, 28(3), 1998, p.19-251.
109. Brigatti, M.F., Franchini, G., Lugli, C., Medici, L., Poppi, L., Turci, E., *Interaction between aqueous chromium solutions and layer silicates*, **Appl. Geochem.**, 15, 2000, p.1307-1316.
110. Doyle, C.S., Kendelewicz, T., Bostiki, B.C., Brown Jr., G.E., *Soft x-ray spectroscopic studies of the reaction of fractured pyrite surfaces with Cr(VI)-containing aqueous solutions*, **Geochim. Cosmochim. Acta**, 68, 2004, p. 4287-4299.
111. Kendelewicz, T., Liu, P., Doyle, C.S., Brown Jr., G.E., *Spectroscopic study of the reaction of aqueous Cr(VI) with Fe₃O₄(111) surfaces*, **Surf. Sci.**, 469, 2000, p.144-163.
112. Lancy, L. E., *Treatment of Spent Cooling Waters*, U.S. Patent 3,294,960, 1966.
113. Eary, L.E. Rai, D. *Kinetics of chromate reduction by ferrous ions derived from hematite and biotite at 25 °C*, **Am. J. Sci.**, 289, 1989, p.180-213.
114. Buerge, I.J., Hug, S.J., *Influence of mineral surfaces on chromium (VI) reduction by iron(II)*, **Environ. Sci. Technol.**, 1999, 33, p.4285-4291.
115. Brown Jr., G.E., Chambers, S.A., Amonette, J.E., Rustad, J.R., Kendelewicz, T., Liu, P., Doyle, C.S., Grolimund, D., Foster-Mills, N.S., Joyce, S.A., Thevuthasan, S., *Interaction of water and aqueous chromium ions with iron oxide surfaces*, Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 778, Nuclear Site Remediation – First Accomplishments of the Environmental Management Science Program, Eds. P.G. Eller and W.R. Heineman, 2001, p. 212-246, Am. Chem. Soc., Columbus, OH.
116. Peterson, M.L., White, A., Brown, G.E., Parks, G.A., *Surface passivation of magnetite by reaction with aqueous Cr(VI): XAFS and TEM results*, **Environ. Sci. Technol.**, 31, 1997, p.1573-1576.
117. Higgins, T.E., Halloran, A.R., Petura, J.C., *Traditional and innovative treatment methods for Cr(VI) in soil*, **J. Soil Contam.**, 6(6), 1997, p.767-797.
118. Bartlett, R.J., James, B.R., *Behavior of Chromium in Soils: III. Oxidation*, **J. Environ. Qual.**, 8, 1979, p.31-35.
119. Fendorf, S.E., Zasoski, R.J., *Chromium (III) Oxidation by β -MnO₂. 1: Characterization*, **Environ. Sci. Technol.**, 26, 1992, p.79-85.
120. Riser, J.A., Bailey, G.W., *Spectroscopic study of surface redox reactions with manganese oxides*, **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 56, 1992, p.82-88.
121. Johnson, A.C., Xyla, A., *The oxidation of chromium(III) to chromium(VI) on the surface of manganite (γ -MnOOH)*, **Geochim. Cosmochim. Acta**, 55, 1991, p.2861-2866.
122. Guha, H., Saiers, J.E., Brooks, S., Jardine, P., Jayachandran, K., *Chromium transport, oxidation, and adsorption in manganese-coated sand*, **J. Contam. Hydrol.**, 49, 2001, p.311-334.
123. Korte, N.E., Skopp, J., Fuller, W.H., Niebla, E.E., Aleshii, B.A., *Trace element movement in soils: influence of soil physical and chemical properties*, **Soil. Sci.**, 122, 1976, p.350-359.
124. Griffin, R.A., Shimp, N.F., *Attenuation of pollutants in municipal landfill leachate by clay minerals*, EPA-600/ 2-78-157, 1978.
125. Stackhouse, R.A., Benson, W.H., *The effect of humic acid on the toxicity and bioavailability of trivalent chromium*, **Ecotoxicol. Environ. Safety**, 17, 1989, p.105-111.
126. Davis, J.A., Leckie, J.O., *Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. III. Adsorption of anions*, **J. Coll. Interf. Sci.**, 74, 1980, p.32-43.
127. Mayes, M.A., Jardine, P.M., Larsen, I.L., Brooks, S.C., Fendorf, S.E., *Multispecies transport of metal-EDTA complexes and chromate undisturbed columns of weathered fractured saprolite*, **J. Contam. Hydrol.**, 45, 2000, p.243-265.

128. Zarchara, J.M., Girvin, D.C., Schmidt, R.L., Resch, C. T., *Chromate adsorption on amorphous iron oxyhydroxide in presence of major ground water ions*, **Environ. Sci. Technol.**, 21, 1987, p.589-594.
129. Pansar-Kallio, M., Reinikainen, S.P., Oksanen, M., *Interactions of soil components and their effects on speciation of chromium in soils*, **Anal. Chim. Acta**, 439, 2001, p.9-17.
130. Anderson, R.A., *Chromium metabolism and its role in disease processes in man*, **Clin. Physiol. Biochem.**, 4, 1986, p.31-41.
131. * * *, *Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) toxicological profile for chromium*, U.S. Department of Health and Human Services, 1993, Public Health Service.
132. * * *, *Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) toxicological profile for chromium (update)*, U.S. Department of Health and Human Services, 1998, Public Health Service.
133. Anderson, R.A., Polansky, M.M., Bryden, N.A., *Effects of chromium supplementation on urinary Cr excretion of human subjects and correlation of Cr excretion with selected clinical parameters*, **J. Nutr.**, 113, 1983, p.276-281.
134. Bunker, V.W., Lawson, M.S., Delves, H.T., *The uptake and excretion of chromium by the elderly*, **Am. J. Clin. Nutr.**, 39, 1984, p.797-802.
135. De Flora, S., Badolati, G.S., Serra, D., *Circadian reduction of chromium in the gastric environment*, **Mutat. Res.**, 192, 1987, p.169-174.
136. Spruit, D., Van Neer, F.C.J., *Penetration rate of Cr(III) and Cr(VI)*, **Dermatological**, 132, 1966, p.179-182.
137. Bruynzeel, D.P., Hennipman, G., Van Ketel, W.G., *Irritant contact dermatitis and chromiumpassivated metal*, **Contact Derm.**, 19, 1988, p.175-179.
138. Fregert, S., *Chromium valencies and cement dermatitis*, **Br. J. Dermatol.**, 105(21), 1981, p.7-9.
139. Kaufman, D.B., DiNicola, W., McIntosh, R., *Acute potassium dichromate poisoning: Treated by peritoneal dialysis*, **Am. J. Dis. Child.**, 119, 1970, p.374-376.
140. Schroeder, H.A., Balassa, J.J., Tipton, I.H., *Abnormal trace metals in man — Chromium*, **J. Chron. Dis.**, 15, 1962, p.941-964.
141. Kerger, B.D., Finley, B.L., Corbett, G.E., *Ingestion of chromium(VI) in drinking water by human volunteers: Absorption, distribution, and excretion of single and repeated doses*, **J. Toxicol. Environ. Health**, 50, 1997, p.67-95.
142. Wiegand, H.J., Ottenwalder, H., Bolt, H.M., *Fast uptake kinetics in vitro of ⁵¹Cr(VI) by red blood cells of man and rat*, **Arch. Toxicol.**, 57, 1985, p.31-34.
143. Debetto, P., Luciani, S., *Toxic effect of chromium on cellular metabolism*, **Sci. Total. Environ.**, 71, 1988, p.365-377.
144. Suzuki, Y., Fukuda, K., *Reduction of hexavalent chromium by ascorbic acid and glutathione with special reference to the rat lung*, **Arch. Toxicol.**, 64, 1990, p.169-176.
145. Lewalter, J., Korallus, U., Harzdorf, C., *Chromium bond detection in isolated erythrocytes: a new principle of biological monitoring of exposure to hexavalent chromium*, **Int. Arch. Occup. Environ. Health.**, 55, 1985, p.305-318.
146. O'Flaherty, E.J., *A physiologically-based model of chromium kinetics in the rat*, **Toxicol. Appl. Pharmacol.**, 138, 1996, p.54-64.
147. Anderson, R.A., *Recent advances in the clinical and biochemical effects of chromium deficiency*, **Prog. Clin. Biol. Res.**, 380, 1993, p.221-234.
148. Anderson, R.A., *Chromium and parenteral nutrition*, **Nutrition**, 11, 1995, p.83-86.
149. * * *, *Health assessment document for chromium*, Research Triangle Park, NC: Environmental Assessment and Criteria Office, U.S. Environmental Protection Agency, 1984, EPA600/8-83-014F.

150. * * *, *Chromium public health statement*, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/phs7.html>
151. Cheryl, P., Susan, M.B., *Reflections on Hexavalent Chromium: Health Hazards of an Industrial Heavyweight*, **Env. Health Persp.**, 108(9), 2000, p.48-58.
152. Dammeyer, K., Herman, R., *Chromium: The risk and fix*, **Wat. Cond. Purif. Mag.**, 43(8), 2001, p. 98-102.
153. Saryan, L.A., Reedy, M., *Chromium determinations in a case of chromic acid ingestion*, **J. Anal. Toxicol.**, 12, 1988, p.162-164.
154. Clochesy, J.M., *Chromium ingestion: A case report*, **J. Emerg. Nurs.**, 10, 1984, p.281-282.
155. Fowler, J., *Allergic contact dermatitis to metals*, **Am. J. Contact. Derm.** 1(4), 1990, p.212-223.
156. Goitre, M., Bedello, P.G., Cane, D., *Chromium dermatitis and oral administration of the metal*, **Contact Dermatitis**, 8, 1982, p.208-209.
157. Cohen, S.R., Davis, D.M., Kramkowski, R.S., *Clinical manifestations of chronic acid toxicity: Nasal lesions in electroplate workers*, **Cutis**, 13, 1974, p.558-281.
158. Lindberg, E., Hedenstierna, G., *Chrome plating: Symptoms, finding in the upper airways, and effects on lung functions*, **Arch. Environ. Health**, 38(6), 1983, p.367-374.
159. Alderson, M.R., Rattan, N.S., Bidstrup, L., *Health of workmen in the chromate-plating industry in Britain*, **Br. J. Ind. Med.** 38, 1981, p.117-124.
160. Alexander, B.H., Checkoway, H., Wechsler, M.S., *Lung cancer in chromate-exposed aerospace workers*, **J. Occup. Environ. Med.** 38(12), 1996, p.1253-1258.
161. Axelsson, G., Rylander, R., Schmidt, A., *Mortality and incidence of tumours among ferrochromium workers*, **Br. J. Ind. Med.**, 37, 1980, p.121-127.
162. Bianchi, V., Levis, A.G., *Review of genetic effects and mechanisms of action of chromium compounds*, **Sci. Total. Environ.** 71, 1988, p.351-355.
163. Davies, J.M., *Lung cancer mortality among workers making lead chromate and zinc chromate pigments at three English factories*, **Br. J. Ind. Med.** 41, 1984, p.158-169.
164. Frentzel-Beyme, R., *Lung cancer mortality of workers employed in chromate pigment factories*, **J. Cancer Res. Clin. Oncol.** 105, 1983, p.183-188.
165. Hayes, R.B., Sheffet, A., Spirtas, R., *Cancer mortality among a cohort of chromium pigment workers*, **Am. J. Ind. Med.** 16, 1989, p.127-133.
166. Korallus, V., Lange, H., Ness, A., *Relationships between precautionary measures and bronchial carcinoma mortality in the chromate-producing industry*, **Arb. Soc. Med. Prev.**, 17(7), 1982, p.159-167.
167. Langard, S., Vigander, T., *Occurrence of lung cancer in workers in producing chromium Pigments*, **Br. J. Ind. Med.**, 40, 1983, p.71-74.
168. Mancuso, T.F., *Chromium as an industrial carcinogen: part 1*, **Am. J. Ind. Med.**, 31, 1997, p.129-139.
169. Rosenman, K.D., Stanbury, M.S., *Risk of lung cancer among former chromium smelter workers*, **Am. J. Ind. Med.**, 29, 1996, p.491-500.
170. Satoh, H., Fukuda, Y., Terii, K., *Epidemiologic study of workers engaged in the manufacturing of chromium compounds*, **J. Occup. Med.** 23(12), 1981, p.835-838.
171. * * *, *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans Chromium, nickel and welding*, World Health Organization, Lyons, France, IARC, Vol. 49, 1990, p.49-256.
172. Bagchi, D., Stohs, S.J., Downs, B.W., *Cytotoxicity and oxidative mechanisms of different forms of chromium*, **Toxicology**, 180, 2002, p.5-22.
173. Borges, K.M., Wetterhahn, K.E., *Chromium cross-links glutathione and cysteine to DNA*, **Carcinogenesis**, 10, 1989, p.2165-2168.

174. Coogan, T., Motz, J., Snyder, C., *Differential DNA-protein crosslinking in lymphocytes and liver following chronic drinking water exposure of rats to potassium chromate*, **Toxicol. Appl. Pharmacol.**, 109, 1991, p.60-72.
175. Rajaram, R., Nair, U.B., Ramasami, T., *Chromium (III) induced abnormalities in human lymphocyte callproliferation: evidence for apoptosis*, **Bioch. Biophys. Res. Comm.**, 210(2), 1995, p.434-440.
176. Stearns, M.D., Silveira, M.S., Wolf, K.K., *Chromium(III) tris(picolinate) is mutagenic at the hypoxanthine (guanine) phosphoribosyltransferase locus in Chinese hamster ovary cells*, **Mutat. Res.**, 513, 2002, p.135-142.
177. Dreyfuss, J., *Characterization of a sulfate and thiosulfate transporting system in Salmonella typhimurium*, **J. Biol. Chem.**, 239, 1964, p.2292-2297.
178. Hryniewicz, M., Sirko, A., Palucha, A., *Sulfate and thiosulfate transport in Escherichia coli K-12: identification of a gene encoding a novel protein involved in thiosulfate binding*, **J. Bacteriol.**, 172, 1990, p.3358-3366.
179. Karbonowska, H., Wiater, A., Hulanicka, D., *Sulphate permease of Escherichia coli K12*, **Acta Biochim. Pol.**, 24, 1977, p.329-334.
180. Ohtake, H., Cervantes, C., Silver, S., *Decreased chromate uptake in Pseudomonas fluorescens carrying a chromate resistance plasmid*, **J. Bacteriol.**, 169, 1987, p.3853-3856.
181. Nies, A., Nies, D.H., Silver, S., *Cloning and expression of plasmid genes encoding resistance to chromate and cobalt in Alcaligenes eutrophus*, **J. Bacteriol.**, 171, 1989, p.5065-5070.
182. Borst-Pauwels, G.W.F.H., *Ion transport in yeast*, **Biochim. Biophys. Acta**, 650, 1981, p.88-127.
183. Cervantes, C., Campos-Garcia, J., Devars, S., Gutierrez-Corona, F., *Interactions of chromium with microorganisms and plants*, **FEMS Microbiol. Rev.**, 25, 2001, p.335-347.
184. Sims, I.R., Reynolds, P.J., *Effects of atmospheric pollution on a lichenophagous lepidopteran*, **Ecotoxicol. Environ. Saf.**, 42, 1999, p.30-34.
185. Mishra, S., Singh, V., Srivastava, S., Srivastava, R., Srivastava, M.M., *Studies on uptake of trivalent and hexavalent chromium by maize(Zea mays)*, **Food Chem. Toxicol.** 33, 1995, p.393-397.
186. Kleiman, I.D., Cogliatti, D.H., *Chromium removal from aqueous solutions by different plant species*, **Environ. Technol.** 19, 1998, p.1127-1132.
187. Zayed, A., Lytle, C.M., Qian, J.H., Terry, N., *Chromium accumulation, translocation and chemical speciation in vegetable crops*, **Planta**, 206, 1998, p.293-299.
188. Huffman Jr., E.W.D., Allaway, W.H., *Chromium in plants: distribution in tissues, organelles and extracts and availability of bean leaf Cr to animals*, **J. Agric. Food Chem.**, 21, 1973, p.982-986.
189. Srivastava, S., Nigam, R., Prakash, S., Srivastava, M.M., *Mobilization of trivalent chromium in presence of organic acids: a hydroponic study of wheat plant (Triticum vulgare)*, **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, 63, 1999, p.524-530.
190. Skeffington, R.A., Shewry, P.R., Peterson, P.J., *Chromium uptake and transport in barley seedlings (Hordeum vulgare L.)*, **Planta** 132, 1976, p.209-214.
191. Ramachandran, V., D'Souza, R.J., Mistry, K.B., *Uptake and transport of chromium in plants*, **J. Nuclear Agric. Biol.** 9, 1980, p.126-128.
192. Brown, S.L., Chaney, R.L., *Zinc and cadmium uptake by hyperaccumulator Thlaspi caerulescens grown in nutrient solutions*, **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 59, 1995, p.125-133.
193. Salt, D.E., Blaylock, M., *Phytoremediation: a novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants*, **Biotechnology**, 13, 1995, p.468-474.

194. Vonwiren, N., Marschner, H., Romheld, V., *Roots of iron-efficient maize also absorb phytosiderophore-chelated zinc*, **Plant Physiol.**, 111, 1996, p.1119-1125.
195. Crowley, D.E., Wang, Y.C., *Mechanisms of iron acquisitions from siderophores by microorganisms and plants*, **Plant Soil**, 130, 1991, p.179-198.
196. Srivastava, S., Shanker, K., Srivastava, S., Shirvastav, R., Srivastava, M.M., *Effect of selenium supplementation on the uptake and translocation of chromium by spinach (*Spinacea oleracea*)*, **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, 60, 1998, p.750-758.
197. Lytle, C.M., Lytle, F.W., Yang, N., Qian, J.H., Hansen, D., *Reduction of Cr(VI) to Cr(III) by wetland plants: potential for in situ heavy metal detoxification*, **Environ. Sci. Technol.**, 32, 1998, p.3087-3093.
198. Travieso, L., Canizarez, R.O., Borja, R., Benitez, F., Dominguez, A.R., *Heavy metal removal by microalgae*, **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, 62, 1999, p.144-151.
199. Brady, D., Letebele, B., Duncan, J.R., Rose, P.D., *Bioaccumulation of metals by *Scenedesmus*, *Selenastrum* and *Chlorella* algae*, **Water SA**, 20, 1994, 213-218.
200. Lasheen, M.R., Shiehata, S.A., Ali, G.H., *Effect of cadmium, copper and chromium(VI) on the growth of the Nile (Egypt) water algae*, **Wat. Air Soil Pollut.**, 50, 1990, p.19-30.
201. Brochiero, E., Bonaly, J., Mestre, J.C., *Toxic action of hexavalent chromium on *Euglena gracilis* strain Z grown under heterotrophic conditions*, **Arch. Environ. Contam. Toxicol.**, 13, 1984, p.603-608.
202. Hauschild, M.Z. *Putrescine (1,4-diaminobutane) as an indicator of pollution-induced stress in higher plants: barley and rape stressed with Cr(III) or Cr(VI)*, **Ecotoxicol. Environ. Saf.**, 26, 1993, p.228-247.
203. Wittbrodt, P.R., Palmer, C.D., *Reduction of Cr(VI) by soil humic acids*, **Eur. J. Soil Sci.**, 1997, 48, p.151-162.
204. Fendorf, S.E., Li, G., *Kinetics of chromate reduction by ferrous iron*, **Environ. Sci. Technol.**, 1996, 30, p.1614-1617.
205. Pettine, M., D'Ottone, L., Campanella, L., Millero, F.J., Passino, R., *The reduction of chromium (VI) by iron(II) in aqueous solutions*, **Geochim. Cosmochim. Acta**, 62, 1998, p.1509-1519.
206. Sedlak, D.L., Chan, P.G., *Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron*, **Geochim. Cosmochim. Acta**, 1997, 61, p.2185-2192.
207. Espenson, J.H., *Rate studies on the primary step of the reduction of chromium(VI) by iron(II)*, **J. Am. Chem. Soc.**, 92, 1970, p. 1880-1883.
208. Westheimer, F.H., *The mechanisms of chromic acid oxidations*, **Chem. Rev.**, 45, 1949, p.419-451.
209. Anderson L.D., Kent D.B., Davis J. A., *Batch experiments characterizing the reduction of Cr(VI) using suboxic material from a mildly reducing sand and gravel aquifer*, **Environ. Sci. Technol.**, 28, 1994, p.178-185.
210. Eary L.E., Rai D., *Chromate reduction by subsurface soils under acidic conditions*, **Soil Sci. Soc. Am. J.** 55, 1991, p.676-683.
211. James, B.R., *A hexavalent chromium solubility and reduction in alkaline soils enriched with chromite ore processing residue*, **J. Environ. Qual.**, 23, 1994, p. 227-233.
212. Kieber, R.J., Helz, G.R., *Indirect photoreduction of aqueous chromium (VI)*, **Environ. Sci. Technol**, 26, 1992, p.307-312.
213. Tzou, Y.M., Wang, M.K., Loeppert, R.H., *Effect of N-hydroxyethyl-ethylenediamine-triacetic acid (HEDTA) on Cr(VI) reduction by Fe(II)*, **Chemosphere**, 51, 2003, p.993-1000.
214. Powell, R.M., Puls, R.W., Blowes, D.W., *Permeable reactive barrier technologies for contaminant remediation*, 1998, U.S. EPA/600/R-98/125.

215. Sato, N., *Some concepts of corrosion fundamentals*, **Corros.Sci.**, 27, 1987, p.421-433.
216. Ozer, A., Altundogan, H.S., Erdem, M., Tumen, F., *A study on the Cr(VI) removal from aqueous solutions by steel wool*, **Env. Pollution.**, 97, 1997, p.107-112.
217. Liang, L., Korte, N., Gu, B., Puls, R., Reeter, C., *Geochemical and microbial reactions affecting the long-term performance of in situ 'iron barriers'*, **Adv. Environ. Res.**, 4, 2000, p.273-286.
218. Puls, R.W., Blowes, D.W., Gillham, R.W., *Long-term performance monitoring for a permeable reactive barrier at the U.S. Coast Guard Support Center. Elizabeth City, North Carolina*, **J. Hazard. Mat.**, 68, 1999, p.109-124.
219. Puls, R.W., Paul, C.J., Powell, R.M., *The application of in situ permeable reactive (zero-valent iron) barrier technology for the remediation of chromate-contaminated groundwater: a field test*, **Appl. Geochem.**, 14, 1999, p.989-1000.
220. McMurtry, D.C., Elton, R.O., *New approach to in-situ treatment of contaminated groundwaters*, **Environ. Progr.**, 4 (3), 1985, p.168-170.
221. Morrison, S.J., Spangler, R.R., *Chemical barriers for controlling groundwater contamination*, **Environ. Progr.** 12(3), 1993, p.175-181.
222. Starr, R.C., Cherry, J.A., *In situ remediation of contaminated ground water: the funnel-and-gate system*, **Ground Water**, 32, 1994, p.465-477.
223. Gould, J.P. *The kinetics of hexavalent chromium reduction by metallic iron*, **Wat. Res.**, 16, 1982, p.871-877.
224. Focht, R., Vogan, J., O'Hannesin, S., *Field application of reactive iron walls for in-situ degradation of volatile organic compounds in groundwater*, **Remediation**, 6 (3), 1996, p.81-94.
225. Johnson, T., Scherer, M.M., Tratnyek, P.G., *Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal*, **Environ. Sci. Technol.**, 30, 1996, p.2634-2640.
226. Roberts, A.L., Totten, L.A., Arnold, W., Burris, D.R., Campbell, T., *Reductive elimination of chlorinated ethylenes by zero-valent metals*, **Environ. Sci. Technol.**, 30, 1996, p.2655-2659.
227. Pettine, M., Barra, I., Campanella, L., Millero, F.J., *Effect of metals on the reduction of chromium(VI) with hydrogen sulfide*, **Wat. Res.**, 32, 1998, p.2807-2813.
228. Hafiane, A., Lemordant, D., Dhahbi, M., *Removal of hexavalent chromium by nanofiltration*, **Desalination**, 2000, 130, p.305-312.
229. Kremen, S., Knappe, P., *Fighting fouling with crosslinked polyamide-urea membranes*, **Wat. Cond. Purif. Mag.**, 41(7), 1999, p.48-50.
230. Liteanu, C., Rădulescu, G., *Bazele membranologiei*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1984.
231. Mohamed, L., *Membrane filtration for small systems. Part1*, **Wat. Cond. Purif. Mag.**, 41(7), 1999, p.56-60.
232. Wagner, J., *Membrane filtration handbook. Practical tips and hints*, Second Edition, Revision 2, Osmonics Inc., 2001.
233. * * *, *Membrane treatment of wood preserving site groundwater by SBP Technologies, Inc. Applications analysis report*, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, 1993, EPA/540/AR92/014.
234. Cassano, A., Drioli, E., Molinari, *Recovery and reuse of chemicals in unhairing, degreasing and chromium tanning processes by membranes*, **Desalination**, 113, 1997, p.251-261.
235. Cassano, A., Molinari, R., Romano, M., Drioli, E., *Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane processes. A review*, **J. Membr. Sci.**, 181, 2000, p.111-126.

236. Hafez, A.I., El-Manharawy, M.S., Khedr, M.A., *RO membrane removal of unreacted chromium from spent tanning effluent. A pilot study, Part 2*, **Desalination**, 144, 2002, p.237-242.
237. Scholz, W., Lucas, M., *Techno-economic evaluation of membrane filtration for the recovery and re-use of tanning chemicals*, **Wat. Res.**, 37, 2003, p.1859-1867.
238. Shaalan, H.F., Sorour, M.H., Tewfik, S.R., *Simulation and optimization of a membrane system for chromium recovery from tanning wastes*, **Desalination**, 141, 2001, p.315-324.
239. Alguacil, F.J., Caravaca, C., Martin, M.I., *Transport of chromium(VI) through a Cyanex 921-supported liquid membrane from HCl solutions*, **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, 78(10), 2003, p.1048-1053.
240. Bhowal, A., Datta, S., *Studies on transport mechanism of Cr(VI) extraction from an acidic solution using liquid surfactant membranes*, **J. Membrane Sci.**, 188, 2001, p.1-8.
241. Cengeloglu, Y., Tor, A., Kir, E., Ersoz, M., *Transport of hexavalent chromium through anion-exchange membranes*, **Desalination**, 154, 2003, p.239-246.
242. Ding, S.L., Zhao, C.C., Ren, H.J., Yang, J., *Removal of Cr (VI) by an emulsion liquid membrane*, **J. Soc. Leath. Tech. Chem.**, 87(3), 2003, p.98-102.
243. Li, H.X., He, X.W., Liang, Y.H., *Emulsion liquid membrane for the recovery chromium (VI) from effluents using monosuccinimide and bisuccinimide as surfactant*, **Sep. Sci. Technol.**, 38(7), 2003, p.1633-1648.
244. Park, S.W., Kim, G.W., Kim, S.S., Sohn, I.J., *Facilitated transport of Cr(VI) through a supported liquid membrane with trioctylmethylammonium chloride as a carrier*, **Sep. Sci. Technol.**, 36(10), 2001, p.2309-2326.
245. Singh, D.K., Bharadwaj, R.K., Srivastava, B., Sahu, A., *Extraction of hexavalent chromium from aqueous solution by emulsion liquid membrane*, **J. Sci. Ind. Res.**, 61(7), 2002, p.538-542.
246. Han, I., Schlautman, M.A., Batchelor, B., *Removal of hexavalent chromium from groundwater by granular activated carbon*, **Wat. Environ. Res.**, 72, 2000, 29-39.
247. Park, S.J., Jang, Y.S., *Pore structure and surface properties of chemically modified activated carbons for adsorption mechanism and rate of Cr(VI)*, **J. Colloid Interface Sci.**, 249, 2002, p.458-463.
248. Hu, Z., Lei, L., Li, Y., Ni, Y., *Chromium adsorption on high-performance activated carbons from aqueous solution*, **Sep. Purif. Technol.**, 31, 2003, p.13-18.
249. Lyubchik, S.I., Lyubchik, A.I., Galushko, O.L., Tikhonova, L.P., Vital, J.Fonseca, I.M., Lyubchik, S.B., *Kinetics and thermodynamics of the Cr(III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes*, **Coll.Surf.A.**, 242, 2004, p.151-158.
250. Khan, S.A., Rehman, R., Khan, M.A., *Adsorption of chromium(III), chromium (VI) and silver(I) on bentonite*, **Waste Manag.**, 15(4), 1995, p.271-282.
251. Williams, C.J., Aderhold, D., Edyvean, R.G., *Comparison between biosorbents for the removal of metal ions from aqueous solutions*, **Wat. Res.**, 32, 1998, p.216-224.
252. Malik, A., *Metal bioremediation through growing cells*, **Environ. Int.**, 30, 2004, p.261-278.
253. Brierley, C.L., *Bioremediation of metal-contaminated surface and groundwater*, **Geomicrobiol. J.**, 8, 1990, p.201-23.
254. Schmitt, D., Muller, A., Csogor, Z., Frimmel, F.H., Posten, C., *The adsorption kinetics of metal ions onto different microalgae and siliceous earth*, **Wat. Res.**, 35, 2001, p.779-785.
255. Srinath, T., Verma, T., Ramteke, P.W., Garg, S.K., *Chromium biosorption and bioaccumulation by chromate resistant bacteria*, **Chemosphere**, 48, 2002, p.427-435.

256. Guha H., Jayachandran K., Maurrasse F., *Microbiological reduction of chromium(VI) in presence of pyroiusite-coated sand by Shewanella alga Simidu ATCC 55627 in laboratory column experiments*, **Chemosphere**, 52(1), 2003, 175-183.
257. Laxman, R.S., More, S., *Reduction of hexavalent chromium by Streptomyces griseus*, **Minerals Eng.**, 15, 2002, p.831-837.
258. Romanenko, V.I., Koren'Ken, V.N., *A pure culture of bacteria utilising chromates and bichromates as hydrogen acceptors in growth under naerobic conditions*, **Microbiology**, 46, 1977, p.414-417.
259. Horitsu, H., Futo, S., Miyazawa, Y., Ogai, S., Kawai, K., *Enzymatic reduction of hexavalent chromium by hexavalent chromium tolerant Pseudomonas ambigua G-1*, **Agric. Biol. Chem.**, 51, 1987, p.2417-2420.
260. Bopp, L.H., Ehrlich, H.L., *Chromate resistance and reduction in Pseudomonas fluorescens strain LB300*, **Arch. Microbiol.**, 150, 1988, p.426-431.
261. Hardoyo, K.J., Ohtake, H., *Effects of heavy metal cations on chromate reduction by Enterobacter cloacae HO1*, **J. Gen. Appl. Microbiol.**, 37, 1991, p.519-522.
262. Wang, P., Mori, T., Komori, K., Sasatsu, M., Toda, K., Ohtake, H., *Isolation and characterization of an Enterobacter cloacae strain that reduces hexavalent chromium under anaerobic conditions*, **Appl. Environ. Microbiol.**, 55, 1989, p.1665-1669.
263. Das, S., Chandra, A.L., *Chromate reduction in Streptomyces*, **Experientia**, 46, 1990, p.731-733.
264. Ishibashi, Y., Cervantes, C., Silver, S., *Chromium reduction in Pseudomonas putida*, **Appl. Environ. Microbiol.**, 56, 1990, p.2268-2270.
265. Llovera, S., Bonet, R., Simon-Pujol, M.D., Congregado, F., *Chromate reduction by resting cells of Agrobacterium radiobacter EPS-916*, **Appl. Environ. Microbiol.**, 59, 1993, p.3516-3518.
266. Cooke, V.M., Hughes, M.N., Poole, R.K., *Reduction of chromate by bacteria isolated from the cooling water of electricity generating station*, **J. Ind. Microbiol.**, 14, 1995, p.323-328.
267. Dhakephalkar, P.K., Bhide, J.V., Paknikar, K.M., *Plasimid mediated chromate reduction and resistance in Pseudomonas mendocina MCM B-180*, **Biotech. Lett.**, 18, 1996, p.1199-1202.
268. Garbisu, C., Alkorta, I., Llama, M.J., Serra, J.L., *Aerobic chromate reduction by Bacillus subtilis*, **Biodegradation**, 9, 1998, p.133-141.
269. Shen, H., Wang, Y.T., *Biological redution of chromium by E. coli*, **J. Environ. Eng.**, 120, 1994, p.560-572.
270. Hansel, C.M., Wielinga, B.W., Fendorf, S. *Structural and compositional evolution of Cr/Fe solids after indirect chromate reduction by dissimilatory iron-reducing bacteria*, **Geochim. Cosmochim. Acta**, 67(3), 2003, p.401-412.
271. Wielinga, B., Mizuba, M.M., Hansel, C., Fendorf, S., *Iron promoted reduction of chromate by dissimilatory iron-reducing bacteria*, **Environ. Sci. Technol.**, 35, 2001, p.522-527.
272. Tebo, B.M., Obraztsova, A.Y., *Sulfate reducing bacterium grows with Cr(VI), U(VI), Mn(IV), and Fe(III) as electron acceptors*, **FEMS Microbiol.Lett.**, 162, 1998, p.193-198.
273. Lovley, D.R., Phillips, E.J.P., *Reduction of chromate by Desulfovibrio vulgaris and its c₃ cytochrome*, **Appl. Environ. Microbiol.**, 60, 1994, p.726-728.
274. Gadd, G.M., *Heavy metal accumulation by bacteria and other microorganisms*, **Experientia**, 46, 1990, p.834-840.
275. Hu, M.Z., Norman, J.M., Faison, B.D., Reeves, M.E., *Biosorption of uranium by Pseudomonas aeruginosa strain CSU: characterization and comparison studies*, **Biotechnol. Bioeng.**, 51, 1996, p.237-247.

276. Lakatos, J., Brown, S.D., Snape, C.E., *Coals as sorbents for the removal and reduction of hexavalent chromium from aqueous waste streams*, **Fuel**, 81, 2002, p.691-698.
277. Nakano, Y., Takeshita, K., Tsutsumi, T., *Adsorption mechanism of hexavalent chromium by redox within condensed-tannin gel*, **Wat. Res.**, 35(2), 2001, p.496-500.
278. **Gheju, M.**, *Removal of Cr(VI) from aqueous solution by use of low cost waste materials*, **Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timișoara)**, 47 (61), 1-2, 2002, p.17-20.
279. Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, M., *Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents*, **Adv. Env. Res.**, 6, 2002, p.533-540.
280. Das, D.D., Mahapatra, R., Pradhan, J., Das, S.N., Thakur, R.S., *Removal of chromium(VI) from aqueous solution using activated cow dung carbon*, **J. Coll. Interf. Sci.**, 232, 2000, p.235-240.
281. Cimino, G., Passerini, A., Toscano, G., *Removal of toxic cations and Cr(VI) from aqueous solution by hazelnut shell*, **Wat. Res.**, 34(11), 2000, p. 2955-2962.
282. Daneshvar, N., Salari, D., Aber, S., *Chromium adsorption and Cr(VI) reduction to trivalent chromium in aqueous solutions by soya cake*, **J. Hazard. Mat.**, B97, 2002, p.49-61.
283. Rios, J.V., Bess-Oberto, L., Tiemann, K.J., Gardea-Torresdey, J.L., *Investigation of metal ion binding by agricultural by-products*, Proceedings of the 1999 Conference on Hazardous Waste Research, 24-27 May, St.Louis, Missouri, p.121-129.
284. Dokken, K., Gamez, G., Herrera, I., Tiemann, K.J., Pingitore, N.E., Chianelli, R.R., Gardea-Torresdey, J.L., *Characterization of chromium(VI) bioreduction and chromium(III) binding to Alfalfa biomass*, Proceedings of the 1999 Conference on Hazardous Waste Research, 24-27 May, St.Louis, Missouri, p.101-113.
285. Baig, T.H., Garcia, A.E., Tiemann, K.J., Gardea-Torresdey, J.L., *Adsorption of heavy metal ions by the biomass of Solanum elaeagnifolium (Silverleaf night-shade)*, Proceedings of the 1999 Conference on Hazardous Waste Research, 24-27 May, St.Louis, Missouri, p.131-141.
286. Hussein, H., Ibrahim, S.F., Kandeel, K., Moawad, H., *Biosorption of heavy metals from waste water using Pseudomonas sp.*, **E. J. Biotech.**, 7(1), 2004, p.38-46.
287. De Silva, F., *Essentials of ion exchange*, 25th WQA Conference, March 17, 1999.
288. Meyers, P., *A history of softening*, **Wat. Contr. Purif. Mag.**, 45(8), 2003, p.28-30.
289. Michaud, C.F., *Boiler feed water – reducing scale and corrosion. Part 2 of 2*, **Wat. Cond. Purif. Mag.**, 43(4), 2001, p.38-42.
290. Michaud, C.F., *Water softening – yesterday, today and tomorrow*, **Wat. Cond. Purif. Mag.**, 45(8), 2003, p.32-33.
291. Strâmbeanu, N., Rus, V., Ursoiu, I., *Schimburi ionice, principii teoretice și aplicații în alimentările cu apă, Vol I*, Ed. Eurostampa, Timișoara, 1999.
292. De Silva, F., *Keeping chromium at bay*, **Water Technol.**, 24(5), 2001, p.59 - 63.
293. Sapari, N., Idris, A., Hisham, N., Hamid, A., *Total removal of heavy metal from mixed plating rinse wastewater*, **Desalination**, 106, 1996, p.419-422.
294. Sengupta, A.K., Lim, L., *Modeling chromate ion-exchange processes*, **A.I.Ch.E. J.**, 34(12), 1988, p.2019-2029.
295. Untea, I., Orbeci, C., Tudorache, E., Neagu, V., *Cr(VI) retention capacity and selectivity of some strong and weak base anion exchangers*, **Environ. Eng. Manag. J.**, 3(3), p.221-230.
296. Rengaraj, S., Yeon, K.H., Moon, S.H., *Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins*, **J. Hazard. Mat.**, B87, 2001, p.273-287.

297. Strâmbeanu, N., Gheju, M., *Limite cinetice ale recuperării ionilor Cr³⁺, Mn²⁺, Ni²⁺ și Co²⁺ din soluții diluate prin schimb cationic specific și nespecific*, **Rev. Chim.**, 53(3), 2002, p.229-231.
298. * * *, *Photochemistry*, Instructional Resources for Preservice and Inservice Chemistry Teachers, Department of Chemistry College, New Rochelle, 1994.
299. Kellner, R., Mermet, J.M., Otto, M., Widmer, H.M., *Analytical chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1998.
300. Khalil, L.B., Mourad, W.E., Rophael, M.W., *Photocatalytic reduction of environmental pollutant Cr(VI) over some semiconductors under UV/visible illumination*, **Appl. Cat. B: Environ.**, 17, 1998, p.267-273.
301. Mytych, P., Karocki, A., Stasicka, Z., *mechanism of photochemical reduction of chromium(VI) by alcohols and its environmental aspects*, **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, 160, 2003, p.163-170.
302. Abu-Saba, K.E., Sedlak, D.L., Flegel, A.R., *Indirect reduction of hexavalent chromium by copper in the presence of superoxide*, **Mar.Chem.**, 69, 2000, p.33-41.
303. Gimenez, J., Aguado, M.A., Cervera-March, S., *Photocatalytic reduction of chromium(VI) with titania powders in a flow system. Kinetics and catalyst activity*, **J. Molec. Catal. A:Chem.**, 105, 1996, p.67-78.
304. Yurkow, E.J., Hong, J., Min, S., Wang, S., *Photochemical reduction of hexavalent chromium in glycerol-containing solutions*, **Environ.Poll.**, 117, 2002, p.1-3.
305. Kaczynski, S.E., Kieber, R.J., *Trivalent photoproduction in natural waters*, **Environ. Sci. Technol.**, 27, 1993, p.1572-1576.
306. Voelker, B.M., Sedlak, D.L., *Iron reduction by photoproduced superoxide in seawater*, **Mar. Chem.**, 50, 1995, p.93-102.
307. O'Sullivan, D.W., Hanson, A.K., Miller, W.L., Kester, D.R., *Measurement of Fe(II) in surface water of the equatorial Pacific*, **Limnol. Oceanogr.**, 36, 1991, p.1727-1741.
308. Gheju, M., *Effects of pH, Fe(0) shape and ratio mass of Fe(0):volume of Cr(VI) solution on Cr(VI) reduction by scrap iron in aqueous solutions*, **Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timișoara)**, 49 (63), 1-2, 2004, p.108-110.
309. Gheju, M., Iovi, A., Bogatu, C., *Comparative researches concerning the decontamination of wastewater polluted with hexavalent chromium*, Proceedings of The 12th Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, Hungary, 2005, p.249-249.
310. * * *, SR ISO 11083, *Calitatea apei. Determinarea cromului (VI). Metoda spectrometrică utilizând 1,5,difenilcarbazona*, 1998.
311. Gheju, M., Iovi, A., *Kinetics of hexavalent chromium reduction by scrap iron*, **J. Hazard. Mat.**, 135 (1-3), 2006, p.66-73.
312. Davidescu, C., Păcurariu, C., *Curs de chimie fizică*, Litografia UPT, Timișoara, 1990.
313. Melitas, N., Chufe-Moscoso, O., Farrell, J., *Kinetics of soluble chromium removal from contaminated water by zerovalent iron media: corrosion inhibition and passive oxide effects*, **Environ. Sci. Technol.**, 35, 2001, p.3948-3953.
314. Alowitz, M.J., Scherer, M.M., *Kinetics of nitrate, nitrite and Cr(VI) reduction by iron metal*, **Environ. Sci. Technol.**, 36, 2002, p.299-306.
315. Ponder, S.M., Darab, J.G., Mallouk, T.E., *Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron*, **Environ. Sci. Technol.**, 34, 2000, p.2564-2569.
316. Odziemkowski, M.S., Schuhmacher, T.T., Gillham, R.W., Reardon, E.J., *Mechanism of oxide film formation on iron in simulating groundwater solutions: Raman spectroscopic studies*, **Corros. Sci.**, 40, 1998, p.371-389.

317. Melitas, N., Farrell, J., *Understanding chromate reaction kinetics with corroding iron media using Tafel analysis and electrochemical impedance spectroscopy*, **Environ. Sci. Technol.**, 36, 2002, p.5476-5482.
318. * * *, APHA, AWWA, WEF, *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 19th Edition, United Book Press, Inc., Baltimore, MdD, 1995.
319. * * *, SR ISO 6332, *Calitatea apei. Determinarea conținutului de fier. Metoda spectrometrică cu 1,10-fenantrolină*, 1996.
320. Sato, N., *An overview on the passivity of metals*, **Corros. Sci.**, 31, 1990, p.1-19.
321. Sato, N., *Surface oxide films affecting metallic corrosion*, **Corros. Sci. Technol.**, 31, 2002, p.265-274.
322. Fișel, S., Bold, A., *Chimie analitică cantitativă. Gravimetrie*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1973.
323. Kekedy, L., *Chimie analitică calitativă*, Ed. Scrisul Românesc, Craiova, 1982.
324. Pietrzyk, D.J., Frank, C.W., *Chimie Analitică*, Ed. Tehnică, București, 1989.
325. * * *, *Normativ privind stabilirea limitelor de încărcare cu poluanți a apelor uzate industriale și orășenești la evacuarea în receptorii naturali*, NTPA – 001/2002, Hotărârea 188/2002 pentru aprobarea unor norme privind condițiile de descărcare în mediul acvatic a apelor uzate.
326. Dalea, V., Cocheci, D., **Gheju, M.**, Duda, L., Brânzei, E., Manea, F., *Tratarea și depozitarea deșeurilor toxice și radioactive*, Editura Politehnica, Timișoara, 2002.

Cuprins

	pag.
1. Cromul și mediul înconjurător	1
1.1. Introducere.....	1
1.2. Obținerea cromului.....	2
1.3. Proprietăți fizico-chimice ale cromului.....	4
1.4. Reactivitatea și combinațiile cromului.....	6
1.5. Domenii de utilizare a cromului.....	7
1.5.1. Obținerea aliajelor cu proprietăți speciale.....	7
1.5.2. Acoperiri metalice.....	7
1.5.3. Obținerea unor pigmenți și mordanți.....	8
1.5.3.1. Pigmenți pentru vopsiri exterioare.....	8
1.5.3.2. Pigmenți anticorozivi pentru prevenirea coroziunii metalelor.....	8
1.5.3.3. Pigmenți utilizați în industria sticlei.....	9
1.5.4. Reactivi utilizați în industria prelucrării pieilor și a blănurilor.....	9
1.5.4.1. Tăbăcirea blănurilor.....	9
1.5.4.2. Mordansarea blănurilor.....	10
1.5.5. Obținerea materialelor refractare.....	10
1.5.6. Reactivi utilizați în industria conservării lemnului.....	10
1.6. Chimismul cromului în mediu.....	11
1.6.1. Chimismul cromului în apă.....	12
1.6.1.1. Specii ale cromului în soluții apoase.....	13
1.6.1.2. Reacții redox ale cromului în soluții apoase.....	17
1.6.1.3. Transportul cromului în apă.....	20
1.6.2. Chimismul cromului în atmosferă.....	21
1.6.2.1. Specii ale cromului în atmosferă.....	22
1.6.2.2. Reacții redox ale cromului în atmosferă.....	22
1.6.2.3. Transportul cromului în atmosferă.....	23
1.6.3. Chimismul cromului în sol și sedimente.....	24
1.6.3.1. Specii ale cromului în sol.....	24
1.6.3.2. Reacții redox ale cromului în sol.....	25
1.6.3.3. Transportul cromului în sol și sedimente.....	28
1.7. Comportarea cromului în organismul uman.....	29
1.7.1. Absorbția.....	29
1.7.1.1. Inhalarea.....	29
1.7.1.2. Ingerarea.....	29
1.7.1.3. Contactul dermal.....	29
1.7.2. Distribuția.....	30
1.7.3. Metabolismul.....	30
1.7.4. Excreția.....	30
1.8. Efecte ale compușilor cromului asupra sănătății oamenilor.....	31
1.8.1. Efecte toxice ale Cr(VI).....	31
1.8.2. Efecte toxice ale Cr(III).....	31
1.9. Efecte ale compușilor cromului asupra plantelor și microorganismelor.....	32
1.9.1. Transportul și acumularea cromului în microorganisme.....	32
1.9.2. Transportul și acumularea cromului în plante.....	32
1.9.3. Efecte toxice ale cromului la microorganisme.....	33
1.9.4. Efecte toxice ale cromului la plante.....	33

1.10. Procese specifice de eliminare a cromului din ape.....	34
1.10.1. Eliminarea Cr(VI) prin reducere chimică la Cr(III) urmată de precipitarea acestuia	34
1.10.1.1.Reducerea Cr(VI) cu Fe(II)	34
1.10.1.2. Reducerea Cr(VI) cu Fe(0).....	37
1.10.1.3. Reducerea Cr(VI) cu H ₂ S	39
1.10.2. Eliminarea cromului prin procese de membrane.....	40
1.10.2.1. Eliminarea cromului prin procese de separare cu membrane rigide	40
1.10.2.2. Eliminarea cromului prin procese de separare cu membrane lichide.....	40
1.10.3. Eliminarea cromului prin procese de adsorbție	41
1.10.3.1. Adsorbția Cr(VI).....	42
1.10.3.2. Adsorbția Cr(III).....	42
1.10.4. Eliminarea biologică a cromului	43
1.10.5. Eliminarea cromului prin schimb ionic	45
1.10.5.1. Reținerea Cr(VI) prin schimb ionic	45
1.10.5.2. Reținerea Cr(III) prin schimb ionic	46
1.10.6. Eliminarea cromului prin reducere fotochimică.....	46
2. Studii asupra procesului de reducere a Cr(VI) cu șpan de fier prin experimente de scurtă durată de tip batch.....	49
2.1. Determinarea condițiilor optime de lucru.....	49
2.1.1. Introducere.....	49
2.1.2. Mod de lucru.....	49
2.1.3. Rezultate experimentale	50
2.1.3.1. Determinarea dimensiunii optime a șpanului	50
2.1.3.2. Determinarea raportului masic optim Cr(VI) : șpan.....	51
2.1.3.3. Determinarea vitezei optime de agitare	52
2.2. Studiul cineticii reacției de reducere a Cr(VI) cu șpan de fier	54
2.2.1. Introducere.....	54
2.2.2. Mod de lucru.....	54
2.2.2.1. Metoda integrală grafică.....	55
2.2.2.2. Metoda diferențială grafică.....	56
2.2.2.3. Metoda diferențială analitică	56
2.2.3. Rezultate experimentale	56
2.2.3.1. Determinarea ordinului parțial de reacție în raport cu Cr(VI) și a constantei vitezei de reacție la pH = 2,10, C _{Cr(VI)} = 19,23 · 10 ⁻⁵ M și 24° C.....	62
2.2.3.2. Determinarea ordinului parțial de reacție în raport cu Cr(VI) și a constantei vitezei de reacție la pH = 2,10, C _{Cr(VI)} = 57,69 · 10 ⁻⁵ M și 24° C.....	66
2.2.3.3. Determinarea ordinului parțial de reacție în raport cu Cr(VI) și a constantei vitezei de reacție la pH = 2,98, C _{Cr(VI)} = 19,23 · 10 ⁻⁵ M și 24° C.....	70
2.2.3.4. Determinarea ordinului parțial de reacție în raport cu Cr(VI) și a constantei vitezei de reacție la pH = 2,98, C _{Cr(VI)} = 57,69 · 10 ⁻⁵ M și 24° C.....	74
2.2.3.5. Determinarea ordinului parțial de reacție în raport cu Cr(VI) și a constantei vitezei de reacție la pH = 4,17, C _{Cr(VI)} = 1,92 · 10 ⁻⁵ M și 24° C	78
2.2.3.6. Determinarea ordinului parțial de reacție în raport cu Cr(VI) și a constantei vitezei de reacție la pH = 4,17, C _{Cr(VI)} = 3,84 · 10 ⁻⁵ M și 24° C	82
2.2.3.7. Determinarea ordinului parțial de reacție în raport cu Cr(VI) și a constantei vitezei de reacție la pH = 4,17, C _{Cr(VI)} = 19,23 · 10 ⁻⁵ M și 10° C.....	86
2.2.3.8. Determinarea ordinului parțial de reacție în raport cu Cr(VI) și a constantei vitezei de reacție la pH = 4,17, C _{Cr(VI)} = 19,23 · 10 ⁻⁵ M și 24° C.....	90
2.2.3.9. Determinarea ordinului parțial de reacție în raport cu Cr(VI) și a constantei vitezei de reacție la pH = 4,17, C _{Cr(VI)} = 19,23 · 10 ⁻⁵ M și 30° C.....	94

2.2.3.10. Determinarea ordinului parțial de reacție în raport cu Cr(VI) și a constantei vitezei de reacție la pH = 4,17, $C_{Cr(VI)} = 19,23 \cdot 10^{-5}$ M și 40° C.....	98
2.2.3.11. Determinarea ordinului parțial de reacție în raport cu Cr(VI) și a constantei vitezei de reacție la pH = 4,17, $C_{Cr(VI)} = 19,23 \cdot 10^{-5}$ M și 50° C.....	102
2.2.3.12. Determinarea ordinului parțial de reacție în raport cu Cr(VI) și a constantei vitezei de reacție la pH = 5,05, $C_{Cr(VI)} = 1,92 \cdot 10^{-5}$ M și 24° C.....	106
2.2.3.13. Determinarea ordinului parțial de reacție în raport cu Cr(VI) și a constantei vitezei de reacție la pH = 5,05, $C_{Cr(VI)} = 3,84 \cdot 10^{-5}$ M și 24° C.....	110
2.2.3.14. Determinarea ordinului parțial de reacție în raport cu Cr(VI) și a constantei vitezei de reacție la pH = 5,98, $C_{Cr(VI)} = 1,92 \cdot 10^{-5}$ M și 24° C.....	114
2.2.3.15. Determinarea ordinului parțial de reacție în raport cu Cr(VI) și a constantei vitezei de reacție la pH = 5,98, $C_{Cr(VI)} = 3,84 \cdot 10^{-5}$ M și 24° C.....	118
2.2.3.16. Determinarea ordinului parțial de reacție în raport cu Cr(VI) și a constantei vitezei de reacție la pH = 7,10, $C_{Cr(VI)} = 1,92 \cdot 10^{-5}$ M și 24° C.....	122
2.2.3.17. Determinarea ordinului parțial de reacție în raport cu Cr(VI) și a constantei vitezei de reacție la pH = 7,10, $C_{Cr(VI)} = 3,84 \cdot 10^{-5}$ M și 24° C.....	126
2.2.3.18. Determinarea ordinului parțial de reacție în raport cu H ⁺	130
2.2.4. Studiul factorilor care influențează cinetica reducerii Cr(VI) cu șpan.....	131
2.2.4.1. Influența pH-ului.....	131
2.2.4.2. Influența concentrației inițiale a Cr(VI).....	132
2.2.4.3. Influența temperaturii.....	135
2.3. Concluzii.....	138

3. Studii asupra procesului de reducere a Cr(VI) cu șpan de fier prin

experimente de lungă durată pe coloană.....	140
3.1. Introducere.....	140
3.2. Mod de lucru.....	141
3.3. Rezultate experimentale.....	142
3.3.1. Studiul influenței pH-ului inițial al soluției asupra procesului de reducere a Cr(VI).....	142
3.3.1.1. pH inițial = 7,30.....	142
3.3.1.2. pH inițial = 5,15.....	144
3.3.1.3. pH inițial = 3,30.....	146
3.3.1.4. pH inițial = 2,50.....	148
3.3.1.5. pH inițial = 2,00.....	151
3.3.1.6. Concluzii.....	154
3.3.2. Studiul influenței concentrației Cr(VI) asupra procesului de reducere a Cr(VI).....	156
3.3.2.1. Concentrația inițială a Cr(VI) = 5 mg/l.....	156
3.3.2.2. Concentrația inițială a Cr(VI) = 10 mg/l.....	159
3.3.2.3. Concentrația inițială a Cr(VI) = 20 mg/l.....	159
3.3.2.4. Concentrația inițială a Cr(VI) = 40 mg/l.....	161
3.3.2.5. Concluzii.....	163
3.3.3. Studiul influenței formei șpanului asupra procesului de reducere a Cr(VI).....	166
3.3.3.1. Șpan de fier sub formă de pulbere.....	166
3.3.3.2. Șpan de fier sub formă de așchii.....	169
3.3.3.3. Șpan de fier sub formă de spirale mari.....	169
3.3.3.4. Concluzii.....	171

4. Studii asupra procesului de separare a Cr(III), Fe(II) și Fe(III) din soluții apoase prin precipitare cu NaOH și Na₂CO₃	175
4.1. Introducere.....	175
4.1.1. Precipitarea electroliților puțin solubili.....	175
4.1.1.1. Saturarea-suprasaturarea.....	175
4.1.1.2. Nucleerea.....	175
4.1.1.3. Creșterea cristalelor.....	176
4.1.2. Precipitarea ionilor metalici sub formă de hidroxizi.....	176
4.2. Mod de lucru.....	177
4.3. Rezultate experimentale.....	178
4.3.1. Studii asupra procesului de separare a Cr(III), Fe(III) și Fe(II) din soluție, folosind ca reactiv de precipitare NaOH.....	178
4.3.1.1. Studiul influenței dozei de NaOH asupra separării Cr(III), Fe(III) și Fe(II).....	178
4.3.1.2. Studiul influenței timpului de amestecare a NaOH asupra separării Cr(III), Fe(III) și Fe(II).....	180
4.3.1.3. Studiul influenței intensității de amestecare a NaOH asupra separării Cr(III), Fe(III) și Fe(II).....	181
4.3.1.4. Studiul influenței timpului de decantare asupra separării Cr(III), Fe(III) și Fe(II) cu NaOH.....	183
4.3.1.5. Studiul influenței temperaturii asupra separării Cr(III), Fe(III) și Fe(II) cu NaOH.....	184
4.3.2. Studii asupra procesului de separare a Cr(III), Fe(III) și Fe(II) din soluție, folosind ca reactiv de precipitare Na ₂ CO ₃	186
4.3.2.1. Studiul influenței dozei de Na ₂ CO ₃ asupra separării Cr(III), Fe(III) și Fe(II).....	186
4.3.2.2. Studiul influenței timpului de amestecare a Na ₂ CO ₃ asupra separării Cr(III), Fe(III) și Fe(II).....	186
4.3.2.3. Studiul influenței intensității de amestecare a Na ₂ CO ₃ asupra separării Cr(III), Fe(III) și Fe(II).....	189
4.3.2.4. Studiul influenței timpului de decantare asupra separării Cr(III), Fe(III) și Fe(II) cu Na ₂ CO ₃	191
4.3.2.5. Studiul influenței temperaturii asupra separării Cr(III), Fe(III) și Fe(II) cu Na ₂ CO ₃	192
4.4. Concluzii.....	194
5. Studii asupra procesului de eliminare a Cr(VI) din soluții apoase, în regim continuu, prin reducere pe coloană cu șpan de fier urmată de separarea cationilor rezultați prin precipitare cu NaOH	195
5.1. Introducere.....	195
5.2. Mod de lucru.....	195
5.3. Rezultate experimentale.....	196
5.3.1. Analiza reducerii Cr(VI) pe coloană.....	196
5.3.2. Determinarea dozei optime de NaOH.....	205
5.4. Concluzii.....	207
6. Concluzii generale	209
7. Bibliografie	211