

FACULTATEA DE CHIMIE APLICATĂ ȘI ȘTIINȚA MATERIALELOR

Titlul tezei: **Studii și cercetări privind modelarea proceselor din sol în vederea protecției calității solului**

Autor:

Ing. Butucea (Orbuleț) Oanamari Daniela

Conducător științific:

Prof. Dr. Ing. Constantinescu Ionel

În teză au fost dezvoltate cercetări teoretice și experimentale privind problema încorporării îngrășămintelor fosfatice în sol. S-a efectuat un studiu comparativ cu privire la procesele de sorbție a ionilor fosfat pe diverse tipuri de sol (sol cernoziom argilos, sol cernoziom cambic și sol nisipos) precum și modelarea transportului acestor ioni în sol, prin elaborarea și aplicarea unor modele matematice în conceptul actual al dezvoltării durabile, cunoscut fiind faptul că conținutul în fosfor mobil este un barometru sensibil al stării de fertilitate al solului.

Ca primă direcție de studiu, s-a urmărit elucidarea unor aspecte esențiale privind influența diversilor factori asupra echilibrului procesului (temperatură, pH) în condiții statice, prin utilizarea modelelor termodinamice Langmuir și Freundlich. Reținerea ionilor fosfat în sol fiind în echilibru direct cu soluția solului, determină efectiv concentrația în fosfat a soluției solului având astfel un rol important în nutriția plantelor. Procesul are loc la temperaturi și pH-uri scăzute ale solului adică în solurile mai acide.

O a doua direcție de cercetare se referă la studiul cineticii procesului de sorbție a ionilor fosfat în condiții statice, prin determinarea interdependențelor dintre viteza procesului global de sorbție și a factorilor care influențează procesul la nivelul granulelor de sol. Coeficienții vitezei de reacție s-au obținut prin utilizarea modelului cinetic de adsorbție pseudo-ordin II, descris de ecuația $da/dt=k(a_{eq}-a_t)^2$, (k -constanta vitezei de pseudo-ordin II, a_{eq} , a_t -încărcarea la echilibru a solului și la timpul t) și a modelului cinetic tip Langmuir de ordinul I, $da/dt=k_1C(a_m-a_t)-k_2a_t$. Modelul a furnizat valori relativ mici pentru constantele de viteză a procesului de adsorbție ($k_1=3,55 \cdot 10^{-3} \text{mg}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$) și desorbție, ($k_2=1,72 \cdot 10^{-2} \text{min}^{-1}$). Din datele cinetice obținute se poate deduce faptul că sorbția fosforului în sol este un proces lent, demonstrat de valorile relativ mici ale vitezelor.

Cea de a treia direcție are în vedere evaluarea procesului de sorbție a ionilor fosfat din soluție în sol în condiții dinamice pe baza modelelor semiempirice și determinarea parametrilor caracteristici. Ca modele de simulare a cineticii de sorbție și de transport a fosfatului pentru experimentele de laborator în condiții dinamice ilustrate prin curbele cu profil de sigmoidă s-au testat modelele cunoscute de tip Rosin-Rammler și ecuațiile de tip logistic. În urma testării lor cu datele experimentale a rezultat că aceste modele sunt cele mai potrivite pentru descrierea procesului migrării fosfaților în coloane de sol. Aceste modele sunt exprimate respectiv prin ecuațiile $C = 1 - \exp(-bt^n)$ și $C = [1 + \exp(\alpha + \beta t)]^{-1}$ (C -concentrația relativă; t -timp; b , n , α , β -coeficienți constanți determinați din datele experimentale prin regresie neliniară). Pentru acești coeficienți s-au obținut valorile: $b=4,288E-6$; $n=2,49$; $\alpha=4,01$; $\beta=-0,032$ pentru solul cernoziom cambic și $b=0,012$; $n=1,43$; $\alpha=2,7$; $\beta=-0,14$ pentru solul nisipos, pentru care coeficientul de corelație este $R^2 \geq 0,983$. Pe baza rezultatelor obținute și a analizei spectrale FTIR, se poate afirma că sorbția este datorată prezenței grupărilor funcționale Al-OH și Fe-OH și a prezenței grupărilor OH de pe suprafețele de ruptură ale mineralelor argiloase.

FACULTY OF APPLIED CHEMISTRY AND MATERIAL SCIENCE

Thesis title: **Studies and research regarding the modelling of processes from soil for the protection of soil's quality**

Author:

Eng. Butucea (Orbuleț) Oanamari Daniela

Scientific coordinator:

Proff. PhD. Eng. Constantinescu Ionel

In the thesis were developed experimental and theoretical research on the issue of incorporation of phosphate fertilizers in the soil. A comparative study was conducted on phosphate ion sorption on different soil types (clay chernozem, cambic chernozem and a sandy soil - psamosoil) as well as modelling these ions transport into the soil, through the development and application of some mathematical models in the current concept of sustainable development, knowing that the amount of mobile phosphorous is a sensitive barometer for soil fertility state.

The first direction of the study aimed to elucidate some essential aspects regarding the influence of various factors (temperature, pH) on the equilibrium process under static conditions using Langmuir and Freundlich thermodynamic models. Because phosphate ions retention in soil is in direct equilibrium with soil solution, this parameter effectively determines soil solution phosphate concentration having an important role in plants nutrition. The process takes place at low temperatures and at acidic pH values.

A second research direction concerns the study of phosphate ions sorption kinetics in static conditions, determining the interdependences between the rate of global sorption process and the factors that influences the processes at soil grain level. The reaction rate coefficients were obtained using the pseudo-second order kinetic model, described by the following equation: $da/dt=k(a_{eq}-a_t)^2$, (were: k -the pseudo-second order rate constant, a_{eq} , a_t -soil equilibrium loading and at time t), and Langmuir first order kinetic model, described by the following equation: $da/dt=k_1C(a_m-a_t)-k_2a_t$. The model provided relatively small values for the rate constant of adsorption ($k_1=3,55 \cdot 10^{-3} \text{mg}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$) and desorption ($k_2=1,72 \cdot 10^{-2} \text{min}^{-1}$) processes. The obtained kinetic revealed that the phosphorous sorption in soil is a slow process, fact demonstrated by the relatively low values of the rates.

The third direction of the present study aims to evaluate phosphate ions sorption from solution in soil under dynamic conditions on the basis of semiempirical models and to determine characteristic parameters. As simulation models for representing phosphate transport and sorption kinetics for laboratory experiments done under dynamic conditions, in order to illustrate sigmoid curves profile were used Rosin-Rammler models and logistic type equations. After testing them with the experimental data, resulted that they are the most appropriate to describe the process of phosphate migration in soil columns, $C = 1 - \exp(-bt^n)$ and $C = [1 + \exp(\alpha + \beta t)]^{-1}$, (C -relative concentration; t -time; b , n , α , β -constant coefficients determined from experimental data by non-linear regression). For this coefficients were obtained the following values: $b=4,288E-6$; $n=2,49$; $\alpha=4,01$; $\beta=-0,032$ in the case of cambic chernozem soil, respectively $b=0,012$; $n=1,43$; $\alpha=2,7$; $\beta=-0,14$ for sandy soil, for which the correlation coefficient is $R^2 \geq 0,983$. On the basis of the obtained results and FTIR spectral analysis it can be conclude that sorption is due to functional Al-OH and Fe-OH and OH groups from the breaking surfaces of clayey minerals.