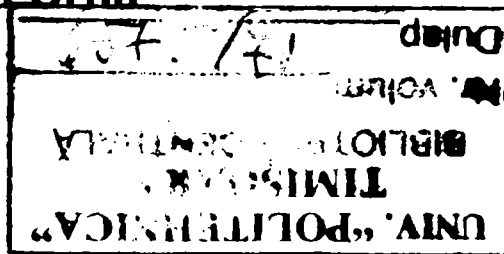


# CONTRIBUȚII LA STUDIUL PROCESELOR DE OBȚINERE ȘI CARACTERIZARE A UNOR MATERIALE ZEOLITICE FUNCȚIONALIZATE CU UTILIZARE ÎN DEZINFECȚIA APEI

Teză destinată obținerii  
titlului științific de doctor inginer  
la  
Universitatea "Politehnica" din Timișoara  
în domeniul INGINERIE CHIMICĂ  
de către

**Ing. Corina Ileana Orha**



Conducător științific:  
Referenți științifici:

Prof.univ.dr.ing AUREL IOVI  
Prof.univ.dr.ing. CRISTINA COSTACHE  
C.S.I. dr.ing. CECILIA SAVII  
Prof.univ.dr.ing. GEORGETA BURTICA

Ziua susținerii tezei: 15.02.2008

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- |                        |   |
|------------------------|---|
| 1. Automatică          | 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații |
| 2. Chimie              | 8. Inginerie Industrială                    |
| 3. Energetică          | 9. Inginerie Mecanică                       |
| 4. Ingineria Chimică   | 10. Știința Calculatoarelor                 |
| 5. Inginerie Civilă    | 11. Știința și Ingineria Materialelor       |
| 6. Inginerie Electrică |   |

Universitatea „Politehnica” din Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2008

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității „Politehnica” din Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,  
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221  
e-mail: editura@edipol.upt.ro

# Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborată pe parcursul activității mele în cadrul Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, Universitatea „Politehnica” din Timișoara.

Doresc sa aduc sincere mulțumiri conducătorului științific **Prof.dr.ing. Aurel IOVI**, pentru încrederea acordată și atenta îndrumare manifestată pe parcursul stagiului de doctorat, precum și pentru sugestiile valoroase ce au contribuit la conturarea tezei în forma sa actuală.

Mulțumesc doamnei **Prof.dr.ing. Georgeta BURTICĂ** care cu generozitate, răbdare și profesionalism, a încurajat permanent conținutul ideatic și științific al cercetării mele și pentru sprijinul personal și încrederea pe care mi le-a acordat în viață și mai ales în carieră.

Cele mai alese gânduri de recunoștință și mulțumire se îndreaptă spre doamna **Ș.L. Florica MANEA**, care m-a sprijinit constant și a fost oricând dispusă să stea și să analizeze cu mine diferite aspecte legate de această lucrare.

Nu în ultimul rând, mulțumesc soțului meu, **Ciprian ORHA** pentru susținerea, înțelegerea și liniștea pe care mi le-a acordat pe parcursul acestor ani de studiu.

Timișoara, februarie 2008

Ing. Corina Ileana ORHA

**Orha, Corina Ileana**

**Contribuții la studiul proceselor de obținere și caracterizare a unor materiale zeolitice funcționalizate cu utilizare în dezinfectia apei**

Teze de doctorat ale UPT, Seria 4, Nr. 12, Editura Politehnica, 2008, 148 pagini, 75 figuri, 22 tabele.

ISSN: 1842-8223

ISBN: 978-973-625-594-6

*Cuvinte cheie:* dezinfectia apei, zeoliți funcționalizați cu cupru, zeoliți funcționalizați cu argint, activitate antibacteriană

*Rezumat:*

Studiile de cercetare care constituie obiectul acestei teze de doctorat au avut ca premiză pe de o parte necesitatea îmbunătățirii calității apei destinate consumului uman în vederea asigurării stării de sănătate a populației, și pe de altă parte valorificarea zeolitului natural indigen în procesul de dezinfectie a apei.

Cercetările efectuate în cadrul acestei teze au urmărit sinteza și caracterizarea unor materiale zeolitice funcționalizate cu oligoelemente de tipul cuprului și argintului care să poseze proprietăți antibacteriene în scopul utilizării lor în procesul de dezinfectie a apei.

Contribuțiile originale ale studiilor efectuate în prezenta teză de doctorat pot constitui o alternativă în dezvoltarea și îmbunătățirea tehnologiei de tratare a apei destinate consumului uman, în vederea asigurării protecției „calității vieții umane”.

## CUPRINS

Introducere .....	1
Capitolul I. Considerații asupra procedeelelor de dezinfectie a apei .....	3
1.1. Considerații generale .....	3
1.2. Dezinfectia. Metode actuale de dezinfectie .....	5
1.2.1. Utilizarea clorului în tratarea apei .....	11
1.2.2. Utilizarea dioxidului de clor .....	14
1.2.3. Utilizarea ozonului .....	20
1.2.4. Utilizarea cloraminelor .....	25
1.2.5. Utilizarea apei oxigenate și a radiațiilor UV .....	27
1.2.6. Utilizarea permanganatului de potasiu .....	29
1.3. Utilizarea unor metale cu proprietăți oligodinamice, în procesul de dezinfectie a apei .....	31
Capitolul II. Zeoliți .....	33
2.1. Structura zeoliților .....	33
2.2. Sisteme de canale în zeoliți .....	35
2.3. Clasificarea structurală a zeoliților .....	35
2.4. Nomenclatura zeoliților .....	36
2.5. Proprietățile sitelor moleculare zeolitice .....	37
2.5.1. Stabilitatea mecanică a pulberilor zeolitice .....	37
2.5.2. Stabilitatea zeoliților în mediul acid .....	37
2.5.3. Stabilitatea termică .....	38
2.5.4. Stabilitatea funcțională .....	38
2.6. Utilizările zeoliților naturali .....	38
2.7. Zeoliți sintetici .....	41
Capitolul III. Tehnici de caracterizarea a zeoliților .....	42
3.1. Microscopul electronic de transmisie sau de tip TEM .....	42
3.2. Microscopul ionic cu emisie de câmp (FIM) .....	42
3.3. Microscopul STM .....	43
3.4. Implicațiile electrochimiei în chimia zeoliților .....	43
3.4.1. Introducere .....	43
3.4.2. Scurt istoric privind implicația electrochimiei, caracterizarea zeoliților .....	43
Capitolul IV. Materiale și metode folosite în cercetările experimentale .....	45
4.1. Zeoliți .....	45
4.1.1. Zeoliți modificați .....	46
4.1.1.1. Structura și chimia grupelor de argint în zeoliți .....	46
4.1.1.2. Aplicații ale zeoliților dopați cu argint și cupru .....	48
4.2. Obținerea zeoliților modificați chimic .....	50
4.3. Caracterizarea morfologică și compozițională .....	51
4.3.1. Microscopie electronice utilizate în caracterizarea structurală .....	52
4.3.1.1. Microscopul electronic de baleiaj sau de tip SEM .....	52
4.3.1.2. Microscopia de forță atomică (AFM) .....	53
4.3.2. Tehnici de spectroscopie cu radiații X .....	55
4.3.3. Spectroscopia IR .....	56
4.3.4. Spectroscopie Laser (LIBS) .....	57
4.3.5. Spectrometria de emisie atomică cu plasmă cuplată inductiv (ICP-AES) .....	59

4.4. Caracterizarea electrochimică .....	60
4.4.1. Activitatea electrochimică a speciilor electroactive din zeoliți .	60
4.4.2. Activitatea electrochimică a speciilor electroactive captate fizic în zeoliți .....	61
4.4.3. Electrochimia zeoliților.....	61
4.5. Caracterizarea microbiologică .....	62
Capitolul V. Caracterizarea fizico-chimică a zeolitului.....	63
5.1. Caracterizarea fizico-chimică a zeolitului natural din zona Mirșid .....	63
5.2. Determinarea capacității totale de retenere a zeolitului pentru argint și cupru.....	69
5.2.a Determinarea capacității totale de reținere a zeolitului natural pentru argint și cupru.....	69
5.2.b Determinarea capacității totale de reținere a zeolitului modificat în forma sodiu (Z-Na) pentru argint și cupru.....	71
Concluzii .....	73
Capitolul VI. Obținerea și caracterizarea fizico-chimică a zeolitului dopat.....	75
6.1. Obținerea și caracterizarea fizico-chimică a zeolitului dopat cupru .....	75
6.1.a. Obținerea zeolitului dopat cu cupru .....	75
6.1.b. Caracterizarea fizico-chimică a zeolitului dopat cu cupru .....	76
6.1.b.1. Caracterizarea fizico-chimică a zeolitului dopat cu ioni de cupru, de granulație 800-1200 $\mu\text{m}$ .....	76
Concluzii .....	83
6.1.b.2. Caracterizarea fizico-chimică a zeolitului dopat cu ioni de cupru, de granulație 315-500 $\mu\text{m}$ .....	83
Concluzii .....	92
6.1.c. Caracterizarea electrochimică a zeolitului dopat cu cupru .....	92
Concluzii .....	95
6.2. Obținerea și caracterizarea fizico-chimică a zeolitului dopat cu argint..	97
6.2.a. Obținerea zeolitului dopat cu ioni de argint.....	97
6.2.b. Caracterizarea fizico-chimică a zeolitului dopat cu argint .....	98
6.2.b.1. Caracterizarea fizico-chimică a zeolitului dopat cu ioni de argint, de granulație 800-1200 $\mu\text{m}$ .....	98
Concluzii .....	105
6.2.b.2. Caracterizarea fizico-chimică a zeolitului dopat cu argint, de granulație 315-500 $\mu\text{m}$ .....	105
Concluzii .....	115
6.2.c. Caracterizarea electrochimică a zeolitului dopat cu argint .	116
Concluzii .....	118
6.3. Proces tehnologic de obținere a zeolitului dopat cu cupru și argint .....	119
Capitolul VII. Studii privind procesul de dezinfectie a apei cu ajutorul zeolitului dopat cu cupru și argint.....	122
7.1 Introducere.....	122
7.2. Zeoliți dopați cu cupru și argint – materiale antibacteriene.....	123
7.3. Aplicații ale zeolitului dopat cu argint și cupru .....	124
Concluzii .....	131
Capitolul VIII. Concluzii finale .....	132
Bibliografie .....	137

## ABREVIERI

**AOC** - carbon organic asimilabil  
**AFM** - microscopie de forță atomică  
**BDD** - diamant dopat cu bor  
**BDOC** - carbon organic dizolvat biodegradabil  
**COV** - compuși organici volatili  
**DBP** - produși secundari ai dezinfecției  
**ESC** - electrod saturat de calomel  
**HAA** - acizi haloacetici  
**ICP-AES** - spectrometrie de emisie în plasmă  
**IR** - spectroscopie în infraroșu  
**IZA** - Asociația Internațională a Zeoliților  
**LIBS** - spectroscopie tip laser  
**NOM** - materia organică naturală  
**SBU** - unitate secundară de construcție a rețelei  
**SEM** - microscopie de scanare electronica  
**TOBr** - compuși organici bromurați  
**TOC** - carbon organic total  
**THM** - trihalometani  
**TTHM** - trihalometani totali  
**TOX** - compuși organici halogenați totali  
**VC** - voltametrie ciclica  
**XRD** - spectrometrie de raze X  
**Z-N** - zeolit natural  
**Z-modificat-Cu** - zeolit dopat cu cupru, netratat termic  
**Z-Cu** - zeolit dopat cu cupru, tratat termic  
**Z-modificat-Ag** - zeolit dopat cu argint, netratat termic  
**Z-Ag** - zeolit dopat cu argint, tratat termic

**LISTA DE FIGURI**

- Figura 1. Reacții de oxidare a compușilor în timpul ozonizării apei
- Figura 2. Curba teoretică de breakpoint
- Figura 3. Caracteristicile radiațiilor electromagnetice UV
- Figura 4. Coordinarea tetraedrică a oxigenului cu atomii T (Si sau Al)
- Figura 5. Complexul  $(Ag^+)_8(Ag_6)$  în zeolit Ag-A complet dezhidratat. Moleculele octoedrice  $Ag_6$  stabilizate prin coordinarea a opt ioni  $Ag^+$
- Figura 6. Imaginea unui microscop electronic de tip SEM
- Figura 7. Microscop de forță atomică și indicatorul optic: (a) consolă atingând o probă; (b) indicator optic.
- Figura 8. a) Imaginea unui Microscop de Forță Atomică NanoSurf EasyScan 2.0, b) Imaginea unei probe văzută la microscop, imaginea scanată de 4 nm
- Figura 9. a) Imaginea unui difractometru de raze X Bruker D8 Advance; b) Imaginea unei probe pregătită pentru analiză
- Figura 10. Configurația unui spectroscop laser
- Figura 11. Reprezentarea schematică a instalației: BD-divizor de fascicule, F și F2 – diafragme, L și L2 – lentile, P și P2 prisme, M – proba.
- Figura 12. Imaginea unui potențiostat/galvanostat de tip PGSTAT 302(EcoChemie)
- Figura 13. Spectrul laser al zeolitului natural din zona Mirșid
- Figura 14. Difractograma de raze X a zeolitului natural de Mirșid, c-clinoptilolit, i-illit, q-quartz, a-albit
- Figura 15. Imaginea SEM a zeolitului natural din zona Mirșid
- Figura 16. Imaginea AFM a zeolitului natural din zona Mirșid
- Figura 17. Spectrul IR pentru zeolitul natural din zona Mirșid
- Figura 18. Capacitatea totală de reținere a zeolitului natural și în forma sodiu pentru argint
- Figura 19. Capacitatea totală de reținere a zeolitului natural și în forma sodiu pentru cupru
- Figura 20. Spectrul laser al zeolitului modificat cu cupru netratat termic (Z-modificat-Cu)
- Figura 21. Difracția de raze X a zeolitului natural (Z-N) comparativ cu zeolitul funcționalizat cu cupru netratat termic (Z-modificat-Cu)
- Figura 22. Imaginea SEM a zeolitului funcționalizat cu cupru netratat termic (Z-modificat-Cu)
- Figura 23. Imaginea AFM pentru zeolitul modificat cu cupru (Z-modificat-Cu)
- Figura 24. Spectrul laser al zeolitului funcționalizat cu cupru tratat termic (Z-Cu)
- Figura 25. Spectrul laser pentru zeolitul funcționalizat cu cupru tratat/netratat termic
- Figura 26. Difracția de raze X a zeolitului funcționalizat cu cupru tratat/netratat termic
- Figura 27. Imaginea SEM a zeolitului funcționalizat cu cupru tratat termic (Z-Cu)
- Figura 28. Imaginea AFM pentru zeolitul funcționalizat cu cupru (Z-Cu)
- Figura 29. Spectrul laser al zeolitului modificat cu cupru netratat termic (Z-modificat-Cu)



- Figura 30. Spectrul laser al zeolitului modificat cu cupru netratat termic pentru cele două granulații
- Figura 31. Difrakția de raze X a zeolitului natural comparativ cu zeolitul funcționalizat cu cupru netratat termic (Z-modificat-Cu)
- Figura 32. Imaginea SEM a zeolitului funcționalizat cu cupru netratat termic
- Figura 33. Imaginea AFM pentru zeolitul modificat cu cupru (Z-modificat-Cu)
- Figura 34. Spectrul laser al zeolitului funcționalizat cu cupru tratat termic (Z-Cu)
- Figura 35. Spectrul laser al zeolitului funcționalizat cu cupru tratat/netratat termic
- Figura 36. Difrakția de raze X a zeolitului funcționalizat cu cupru tratat/netratat termic
- Figura 37. Imaginea SEM a zeolitului funcționalizat cu cupru termic
- Figura 38. Imaginea AFM pentru zeolitul funcționalizat cu cupru
- Figura 39. Spectrul IR al zeolitului natural (Z-N), zeolitul netratat termic (Z-modificat-Cu) și al zeolitului tratat termic (Z-Cu)
- Figura 40. Voltamogramele ciclice după cea de-a III-a scanare a electrodului BDD înregistrată la o viteză de scanare de  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  în: a) soluție  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M; b) zeolit natural (0,5 mg) suspendat în soluție  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M (50 ml); c) zeolit funcționalizat cu cupru (0,5 mg) suspendat în soluție  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M (50 ml); potențialul de pornire este 0V, potențialul anodic de întoarcere este 1V și potențialul catodic de întoarcere este  $-0,5 \text{ V/ESC}$ .
- Figura 41. Voltamogramele ciclice ale electrodului BDD obținute după prima scanare înregistrate la o viteză de scanare de  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  în zeolit funcționalizat cu cupru (0,5 mg) suspendat în soluție  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M (50 ml): a) zeolit natural (0,5 mg) suspendat în soluție  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M (50 ml); b) zeolit funcționalizat cu cupru (0,5 mg) suspendat în soluție  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M (50 ml); potențialul de pornire este 0V, potențialul anodic de întoarcere este 1V și potențialul catodic de întoarcere este  $-0,5 \text{ V/ESC}$ .
- Figura 42. Voltamogramele ciclice ale electrodului BDD înregistrate la o viteză de scanare de  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  în zeolit funcționalizat cu cupru (0,5 mg) suspendat în soluție  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M (50 ml): a) prima scanare; b) a doua scanare; potențialul de pornire este 0V, potențialul anodic de întoarcere este 1V și potențialul catodic de întoarcere este  $-0,5 \text{ V/ESC}$ .
- Figura 43. Spectrul laser al zeolitului funcționalizat cu argint netratat termic (Z-modificat-Ag)
- Figura 44. Difrakția de raze X a zeolitului natural (Z-N) comparativ cu zeolitul modificat cu argint netratat termic (Z-modificat-Ag)
- Figura 45. Imaginea SEM a zeolitului modificat cu argint netratat termic
- Figura 46. Imaginea AFM pentru zeolitul modificat cu argint (Z-modificat-Ag)
- Figura 47. Spectrul laser al zeolitului funcționalizat cu argint tratat termic (Z-Ag)
- Figura 48. Spectrul laser pentru zeolitul funcționalizat cu argint tratat/netratat termic
- Figura 49. Difrakția de raze X pentru zeolitul funcționalizat cu argint tratat/netratat termic (800-1200  $\mu\text{m}$ )
- Figura 50. Imaginea SEM a zeolitului funcționalizat cu argint tratat termic (Z-Ag)
- Figura 51. Imaginea AFM pentru zeolitul funcționalizat cu argint (Z-Ag)
- Figura 52. Spectrul laser al zeolitului funcționalizat cu argint netratat termic (Z-modificat-Ag)
- Figura 53. Spectrul laser al zeolitului funcționalizat cu argint și netratat termic pentru cele două granulații

- Figura 54. Difrakția de raze X a zeolitului natural (Z-N) comparativ cu zeolitul modificat cu argint netratat termic (Z-modificat-Ag)
- Figura 55. Imaginea SEM a zeolitului modificat cu Ag și netratat termic (Z-modificat-Ag)
- Figura 56. Imaginea AFM pentru zeolitul funcționalizat cu argint (Z-Ag)
- Figura 57. Spectrul laser al zeolitului funcționalizat cu argint tratat termic (Z-Ag)
- Figura 58. Spectrul laser al zeolitului funcționalizat cu argint tratat/netratat termic
- Figura 59. Difrakția de raze X a zeolitului funcționalizat cu argint tratat/netratat termic (315-500  $\mu\text{m}$ )
- Figura 60. Imaginea SEM a zeolitului funcționalizat cu Ag și tratat termic (Z-Ag)
- Figura 61. Imaginea AFM pentru zeolitul funcționalizat cu argint (Z-Ag)
- Figura 62. Spectrul IR ale zeolitului natural (Z-N), zeolitul netratat termic (Z-modificat-Ag) și zeolitul tratat termic (Z-Ag)
- Figura 63. Influența tipului de cation reținut în zeolit și stabilizat prin tratament termic asupra conținutului de apă în rețeaua zeolitică
- Figura 64. Voltamograma ciclică după cea de-a III-a scanare a electrodului BDD înregistrată la o viteză de scanare de  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  în: a)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M; b) zeolit natural (0,5 mg) suspendat în soluție  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M (50 ml); c) zeolit funcționalizat cu argint (0,5 mg) suspendat în soluție  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M (50 ml); potențialul de pornire este 0V, potențialul anodic de întoarcere este 1V și potențialul catodic de întoarcere este  $-0,5 \text{ V/ESC}$ .
- Figura 65. Voltamogramele ciclice ale electrodului BDD înregistrate la o viteză de scanare de  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  în: a) zeolit natural (0,5 mg) suspendat în soluție  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M (50 ml); b) zeolit funcționalizat cu argint (0,5 mg) suspendat în soluție  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M (50 ml), scan 1; c) zeolit funcționalizat cu argint (0,5 mg) suspendat în soluție  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M (50 ml), scan 3; potențialul de pornire este 0V, potențialul anodic de întoarcere este 1V și potențialul catodic de întoarcere este  $-0,5 \text{ V/ESC}$ .
- Figura 66. Voltamogramele ciclice ale electrodului BDD înregistrate la o viteză de scanare de  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  în zeolit funcționalizat cu argint (0,5 mg) suspendat în soluție  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M (50 ml): a) scan 1; b) scan 3; potențialul de pornire este 0,35V și potențialul de întoarcere este  $-1 \text{ V/ESC}$ .
- Figura 67. Schema procesului tehnologic de obținere a zeolitului funcționalizat cu argint și cupru
- Figura 68. Acțiunea antibacteriană a zeolitului funcționalizat cu argint asupra bacteriilor termotolerante (coliformi fecali)
- Figura 69. Acțiunea antibacteriană a zeolitului funcționalizat cu argint asupra bacteriilor bacteriilor coliforme (coliformi totali)
- Figura 70. Acțiunea antibacteriană a zeolitului funcționalizat cu argint asupra streptococilor fecali
- Figura 71. Acțiunea antibacteriană a zeolitului funcționalizat cu cupru asupra bacteriilor termotolerante (coliformi fecali)
- Figura 72. Acțiunea antibacteriană a zeolitului funcționalizat cu cupru asupra bacteriilor coliforme (coliformi totali)
- Figura 73. Acțiunea antibacteriană a zeolitului funcționalizat cu cupru asupra streptococilor fecali

Figura 74. Numărul probabil de bacterii coliforme termotolerante (coliformi fecali)/100 ml functie de timpul de contact pentru zeolitul funcționalizat cu argint și cupru

Figura 75. Numărul probabil de bacterii coliforme/100 ml în funcție de timpul de contact pentru zeolitul funcționalizat cu cupru și argint

**LISTA DE TABELE**

- Tabelul 1. Valorile factorului CT pentru inactivarea virușilor
- Tabelul 2. Valorile factorului CT pentru inactivarea chisturilor Giardia
- Tabelul 3. Relația între doza de ozon și clor și cantitatea de THM formată în apă.
- Tabelul 4. Reducerea precursorilor THM în funcție de doza de ozon aplicată pentru diferite surse de apă.
- Tabelul 5. Capacitatea de distrugere a micro-organismelor prin inactivarea AND-ului.
- Tabelul 6. Condițiile experimentale utilizate în spectrometria cu laser
- Tabelul 7. Lungimea de undă corespunzătoare fiecărui element detectat în zeolitul natural
- Tabelul 8. Compoziția mineralogică a zeolitului de Mirșid, România
- Tabelul 9. Benzile de vibrație pentru zeolitul natural de Mirșid, România
- Tabelul 10. Capacitatea totală de reținere a zeolitului natural (Z-N) de granulație 315-500  $\mu\text{m}$  și 800-1200  $\mu\text{m}$  tratat cu soluție  $\text{AgNO}_3$  0,1 N
- Tabelul 11. Capacitatea totală de reținere a zeolitului natural (Z-N) de granulație 315-500  $\mu\text{m}$  și 800-1200  $\mu\text{m}$  tratat cu soluție  $\text{CuSO}_4$  0,05 M
- Tabelul 12. Capacitatea totală de reținere a zeolitului în forma sodiu (Z-Na) de granulație 315-500  $\mu\text{m}$  și 800-1200  $\mu\text{m}$  tratat cu soluție de  $\text{AgNO}_3$  0,1 N
- Tabelul 13. Capacitatea totală de reținere a zeolitului în forma sodiu (Z-Na) de granulație 315-500  $\mu\text{m}$  și 800-1200  $\mu\text{m}$  tratat cu soluție  $\text{CuSO}_4$  0,05 M
- Tabelul 14. Cantitatea de cupru reținută pe zeolit, după ce acesta a fost supus tratamentului termic, în cazul celor doua granulații
- Tabelul 15. Valorile transmitanței pentru fiecare lungime de undă a zeolitului modificat și nemodificat
- Tabelul 16. Cantitatea de argint reținută pe zeolit, după ce acesta a fost supus tratamentului termic, în cazul celor doua granulații
- Tabelul 17. Valorile transmitanței pentru fiecare lungime de undă a zeolitului modificat și nemodificat
- Tabelul 18. Valorile raportului T (1058/464) determinate pentru zeolitul natural, zeolitul funcționalizat cu cupru și zeolitul funcționalizat cu argint
- Tabelul 19. Proprietățile antibacteriene ale zeolitului funcționalizat cu argint (315-500  $\mu\text{m}$ ) și eficiența de îndepărtare a bacteriilor
- Tabelul 20. Proprietățile antibacteriene ale zeolitului funcționalizat cu argint (800-1200  $\mu\text{m}$ ) și eficiența de îndepărtare a bacteriilor
- Tabelul 21. Proprietățile antibacteriene ale zeolitului funcționalizat cu cupru (315-500  $\mu\text{m}$ ) și eficiența de îndepărtare a bacteriilor
- Tabelul 22. Proprietățile antibacteriene ale zeolitului funcționalizat cu cupru (800-1200  $\mu\text{m}$ ) și eficiența de îndepărtare a bacteriilor

# INTRODUCERE

Accesul la o apă potabilă sigură prezintă importanță pentru sănătatea populației și contribuie la dezvoltarea la nivel național, regional și local a sistemelor de alimentare cu apă. Investițiile realizate în acest sens pot aduce pe lângă un beneficiu economic pe termen lung, reducerea efectelor negative asupra stării de sănătate a consumatorilor. Această afirmație este reală în majoritatea infrastructurilor instalațiilor de apă, experiențele arătând că intervențiile în îmbunătățirea accesului la o apă sigură favorizează în special zonele urbane și rurale sărace și poate fi o parte eficientă a strategiilor de îmbunătățire a nivelului de trai.

Apele de suprafață constituie principala sursă pentru obținerea apei potabile, dar în ele se deversează majoritatea apelor reziduale. Apa de suprafață nu trebuie să conțină poluanți care dăunează sănătății și care nu pot fi eliminați în stațiile de potabilizare a apei. Este necesară o analiză amănunțită a tuturor poluanților din apă pentru a se stabili metodele optime de eliminare din punct de vedere tehnologic și economic. Cunoașterea locului de apariție al poluanților permite alegerea variantei optime de îndepărtare a acestora, fie prin eliminarea lor din apa respectivă, fie în decursul procesului de potabilizare.

Contaminarea microbiologică a apei este datorată prezenței în apă a diferitelor organisme cum sunt: viruși, bacterii, protozoare, alge, ciuperci etc. În țările în care condițiile sanitare sunt respectate, organismele patogene sunt adesea de tipul gastro-enteritelor, care rămân în general la nivel endemic, iar în țările unde condițiile sanitare sunt îndoielnice, maladiile de origine hidrică pot antrena epidemii deosebit de grave: disenterie, febra tifoidă, holera etc. Astfel pentru a asigura o apă sănătoasă, este necesară o tratare eficientă, dar și o protejare a transportului și depozitării, împotriva degradării calității bacteriologice. În plus este necesar un control periodic astfel încât normele de calitate să fie respectate.

Prin dezinfecția apei se urmărește îndepărtarea, dezactivarea și distrugerea microorganismelor patologice. Scopul dezinfecției este de a produce o apă potabilă care să prezinte siguranță din punct de vedere biologic, acest scop este atins prin distrugerea germinilor patogeni din apă.

Agenții uzuali de dezinfecție a apei (clor, ozon, dioxid de clor, etc) prezintă un risc pentru sănătatea umană datorită formării unor subproduse toxici și cancerigeni.

Pe baza acestor considerente, tendințele moderne în domeniu se îndreaptă spre alternative care să înlăture dezavantajele procedurilor convenționale.

Scopul tezei de doctorat îl constituie îmbunătățirea calității apei destinate consumului uman în vederea asigurării stării de sănătate a populației.

Obiectivul prezentei lucrări constă în sinteza, caracterizarea și aplicarea unor materiale funcționalizate cu argint și cupru în dezinfectia apei. Dintre zeoliții utilizați în procesele de dezinfectie cei naturali au atras tot mai multă atenție datorită costului scăzut, numeroaselor depozite și selectivitatea ridicată pentru un număr mare de cationi. În acest context, zeolitul de tip clinoptilolit natural este unul dintre cei mai apreciați zeoliți datorită naturii sale netoxice și accesibilității ridicate. Alegerea cuprului și argintului pentru funcționalizarea materialului zeolitic se bazează pe efectele antimicrobiene ale acestor oligoelemente ale căror proprietăți sunt cunoscute încă din antichitate.

# **CAPITOLUL I.**

## **CONSIDERAȚII ASUPRA PROCEDEELOR DE DEZINFECȚIE A APEI**

### **1.1.Considerații generale**

Accesul la o apă potabilă sigură este o problemă esențială pentru sănătate, un drept fundamental al omului și o componentă a politicii reale pentru protecția sănătății.

Problema majoră care se impune este evitarea poluării și limitarea efectelor ei. Acțiunile de prevenire a poluării apelor și combatere a efectelor acestora sunt coordonate în general în toate țările, având la bază o legislație menită să protejeze resursele de apă ale țărilor respective.

Apa potabilă este un element esențial pentru asigurarea sănătății publice și calității vieții. În prezent sursele de apă potabilă - râurile, lacurile și apa subterană, sunt amenințate de diferite tipuri de contaminări. Pentru contaminării potențial periculoși din apa potabilă, atât legislația europeană cât și cea națională prevăd limite maxim admise. Domeniul de concentrații permis pornește de la zero pentru micro-organismele potențial periculoase cum ar fi Coliformii fecali, ajungând la concentrații foarte diferite pentru alți parametri, în funcție de semnificația lor pentru sănătate sau de modificare a caracteristicilor organoleptice ale apei [2,3].

Modul de abordare a problemelor de epurare și condiționare a apei se bazează pe proprietățile comune fizico-chimice și metodele ingineresti asemănătoare de realizare. În varianta ideală nivelul de purificare a apelor reziduale, trebuie să fie suficient, nu numai pentru evacuarea lor în bazinul natural, dar și pentru folosire repetată, pentru necesitățile casnice și gospodărești [4].

Proprietatea apei de a dizolva marea majoritate a materiilor organice și anorganice reprezintă o problemă din punct de vedere al potabilizării, deoarece apa este foarte ușor contaminată la contactul cu aceste materii. Din această cauză, deși apa este prezentă în cantități mari pe planeta noastră, doar o cantitate infimă este apă potabilă.

Deși pare inofensivă, apa de la robinet este departe de a fi astfel datorită faptului că ea reprezintă un solvent excelent pentru o serie întreagă de substanțe nocive sănătății noastre. Cercetătorii au descoperit recent o mulțime de produși cu potențial carcinogeni dizolvați în apă: nitrați, arsen, substanțe chimice din comerț, azbest, fluor, compuși rezultați din clorinare, urme de pesticide.

O cauză majoră a numărului ridicat de boli transmise prin intermediul apei potabile este datorată contaminării sistemului de distribuție la trecerea conexiunilor pe lângă sistemul de transport al apei nepotabile.

Totuși epidemiile rezultate din contaminările sistemului de distribuție sunt de obicei rapid controlate rezultând puține cazuri de îmbolnăviri, în comparație cu contaminarea sursei de apă sau în cazul unui accident în sistemul de tratare, când, în mod normal se produc multe cazuri de îmbolnăviri. Deoarece unele microorganisme pot

fi responsabile pentru problemele sănătății publice, caracteristicile biologice ale surselor de apă sunt cei mai importanți parametri în tratarea apei. În plus, problemele de sănătate publică, microbiologice pot de asemenea afecta calitatea fizică și chimică a apei și operația de tratare în uzină.

În majoritatea țărilor din lume în calitate de apă potabilă se folosește apa din lacuri sau râuri și apele freactice.

De regulă, înaintea pompării acestor ape în rețeaua de distribuție ele se supun tratării în instalații speciale. Scopul prelucrării apei este aducerea calității ei până la nivel standard.

În apele de suprafață îndeosebi în ultimele decenii, datorită dezvoltării industriei și a diversificării produselor mai ales a celor chimice pe lângă substanțele organice biodegradabile sunt prezente numeroase substanțe organice greu biodegradabile sau nebiodegradabile rezultând pe cursul inferior o acumulare ridicată în compuși organici greu biodegradabili. Chiar dacă procesele de autoepurare decurg fără influențe perturbatoare, sau dacă epurarea biologică are loc în mod avansat în stația de epurare, aceste substanțe deranjează potabilizarea și nu trebuie să depășească valori limită bine determinate. În unele țări cum ar fi Germania, apa de râu este folosită rar direct la potabilizare și numai după o acumulare în straturile subterane. Aceasta se realizează cel mai ușor printr-o filtrare prin mal, când apa de râu se extrage dintr-o fântână săpată în apropierea malului. În sol, pe lângă procesele biologice de degradare a substanțelor organice dizolvate apar și procese nedorite. Astfel poate avea loc solubilizarea fierului și manganului ceea ce îngreunează procesul de potabilizare. În multe uzine de apă se folosește o acumulare subterană artificială prin bazine de infiltrare. Suprafața acestora poate fi curățată din timp în timp, ca și în cazul unui filtru lent. Controlul riguros al calității apelor de suprafață este o problemă de importanță vitală pentru viitor [5].

Primul standard de calitate a apei potabile din Europa a fost cel stabilit în URSS în 1937. În perioada de timp trecută de atunci, acțiunile de standardizare a calității apei s-au perfecționat continuu. S-au luat în considerație perfecționările tehnice și utilitatea economică, însă cu rol prioritar s-a reținut criteriul de sănătate a populației.

Principiile igienice de apreciere a apei potabile, ce stau la baza standardului de la noi din țară, sunt analoge principiilor standardelor din alte țări. Ele se caracterizează prin evidențierea a 3 grupe de indici, care asigură:

- securitatea epidemiologică a apei;
- componența chimică netoxică pentru sănătatea omului;
- proprietățile organoleptice bune ale apei.

În recomandările Organizației Mondiale a Sănătății (OMS) și a standardelor naționale ale unui număr de țări sunt norme pentru un șir de componenți ai apelor reziduale industriale, care au o răspândire mai largă în izvoarele naturale (detergenți, produse petroliere, cianuri, crom, cobalt). Nivelul acestor substanțe trebuie să fie controlat în fiecare caz de alegerea sursei de alimentare cu apă.

Ca bază teoretică pentru normarea igienică a conținutului de substanțe chimice din apa potabilă se folosește principiul pragului efectului toxic. În acest sens se pune întrebarea, ce nivel a reacției biologice a organismului trebuie socotit ca prag. Se consideră că *nivelul de prag al efectului toxic* este determinat de reacțiile fiziologice cu caracter adaptiv, caracteristice organismului sănătos. Ele trebuiesc deosebite de reacțiile de compensare, al căror scop este înlocuirea funcției încălcate.



Schema metodică argumentată igienic a concentrației maxime admise a substanțelor chimice în mediul acvatic a fost propusă în anul 1945 de profesorul S.N.Cerchinski. Schema a fost susținută de cercetări experimentale în 4 direcții:

- cercetarea stabilității substanțelor în mediul acvatic;
- cercetarea acțiunii mediului asupra proprietăților organoleptice ale apei;
- cercetarea toxicității substanței la introducerea în organism prin cavitatea bucală (cercetări toxicologice asupra animalelor cu sânge cald, în laborator);
- studierea acțiunii substanțelor asupra regimului sanitar a obiectului acvatic.

Prima direcție de cercetare se efectuează în condiții limitate de practică sanitară. O caracteristică generală a stabilității substanțelor în mediul acvatic este perioada de înjumătățire. După acest indice substanța poate fi numită nestabilă, moderat stabilă sau stabilă.

Scopul celorlalte 3 direcții de cercetare este stabilirea concentrației de prag precum și a concentrației maxime care nu acționează (subprag).

După indicii organoleptici de toxicitate concentrațiile de prag se determină pentru miros, gust, culoare, proprietatea de a face spumă.

Studierea proprietăților toxice ale substanței în scopul normării igienice este cea mai grea și complicată secvență a schemei. Ea se efectuează în câteva etape din care, în final, experimentul cronic sanitaro-toxicologic cere cel puțin 6 luni de observații asupra animalelor de experiență.

Când sunt cunoscute toate concentrațiile de prag și subprag ele se compară și se marchează cea mai mică după mărime. Această concentrație se propune în calitate de maximă admisă, iar indicele după care este recomandată se numește *indice de limită a toxicității*.

Prin potabilizarea apei se înțelege eliminarea majorității componentelor organice, anorganice și biologice prezente în apă, astfel încât să corespundă normelor naționale și internaționale referitoare la apa potabilă [224].

## 1.2. Dezinfecția. Metode actuale de dezinfecție.

După Wallace și colaboratorii (2002), dezinfecția reprezintă procesul de tratare a surselor de apă în vederea obținerii unei ape potabile, prin inactivarea microorganismelor.

Există un domeniu larg în ceea ce privește utilizarea dezinfecțanților în procesul de tratare, oxidanții cei mai utilizați la ora actuală sunt clorul, ozonul și dioxidul de clor, eficacitatea lor depinzând în primul rând de condițiile de exploatare. În cazul clorului de exemplu, un pH apropiat de neutru, favorizează concentrația în acid hipocloros, iar în cazul ozonului, temperatura modifică cinetica de descompunere și poate diminua eficacitatea acestuia.

Pentru alegerea dezinfecțantului, autoritățile au câteva opțiuni în ceea ce privește modul în care realizează dezinfecția apei. Cel mai des utilizat dezinfecțant este clorul liber, însă alți dezinfecțanți devin tot mai des utilizați cum ar fi cloraminele, dioxidul de clor, ozonul și radiațiile UV. Pentru alegerea dezinfecțantului se ține cont de o serie de factori, cum ar fi: eficiența în distrugerea unui număr cât mai mare de

microorganismele, abilitatea de a-și păstra proprietățile de-a lungul sistemului de distribuție, manipulare sigură și ușoară, cost.

*Mecanismul inactivării patogene.* Cele trei mecanisme primare ale inactivării patogene sunt pentru:

- distrugerea sau deteriorarea structurii celulare prin inhibarea celulelor constitutive, cum ar fi distrugerea peretelui celular sau deteriorarea funcțiilor membranelor semi-permeabile;
- interferența prin randament energetic a metabolismului datorită substratului enzimatic în combinație cu gruparea proteică a enzimelor, astfel reproducându-se enzimele non-funcționale;
- interferența prin biosinteză și creștere pentru prevenirea sintezei proteinelor normale, acizilor nucleici, coenzimelor sau a pereților celulari.

În funcție de dezinfectantul utilizat și de tipul microorganismelor, combinația acestor mecanisme poate fi de asemenea responsabilă de inactivarea patogenă. În procesul de tratare a apei, se cunoaște faptul că, factorii principali ce controlează eficacitatea dezinfectiei sunt:

- abilitatea dezinfectantului de a oxida sau de a rupe peretele celular;
- abilitatea dezinfectantului de a difuza în interiorul celulei și de a interfera cu activitatea celulară.

Dezinfectanții utilizați în procesul de tratare a apei pe lângă abilitatea lor de a inactiva organismele patogene, sunt utilizați ca și oxidanți având numeroase alte funcții cum ar fi: minimizarea formării produșilor secundari; oxidarea fierului și manganului; prevenirea dezvoltării bacteriilor în sistemul de distribuție și menținerea stabilității biologice; îndepărtarea gustului și mirosului datorat oxidării chimice; îmbunătățirea eficienței coagulării și filtrării; prevenirea dezvoltării algelor în bazinele de sedimentare și în filtre; îndepărtarea culorii.

*Minimizarea formării produșilor secundari ai dezinfectiei.* Oxidanții puternici pot juca un rol important în tratarea apei și în strategiile de control a produșilor secundari ai dezinfectiei, din această categorie făcând parte permanganatul de potasiu și ozonul care pot fi utilizați în controlul precursorilor produșilor secundari ai dezinfectiei. Permanganatul de potasiu poate fi utilizat în procesul de oxidare a precursorilor organici la începutul procesului de tratare, acesta minimizând formarea produșilor secundari în avalul instalației. Utilizarea ozonului pentru oxidarea precursorilor produșilor secundari a fost studiată tot mai des, studiile arată că efectele ozonizării, înaintea clorinării, au fost imprevizibile. Caracteristicile cele mai importante care determină eficacitatea ozonului sunt doza, pH-ul, alcalinitatea precum și natura materialului organic. Ozonul s-a demonstrat a fi eficient pentru reducerea precursorilor produșilor secundari la pH scăzut, totuși la valori ridicate ale pH-ului 7,5 ozonul poate crește cantitatea precursorilor produșilor secundari clorinării.

*Oxidarea fierului și manganului.* Fierul și manganul cel mai adesea se regăsesc în apele subterane, iar în cazul apelor de suprafață, se găsesc în concentrații mici care nu dăunează sănătății, creând probleme legate de gust și culoare. Acești produși sunt ușor de tratat prin oxidare formându-se precipitat de fier și mangan care sunt îndepărtați prin procese de sedimentare și filtrare. Majoritatea oxidanților, excepție făcând cloraminele transformă ionul feros ( $2^+$ ) la ion feric ( $3^+$ ), iar ionul mangan ( $2^+$ ) la mangan ( $4^+$ ), care vor precipita ca și hidroxid feric și dioxid de mangan (AWWA, 1990) [7]. Compoziția chimică precisă a precipitatului va depinde de natura apei, temperatură

și pH. Reacțiile au loc relativ repede, de ordinul secundelor, în timp ce formarea produșilor secundari durează câteva ore. Deci utilizând o doză potrivită, în timpul oxidării fierului și manganului, concentrația clorului rezidual este redusă și de scurtă durată. Acești factori reduc potențialul formării produșilor secundari ca rezultat al oxidării pentru reducerea fierului și manganului.

*Prevenirea dezvoltării bacteriilor în sistemul de distribuție și menținerea stabilității biologice.* Prezența compușilor organici biodegradabili și a amoniacului în apa tratată pot cauza dezvoltarea microbiană în sistemul de distribuție. „Stabilitatea biologică” definește o condiție prin care calitatea apei tratate nu intensifică dezvoltarea biologică în sistemul de distribuție. Stabilitatea biologică poate fi realizată prin mai multe moduri: îndepărtarea nutrienților din apă înaintea procesului de distribuției; menținerea unui dezinfectant rezidual în apa tratată; combinarea dintre procesul de îndepărtarea a nutrienților și procesul de menținere a dezinfectantului rezidual [7].

*Îndepărtarea gustului și mirosului datorat oxidării chimice.* Gustul și mirosul apei potabile pot fi cauza mai multor surse, inclusiv prezența microorganismelor, descompunerea vegetației, precum și prezența unor compuși specifici apelor municipale, industriale sau agricole. Dezinfectanții utilizați pot de asemenea să cauzeze probleme legate de gust și miros.

Oxidarea este procedeul cel mai des utilizat pentru îndepărtarea gustului și mirosului datorate utilizării compușilor de oxidare. Deoarece mulți dintre acești compuși sunt foarte rezistenți la oxidare, procesele de oxidare avansată (ozonul/apă oxigenată; ozon/UV) și ozonizarea sunt de obicei utilizate în controlul gustului și mirosului. Suffet și colaboratorii (1986) au descoperit că ozonul este în general cel mai eficient oxidant utilizat în procesul de îndepărtare a gustului și mirosului. Ei au descoperit că la o concentrație de 2,5-2,7 mg/L, și un timp de contact de 10 minute are loc o reducere semnificativă a gustului și mirosului [44,45].

Cercetările anterioare cu privire la gust și miros indică faptul că dozele de oxidant depind de sursele de apă și de compușii chimici conținuți. În general concentrațiile mici de oxidant pot fi eficiente pentru controlul gustului și mirosului apei, dar în anumite situații în procesul de tratare al apei apare necesitatea utilizării unor procese de oxidare avansată ( $O_3$ ,  $ClO_2$ ) sau procedee alternative de adsorbție pe cărbune activ granular, filtrarea pe materiale dopate cu oligoelemente.

*Prevenirea dezvoltării algelor în bazinele de sedimentare și în filtre.* Preclorinarea este adesea utilizată pentru a minimiza problemele operaționale asociate cu creșterea biologică în instalațiile de tratare a apei. Preclorinarea va preveni formarea nămolului pe filtru, conducte și rezervoare și va reduce potențial problemele legate de gust și miros. Introducerea unei mici cantități de clor înaintea operațiilor de sedimentare sau filtrare oferă o mai bună funcționare a acestora prevenind creșterea algelor și a bacteriilor pe suprafața filtrelor [46].

*Îndepărtarea culorii.* Pentru îndepărtarea culorii este utilizat clorul liber, iar un pH scăzut este favorabil. Culoarea se datorează compușilor humici, care au un potențial ridicat pentru formarea produșilor secundari.

*Formarea produșilor secundari ai dezinfectiei.* Produșii secundari organici halogenați se formează în momentul în care materia organică reacționează cu clorul sau bromul liber. Clorul liber poate fi introdus în apă direct ca și un dezinfectant primar sau secundar, cu dioxid de clor, sau cu cloramine. Bromul liber rezultă din oxidarea ionului brom în sursa de apă. Factorii care influențează formarea produșilor secundari

halogenați sunt tipul și concentrația materiei organice, timpul de contact, doza de oxidant, concentrația ionului bromură, pH-ul, concentrația azotului organic și temperatura. Producții secundari nehalogenați sunt de asemenea formați când oxidantul puternic reacționează cu compușii organici prezenți în apă.

Producții secundari ai dezinfectiei nehalogenați se formează în momentul în care oxidantul puternic reacționează cu compușii organici din apă. Un exemplu îl constituie reacția ozonului cu compușii organici când se formează aldehide, aldo și keto-acizi, acizi organici, iar când ionul bromură este prezent, compuși organici bromurați [47]. Majoritatea produșilor secundari oxidării sunt biodegradabili și apar ca și carbon organic dizolvat biodegradabil (BDOC) și carbon organic asimilabil (AOC) în apa tratată.

*Precursorii produșilor secundari dezinfectiei.* Numeroase cercetări au arătat că materia organică naturală (NOM) este principalul precursor al formării produșilor secundari organici. Clorul reacționează cu materia organică naturală (NOM) producând o varietate de produși secundari inclusiv trihalometanii (THM), acizi haloacetici (HAA) și alții. Ozonul reacționează cu materia organică naturală (NOM) producând aldehide acizi organici, aldo și keto acizi, mulți dintre aceștia fiind produși și de către clorul liber [48].

Apele naturale conțin atât substanțe organice humice cât și non-humice. Materia organică naturală poate fi subdivizată în fracții hidrofobice care includ material humic și fracții hidrofile compuse în primul rând din material fulvic.

Tipul și concentrația materiei organice naturale este de obicei determinată utilizând parametrii globali. Acești parametri prezintă anumite limite, ei fiind utilizați deoarece pot fi măsurați mult mai ușor, mai rapid, și sunt mai ieftini decât alți parametri adesea permit monitorizarea on-line a procesului de tratare a apei la stația de tratare. Parametrii înlocuiți utilizați la determinarea materiei organice naturale (NOM) include:

- carbonul organic total (TOC);
- absorbanta specifică UV (SUVA).

Potențialul de formare a trihalometanilor (THMFP) este un test care măsoară cantitatea de trihalometani (THM) formați cu o doză ridicată de clor liber și un timp de reacție ridicat;

Sistemul de Distribuție Simulat (SDS) al trihalometanilor totali (TTHM) este un test ce prevede concentrația trihalometanilor totali (TTHM) într-un anumit punct al sistemului de distribuție.

Concentrația produșilor secundari variază sezonally și este de obicei mai mare în perioada de vară din mai multe motive:

- viteza de formare a produșilor secundari crește o dată cu creșterea temperaturii;
- natura precursorilor produșilor secundari variază sezonally;
- datorită temperaturii ridicate concentrația de clor utilizată poate fi mai mare în lunile de vară pentru a menține dezinfectia.

*Influența pH-ului în formarea produșilor secundari ai dezinfectiei.* Formarea trihalometanilor (THM) este favorizată de creșterea pH-ului. Formarea acidului tricloroacetic, dicloroacetoneitrilului și tricloropropanolului scade cu creșterea pH-ului, de asemenea și formarea compușilor organo-halogenati totali (TOX ) scade cu creșterea pH-ului.

Pe baza studiilor de clorinare a materialului humic în sistemele model, pH-ul ridicat tinde să favorizeze formarea cloroformului față de formarea acidului tricloroacetic sau a altor halogenuri organice.

*Strategii de control al produșilor secundari dezinfecției.* Încă din anul 1983 au fost identificate tehnici de tratare a apei care implică deplasarea punctului de introducere a clorului în avalul instalației de tratare. Deplasarea punctului de clorinare în aval prezintă eficacitate ridicată în reducerea formării produșilor secundari ai dezinfecției (DBP), deoarece coagularea permite reducerea concentrației materiei organice naturale (NOM) în timpul tratamentului anterior adăosului de clor. Înlocuirea preclorinării cu preoxidarea cu un dezinfectant alternativ care produce o cantitate mai mică de produși secundari ai dezinfecției (DBP) poate fi o altă opțiune pentru reducerea formării de produși secundari ai dezinfecției.

Alte opțiuni de a controla formarea produșilor secundari ai dezinfecției (DBP) includ:

- controlul calității apei la sursă;
- îndepărtarea precursorilor produșilor secundari ai dezinfecției (DBP);
- selectarea strategiilor de dezinfecție.

*Controlul calității apei la sursă.* Strategiile de control al apei implică scăderea concentrației de ion bromură și a materiei organice naturale (NOM) în sursa de apă. Cercetările au arătat faptul că creșterea algelor conduce la producerea precursorilor produșilor secundari ai dezinfecției (DBP) [49-51]. De aceea managementul nutrienților și al algelor este una dintre metodele de control a potențialului de formare a produșilor secundari dezinfecției (DBP) în sursele de apă. Controlul ionului bromură în sursa de apă se poate realiza prin prevenirea pătrunderii apei salină în sursa de apă.

*Îndepărtarea precursorilor produșilor secundari ai dezinfecției (DBP).* Apa brută poate conține precursori ai produșilor secundari dezinfecției (DBP) atât sub formă dizolvată cât și particule. Potențialul de formare al trihalometanilor (THM) în general scade cu aproximativ 50% în timpul coagulării sau decantării, indicând importanța mutării punctului de aplicare a clorului după coagulare sau decantare (și chiar filtrare) pentru a controla atât formarea compușilor organici halogenați totali (TOX) cât și a trihalometanilor totali TTHM [52]. Sistemele convenționale pot minimiza potențialul de formare a produșilor secundari ai dezinfecției (DBP) înaintea dezinfecției prin îndepărtare complementară a precursorilor cu intensificarea coagulării, adsorbția pe cărbune activ granular, sau filtrarea pe membrane înaintea dezinfecției. Eficiența de îndepărtare a precursorilor este variată și specifică în funcție de sursele de apă și tehnicile de tratare.

Sărurile de aluminiu și fier pot îndepărta cantități variabile de materie organică naturală (NOM). Pentru ionul aluminiu pH-ul optim de îndepărtare a materiei organice naturale (NOM) este cuprins între 5,5 și 6,0.

Adsorbția pe cărbune activ granular poate fi utilizat după filtrare pentru a îndepărta materia organică naturală adăugată. Pentru fiecare aplicație este nevoie de un timp de contact de 20 de minute, cu o regenerare frecventă la aproximativ 2-3 luni (Singer, 1992). Această perioadă de contact și nevoia de regenerare frecventă face ca tratarea cu cărbune activ granulat să fie o operație costisitoare. În cazurile în care este practică perclorinarea, clorul degradează rapid cărbunele activ granulat.

*Selecția strategiei de dezinfecție.* În scopul de a îmbunătăți calitatea apei brute, strategiile alternative de dezinfecție pot fi utilizate pentru a controla produșii secundari ai dezinfecției. Aceste strategii includ următoarele: utilizarea unui dezinfectant sau oxidant alternativ sau suplimentar cum ar fi cloraminele sau dioxidul de clor care vor produce din ce în ce mai puțini produși secundari ai dezinfecției; mutarea punctului de clorinare pentru a reduce formarea trihalometanilor totali (TTHM) și unde este necesar

substituirea cloraminelor, dioxidului de clor sau a permanganatului de potasiu cu clorul ca și preoxidant; utilizarea a doi dezinfectanți sau oxidanți diferiți în diverse puncte ale stației de tratare pentru a preveni formarea produșilor secundari ai dezinfectiei (DBP) unde precursorii sunt totuși prezenți în cantități ridicate; utilizarea cărbunelui activ pulbere pentru reducerea precursorilor trihalometanilor (THM) sau a trihalometanilor totali (TTHM) periodic sau intermitent; maximizarea procesului de îndepărtare a precursorilor.

*Doza minimă necesară de dezinfectant pentru distrugerea germenilor patogeni din apă.* Unul dintre cei mai importanți factori pentru determinarea sau anticiparea eficienței germicide al oricărui dezinfectant este doza minima necesară de dezinfectant sau factorul CT. Acest factor se definește ca fiind concentrația adecvată de dezinfectant (C), în mg/L, ce trebuie menținută în procesul de tratare pe o perioadă de timp (T), în minute, suficient de mare pentru a inactiva microorganismele patogene.

EPA a relatat valorile factorului CT pentru inactivarea Giardia și a virusilor, acestea fiind prezentate în tabelul 1. Tabelul 1 compară valorile CT pentru inactivarea virusilor utilizând ca și dezinfectant clorul, dioxidul de clor, ozonul, cloraminele și razele UV. Tabelul 2 prezintă valorile factorului CT pentru inactivarea chisturilor Giardia utilizând clorul, cloraminele, dioxidul de clor și ozonul în condiții specifice. Valorile factorului CT relatate în cele două tabele sunt determinate în ape cu temperaturi de 10°C și valori ale pH-ului cuprinse între 6 și 9. Valorile factorului CT pentru dezinfectia cu clor se bazează pe clorul rezidual liber, de notat însă faptul că, clorul este mai puțin eficient atunci când pH-ul crește de la 6 la 9. Așadar, pentru o valoare dată a factorului CT, o valoare scăzută a concentrației C și o valoare mai ridicată a temperaturii T are o eficacitate mai mare decât în sens invers (C - ridicată și T - scăzută). În cazul tuturor compușilor de dezinfectie dacă temperatura crește atunci și eficiența crește.

Tabelul 1. Valorile factorului CT pentru inactivarea virusilor

Dezinfectant	Unitate de măsură	Inactivare		
		2-log	3-log	4-log
Clor <sup>1</sup>	mg · min/L	3	4	6
Cloramine <sup>2</sup>	mg · min/L	643	1,067	1,491
Dioxid de clor <sup>3</sup>	mg · min/L	4,2	12,8	25,1
Ozon	mg · min/L	0,5	0,8	1,0
UV	mW · s/cm <sup>2</sup>	21	36	-

Valorile CT au fost obținute de către American Water Works Association AWWA, 1991.

<sup>1</sup> Valori determinate la o temperatură de 10°C, și un pH cuprins între 6 și 9, și o concentrație de clor rezidual liber cuprins între 0.2 și 0.5 mg/L.

<sup>2</sup> Valori determinate la o temperatură de 10°C și un pH egal cu 8.

<sup>3</sup> Valori determinate la o temperatură de 10°C și pH cuprins între 6 și 9.

Tabelul 2. Valorile factorului CT pentru inactivarea chisturilor Giardia

Desinfecant	Inactivare (mg · min/L)					
	0.5-log	1-log	1.5-log	2-log	2.5-log	3-log
Clor <sup>1</sup>	17	35	52	69	87	104
Cloramine <sup>2</sup>	310	615	930	1,230	1,540	1,850
Dioxid de clor <sup>3</sup>	4	7,7	12	15	19	23
Ozon <sup>3</sup>	0,23	0,48	0,72	0,95	1,2	1,43



Valorile CT au fost obținute de către American Water Works Association AWWA, 1991.

<sup>1</sup> Valori determinate la o concentrație a clorului liber mai mică sau egală cu 0.4 mg/L, temperatura de 10°C, și pH egal cu 7.

<sup>2</sup> Valori determinate la o temperatură de 10°C și pH cuprins între 6 și 9.

<sup>3</sup> Valori determinate la o temperatură de 10°C și pH cuprins între 6 și 9.

Au fost calculate valorile dozei minime necesare de dezinfectant (CT) pentru un anumit nivel de inactivare microbiană, pentru diferiți dezinfectanți într-un domeniu larg de temperatură și pH al apei. Dar aceste doze de dezinfectant necesare pentru a realiza controlul microbian, determină formarea unei cantități de produși secundari toxici. Este foarte dificil de analizat concomitent cele două deziderate: distrugerea totală a agenților patogeni (bacterii și viruși) și minimizarea formării produșilor secundari [6-8, 222].

### 1.2.1. Utilizarea clorului în tratarea apei

Se estimează că circa 80% din îmbolnăviri și peste 1/3 din decese, în țările în curs de dezvoltare se datorează apei contaminate. Cei mai expuși acestor îmbolnăviri sunt noi născuții, copiii, persoanele care locuiesc în condiții sanitare precare. Pentru aceste persoane vulnerabile, doza toxică este mult mai scăzută decât pentru populația adultă.

Din grupa bolilor infecțioase și parazitare ce au fost confirmate prin studii epidemiologice și microbiologice, transmise prin consumul de apă potabilă contaminată cu germeni patogeni fac parte: hepatita A și E, holera, febra tifoidă, infecții cu *Escherichia coli*, etc.

Printre metodele cunoscute de dezinfecție a apei cea mai răspândită este clorinarea, care se caracterizează prin siguranță, economicitate și simplitate tehnologică.

Comparând eficacitatea principalilor patru dezinfectanți (clorul liber, cloraminele, dioxidul de clor și ozonul), cel mai eficient dezinfectant pentru inactivarea bacteriilor, virușilor și protozoarelor este ozonul, iar cel mai puțin eficient sunt cloraminele. Clorul liber prezintă o eficacitate mai mare împotriva bacteriilor comparativ cu cea a dioxidului de clor și a ozonului, însă eficacitatea sa scade în ceea ce privește distrugerea *Cryptosporidium Parvum* și *Giardia Lablia* [9,10].

Tehnologia clasică de potabilizare a apei care utilizează ca agent de dezinfecție clorul cuprinde în general patru faze principale care sunt: coagularea, decantarea, filtrarea și dezinfecția. Acestei scheme tehnologice îi lipsesc două faze importante și anume: eliminarea excesului de clor și o fază virulicidă (datorită ineficienței acțiunii clorului asupra virușilor), ea prezentând o serie de dezavantaje:

- are loc formarea compușilor organo-clorurați, care denaturează proprietățile organoleptice ale apei și care s-au dovedit extrem de dăunători pentru organismul uman;
- acțiunea toxică a excesului de clor asupra organismului uman, asupra instalațiilor și conductelor;
- clorul care este un bun bactericid are însă o slabă acțiune asupra virușilor, ceea ce impune introducerea unei trepte virulicide utilizând dioxid de clor sau ozon.

Schemele moderne care utilizează clorul ca singur agent de oxidare și dezinfecție sunt complexe conținând mai multe faze: perclorinare, coagulare-floculare (I), decantare, filtrare rapidă, tratare cu clor, tratare cu cărbune activ pulbere, coagulare-floculare (II), decantare, filtrare rapidă, filtrare lentă, postclorinare.

Unul din dezavantajele care a început să preocupe tot mai mult pe cei care au sarcina de a asigura o apă potabilă cu calități corespunzătoare se referă la formarea compușilor organici halogenați în procesul tratării cu clor, compuși potențiali cancerigeni [11].

Clorul gazos dizolvat în apă reacționează conform reacției de hidroliză :



Constanta de echilibru pentru reacție este:

$$K = \frac{[\text{HOCl}][\text{Cl}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Cl}_2]} = 4,66 \cdot 10^{-4} \quad 1.2.$$

Reacția 1.1. este însoțită și de reacția secundară 1.3. de jonizare:



Constanta de aciditate pentru această reacție este:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OCl}^-]}{[\text{HOCl}]} = 2,58 \cdot 10^{-8} \quad (\text{pK} = -\log K_a = 7,53) \quad 1.4.$$

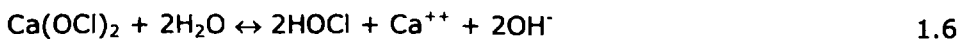
Pe lângă clorul în formă gazoasă, acesta este disponibil și sub formă de hipoclorit, atât sub formă de soluție apoasă, hipocloritul de sodiu cât și sub formă solidă, hipocloritul de calciu [53].

Hipocloritul de sodiu este produs în momentul în care clorul gazos este dizolvat într-o soluție de hidroxid de sodiu. Soluția de hipoclorit de sodiu are un conținut de 12,5 % clor. Reacția dintre hipocloritul de sodiu și apă este prezentat mai jos:



Ecuția 1.5 este similară hidrolizei clorului gazos prin producerea de acid hipocloros. Totuși o diferență se observă la adăugarea hipocloritului de sodiu în apă când se formează ionul hidroxil care va crește pH-ul apei.

Hipocloritul de calciu se formează din precipitatul care rezultă prin dizolvarea clorului gazos într-o soluție de oxid de calciu și hidroxid de sodiu. Reacția dintre hipocloritul de calciu și apă este prezentată mai jos:





Ecuția 1.6 arată că prin aplicarea hipocloritului de calciu în apă se produce de asemenea acid hipocloros, iar pH-ul apei crește ca și în cazul hipocloritului de sodiu prin adăugarea hipocloritului de calciu în apă.

Clorul gazos poate fi generat printr-o serie de procese cum ar fi electroliza sărurilor alcaline sau acidului clorhidric, reacția dintre clorura de sodiu și acidul azotic, sau oxidarea acidului clorhidric. Aproximativ 70% din producția de clor este obținută din electroliza sărurilor și a soluțiilor caustice într-o celulă cu diafragmă. Deoarece clorul este un compus stabil este de obicei fabricat de producătorii din industria chimică. O dată produs acesta este îmbuteliat sub formă de gaz lichid sub presiune și livrat cu ajutorul cisternelor.

O serie de factori influențează eficacitatea de distrugere cu ajutorul clorului. Aceasta include pH-ul și turbiditatea apei și mai ales concentrația clorului și timpul de contact. În momentul în care clorul este introdus în apă, acesta este rapid hidrolizat în acid hipocloros (HOCl) și acid clorhidric. Hidroliza la HOCl se realizează complet la pH mai mare de 4 și la o concentrație a clorului mai mare de 10 mg/L. Acidul hipocloros este un acid slab care se disociază parțial în ioni hipoclorit ( $\text{OCl}^-$ ). La un pH egal cu 7,5 are loc o distribuție egală a HOCl și  $\text{OCl}^-$ , la pH 6,5, 90% din clorul liber este prezent ca și HOCl, iar la pH aproape 9 ioni hipoclorit sunt ionii dominanți. Acidul hipocloros este considerat un dezinfectant mai eficient decât ionul hipoclorit, astfel dezinfecția eficientă este favorizată de un pH scăzut [12].

S-a stabilit că clorul acționează prin proprietățile sale inhibitoare la nivelul fracțiunilor enzimatică ale celulelor. Cinetica sterilizării cu clor este guvernată pe de o parte de viteza de difuzie a moleculelor HOCl nedisociate prin membrana celulară și pe de altă parte prin modificarea vitezelor de reacție în metabolismul celular din cauza inhibiției enzimelor din interiorul celulei. Reacția este funcție de formele sub care se găsește clorul în apă, de timpul de contact și de doza de sterilizant. Durate de contact de 10-20 minute cu conținut în clor liber de 0,1-0,2 mg/l la pH=7 sunt suficiente pentru a obține un efect sterilizant [5]. Turbiditatea poate avea efecte negative asupra dezinfecției deoarece nivelele ridicate au demonstrat protecția microorganismelor de acțiunea clorului și crește necesarul de clor și oxigen.

Condițiile pentru o clorinare eficientă așa cum este recomandată în ghidul Organizației Mondiale a Sănătății (WHO) pentru calitatea apei potabile sunt următoarele:

- pH mai mic de 8.0;
- turbiditate medie sa nu depaseasca valoarea 1 NTU;
- turbiditatea maxima 5 NTU;
- concentrația reziduala a clorului liber: nu mai mic de 0.5 mg/L;
- timp de contact cel puțin 30 min.

Aceste condiții pentru clorinare asigură absența bacteriilor și a virusilor în apa tratată, dar nu și distrugerea helminților patogenici, a chisturilor protozoarelor. Pentru aceste microorganisme se cere o filtrare eficientă [13,14].

Sistemele de distribuție sunt vulnerabile la contaminarea microbiană. Concentrația clorului rezidual de aproximativ 0,2-0,3 mg/L este adesea menținută în sistemul de distribuție pentru a evita reviviscența microorganismelor în rețeaua de distribuție a apei.

Formarea produșilor secundari ai dezinfecției este puternic relatată de carbonul organic total (TOC) în momentul dezinfecției fiind corelată cu concentrația de clor

folosită. Stevens și colaboratorii (1989) au arătat că formarea trihalometanilor totali are loc la un pH mai mare decât 9,4 în timp ce în cazul acizilor haloacetici (HAA), formarea acestora nu depinde de pH [54].

Prođușii secundari ai dezinfecției pot fi controlați printr-o serie de metode printre care și îndepărtarea precursorilor produșilor secundari dezinfecției, modificarea strategiei de clorinare, schimbarea produșilor de dezinfecție, sau îndepărtarea însăși a produșilor secundari dezinfecției. Deoarece produșii secundari ai dezinfecției sunt dificil de îndepărtat odată ce au fost formați, strategiile de control se axează pe primele trei metode.

*Clorinarea apei: riscuri și beneficii.* Îmbolnăvirile cauzate de bacterii, viruși, protozoare sau helminți sunt datorate consumului de apă netratată corespunzător. Din aceste motive ghidul Organizației Mondiale a Sănătății (WHO) plasează calitatea microbiologică a apei potabile pe primul loc.

În ultimul timp se fac eforturi pentru a furniza o evaluare cantitativă a riscurilor în ceea ce privește contaminările microbiologice ale apei potabile în comparație cu riscurile potențiale datorate produșilor secundari clorinării. Deși evaluarea riscului în acest caz prezintă dificultăți, Regli și colaboratorii, au concluzionat faptul că riscul unui deces datorat unor germeni patogeni cunoscuți prezenți în apa de suprafață netratată este de cel puțin 100-1000 de ori mai mare decât riscul unui cancer datorat produșilor secundari clorinării, iar riscul îmbolnăvirii cu germeni patogeni din apa de suprafață netratată este de cel puțin 10000-1 milion de ori mai mare decât riscul unui cancer datorat produșilor secundari dezinfecției din apa potabilă clorinată. În funcție de calitatea surselor de apă, aceste diferențe relative în ceea ce privește riscul pot fi caracteristice sistemelor de filtrare fără dezinfecție comparativ cu sistemele de filtrare cu clorinare [13].

Utilizarea clorului în procesul de dezinfecție a apei potabile contribuie la controlul bolilor transmise prin intermediul apei, dar trebuie să se țină cont și de procesele de minimizare a concentrației produșilor secundari ai dezinfecției [15].

### 1.2.2. Utilizarea dioxidului de clor

În Europa, multe instalații de tratare a apei potabile, utilizează dioxidul de clor, pentru pre-tratare sau post-dezinfecția apei. În cadrul procesului de pre-oxidare  $\text{ClO}_2$  este utilizat pentru a controla gustul și mirosul, pentru a împiedica dezvoltarea algelor și pentru a îndepărta fierul și manganul din apă. Dar la utilizarea  $\text{ClO}_2$  rezultă în plus și produși secundari halogenați, clorit ( $0,5 - 0,7 \text{ mg ClO}_2^- / \text{mg de ClO}_2$  consumat) și clorat.

Una dintre cele mai importante proprietăți ale dioxidului de clor este solubilitatea ridicată în apă, și mai ales în apa înghețată. În comparație cu hidroliza clorului gazos în apă, dioxidul de clor nu hidrolizează sub nici o formă, dar rămâne în soluție sub forma unui gaz dizolvat. Este de aproximativ 10 ori mai solubil decât clorul (la temperaturi mai mari de  $10^\circ\text{C}$ ), deși este extrem de volatil și poate fi ușor îndepărtat din soluțiile apoase diluate prin aerare minimă sau recarbonatate cu dioxid de carbon. La o temperatură cuprinsă între  $11 - 12^\circ\text{C}$ , radicalii liberi se găsesc sub formă gazoasă, ceea ce afectează eficacitatea dioxidului de clor în momentul când soluțiile sunt amestecate și injectate în punctele corespunzătoare instalației. Alte preocupări sunt legate de dificultatea de analizare a compușilor specifici datorită

longevității unor compuși interferenți și volatilității compușilor gazoși prezenți în apă. În forma gazoasă radicalii liberi reacționează de asemenea lent cu apa, viteza reacției este de 7-10 milioane ori mai înceată decât viteza de hidroliză a clorului gazos [30].

Dioxidul de clor nu poate fi comprimat sau stocat sub formă de gaz deoarece este explozibil sub presiune. Dioxidul de clor este considerat exploziv la o concentrație mare care depășește 10% (procente de volum) în aer și temperatura sa de aprindere este de aproximativ 130°C la presiuni parțiale. Soluțiile concentrate de dioxid de clor eliberează dioxid de clor sub formă gazoasă într-o atmosferă închisă la valori ale concentrațiilor ce pot depăși concentrații critice. Anumite generatoare noi produc o alimentare continuă a dioxidului de clor gazos în intervalul 100-300 mmHg, iar în procesele de tratare a apei, tehnologiile noi utilizează soluțiile apoase de 0,1 și 0,5%.

În tehnologia de tratare a apelor, se folosește pentru obținerea  $\text{ClO}_2$ , cloritul de sodiu, care se tratează fie cu clor, fie cu acid clorhidric:



$\text{ClO}_2$  este un oxidant foarte puternic. Pentru reacția:

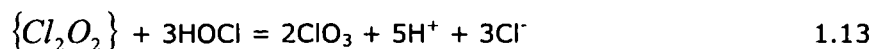
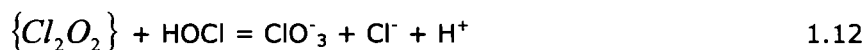


potențialul normal de oxido-reducere standard este de 1,16V. Din punct de vedere cinetic  $\text{ClO}_2$  este mai eficient ca oxidant decât clorul, față de speciile chimice oxidabile în apă, datorită difuzibilității sale mai mari, în desfășurarea reacțiilor.

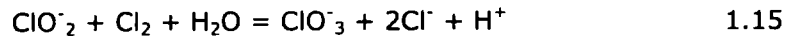
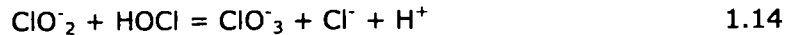
Unul dintre cei mai nedorți produși secundari obținuți în reactoare este ionul clorat  $\text{ClO}_3^-$ . Obținerea acestuia este posibilă prin reacția cu un intermediar dimer  $\{\text{Cl}_2\text{O}_2\}$ . Ionul  $\text{ClO}_2^-$  fiind simplu convertit la  $\text{ClO}_2$ , vor rezulta produși dimeri intermediari nestabili și nesimetrice:



În anumite generatoare ce lucrează cu concentrații inițial scăzute ale reactanților, o cantitate semnificativă de clorat este formată prin reacția cu  $\{\text{Cl}_2\text{O}_2\}$ :



Aciditatea ridicată ( $\text{pH} < 3$ ) a amestecului de reacție forțează degradarea  $\{\text{Cl}_2\text{O}_2\}$  la clorat, la fel de bine ca oxidarea directă a cloritului la clorat:



*Principalele utilizări ale dioxidului de clor.* Înainte ca dioxidul de clor să fie utilizat ca și dezinfectant este ideal a se lua în considerare mai mulți factori cum ar fi : calitatea apei, temperatura precum și punctele de aplicare ale dezinfectantului. Limita maximă de dezinfectant rezidual pentru dioxidul de clor este 0,8 mg/L, iar concentrația maxima admisibilă pentru clorit este de 1,0 mg/L. Aceasta înseamnă că, dacă necesarul de oxidant este mai mare de 1,4 mg/L, dioxidul de clor s-ar putea să nu mai poată fi utilizat ca și dezinfectant deoarece raportul produșilor secundari clorit/clorat ar putea depăși concentrația maximă admisă, doar dacă produșii secundari anorganici (ionii clorit) sunt îndepărtați ulterior.

Concentrațiile uzuale de dioxid de clor utilizate ca și dezinfectant în uzinele de tratare a apei potabile sunt cuprinse între 0,07 și 2,0 mg/L. Pentru instalațiile care folosesc dioxid de clor, concentrația medie de clorit și clorat care au fost detectate erau cuprinse între 0,24 și 0,20 mg/L, iar concentrația admisă de EPA este de 1,0 mg/L.

*Controlul gustului și al mirosului.* O aplicație obișnuită a dioxidului de clor în apa potabilă este aceea de a controla gustul și mirosul datorate creșterii algelor și deteriorării vegetației, de asemenea prezintă eficiență în distrugerea gustului și mirosului datorate compușilor fenolici. Locul recomandat pentru introducerea dioxidului de clor în acest scop depinde de calitatea apei brute, tipul instalației, de tipul de tratament și de alte cerințe pentru adăugarea dioxidului de clor. În instalațiile de tratare convenționale, este recomandat ca dioxidul de clor să fie introdus aproape de sfârșit sau după bazinele de sedimentare. În cazul în care turbiditatea apei brute este mică (de exemplu mai mică de 10 NTU), dioxidul de clor poate fi adăugat la începutul instalației. Unele instalații urmăresc această practică deoarece dioxidul de clor este eficient în controlul creșterii algelor din bazinele de floclare și sedimentare care sunt expuse razelor solare.

*Oxidarea fierului și manganului.* Dioxidul de clor poate fi utilizat pentru a oxida atât fierul cât și manganul, dioxidul de clor reacționând cu formele solubile de fier și mangan pentru a forma precipitate care pot fi îndepărtate în timpul procesului de sedimentare și filtrare. În timpul acestor reacții sunt necesare aproximativ 1,2 mg/L  $\text{ClO}_2$  pentru a îndepărta 1,0 mg/L Fe și 2,5 mg/L  $\text{ClO}_2$  pentru îndepărtarea 1,0 mg/L Mn. Pentru concentrații mai ridicate de fier și mangan utilizarea dioxidului de clor este limitată la 1,0 mg/L produși secundari clorit/clorat. Ionul feros ( $\text{Fe}^{2+}$ ) poate fi adăugat înaintea procesului de coagulare convențional pentru a reduce chimic ionul clorit (la ionul clorura) și de a îmbunătăți procesul de floclare.

*Inactivarea patogenică și eficiența dezinfectiei.* În procesul de tratare a apei dioxidul de clor prezintă o serie de avantaje față de clor și de alți dezinfectanți. În comparație cu clorul, dioxidul de clor rămâne în forma sa moleculară în intervalul de pH regăsit în apele naturale. Dioxidul de clor este un oxidant și un dezinfectant puternic. Mecanismele de dezinfectie nu sunt foarte bine înțelese, dar par să varieze în funcție de tipul de microorganism.

*Mecanismele de inactivare.* Inițial distrugerea fizică a celulelor bacteriene nu a fost observată la concentrații mici ale dioxidului de clor utilizat ca și dezinfectant al apei

potabile. Ulterior, cercetările s-au concentrat asupra a două mecanisme mai subtile care conduc la inactivarea microorganismelor, și anume: determinarea reacțiilor chimice specifice care au loc între dioxidul de clor și biomolecule, iar cel ce-al doilea, studierea efectului pe care îl are dioxidul de clor asupra funcțiilor fiziologice.

În cazul primului mecanism de dezinfecție, dioxidul de clor reacționează rapid cu cisteina aminoacizilor, triptofanul și tirozina, dar nu și cu acidul ribonucleic. În urma acestor cercetări s-a concluzionat faptul că dioxidul de clor inactivează virusii prin modificarea proteinelor virale. De asemenea a fost demonstrat că dioxidul de clor reacționează cu acizii grași liberi. La ora actuală este încă neclar dacă inițial, dioxidul de clor se leagă de structura periferică sau de acidul nucleic, probabil reacțiile ce au loc în ambele direcții contribuie la inactivarea patogenă [54,55].

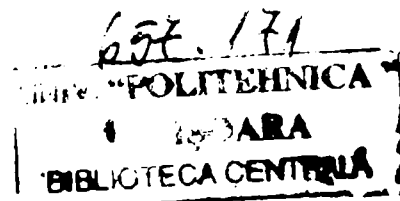
În cazul celui de-al doilea mecanism de dezinfecție, acesta se concentrează pe efectul dioxidului de clor asupra funcțiilor fiziologice. În acest caz a fost sugerat ca și mecanism primar pentru inactivare să fie luat în considerare distrugerea sintezelor proteice. Totuși, studiile ulterioare au raportat faptul că, inactivarea sintezelor proteice s-ar putea să nu fie primul mecanism de inactivare, dioxidul de clor distrugând permeabilitatea membranelor exterioare. În urma acestor cercetări s-a concluzionat că membranele exterioare ale proteinelor și lipidelor au fost suficient de modificate de către dioxidul de clor pentru a-i spori permeabilitatea [55,56].

*Efecte asupra factorilor de mediului.* Cercetările au urmărit efectele pH-ului, temperaturii și materiei în suspensie asupra eficienței dezinfecției cu dioxid de clor.

**pH-ul.** Cercetările au demonstrat că pH-ul prezintă o eficiență mai mică asupra inactivării patogenilor în cazul dezinfecției cu dioxid de clor comparativ cu dezinfecția cu clorul în intervalul de pH 6-8,5. Spre deosebire de clor, cercetările asupra dioxidului de clor au arătat că, gradul de inactivare asupra poliovirusurilor și a chisturilor *Naegleria gruberi* crește o dată cu creșterea pH-ului.

Rezultatele cercetărilor asupra inactivării asupra *E. Coli* sunt neconcludente. S-a constatat faptul că gradul de inactivare a dioxidului de clor crește cu creșterea pH-ului, totuși, din cercetările anterioare s-a concluzionat că activitatea bacteriană a dioxidului de clor nu a fost afectată de valori ale pH-ului cuprinse în intervalul 6,0-10,0. Studiile recente asupra *Cryptosporidium* au arătat că inactivarea oocisturilor datorată dioxidului de clor, are loc mai repede la un pH egal cu 8,0 decât la 6,0; la o valoare similară a factorului CT, nivelul de inactivare la pH egal cu 8,0 a fost de aproximativ două ori mai mare decât la pH egal cu 6,0. Alte studii au descoperit că eficiența pentru inactivarea *Giardia* cu ajutorul dioxidului de clor crește la valori mai mari de pH, iar aceasta s-ar putea datora mai degrabă schimbărilor chimice și fizice din structura chisturilor *Giardia* decât efectele pH-ului asupra scindării dioxidului de clor. Se poate concluziona faptul că mai sunt necesare cercetări pentru a se clarifica modul în care pH-ul influențează eficiența dioxidului de clor [57,58].

**Temperatura.** La fel ca și în cazul clorului eficiența dioxidului de clor scade o dată cu scăderea temperaturii. În unele studii mai recente a fost arătat că la o reducere a temperaturii de la 20 la 10°C se reduce și eficiența dezinfecției cu dioxid de clor în cazul *Cryptosporidium* cu 40%, ceea ce este similar rezultatelor obținute pentru *Giardia* și virusii. Gregory și colaboratorii (1998) au descoperit faptul că, în cele mai favorabile condiții (de exemplu la pH egal cu 8,5) dozele necesare pentru inactivarea *Cryptosporidium* nu par a fi o alternativă reală, concentrația necesară fiind de 3,0 mg/L



pentru un timp de reținere de 60 de minute. La un pH neutru, concentrația cerută poate fi mai mare de 20 mg/L [59].

**Materia în suspensie.** Materia în suspensie și agregarea patogenă influențează eficiența dezinfectiei cu dioxid de clor. Eficiența scăzută a dioxidului de clor datorită bentonitei a fost determinată a fi de aproximativ 11% pentru o turbiditate egală sau mai mică de 5 NTU și 25% pentru o turbiditate cuprinsă între 5 și 17 NTU.

Datele cantitative cu privire la eficiența dioxidului de clor ca și dezinfectant au fost publicate începând cu anul 1940, în general dioxidul de clor a fost determinat a fi egal sau superior clorului. A fost demonstrat faptul că, în prezența materiei în suspensie, dioxidul de clor este eficient împotriva *E.coli* și *Bacillus anthracoides* la doze cuprinse între 1 și 5 mg/L. Chen și colaboratorii (1984) au arătat că agregatele cistice de *Naegleria gruberi* sunt mult mai rezistente la acțiunea  $\text{ClO}_2$  decât germeii izolați sau agregatele mai mici.

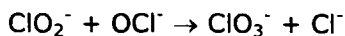
**Producții secundari ai dezinfectiei cu dioxid de clor.** Producții secundari rezultă de la utilizarea dioxidului de clor includ: cloritul, cloratul și producții secundari organici. Utilizarea dioxidului de clor ajută la reducerea formării trihalometanilor totali (TTHM) și acizilor haloacetici (HAA) prin oxidarea precursorilor sau prin mutarea punctului de introducere a clorului în aval instalației după coagulare, sedimentare și filtrare, reducându-se cantitatea materiei organice naturale din apă.

**Producerea cloritului și cloratului.** Ionii clorit și clorat sunt produși în cantități diferite ca și produși finali în timpul tratării cu dioxid de clor. Factorii principali care influențează concentrația dioxidului de clor, a cloritului și cloratului în apa potabilă sunt:

- raportul necesar doza aplicată/oxidant;
- raportul de amestec clorit de sodiu și clor în timpul procesului de generare a dioxidului de clor;
- expunerea apei cu conținut de dioxid de clor la radiația solară;
- reacțiile dintre clor și clorit dacă se utilizează clorul liber pentru menținerea unei cantități reziduale în sistemul de distribuție;
- concentrația ionului de clorat în materia prima de clorit de sodiu.

Numeroase materii anorganice și biologice din apa brută reacționează cu dioxidul de clor; ionii de clorură ( $\text{Cl}^-$ ) și clorit ( $\text{ClO}_2^-$ ) sunt speciile de degradare dominante rezultate din aceste reacții, deși ionul clorat ( $\text{ClO}_3^-$ ) poate apărea din diferite motive când se utilizează dioxidul de clor [61,62]. Reacțiile redox directe cu materia organică naturală joacă un rol important în descompunerea dioxidului de clor în ionul clorit în apa potabilă. Ionul clorit ( $\text{ClO}_2^-$ ) este în general produsul principal al reducerii dioxidului de clor. Distribuția ionilor clorit ( $\text{ClO}_2^-$ ) și clorat ( $\text{ClO}_3^-$ ) este influențată de pH și radiația solară. Aproximativ 50-70% din dioxidul de clor consumat prin reacția de oxidare este transformat în ion clorit ( $\text{ClO}_2^-$ ) în condiții caracteristice tratării apei, aplicarea unei concentrații de 2 mg/L dioxid de clor presupune producerea a 1-1,4 mg/L clorit ( $\text{ClO}_2^-$ ).

Ionul clorit ( $\text{ClO}_2^-$ ) este relativ stabil în prezența materiei organice, dar poate fi oxidat la ionul clorat ( $\text{ClO}_3^-$ ) de către clorul liber dacă acesta este adăugat ca și dezinfectant secundar.

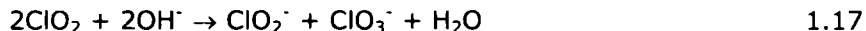


1.16



Ionul clorat ( $\text{ClO}_3^-$ ) este deci produs prin reacția cloritului rezidual ( $\text{ClO}_2^-$ ) și a clorului liber în timpul dezinfecției secundare.

Dioxidul de clor se transformă disproportional în domeniul alcalin ( $\text{pH} > 9$ ) în ion clorit și clorat conform reacției:



Descompunerea fotochimică a dioxidului de clor poate afecta concentrațiile finale de dioxid de clor, clorit și clorat din apa tratată. În general radiațiile solare pot crește concentrația ionilor de clorat în bazinele neacoperite care conțin apă cu dioxid de clor rezidual, expunerea la radiația UV activează de asemenea reacția dintre dioxidul de clor și ionul bromura [62].

*Prođușii organici secundari ai dezinfecției cu dioxid de clor.* Dioxidul de clor produce în general puțini produși secundari de dezinfecție secundari, totuși Singer (1992) a remarcat faptul că formarea produșilor organici secundari nehalogenați rezultați la tratarea apelor cu dioxid de clor nu a fost suficient de studiată, și se presupune că dioxidul de clor va produce același tip de produși secundari dezinfecției ca și cei produși în timpul ozonizării. Aplicarea dioxidului de clor nu produce trihalometani (THM), dar produce o cantitate mică de compuși organici halogenați (TOX).

Un studiu realizat în anul 1994 de către Richardson și colaboratorii a urmărit identificarea produșilor organici secundari semivolatili, produși de dioxidul de clor în procesul de tratare al apei. Probele au fost luate dintr-o stație pilot din Indiana, care include următoarele tratamente:

- dioxid de clor apos și gazos;
- dioxid de clor apos, clorura feroasă ( $\text{FeCl}_2$ ), clor ( $\text{Cl}_2$ ) și dublă filtrare (nisip și antracit);

Prin utilizarea tehnicilor multispectrale au fost identificați peste 40 de produși secundari ai dezinfecției, inclusiv acizi carboxilici [63].

*Chimia formării trihalometanilor totali (TTHM).* Există șase factori importanți care contribuie la formarea trihalometanilor totali (TTHM), aceștia sunt: concentrația de clor, concentrația de carbon organic total, timpul de contact, temperatura apei, pH-ul, concentrația de bromura. O creștere a unuia sau mai multor parametrii duce la creșterea concentrației de trihalometani totali (TTHM) în apă. Astfel nu este de loc surprinzător faptul că, concentrațiile cele mai ridicate ale trihalometanilor totali (TTHM) au loc în timpul lunilor de vară când temperatura, concentrația carbonului organic total (TOC) și concentrația de clor sunt mai mari. Pe de altă parte dacă clorul este înlocuit de dioxid de clor în procesul de pretratare, atunci concentrația de trihalometani rezultați în sistemul de distribuție este mai mică deoarece cantitatea de clor este eliminată, iar timpul de contact este redus. În cazul în care concentrația de dioxid de clor a fost mărită la 2,0 mg/L sau mai mult prin reducerea cloritului de către ionii ferosi, atunci precursorii trihalometanilor sunt eliminați. Un exemplu în acest caz îl constituie Uzina de Apa „El Paso” care a arătat o reducere de 40% a concentrației maxime de trihalometani totali (TTHM) când s-a folosit o concentrație de 1,4 mg/L dioxid de clor în procesul de preclorinare. Deoarece parametrii calitativi ai apei brute variază, principiul de baza al

reducerii trihalometanilor totali (TTHM) cu ajutorul dioxidului de clor este valabil pentru apa brută indiferent de calitatea acesteia [19-21].

*Strategii de control a produșilor secundari ai dezinfectiei cu dioxid de clor.* EPA recomandă ca, concentrația totală de dioxid de clor, clorit și clorat să fie mai mică de 1,0 mg/L clor, iar în cazul în care concentrația dioxidului de clor este mai mare de 0,4-0,5mg/L apar probleme legate de gust și miros. Datorită acestor rezultate, utilizarea dioxidului de clor în apele cu conținut ridicat de carbon organic total duce la furnizarea de concentrații limitate de dioxid de clor rezidual. În apele în care se cer o concentrație mică de oxidant, dioxidul de clor rezidual poate rezista câteva zile.

O dată format ionul clorat ( $\text{ClO}_3^-$ ) este stabil în apa potabilă finală, nu se cunoaște nici un procedeu pentru îndepărtarea acestuia din apă, totuși au fost găsite trei strategii eficiente pentru îndepărtarea ionului clorit din apă:

- adăugarea de compuși cu sulf cum ar fi dioxidul de sulf sau sulfitul de sodiu (nu este recomandat);
- tratare cu cărbune activ granular sau cu cărbune activ pulbere;
- adăugare de săruri de fier, cum ar fi clorura feroasă și sulfat feros.

*Avantajele și dezavantajele utilizării dioxidului de clor*

**Avantaje:**

- dioxidul de clor este mai eficient decât clorul și cloraminele în inactivarea virusilor *Cryptosporidium* și *Giardia*;
- dioxidul de clor oxidează fierul, manganul și sulfurile;
- dioxidul de clor poate intensifica procesul de decantare;
- gustul și mirosul rezultat de la alge și descompunerea vegetației, precum și compușii fenolici, sunt controlați cu ajutorul dioxidului de clor;
- dioxidul de clor este ușor de generat;
- proprietățile bactericide nu sunt influențate de pH.

**Dezavantaje:**

- în cazul utilizării dioxidului de clor se formează produși secundari specifici clorit și clorat;
- costurile asociate cu formarea profesională, analiză și testare de laborator pentru clorit și clorat sunt ridicate;
- fiind exploziv se produce la locul de consum;
- dioxidul de clor se descompune sub acțiunea radiațiilor solare;
- poate produce noxe în unele sisteme [16-18].

### 1.2.3. Utilizarea ozonului

Ozonul se găsește în natură sub formă de gaz, acesta este incolor, având un miros înțepător detectabil la o concentrație cuprinsă între 0,02-0,05 ppm (volum). Ozonul este un oxidant puternic, al doilea după radicalii liberi hidroxil, fiind capabil să oxideze mulți compuși organici și anorganici din apă. Concentrațiile ozonului utilizate în procesele de tratarea a apei sunt cuprinse între 0,1 și 1,0 mg/L, totuși concentrații mai mari pot fi obținute în condiții optime.

*Generarea de ozon.* Deoarece ozonul este instabil, acesta trebuie să fie generat în punctul de aplicare în procesul de tratare al apei. În general ozonul este format prin combinarea unui atom de oxigen cu o moleculă de oxigen ( $\text{O}_2$ ):





1.18

această reacție este endotermă și este nevoie de o absorbție de energie considerabilă.

Schönbein a descoperit pentru prima dată ozonul sintetic prin electroliza acidului sulfuric. Ozonul poate fi produs prin mai multe moduri, deși una dintre metode, „descărcare în coroană” este una dintre cele mai predominante metode de generare a ozonului din industrie. Ozonul poate fi de asemenea produs prin iradierea unui gaz cu conținut de oxigen cu radiații UV, reacții electrolitice sau alte tehnologii [64].

După cum se poate vedea și din figura 1 ozonul poate reacționa în două moduri în soluție apoasă:

- oxidarea directă a compușilor cu ozon molecular ( $O_{3(aq)}$ )
- oxidarea compușilor prin producerea de radicali liberi hidroxil în timpul descompunerii ozonului.

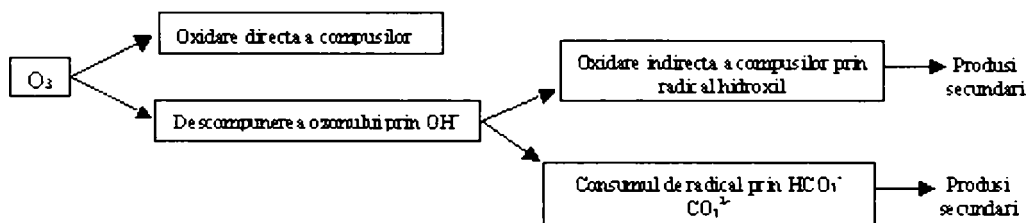


Figura 1. Reacții de oxidare a compușilor în timpul ozonizării apei

Metoda de ozonizare, deși este scumpă, are un șir de privilegii. Ozonizarea permite distrugerea compușilor care nu sunt oxidați prin tratare cu clor sau prin metoda biologică. Îmbinarea ozonizării cu alte metode de tratare face ca ozonizarea să fie una dintre cele mai de perspectivă metode de purificare a apelor reziduale industriale, nu numai sub aspect ecologic, dar și igienic și economic. Aplicarea economică a ozonului este justificată și de faptul că după ozonizarea apelor reziduale este necesară aplicarea unor doze mai mici de coagulant, crește viteza și profunzimea purificării, se distrug substanțele toxice care nu se elimină prin alte metode [7, 22,31].

În funcție de caracteristicile apei, în timpul procesului de ozonizare se formează și compuși organici bromurați (TOBr). Formarea TOBr este favorizată de pH-uri reduse, concentrații mari de bromură și raporturi  $O_3/TOC$  mari. Speciile carbonat și bicarbonat stabilizează descompunerea ozonului în soluții apoase și favorizează atât formarea TOBr cât și a bromatului.

În general la ozonizare pe lângă bromoform, compuși organici bromurați (TOBr), bromat se mai formează aldehide, cetoacizi, peroxizi și epoxizi. În cazul apelor cu conținut ridicat de bromuri ( $>0,1$  mg/l) la ozonizare rezultă cantități mari de bromat a cărui concentrație limită admisă este de  $10 \mu\text{g/l}$ , fapt care limitează procesul de tratare cu ozon. Totodată este probabil să se formeze și alți produși secundari care încă nu sunt detectați prin metodele analitice curente. Ozonul crește conținutul în carbon organic biodegradabil dizolvat (BDOC) sau carbon organic asimilabil (AOC) care în anumite cazuri conduce la dezvoltarea bacteriilor în sistemul de distribuție.

Ozonul fiind un oxidant puternic este implicat în o serie de reacții cu substanțele organice și anorganice din apă. Studii recente au permis identificarea unor produși secundari de tipul aldehydelor alifactice cu masă moleculară mică, în special formaldehidă și acetaldehidă, glioxal dialdehidă și glioxal metil-cetoaldehidă.

După un sondaj EPA s-a constatat că o doză inferioară la 5 mg/l nu reduce concentrația precursorilor trihalometanilor (THM). Aceste rezultate nu sunt valabile în cazul procedeele de ozonizare combinate cu absorbția de cărbune activ, cu filtrarea pe nisip și a utilizării combinate a ozonului cu razele UV. Deși ozonizarea dă în general rezultate bune în eliminarea precursorilor, în unele cazuri ozonizarea urmată de clorinare a condus la cantități mai mari de trihalometani (THM), decât tratarea cu clor, fără oxidare prealabilă cu ozon. Din tabelul 3 se observă ca, atunci când se folosește pentru tratare ozon și clor, rezultă cantități mai mari de trihalometani (THM), care cresc cu creșterea dozei de ozon .

Tabelul 3. Relația între doza de ozon și clor și cantitatea de THM formată în apă.

Doza de ozon, mg/l	Doza de clor, mg/l	THM după 6 zile, µg/l
0,7	0	0,2
0,0	8	20
0,7	8	23
18,6	8	30
0,0	8	123

Este posibil ca tratarea cu ozon să conducă la produși chimici care se clorinează mai ușor, ceea ce poate explica cantitatea mai mare de trihalometani (THM), formată în anumite cazuri prin ozonizare.

Această ipoteză se corelează cu rezultatele prezentate în tabelul 4 în care în anumite situații reducerea precursorilor este negativă, prin ozonizare având deci loc o mărire a cantității substanțelor responsabile de formare a trihalometanilor (THM).

Tabel 4. Reducerea precursorilor THM în funcție de doza de ozon aplicată pentru diferite surse de apă.

Sursa	Doza de ozon, mg/l	Reducerea precursorilor THM, %
Râul Owens	1	78
Lacul Casitas	2	6
Râul Ohio	1	6
Râul Ohio (Cincinnati)	18,6	-31

Aplicarea ozonului trebuie să fie bine analizată deoarece în funcție de încărcarea organică specifică a fiecărei surse de apă, el poate acționa diferit, fie să reducă, respectiv să crească potențialul de formare a trihalometanilor (THMFP). De asemenea, datorită faptului că produșii secundari ce rezultă la tratarea cu ozon a apelor brute nu sunt cunoscuți cum acționează asupra organismului uman, aplicarea lui trebuie făcută după ce cantitatea cea mai mare de impurificatori a fost eliminată prin alte procedee.

Utilizarea ozonului cuplată cu tratamentul biologic ar putea constitui o alternativă pentru reducerea concentrației precursorilor.

Se consideră că ozonul desface macromolelele compușilor organici naturali în compuși organici simpli cu masă moleculară mai mică biodegradabili. Biodegradarea este realizată într-un filtru biologic cu cărbune activ granulat. În aceste condiții ar fi necesare cantități mai mici de clor pentru faza de postclorinare care ar conduce la minimizarea formării compușilor organici halogenați [5].

*Principale utilizările și punctele de aplicare ale ozonului.* Ozonul este utilizat în tratarea apei potabile pentru o varietate de scopuri, cum ar fi:

- dezinfecția;
- oxidarea poluanților anorganici: fier, mangan și sulfuri;
- oxidarea micropoluanților organici, inclusiv compușii care dau gust și miros, poluanții fenolici precum și unele pesticide;
- oxidarea macropoluanților organici, inclusiv îndepărtarea culorii, creșterea biodegradabilității compușilor organici, controlul precursorilor compușilor secundari dezinfecției și reducerea necesarului de clor.

Ozonul, față de alți dezinfectanți (clorul, dioxidul de clor și monocloraminele) este capabil de a obține o dezinfecție într-un timp de contact mai mic la o concentrație relativ mică. Acesta poate fi utilizat doar ca și dezinfectant primar, deoarece nu rămâne în sistemul de distribuție sub formă de ozon rezidual, iar pentru o dezinfecție completă, ozonul trebuie cuplat cu un dezinfectant secundar, cum este clorul, cloraminele, dioxidul de clor [65].

*Oxidarea fierului și manganului.* Ozonul oxidează fierul și manganul, ionul feros ( $2^+$ ) la ion feric ( $3^+$ ) și manganul de la  $2^+$  la forma  $4^+$ , formele oxidate găsindu-se sub formă de hidroxid feric și hidroxid de mangan. Compoziția chimică a precipitatelor depinde de natura apei, temperatură și pH, cantitatea de ozon necesară pentru oxidarea fierului este de 0,43 mg/mg iar în cazul manganului de 0,88 mg/mg. Oxidarea fierului are loc la pH cuprins între 6 și 9, însă manganul este mai eficient la un pH apropiat de 8 [66].

*Oxidarea compușilor care conferă gust și miros.* Ozonul este utilizat pentru oxidarea/distrugerea compușilor ce conferă gust și miros deoarece majoritatea sunt foarte rezistenți oxidării. Suffet și colaboratorii (1986) au confirmat că ozonul este un oxidant eficient pentru îndepărtarea gustului și mirosului, și au constatat că la concentrații de 2,5-2,7 mg/L la un timp de contact de 10 minute (ozon rezidual 0,2 mg/L) are loc o reducere semnificativă a gustului și mirosului în apa tratată [67].

*Prođușii secundari ai dezinfecției cu ozon.* În timpul procesului de dezinfecție cu ozon nu se formează produși secundari ai dezinfecției halogenați (trihalometani totali sau acizi haloacetici), dar rezultă o varietate de produși secundari organici și anorganici. Totuși dacă apa brută conține ioni bromură, poate avea loc formarea produșilor secundari halogenați (bromurați), care prezintă un risc major pentru sănătatea populației. Song și colaboratorii (1997) au arătat că formarea ionului bromat are loc în apele cu un conținut mai mare de 0,10 mg/L ion bromură. Compușii secundari bromurați care se formează includ: ion bromat, bromoform, acid acetic bromurat, tribromonitrometan. Din cercetările efectuate a fost relatat faptul că, concentrația ionului bromură incorporat în produșii secundari ai dezinfecției detectați reprezintă doar o treime din concentrația totală a ionului bromură prezent în apa brută [70,71].

*Controlul precursorilor produșilor secundari ai dezinfectiei.* Parametrii care determină eficiența ozonului în procesul de tratare al apei sunt: concentrația, pH-ul, alcalinitatea, precum și natura materiei organice naturale. La valori scăzute ale pH-ului distrugerea precursorilor cu ajutorul ozonului este aproape eficientă, însă la valori critice ale pH-ului, eficiența ozonului scade ceea ce duce la creșterea precursorilor produșilor secundari ai dezinfectiei. Pentru marea majoritate a acizilor humici această valoare critică a pH-ului este de 7,5 când are loc o creștere a vitezei de descompunere a ozonului la radicali hidroxil liberi. O dată cu creșterea alcalinității are loc și creșterea potențialului de formare al trihalometanilor (THMFP)

*Impactul asupra altor procese de tratare.* Ozonizarea influențează și alte procese în timpul tratării apelor, aceasta include:

- utilizarea ozonului produce materie organică biodegradabilă care poate rezulta din creșterea biologică ceea ce poate determina o mărire a vitezei de coroziune în sistemele de distribuție dacă nu este îndepărtat prin filtrarea biologică activă. Atunci când ozonizarea este plasată înaintea filtrelor biologice, poate afecta filtrele prin dezvoltarea biologică și creșterea frecvenței de spălare în contracurent;
- ozonul este un oxidant puternic care reacționează cu alți oxidanți cum ar fi clorul, dioxidul de clor și monocloraminele;
- ozonizarea fierului și manganului generează oxizi insolubili care ar trebui îndepărtați prin sedimentare sau filtrare [68].

*Inactivarea patogenă și eficiența dezinfectie.* Ozonul prezintă o eficiență germicidă ridicată într-un domeniu larg de organisme patogene incluzând bacterii, protozoare și viruși. Datorită eficienței germicide ridicate, ozonul poate fi utilizat pentru obținerea unor eficiențe de inactivare ridicate în sistemele de tratare a apei ce utilizează sau nu, etapa de filtrare. Ozonul nu poate fi însă utilizat ca și dezinfectant secundar deoarece ozonul rezidual se descompune prea repede. Eficiența dezinfectiei nu este afectată de pH dar, datorită prezenței radicalilor liberi hidroxil și descompunerii rapide, eficiența este aceeași, iar concentrația de ozon aplicată ar trebui să fie mai mare la pH mai mare.

*Parametrii dezinfectiei.* Cercetările au arătat că proporția de descompunere a ozonului este o funcție complexă a temperaturii, pH-ului și a constituenților organici și anorganici.

Studiile au arătat că pH-ul influențează într-o mică măsură capacitatea de dizolvare a ozonului rezidual în scopul inactivării rapide a bacteriilor, cum ar fi Mycobacteria și Actinomyces. O dată cu creșterea temperaturii, ozonul devine mai puțin solubil și mai puțin stabil în apă, totuși puterea de dezinfectie și oxidare chimică rămâne relativ stabilă.

Virusii și bacteriile conținute în flocoanele de aluminiu prin procesul ozonizare nu sunt reduși dacă turbiditatea este cuprinsă între 1 și 5 NTU [69].

*Avantajele și dezavantajele utilizării ozonului*

**Avantaje:**

- ozonul este mult mai eficient decât clorul, cloraminele și dioxidul de clor pentru inactivarea virusilor, Cryptosporidium și Giardia;
- ozonul oxidează fierul, manganul și sulfurile;
- ozonul poate uneori intensifica procesul de filtrare și îndepărtare a turbidității;
- ozonul poate controla culoarea, gustul și mirosul;

- fiind unul dintre cei mai eficienți dezinfectanți chimici, timpul de contact în cazul ozonului este mic;
- activitatea bactericidă nu este influențată de pH.

**Dezavantaje:**

- produșii secundari dezinfecției se formează în cazul prezenței în apă a bromatului și a bromului, aldehidelor și cetonelor;
- costul inițial al echipamentului de ozonizare este ridicat;
- ozonul este puternic corosiv și toxic;
- ozonul se descompune rapid la pH ridicat și temperatură mare.

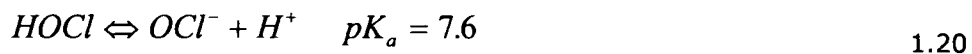
### 1.2.4. Utilizarea cloraminelor

Potențialul dezinfectant al cloraminelor a fost identificat încă din anul 1900. Inițial cloraminele au fost utilizate pentru a controla gustul și mirosul apei. Totuși s-a observat că acestea au o stabilitate mai ridicată decât clorul liber în sistemul de distribuție unde s-a dovedit a fi eficient și în controlul dezvoltării microorganismelor în sistemul de distribuție [26,32].

Cloraminele se formează în urma reacției dintre clor și amoniac. Amestecul care rezultă din reacție poate să conțină monocloramine ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ ), dicloramine ( $\text{NHCl}_2$ ), sau tricloramine ( $\text{NCl}_3$ ). La adăugarea clorului în apă are loc reacția de hidroliză astfel:



echilibrul este constant ( $K_{\text{eq}}$ ) la 25°C fiind  $3.94 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ . În soluție diluată la pH mai mare de 3 reacția inițială este completa. Acidul hipocloros (HOCl) este un acid slab care disociază astfel:



proporția relativă dintre HOCl și  $\text{OCl}^-$  depinde de pH, sunt niște oxidanți puternici capabili să reacționeze cu multe substanțe prezente în apă. În soluțiile apoase cu pH cuprins între 7,0 și 8,5, HOCl reacționează rapid cu amoniacul formând cloramine anorganice, printr-o serie de reacții:



Aceste reacții sunt în primul rând dependente de pH și controlate de raportul clor:azot ( $\text{Cl}_2:\text{N}$ ), de asemenea depind de temperatură și de timpul de contact.

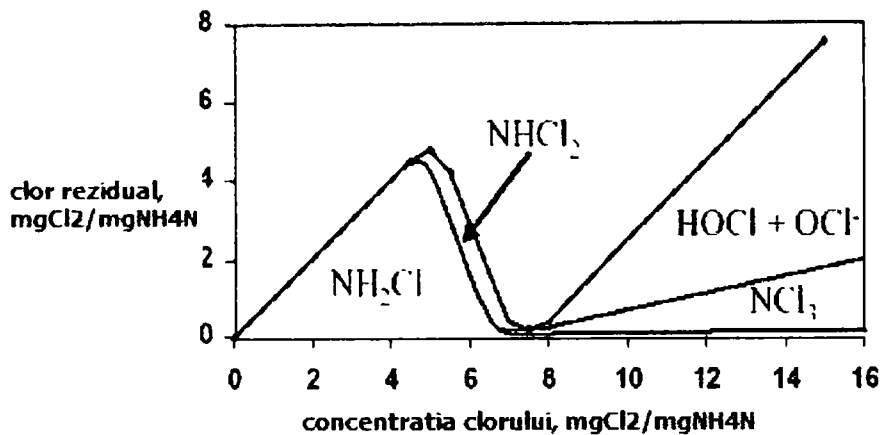


Figura 2. Curba teoretică de breakpoint

Figura 2 prezintă relația dintre speciile de cloramine la diferite rapoarte ale  $\text{Cl}_2:\text{N}$  pentru intervale de pH cuprinse între 6,5 și 8,5. Această diagramă dovedește faptul că, monocloraminele sunt predominante când raportul  $\text{Cl}_2:\text{N}$  este mai mic de 5:1. O dată cu creșterea raportului  $\text{Cl}_2:\text{N}$  de la 5:1 la 7,6:1, are loc reacția de breakpoint ducând la o reducere a nivelului de clor la o valoare minimă. Reacția de clorinare la breakpoint rezultă din formarea azotului gazos, azotat și clorura de azot.

*Principalele utilizări și punctele de aplicare.* Utilizarea monocloraminelor în sistemele de tratare a apei ca și dezinfectant secundar se datorează capacității acestuia de a menține o concentrație reziduală în sistemul de distribuție. Alegerea cloraminelor ca și dezinfectant secundar prezintă o serie de beneficii:

- cloraminele în comparație cu clorul liber nu sunt la fel de reactive față de compușii organici, în formarea trihalometanilor (THM);
- monocloraminele reziduale sunt mult mai stabile și mai persistente decât clorul liber sau dioxidul de clor, asigurând o mai bună protecție împotriva dezvoltării bacteriene în sistemul de distribuție;
- deoarece cloraminele nu reacționează cu compușii organici instalațiile care utilizează cloramine nu vor avea incidentele legate de gustul și mirosul apei [72].

Formarea monocloraminelor poate avea loc de la primul contact dintre amoniac și clorul liber. Amoniacul este adăugat în primul rând când se formează compuși ce dau gust și miros apei datorită reacției dintre clor și materia organică naturală. Punctul de aplicare al amoniacului este ales în funcție de clorul rezidual liber după o anumită perioadă de timp bazată pe optimizarea dezinfecției față de minimizarea formării produșilor secundari ai dezinfecției.

*Eficiența dezinfecției.* Numeroase studii au fost realizate pentru a determina efectele pH-ului, temperaturii și al compușilor organici și anorganici asupra eficienței cloraminelor în procesul de dezinfecție.

Influența pH-ului se răsfrânge mai repede asupra organismelor decât asupra dezinfectantului, totuși impactul pH-ului asupra eficienței dezinfecției se manifestă prin

controlul distribuției speciilor de cloramine. Studiile au arătat că eficiența dezinfecției monocloraminelor nu este egală cu cea a dicloraminelor, proprietățile bactericide ale dicloraminelor fiind superioară monocloraminelor [73].

Eficiența inactivării bactericide al cloraminelor crește o dată cu creșterea temperaturii. Însă eficiența scade dramatic în condițiile în care pH-ul este ridicat, iar temperatura este mică. Un exemplu îl constituie inactivarea E.coli care este de aproximativ 60 de ori mai mică în condiții de pH egal cu 9,5 și temperatură cuprinsă între 2 și 6°C față de cazul în care pH este 7 , iar temperatura cuprinsă între 20 și 25°C [74].

**Avantajele** utilizării cloraminelor sunt:

- elimină gustul și mirosul neplăcut care ar rezulta la clorinarea fenolilor și a altor compuși organici;
- asigură eliminarea dezvoltării biologice în bazinele de decantare (controlul algelor);
- previne formarea compușilor organici clorurați;
- sunt ieftine și ușor de obținut.

Totuși utilizarea cloraminelor prezintă și anumite **dezavantaje**:

- sunt necesari timpi de contact mai mari;
- ele sunt ineficiente contra virusurilor, având în același tip o eficiență germicidă mai mică.

Cu toate aceste dezavantaje cloraminele sunt utilizate în multe uzine de tratare a apei, mai ales în Statele Unite ale Americii, unde există cel puțin 70 de uzine care utilizează cloraminele în procesul de dezinfecție. Utilizarea cloraminelor în locul tratării cu clor reprezintă o alternativă bună de diminuare a cantităților excesive de trihalometanilor (THM).

### 1.2.5. Utilizarea apei oxigenate și a radiațiilor UV

Comparativ cu ozonul, apa oxigenată prezintă un șir de calități cum ar fi: solubilitate ridicată în apă, rezistență într-un domeniu larg de pH și temperatură, oferă posibilitatea de a realiza oxidare selectivă a diferitelor impurități prezente în apele reziduale prin alegerea condițiilor de desfășurare a procesului și poate să participe la inițierea proceselor nespecifice de oxidare cu participarea radicalilor OH. Apa oxigenată prezintă o stabilitate ridicată comparativ cu alți oxidanți, aparatura proceselor de oxidare este simplă, este lipsită de toxicitate și, mai mult, apa oxigenată rămasă contribuie la procesele ulterioare de purificare biologică aerobă și se manifestă favorabil asupra stării ecosistemelor acvatice.

Apa oxigenată este utilizată în procesul de oxidare pentru a îndepărta gustul și mirosul datorat compușilor organici sintetici. Este de asemenea utilizată pentru distrugerea erbicidelor, pesticidelor și a compușilor organici volatili (COV-uri).

În sistemele de tratare, apa oxigenată este aplicată în punctele similare sistemelor ce utilizează ca și oxidant ozonul, însă este important de menționat faptul că, apa oxigenată trebuie adăugată după procesul de decantare și înaintea procesului de filtrare biologică.

Gradul de distrugere sau inactivare al microorganismelor datorat radiațiilor UV este dat de doza UV. Doza UV este calculată astfel:



$$D = I \cdot t$$

1.24

unde:

D = doza UV,  $\text{mW} \cdot \text{s}/\text{cm}^2$ ;  
 I = intensitatea,  $\text{mW}/\text{cm}^2$ ;  
 t = timpul de expunere, s.

Se cunoaște faptul că radițiile UV provoacă disocierea  $\text{H}_2\text{O}_2$  în radicali OH, și în același timp accelerează procesele de oxidare, aproximativ 20% din decolorarea culorii lacurilor și râurilor se datorează radițiilor UV naturale. Studii de laborator au demonstrat că prin acțiunea combinată a apei oxigenate și a radițiilor ultraviolete, compușii organici din clasa substanțelor humice au fost complet mineralizați, deci aceasta ar putea fi o metodă potențială de eliminare a substanțelor organice naturale din apă [33,34].

Radițiile UV sunt produse de lămpi cu vapori de mercur care emit o lungime de undă de 254 nm, foarte apropiată de lungimea de undă de 253,7 nm. Un aparat de tratare cu UV se compune dintr-una sau mai multe lămpi plasate în suporturi de quartz pentru a fi izolate termic de apă. Radițiile UV sunt unde electromagnetice, iar spectrele de lumină se împart în 3 domenii conform figurii 3:

- spectre  $\text{UV}_a$ : 315-400nm
- spectre  $\text{UV}_b$ : 280-315nm
- spectre  $\text{UV}_c$ : 180-280nm

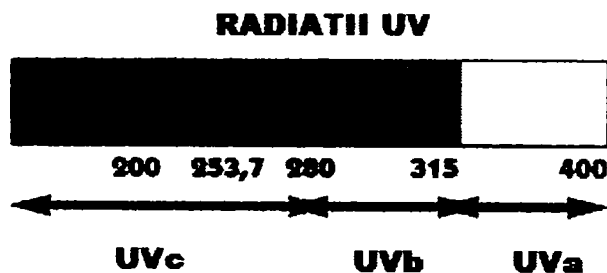


Figura 3. Caracteristicile radițiilor electromagnetice UV

Aceste radiații UV au o acțiune fotochimică, acțiune care se manifestă prin reacții foarte diferite, astfel:

- pigmentarea pielii UV-A;
- vitaminizarea produselor alimentare UV-B;
- distrugerea micro-organismelor UV-C;
- formarea ozonului la de undă de ordinul 185 nm.

Utilizând radițiile UV în procesul de tratare al apei are loc doar o dezinfectie fizică, de aceea este necesar utilizarea unui dezinfectant secundar chimic pentru a proteja sistemul de distribuție împotriva dezvoltării bacteriene și a formării biofilmelor.

Pentru obținerea unor eficiențe radițiile UV ar trebui absorbite de către microorganismele. Factorii ce influențează eficiența dezinfectiei cu raze UV sunt: straturile chimice și biologice care se dezvoltă pe suprafața lămpilor de UV, dizolvarea compușilor



organici și anorganici, dezvoltarea microorganismelor, turbiditatea, culoarea.

În comparație cu alți dezinfectanți radiațiile UV nu inactivează microorganismele prin reacții chimice. Totuși, radiațiile UV cauzează reacții fotochimice în organism la nivelul ADN-ului și ARN-ului.

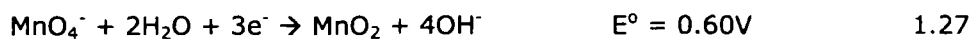
Tabel 5. Capacitatea de distrugere a micro-organismelor prin inactivarea AND-ului.

Bacterii	Eliminare	
	90%	99,99%
Escherichia coli	2,9	11,6
Salmonella typhosa	2,2	8,8
Bacillus subtilis veg	6,1	24,4
Bacillus subtilis spr	11,8	47,2
Streptococcus lactis	6,2	24,8
Pseudomonas aeruginosa	5,5	22
Pseudomonas fluorescens	3,5	14
Staphilococcus albus	1,8	7,2
Staphilococcus aerus	2,6	10,4
Vibrio comman cholera	3,4	13,6
Pseudomonas tumefatiens	4,4	17,6
Pseudomonas cepacias	4,5	18
Poliovirus poliomyelitus	3,2	12,8
Hepatite	5,8	23,2

### 1.2.6. Utilizarea permanganatului de potasiu

Permanganatul de potasiu ( $\text{KMnO}_4$ ) este utilizat în primul rând pentru a controla gustul și mirosul, de a îndepărta culoarea, fierul și manganul din apa de tratat, iar în al doilea rând poate fi utilizat pentru a controla formarea trihalometanilor (THM) sau a altor produși secundari ai dezinfectiei prin oxidarea precursorilor sau prin reducerea necesarului de alți dezinfectanți. Mecanismul reducerii produșilor secundari ai dezinfectiei poate realizat prin mutarea punctului de aplicare a clorului în avalul instalației de tratare, iar permanganatul de potasiu fiind utilizat pentru a controla gustul și mirosul, îndepărtarea algelor și al culorii.

Permanganatul de potasiu prezintă o reactivitate ridicată, oxidează o varietate de substanțe organice și anorganice. Permanganatul de potasiu ( $\text{Mn}^{7+}$ ) este redus la dioxid de mangan ( $\text{MnO}_2$ ) ( $\text{Mn}^{4+}$ ) care precipită în soluție. Toate reacțiile sunt exoterme [75]



Viteza reacțiilor de oxidare care au loc în apele naturale sunt rapide și depind de

temperatură, pH și doza.

Deși permanganatul de potasiu poate inactiva bacteriile și virusii, acest nu poate fi utilizat ca și dezinfectant primar sau secundar în tratarea apei. Costurile necesare utilizării permanganatului de potasiu ca și dezinfectant primar sau secundar ar putea fi foarte mari, însă acesta este utilizat în tratarea apei potabile în alte scopuri:

- oxidarea fierului și manganului;
- oxidarea compușilor care dau gust și miros apei;
- controlul microorganismelor;
- controlul formării produșilor secundari ai dezinfectiei.

Tratarea cu permanganat de potasiu la pH neutru, utilizând dozele obișnuite în practica tratării apei, conduce la reducerea potențialului de formare a compușilor organici halogenați totali (TOX) cu câteva procente, aceasta reducerea crește cu creșterea raportului  $\text{KMnO}_4/\text{TOC}$ . Permanganatul de potasiu nu poate fi considerat o opțiune satisfăcătoare pentru controlul trihalometanilor (THM), datorită modestelor reduceri ce au loc, de exemplu: în cazul  $\text{CHCl}_3$ . Totuși cazurile în care este necesară o pretratare oxidativă, (oxidarea fierului și manganului, controlul gustului și mirosului), permanganatul de potasiu poate fi utilizat ca înlocuitor pentru preclorinare. Alături de oxidarea precursorilor trihalometanilor (THM) de către permanganat, particulele de bioxid de mangan care rezultă, prin reducerea permanganatului, se dovedesc a fi utile pentru absorbția moleculelor organice. Ionii de calciu facilitează adsorbția substanțelor humice pe bioxid de mangan [6].

*Controlul produșilor secundari dezinfectiei.* Permanganatul de potasiu poate fi utilizat în oxidarea precursorilor organici de la începutul procesului de tratare a apei minimizând formarea produșilor secundari [75]. Rezultatele unui studiu realizat în două stații de tratare în Carolina de Nord au arătat că pretratarea cu permanganat de potasiu reduce formarea cloroformului, totuși această reducere a fost foarte mică la dozele tipice utilizate în stația de tratare. Studiul a indicat de asemenea că preoxidarea cu permanganat nu are un efect net asupra necesarului de clor al apei [76].

Avantaje și dezavantaje în utilizarea permanganatului de potasiu. Aceste avantaje și dezavantaje pot varia în funcție de mărimea sistemului, calitatea apei de tratat, precum și doza aplicată.

**Avantaje:**

- permanganatul de potasiu oxidează fierul și manganul;
- permanganatul de potasiu oxidează compușii responsabili de gustul și mirosul apei;
- permanganatul de potasiu este ușor de transportat, înmagazinat și aplicat;
- permanganatul de potasiu este utilizat în controlul formării trihalometanilor (THM) și a altor produși secundari dezinfectiei;
- permanganatul de potasiu controlează dezvoltarea microorganismele;
- permanganatul de potasiu acționează asupra anumitor virusi.

**Dezavantaje:**

- timpul de contact este foarte mare;
- permanganatul de potasiu are tendința de a da apei o colorație roz;
- permanganatul de potasiu este toxic [6].

### 1.3. Utilizarea unor metale cu proprietăți oligodinamice, în procesul de dezinfectie a apei

Efectele antimicrobiene ale cuprului și argintului au fost utilizate secole în urmă, de către vechii greci și romani care și-au confecționat vase din aceste metale pentru a produce dezinfectia apei în scop potabil. Studiile realizate la Universitatea din San Diego au arătat eficiența cuprului în prevenirea dezvoltării activităților microbiene în sistemele de tratare a apei. Argintul în forma ionică este de asemenea des utilizat ca și dezinfectant fiind descris în literatura de specialitate de către H. Peavy, D. Rowe și G. Tchobanoglous în „Surse de apă și ingineria mediului, New York 1985” [111,112].

Mai recent cuprul și argintul a fost utilizat în spitale, în sistemele de potabilizare și industriale. Față de tehnicile utilizate la ora actuală (clorul), utilizarea acestor metale nu duce la formarea de produși secundari halogenați cum sunt trihalometanii (THM), cloraminele și cloroformul. Utilizarea sărurilor metalice solubile ca și sursă a acestor ioni, precum și monitorizarea concentrațiilor pentru menținerea eficienței acestora este destul de dificilă. Cele mai noi sisteme utilizează generatoare electrolitice de ioni pentru a controla concentrațiile metalelor dizolvate. Aceste generatoare de obicei sunt formate dintr-un catod încărcat negativ și un anod pozitiv confecționate dintr-un metal sau un aliaj al metalului pentru a fi ionizat [114,115].

În anul 1937 cei 3 factori care defineau acțiunea oligodinamică a argintului au fost: încărcarea, mărimea și concentrația particulei. Carl Nageli (1893) a definit pentru prima dată efectul oligodinamic (oligos = puțin; dynamis = putere) ca fiind proprietatea unor ioni metalici, care în concentrații foarte mici exercită acțiuni antimicrobiene puternice. Încărcarea metalică oligodinamică atrage electronii din alte molecule (cum sunt membranele bacteriene) ceea ce duce la slăbirea legăturilor moleculare și la scindarea acestora. Alexander Goetz subliniază „starea ionică a argintului este foarte importantă pentru efectul oligodinamic, iar rezultatele experimentale au evidențiat faptul că argintul o dată legat de organocoloizi (de exemplu în cazul proteinelor cu afinitate slabă pentru argint) își pierde aproape în întregime starea sa ionică”. De asemenea concluzionează faptul că argintul este antimicrobian doar dacă acesta se află în stare ionică, ceea ce a fost recent subliniat și de Rochart și Uzdins care au observat că celulele selective se leagă doar de ionii de argint [40,41].

Efectul oligodinamic, al diverselor metale grele și în particular al Ag depinde de solubilitatea coloidală a metalului și de viteza de pătrundere prin ionizare a Ag coloidal în protoplasma bacteriilor. Mecanismul de dezinfectie al metalelor grele nu este pe deplin elucidat, în acest sens existând mai multe ipoteze.

După unii cercetători bacteriile secretă acid lactic care reacționând cu ionii de argint  $Ag^+$ , rezultă lactat de argint, care leagă albumina animală, sterilizând celula. În practică se preferă concentrații mari ai ionilor de argint și timp controlat scurt.

Ionul de argint reacționează cu gruparea thiol din enzime inactivându-le sau interacționează cu ADN-ul acestora. Modificările structurale din interiorul celulelor și prezența unor mici și dense granule electronice formate din argint și sulf au fost de asemenea găsite în celulele bacteriene.

În Japonia, vasele ceramice cu conținut de ioni de argint prezintă interes pentru fabricanți în utilizarea compușilor antimicrobieni în produsele lor. Din momentul în care

aceste ceramici antimicrobiene s-au descoperit a avea toxicitate mică pentru oameni, iar activitatea compușilor antimicrobieni este durabilă, au fost tot mai mult utilizate în conservarea alimentelor, dezinfectia ustensilelor medicale, decontaminarea suprafețelor unor materiale precum jucării, ustensile de bucătărie și echipamente medicale [42].

*Efectele argintului asupra sănătății și asupra formării produșilor secundari dezinfectiei.* Argintul în particular nu este toxic asupra sănătății umane, deoarece corpul absoarbe doar o fracțiune foarte mică. Cantități mari de argint utilizate pentru anumite tratamente medicale, provoacă decolorarea pielii, a părului și a unghiilor, însa în cantități mici nu au fost observate efecte negative. Tratarea apei cu argint nu produce nici gust, culoare sau miros, de asemenea nu s-a semnalat nici formarea produșilor secundari ai dezinfectiei.

*Acțiunea de dezinfectie a argintului.* Argintul prezintă proprietăți de dezinfectant doar în stare coloidală, când se află sub formă de particule extrem de mici în suspensie, care datorită dimensiunii lor sunt ușor încărcate electric. Din această categorie fac parte argintul sub formă de proteine, sărurile de argint, proteine de argint, iar sărurile cele mai des utilizate sunt clorura de argint și iodura de argint..

Sub formă coloidală, argintul nu elimină virușii dar este considerat foarte eficient în distrugerea diferitelor tipuri de bacterii. Mecanismul de dezinfectie al argintului acționează prin inactivarea bacteriei și a celulelor enzimaticice care au nevoie de oxigen pentru metabolismul lor. Argintul coloidal poate fi menținut în apă pentru o perioadă destul de mare de timp, dar nu are o putere reziduală prea buna datorită reacțiilor lente care au loc în eliminarea materiei organice. Concentrațiile recomandate pentru o eficiență germicidă ridicată sunt cuprinse în intervalul 0,025 -0,075 mgAg/L).

Metodologia este foarte ușoară și simplă de manipulat în mediul rural, de aceea este potrivită pentru a fi utilizată ca și metoda de dezinfectie la domiciliu.

Unul dintre dezavantaje este dificultatea de a controla dozarea datorita lipsei unor analize simple de laborator. Un al doilea dezavantaj îl constituie prețul de producție ridicat. Costul dezinfectia cu argint a fost estimata a fi de 200-300 de ori mai mare decât cel în cazul utilizării clorului [37,38].

Ionul de cupru este și el un algicid puternic utilizat la tratarea apelor care se stochează. Este un bactericid static, dar relativ inactiv și ineficient asupra sporilor. Un dezavantaj al utilizării cuprului este tendința sa de a precipita și de a nu-și mai exercita acțiunea dezinfectantă în cazul apelor alcaline.

Cuprul este un oligoelement care ia parte la multe dintre reacțiile chimice importante care au loc în organismul uman. Necesarul zilnic de cupru este de 2,5 mg, iar excesul de cupru este ușor eliminat de corp prin diminuarea absorbției gastrointestinale printr-un complex de mecanisme homeostatice. Cuprul utilizat sub forma de săruri (oleați sau sulfați) posedă proprietăți antiseptice (sulfatul), fungicide (sulfatul și oleatul) și parazitic (oleat). Sărurile de cupru nu au o activitate antiseptică foarte puternică, mai ușor prezintă efecte bacteriostatice când este utilizat în concentrații obișnuite.

Activitatea fungicida a sulfatului de cupru este în special utilizată pentru a distruge grupurile parazitare din plante, iar în ceea ce privește mecanismul de acționare, se poate observa că, cationii de cupru precipită proteinele, ceea ce concluzionează faptul că efectele antiseptice locale depind în mare măsură de concentrația de cupru utilizată [39].

# CAPITOLUL II.

## ZEOLIȚI

### 2.1. Structura zeoliților

Primul grup de minerale zeolitice a fost descoperit în anul 1756 de către mineralogul suedez V. Cronstedt, care a descris multe specii găsite sub formă de cristale bine definite. El le-a denumit în limba greacă „zeos” și „lithos” care prin traducere înseamnă „piatră în fierbere”, datorită proprietății acestuia de a pierde apa de constituție, prin încălzire, cu un aspect asemănător fierberii. Pentru mult timp zeoliții au fost considerați specii minerale al căror interes era limitat numai la aspectele mineralogice [79].

Zeoliții sunt aluminosilicați hidratați alcătuiți din rețele tridimensionale extinse de  $\text{AlO}_4$  și  $\text{SiO}_4$  legate între ele prin atomi de oxigen, [77] ce alcătuiesc un schelet rigid, deschis, incluzând în general cationii care neutralizează sarcina negativă excedentară a tetraedrelor de aluminiu și molecule de apă. Fiecare tetraedru de  $\text{AlO}_4$  din rețea susține o încărcare negativă netă care este echilibrat de către un cation, de obicei din grupa metalelor IA sau IIA. Acești ioni nu fac parte din rețeaua zeolitică și pot fi schimbați de către alți cationi. Astfel un asemenea schimb are un efect minor asupra structurii cristaline care depinde de tetraedrul de bază  $\text{TO}_4$ . Elementul T, aflat în centrul tetraedrelor, este în principal  $\text{Si}^{4+}$  și  $\text{Al}^{3+}$ , dar este posibilă și substituția lor izomorfă cu unele metale cum ar fi  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  sau  $\text{Cr}^{3+}$ . Ca rezultat al unirii tetraedrelor prin vârfuri, fiecare atom de oxigen aparține în egală măsură la două tetraedre vecine (oxigeni de legătură), cu excepția celor aflați în exteriorul cristalului, care sunt legați de protoni; raportul atomilor O/Si+Al fiind egal cu 2. Din punct de vedere al satisfacerii sarcinilor electrice, fiecare tetraedru  $[\text{SiO}_4]$  este neutru, iar fiecare tetraedru  $[\text{AlO}_4]$  conține câte o sarcină negativă excedentară, care este compensată în mod obișnuit de cationi mono (M) sau divalenți (D):  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  sau  $\text{Ba}^{2+}$ . Zeoliții pot fi descriși prin formula generală de tipul:  $\text{M}^{x+}_{n/x}[(\text{SiO}_2)_m(\text{AlO}_2)_n] \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . Raportul Si/Al în zeoliți variază considerabil, de la 1 (raport mic pentru zeolit X) la aproape infinit (în silicați).

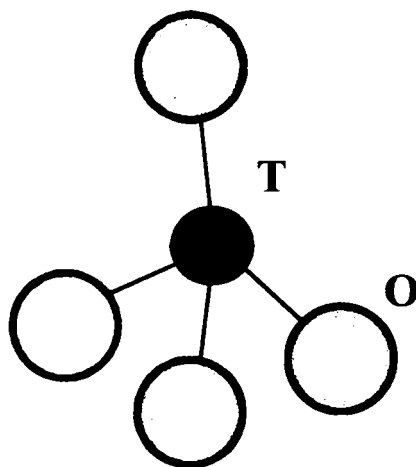


Figura 4. Coordinarea tetraedrică a oxigenului cu atomii T (Si sau Al)

Teoretic, unirea tridimensională a tetraedrelor  $[TO_4]$  conduce la un număr nelimitat de rețele. Practic însă, au fost identificate în zeoliți 35 de tipuri de rețele, iar pentru un număr de peste 20 zeoliți cristalini sintetizați, nu se cunoaște încă tipul structural. Cunoașterea structurii zeoliților naturali și sintetici a permis clasificarea lor din punct de vedere structural în 7 grupe. În fiecare grupă, zeoliții conțin o unitate comună de structură, constituită dintr-un aranjament special de tetraedre  $[SiO_4]$  și  $[AlO_4]$ , pe care *MEIER* o denumește unitate secundară de construcție a rețelei (SBU – secondary building unit).

În aceste unități secundare sunt reprezentați numai atomii T, respectiv cationii de  $Si^{4+}$  și  $Al^{3+}$  care ocupă centrele tetraedrelor, se obțin astfel poligoanele și poliedrele simple, care constituie unitățile secundare de construcție ale rețelelor zeolitice. Prin unirea tridimensională a unităților secundare se formează, la majoritatea zeoliților cavități poliedrice, având anumite forme și dimensiuni.

Structura silicaților cristalini rezultă din asamblarea diferită în spațiu a tetraedrelor  $[SiO_4]$  și anume:

- asamblarea într-o singură direcție, cu formare de lanțuri liniare infinite de tetraedre, cristalele sunt aciculare fibroase;
- asamblare în două direcții cu formare de straturi de tetraedre (rețele plane), ca, de exemplu în mică și în mineralele înrudite sau în mineralele argiloase; cristalele sunt sub formă de lamele (foițe), sunt lipsite de stabilitate tridimensională, suferind o „umflare” sub influența apei, a ionilor sau a altor molecule;
- asamblare în trei direcții, cu formare de rețele continue de tetraedre (tectosilicați), de exemplu în zeoliți în care toți cei 4 atomi de oxigen ai tetraedrelor sunt puși în comun.

Zeoliții conțin inele formați din 8, 10 și 12 atomi de oxigen, ceea ce indică dimensiunea porilor (mică, medie și mare). Structura lor microporoasă, compoziția chimică variată și aciditatea suprafeței, precum și posibilitatea de a ajusta câmpul lor electric prin alegerea potrivită a cationilor reprezintă factorii cheie cu care materialele zeolitice prezintă un număr crescător de aplicații. Printre acestea se numără utilizarea

zeoliților ca și catalizatori în industria petrochimică, în controlul poluării și sinteza unor materiale chimice speciale.

Zeoliții pot fi asemănați cu nanoreactori în care moleculele adsorbante sunt ghidate a reacționa pe căi specifice dictate de :

- forțe electrostatice din interiorul cavităților;
- distribuția sit-urilor pe suprafața internă;
- restricțiile spațiale impuse de către dimensiunea și forma spațiilor goale;
- limitarea căilor de difuzie impuse prin organizarea normală a canalelor intersectate.

O importantă clasă de reacții sunt cele catalizate de acizi, prin care zeoliții protonici acționează ca și catalizatori heterogeni înlocuind acizii minerali corozivi și dăunători. În acest caz complexii de hidrogen se pot forma în interiorul cavităților, care, în condiții corespunzătoare, evoluează către specii protonate și inițiază lanțul de reacții catalizate acid Bronsted făcând posibilă utilizarea zeoliților acizi în petrochimie.

Rețeaua zeolitică conține canale și goluri interconectate ce sunt ocupate de cationi sau molecule de apă, cationii fiind mobili pot fi ușor schimbați cu alți cationi. Moleculele de apă, din majoritatea zeoliților se comportă precum o soluție vâscoasă, își schimbă locul cu o frecvență de ordinul  $10^7 \text{ s}^{-1}$ , fără însă a ocupa toate pozițiile posibile și de aceea poate fi îndepărtată reversibil treptat, fără a distruge rețeaua cristalină [78].

## 2.2. Sisteme de canale în zeoliți

Proprietățile fizice și chimice ale zeoliților și, în special, proprietățile adsorbitive de schimb ionic și catalitice sunt determinate de arhitectura rețelei zeolitice, prin volumul liber și prin sistemul de canale care o străbate. În zeoliți sunt posibile trei sisteme de canale și anume:

- sistem monodimensional de canale, care nu se intersectează ca de exemplu în analcit, laumontit, zeolit omega, bikitait, zeolit L, Ba-G;
- sistem bidimensional de canale intersectabile, întâlnit în zeoliții mordenit, dachiardit, ferierit, epistilbit, heulandit, stilbit, filipsit.
- sistem tridimensional de canale intersectabile, în care canalele au în toate direcțiile aceleași dimensiuni și forme sau în care canalele au dimensiuni și forme diferite, în funcție de direcțiile cristalografice. Din prima categorie fac parte zeoliții A, X,Y, faujasit, chabazit, erionit, etc. Canalele pot fi continue sau sinusoidale (erionit). Din a doua categorie cu sistem tridimensional de canale, în care, canalele din una sau din două direcții, având dimensiuni identice se intersectează cu canalele din alte două sau o direcție, având dimensiuni mai mici, fac parte zeoliții gmelinit, ofretit, etc.

Prezența acestui sistem tridimensional de canale neechivalente ca dimensiuni și formă, are consecințe asupra absorbției unor molecule gazoase sau lichide, pentru care se comportă ca un zeolit cu sistem bidimensional [78].

## 2.3. Clasificarea structurală a zeoliților

Clasificarea zeoliților naturali și sintetici pe baza structurii lor cuprinde 7 grupe, notate cu cifre sau cu numele zeolitului cel mai reprezentativ. Deoarece este posibil ca



doi sau mai mulți zeoliți să aibă exact aceeași topologie în cadrul unei grupe, este preferabilă notarea grupelor cu cifre.

Zeoliții pot fi clasificați ținând seama de compoziția lor chimică, în funcție de raportul  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  sau de natura cationului schimbabil. Zeoliții cu raport mare  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  sunt zeoliți "silicioși" cu o bună rezistență la medii acide, iar zeoliții cu raport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  mic, sunt zeoliții „aluminioși” mai puțin stabili.

Utilizarea zeoliților în procesele de adsorbție, separare și cataliză, derivă din acțiunea lor de „site moleculare”. Termenul de „site moleculare” este utilizat pentru a descrie o clasă de materiale care posedă proprietăți de adsorbție selective, sunt capabile să separe componentii unui amestec pe baza mărimii moleculare și a formei.

Clasificarea industrială a zeoliților ține seama de diametrul efectiv al ferestrelor de acces în canale și cavități, care determină astfel dimensiunea maximă a moleculei ce poate fi adsorbită.

Sinteza hidrotermală, în funcție de compoziția oxidică inițială, de agenții de complexare și de agenții de dirijare a cristalizării, precum și de condițiile de lucru a condus la peste 150 de zeoliți sintetici cristalini. În acest fel au fost obținuți majoritatea zeoliților naturali, zeoliți înrudiți cu aceștia, precum și un număr însemnat de zeoliți noi. Dintre zeoliții noi, pentru un număr relativ mic se cunoaște în detaliu structura rețelei, restul fiind cunoscuți din punct de vedere al compoziției, al proprietăților fizice și chimice și al sistemului de cristalizare [78].

Zeolitul de tip clinoptilolit este unul dintre speciile autigene cele mai reprezentative ale tufurilor vulcanice din țara noastră și din alte țări precum: Japonia, Bulgaria, Ungaria, Iugoslavia. Depozite mari de tufuri bogate în clinoptilolit se găsesc în toată lumea, în special în Europa de Est, cum ar fi Bulgaria, Grecia, Ungaria, Italia, România, Slovacia, Turcia, precum și în câteva state ale fostei Uniuni Sovietice, China, Japonia și în multe țări din America cum ar fi Argentina, Cuba, Mexic și Statele Unite.

Clinoptilolitul cu formula simplificată  $(\text{Na,K})_6\text{Si}_{30}\text{Al}_6\text{O}_{72}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  este cel mai comun zeolit natural care se găsește mai ales în rocile sedimentare. Asemenea depozite provoacă puternice interese comerciale deoarece zeolitul clinoptilolit se găsește adesea în stare pură putând fi exploatat cu ajutorul tehnicilor simple. În urmă cu 25 de ani au fost exploatate aproximativ 300.000 tone de tuf zeolitic/an, iar în 1997 circa 3,6 mii tone zeolit natural (în special clinoptilolit și chabazit) au fost produse în întreaga lume, iar circa 2/3 au fost produse în China. Cererea pentru zeoliți naturali a crescut foarte repede în ultima decadă, în special în aplicațiile din agricultură, iar rata de creștere este prevăzută a fi de 10% pe an [97,98].

## 2.4. Nomenclatura zeoliților

Zeoliții minerali nu ar trebui clasificați doar pe baza raportului Si/Al din rețeaua zeolitică, excepție făcându-se în cazul heulanditului și clinoptilolitolui, heulanditul face parte din categoria zeoliților minerali având topologia structurală specifică heulanditului (HEU) și raportul  $\text{Si}/\text{Al} < 4,0$ , iar clinoptilolitul este definit cu aceeași topologie structurală, însă raportul  $\text{Si}/\text{Al} \geq 4,0$ . Excepția se bazează pe utilizarea mai veche a numelor de heulandit și clinoptilolit și ușurința pentru identificarea caracteristicilor chimice importante.

Cercetările anterioare au constatat o diferență între clinoptilolit și heulandit în ceea ce privește stabilitatea termică, aceasta fiind o proprietate derivativă, un ajutor în identificare, însă nu este convenabilă ca bază a definirii tipului de zeolit. Speciile individuale dintr-o grupă zeolitică minerală cu un conținut variat de cationi prezenți în rețeaua zeolitică sunt denumiți prin atașare la numele grupei a unui sufix indicat prin simbolul chimic al elementului din rețeaua zeolitică care este predominant în proprietățile atomice, de exemplu: heulandit-Ca, heulandit-Na, clinoptilolite-K, clinoptilolite-Ca [98,99].

## 2.5. Proprietățile zeoliților

Utilizările comerciale ale zeoliților necesită o siguranță în exploatare, în sensul menținerii structurii și proprietăților acestora în decursul formării, exploatării și regenerării. Stabilitatea zeoliților îmbracă mai multe aspecte printre care amintim: stabilitatea în mediu bazic, în special în mediul de sinteză hidrotermală, stabilitatea în mediu acid, stabilitatea mecanică, stabilitatea termică, stabilitatea hidrotermală și stabilitatea funcțională.

### 2.5.1. Stabilitatea mecanică a pulberilor zeolitice

În general, în sistemele cu particule de mărimi mici, de ordinul micronilor, mărimea acestora joacă un rol deosebit de important datorită cantității mari de energie asociată cu suprafața [78, 87, 88].

Structura pulberilor microcristaline zeolitice poate fi prejudiciată printr-un tratament mecanic intens. Cercetările efectuate au arătat că particulele cristaline de zeolit pot fi distruse prin operații mecanice de măcinare, de exemplu, în moara cu bile, când datorită localizării căldurii de fricțiune, pulberea microcristalină devine complet amorfă după 10 ore de măcinare.

### 2.5.2. Stabilitatea zeoliților în mediul acid

Una dintre limitările, cele mai severe, care intervine în multiplele utilizări ale zeoliților este degradarea lor în mediu acid, datorită solubilizării aluminiului din rețeaua anionică.

În mediu acid, se deosebesc următoarele categorii:

- zeoliți instabili în mediu acid, care trecând în forma H-zeolit nu își păstrează structura cristalină, degradându-se cum este cazul zeoliților de tip A, X, L;
- zeoliți rezistenți în mediu acid care prin schimb ionic în soluție acidă, se transformă în forma H-zeolit fără schimbări remarcabile ale structurii. Acesta este cazul zeoliților de tip mordenit, erionit, clinoptilolit, heulandit, ferierit;
- zeoliții care nefiind rezistenți în mediu acid pot fi trecuți în forma acidă, printr-o metodă indirectă de schimb ionic, care implică în cele mai frecvente cazuri, forma amoniu prin descompunerea căreia ia naștere forma H-zeolit, așa cum este cazul zeoliților de tip Y, faujasitic, chabazitic, gmelinitic.

### 2.5.3. Stabilitatea termică

Stabilitatea termică a zeoliților, este măsurată prin rezistența acestora la temperaturi înalte până la prăbușirea edificiului cristalin, fiind una dintre proprietățile zeoliților și a fost investigată prin analiza termică diferențială, prin metoda difracției razelor X care urmărește variația cristalinității probelor tratate, într-un interval de timp constant, la diverse temperaturi sau prin alte metode care vizează schimbări în mărimea suprafeței specifice, a volumului, a conductivității electrice sau schimbări în spectrul IR al produselor.

### 2.5.4. Stabilitatea funcțională

Stabilitatea funcțională se referă la multiplele funcții pe care le au zeoliții în cadrul utilizărilor clasice: adsorbție selectivă, schimb ionic, cataliză și este adesea dependentă de durata serviciului cerut, iar factorii care o determină adesea interferă.

Se știe că, proprietățile de adsorbție selectivă sunt dependente de natura și cantitatea de cationi schimbată, mărimea efectivă a porilor fiind dependentă și de localizarea ionilor în structura internă a zeoliților [78].

## 2.6. Utilizările zeoliților naturali

Apariția zeoliților naturali în rocile sedimentare este legată în majoritatea cazurilor de rocile piroclastice ca rezultat al rețelei chimice a sticlei vulcanice cu sărurile dizolvate în apele interstițiale. Cristalele de zeoliți de mărimi microne și submicrone, căptușesc vacuolele acestor roci. Zeolitul reprezentativ este clinoptilolitul, mai rar heulanditul, iar în mod subordonat mordenitul, laumontitul și analcimul. Depozitele de tufuri vulcanice din țara noastră sunt ușor accesibile, cu posibilități de exploatare în carieră. La aceste avantaje se adaugă multiplele posibilități de valorificare a produselor rezultate din tehnologia de preparare: înlocuitoare de import, înlocuitoare de produse indigene deficitare și produse noi. [135].

Compoziția mineralogică este variabilă mai ales în ceea ce privește conținutul de zeoliți, între care predominant este clinoptilolitul, iar ca și mineral însoțitor al acestuia este zeolitul de tip heulandit. Conținutul de zeoliți este de 20-80%, dar s-au înregistrat carote cu 5 și 10% zeoliți.

Zeoliții naturali, considerați recent „buni la orice”, cunosc o paletă largă de utilizări, extrăgându-se anual peste 300000 t tufuri zeolitice în SUA, Japonia, Italia, Ungaria, Bulgaria, România, Mexic, Coreea și Germania. În prezent și în țara noastră se acordă o importanță din ce în ce mai mare tufurilor vulcanice.

Mineralele zeolitice și-au găsit o aplicație crescândă în domeniul reducerii poluării mediului înconjurător, bazată pe selectivitatea remarcabilă a acestora în adsorbție și schimb ionic [229-231].

Încă din 1968 se folosește la scară industrială metoda de purificare a gazelor naturale de compuși precum:  $H_2S$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ , cu ajutorul zeoliților naturali, competitivă cu cea bazată pe adsorbție cu monoetanolamina, dar cu largi avantaje economice.

În agricultură și zootehnie, zeoliții naturali se utilizează pentru obținerea fertilizanților, capabili să asigure o retenție mai bună a azotatului și o eliberare, lentă și controlată, a ionilor  $\text{NH}_4^+$ .

În industria celulozei și hârtiei, clinoptilolitul se adaugă în proporție de 28% în pasta de celuloză, conducând la sporirea gradului de alb și a rezistenței în mediu acid a hârtiei. Clinoptilolitul și mordenitul stau la baza obținerii hârtiei utilizate în reproducerea electrostatică.

Înglobarea zeoliților naturali în compoziția materialelor de construcție, a cimentului, a materialelor poroase de mică densitate, conduce la obținerea unor produse cu rezistență mecanică și chimică sporită [78].

Clinoptilolitul și phillipsitul cât și alți zeoliți naturali își găsesc utilizări și în condiționarea pastei de dinți, a produselor cosmetice, a detergenților cât și în multe procese biochimice.

Tufurile vulcanice din țara noastră, în special cele de la Mirșid (jud. Cluj), care conțin 60% clinoptilolit, cunosc importante valorificări economice. În agricultură, tufurile vulcanice se folosesc cu bune rezultate la cultura viței de vie și legumelor, obținându-se o îmbogățire în zahăr, o reducere a conținutului de acizi și o coacere mai timpurie a strugurilor. În cultura butașilor floricoli, tufurile vulcanice înlocuiesc perlitul deficitar și energofag. În urma administrării zeoliților, plantele se vor dezvolta mai viguros, iar producția la hectar crește la toate speciile.

De asemenea, tufurile vulcanice din țara noastră se utilizează în zootehnie, la hrana animalelor și ca suport pentru condiționarea pesticidelor. Totodată se întreprind ample cercetări pentru utilizarea acestora la purificarea apelor reziduale municipale la prevenirea poluării atmosferei cu gaze reziduale.

Impactul zeoliților naturali cu tehnologia modernă este asemănată, în literatura de specialitate cu cel realizat de catalizatorii de polimerizare stereospecifică [78].

Există trei proprietăți mai importante ale zeoliților care îi fac importanți din punct de vedere tehnologic și anume: sunt adsorbanți puternici și selectivi, buni schimbători de ioni și sunt foarte activi din punct de vedere catalitic. Zeoliții sunt foarte mult utilizați ca și agenți de uscare, în procesele de separare (de exemplu n-parafinele din parafine ramificate și p-xilen din izomerii acestuia), în detergenții de rufe ca și catalizatori sau suport pentru cataliză (de exemplu, rafinarea petrolului), în tratarea apelor reziduale, tratarea efluenților nucleari, etc. Alte aplicații avansate ale sitelor moleculare sunt ca și componenți în membrane și senzori [77,84,85].

O alta direcție foarte importantă a utilizării zeoliților este cataliza.

În domeniul aplicării catalitice, mai mult din 90% dintre zeoliți sunt utilizați pentru reacția de cracare catalitică fluidă și în hidrocracare. Zeoliții pot de asemenea fi utilizați ca și catalizatori de oxidare sau reducere, adesea după ce metalele au fost introduse în rețeaua zeolitică. Un exemplu în acest caz ar fi utilizarea titanului-ZSM-5 în producția caprolactamului și zeolit-cupru în descompunerea  $\text{NO}_x$  [80-83]. În detergenții zeoliții înlocuiesc compușii fosfatici, la ora actuală interziși în multe părți ale lumii datorită riscurilor de poluare ale apei.

Ca și catalizatori redox și adsorbanți, zeoliții pot îndepărta poluanții atmosferici cum ar fi gazele evacuate de către motoare precum și emisiile de clorofluorocarbon.

Zeoliții naturali pentru unii cercetători reprezintă ultimele descoperiri pentru controlul poluării mediului și tehnologia separării.

Amoniacul reprezintă o mare problemă în tratarea apelor reziduale municipale. Concentrația amoniacului în apele reziduale municipale poate fi redusă la 10-15 ppm prin tratamente primare și secundare tradiționale. Zeoliții micșorează concentrația amoniacului până la un nivel acceptabil non-toxic, zeolitul putând fi regenerat și reciclat indefinit. Proprietățile care fac ca zeoliții să fie importanți în tratarea apelor reziduale sunt: capacitate de schimb cationic ridicat, selectivitate pentru cationii de amoniu și posibilitate de regenerare.

Zeoliții au o proprietate de reținere selectivă ridicată pentru o varietate de cationi metalici care pot fi îndepărtați din efluenții lichizi prin procesul de schimb ionic. Din clasa acestor metale fac parte: fierul, argintul, cadmiu, cobalt, zinc, cupru, mercur, magneziu, plumb, aluminiu, crom și alții. Proprietățile specifice includ: selectivitate pentru multe metale, costuri relativ scăzute, capacitate de regenerare.

Efluenții proceselor ce utilizează izotopi radioactivi pot fi tratați cu ajutorul coloanelor echipate cu zeoliți naturali. Zeoliții îndepărtează selectiv izotopii de cesiu ( $Cs^{134}$ ,  $Cs^{137}$ ) și stronțiu ( $Sr^{90}$ ) prin procesul de schimb ionic. Efluenții lichizi ce conțin izotopi radioactivi sunt reținuți în interiorul structurilor zeolitice și purificați la limite acceptabile pentru deversare. Depozitarea și dispunerea permanentă a deșeurilor este facilitată de structura anorganică și stabilă a zeolitului. Proprietățile specifice ale zeoliților în acest domeniu includ următoarele: capacitate de schimb cationic ridicată, selectivitate pentru cesiu și stronțiu, stabilitate la radiații, rezistență la uzura mecanică, costuri relativ reale față de alte metode.

Clinoptilolitul este utilizat pentru a controla amoniacul din sistemele de filtrare a multor ferme, în acvării precum și în transporturile de pește viu. Zeoliții funcționează atât ca și filtru chimic prin schimb ionic cât și ca substrat de filtrare biologică. Ca și bio-filtru, încărcarea zeolitică furnizează o sursă concentrată de amoniu pe care bacteriile reducătoare o pot folosi drept hrană.

Clinoptilolitul bogat în potasiu este cunoscut ca și un excelent amendament pentru sol. Prin aplicarea directă asupra solului clinoptilolitul bogat în potasiu are capacitatea de a elibera potasiul în timp. În cazul în care încărcarea zeolitului este cu amoniu, acesta poate avea o funcție similară prin eliberarea în timp a azotului. Studiile cercetătorilor cubanezi din domeniul zeoponilor sugerează faptul că unele culturi pot crește în totalitate în zeolit sau în amestec de zeoliți în care acesta este încărcat sau acoperit anterior cu fertilizator sau micronutrienți. Dintre avantajele utilizării zeoliților în agricultură sunt amintite: mecanismul de cedare treptată a cationilor de potasiu și azot, abilitatea de a fi încărcat cu fertilizatori, schimbul și eliberarea potasiului, cost relativ scăzut, proprietăți hidrofile.

Deoarece zeoliți se comportă precum sitele moleculare, ei sunt utilizați în purificarea sau dezodorizarea gazelor prin îndepărtarea impurităților cum ar fi dioxidul de carbon, dioxidul de sulf și apa.

## 2.7. Zeoliți sintetici

Cererea în continuă creștere de zeoliți de înaltă puritate și cu caracteristici constante, a generat cercetări privind obținerea zeoliților prin sinteză.

Zeoliții sintetici se obțin din cristalizarea gelurilor de aluminosilicați hidratați, preparate în general din soluții apoase de aluminat și silicat sau din faze solide reactive, în diverse condiții de temperatură și presiune, precum și prin zeolitizarea artificială a unor materii prime naturale.

Materialele zeolitice sunt sintetizate dintr-un gel conținând precursori ai siliciului, compuși heteroatomici cum sunt Al, B, Zn, Ga, Ge, cationii organici și anorganici, agenți de mineralizare și apă. Faza cristalină a zeolitului obținut depinde cel mai mult de compoziția gelului. Prin modificarea cationilor organici și anorganici, heteroatomii, agenți de mineralizare și raportul acestor compuși, pot fi sintetizați diferite structuri cristaline cu structuri și mărimi poroase diferite. Până în prezent au fost descoperite 161 structuri cristaline conform Asociației Internaționale a Zeoliților (IZA). IZA recomandă utilizarea a trei coduri literare cum ar fi ABW, ACO, etc pentru zeoliții cu structuri diferite. Adesea noi structuri zeolitice sunt descoperite prin utilizarea formelor noi de cationi organici. Deși forma porilor produși nu este asemănătoare cu forma compusului organic, utilizarea compusului organic particular conduce la formarea unei structuri poroase cristaline specifice. Acești compuși organici sunt denumiți „agenți conducători de structură” abreviat SDA. Deoarece relația dintre porii anorganici și compușii organici nu este pe deplin ajustată, termenul „șablon” este nepotrivit în acest caz. Cationii alcalini cum sunt sodiu și potasiu sunt de asemenea compușii principali ai amestecului reactant. Ei sunt cunoscuți ca și acceleratori ai creșterii formării germinilor de cristalizare a zeoliților afectând probabil polimerizarea și depolimerizarea speciilor de silicați din gel [86].

Interesul în cunoașterea mecanismului reacției de formare a zeoliților sintetici crește odată cu importanța utilizării lor industriale.

Printre principalii parametrii care concură la direcția de desfășurare a procesului cristalizării hidrotermale se numără: natura și puritatea materiilor prime folosite, viteza și ordinea de adăugare a reactanților, compoziția chimică a fazei solide și a lichidului intermicelar din compoziția gelului, gradul de omogenizare a gelului obținut prin coprecipitare, concentrația alcalină a mediului, diluția, timpul de reacție și temperatura la care se desfășoară sinteza.

# **CAPITOLUL III.**

## **TEHNICI DE CARACTERIZARE A ZEOLIȚILOR**

Pentru caracterizarea materialelor există o serie de tehnici experimentale, în cazul macro-materialelor, acestea sunt caracterizate prin măsurarea densității, aria suprafeței, compoziția chimică precum și proprietățile termice. În cazul micro-substanțelor, structurile sunt analizate cu ajutorul razelor X convenționale, iar la scară atomică, structurile sunt investigate prin spectroscopie vibrațională (IR, UV, Raman), prin absorbție de raze X (EXAFS, XANES) și prin microscopie [80].

În capitolul III sunt prezentate pe larg unele tehnici posibile de caracterizare a zeoliților, urmând ca în capitolul IV să fie descrise amănunțit metodele utilizate în studiile experimentale, microscopia electronică de baleiaj sau de tip SEM, microscopia de forță atomică AFM, spectroscopie cu radiații X, spectroscopia IR. În plus ca o alternativă la tehnicile de analiză elementară se poate utiliza și spectroscopia de tip laser (LIBS), iar pentru determinarea speciilor electroactive zeolitice se pot utiliza tehnici electrochimice de tipul voltametriei ciclice (VC).

### **3.1. Microscopul electronic de transmisie sau de tip TEM (Transmission Electron Microscope)**

*Principiul de funcționare a unui microscop de transmisie (TEM):* interacția electronilor cu proba se manifestă prin împrăștierea acestora în toate direcțiile, în cazul particular al materialelor cristaline electronii incidenți se difractă. Variația intensității imaginii (contrastul) se datorează prezenței în probă a unor zone care au compoziții sau grosimi diferite.

Pentru materialele cristaline contrastul de imagine depinde de tipul rețelei, orientarea acesteia față de fasciculul de electroni și eventualele defecte prezente în cristal.

### **3.2. Microscopul ionic cu emisie de câmp (FIM)**

Microscopul ionic cu emisie de câmp permite vizualizarea directă a modului de orientare a atomilor într-un material.

*Principiul de funcționare a unui microscop ionic cu emisie de câmp (FIM):* un gaz numit „gaz de imagine” se introduce în microscop și este ionizat în vecinătatea vârfului metalic de câmpul electric dacă acesta din urmă este mai mare decât o valoare critică,  $E_c$ , (în funcție de natura gazului). Ionii sunt accelerați de câmpul electric și sunt colectați pe un ecran obținându-se astfel o imagine mărită a punctelor de emisie. Această imagine reproduce modulația la scară atomică a câmpului electric din vecinătatea



suprafeței. În final se obține o imagine la scară atomică a suprafeței vârfului, mai mult sau mai puțin clară, depinzând de asperitatea locală a suprafeței.

### 3.3. Microscopul STM (Scanning Tunneling Microscope).

*Pricipiul de funcționare a unui microscop STM:* fenomenul fizic care stă la baza acestui nou procedeu este tunelarea electronilor în vid. Într-un microscop de tip STM, un vârf metalic ascuțit este stabilizat la o distanță  $d$  (de câțiva Å) de suprafața unei probe conductoare. În acest fel apare o suprapunere între funcțiile de undă ale electronilor din suprafață și din vârful metalic. Între acești doi electrozi se aplică un potențial, intensitatea  $I$  a curentului de tunelare este în mod clar dependentă de suprapunerea funcțiilor de undă și corespunzător, ar trebui să scadă odată cu creșterea distanței  $d$ . Imaginea tridimensională a suprafeței este obținută prin deplasarea vârfului, cu scopul de a scana suprafața cu ajutorul unui sistem piezoelectric.

### 3.4. Implicațiile electrochimiei în chimia zeoliților

#### 3.4.1. Introducere

Interesul tot mai mare pentru sitele moleculare zeolitice în electrochimie, reiese din sinergia proprietăților atractive ale acestor materiale și interfețe electrochimice. Caracteristicile zeoliților care influențează reacțiile cu transfer de electroni care au loc la interfața electrod-soluție sunt: a) mărimea și selectivitatea datorată structurii rigide realizată de dimensiunea porilor și canalelor moleculare; b) capacitatea de schimb cationic, derivă din compensarea sarcinii rețelei aluminosilicatică încărcate negativ cu ajutorul cationilor mobili extrascheletici și c) proprietățile catalitice ale site-urilor intrinseci și extrinseci ale materialelor microporoase.

Răspunsul electrochimic al electrodului modificat cu zeolit (ZME) este determinat de două componente principale: speciile electroactive extrazeolitice (întotdeauna observate cu speciile de ioni schimbabili, natural) și/sau speciile electroactive localizate sau incluse în canalele situate la limita suprafeței de contact dintre particulele de zeolit și electrod. Mărimea relativă a răspunsului electrochimic dat de cele două specii este controlată de interacțiunea dintre procesele de transfer de sarcină și transport de masă.

#### 3.4.2. Scurt istoric privind implicația electrochimiei, caracterizarea zeoliților

Utilizarea zeoliților în electrochimie a fost raportată pentru prima dată în literatura de specialitate în 1939 de către Marshall [136] și implică răspunsul potențiomtric a electrodului cu conținut de zeolit sub formă de membrane, la diferiți cationic mono și divalenți. Tot mai mulți cercetători [137-140] consideră membranele anorganice ca polielectroliții cu cationi mobili care permit pentru caracterizarea activităților cationilor similară modului în care electrodul cu membrană de sticlă este

utilizat pentru caracterizarea activității ionului de hidrogen. În 1960 Barrer și James au prevăzut un tratament cantitativ al potențialului de membrană zeolitică și au discutat influența lui asupra selectivității în ceea ce privește amestecarea cationilor în soluție.

Zeoliții compactați au fost utilizați în producerea electrozilor modificați cu zeoliți care utilizează proprietățile electrolitice ale materialului zeolitic molecular. Particulele de zeolit au fost inserate între doi electrozi de platină, iar sistemul rezultat a fost amplasat într-un cuptor pentru a facilita studiul electrochimic al zeoliților la temperatură mai mare de 200°C [141-143, 144-146]. Particulele de zeolit au fost de asemenea compactate între două surse de curent unde sunt utilizate ca și electrozi solizi în baterii [147,148, 149-159]. Contactul mecanic dintre un electrod și granulele de zeolit poate fi obținut prin depunerea chimică a unui strat metalic (de exemplu, aur) pe un disc zeolitic [160].

# CAPITOLUL IV.

## MATERIALE ȘI METODE FOLOSITE ÎN CERCETĂRILE EXPERIMENTALE

### 4.1. Zeoliți

Schimbul ionic reprezintă una din cele mai eficiente căi de modificare a caracteristicilor zeoliților. Numărul, mărimea, valența și locul cationilor interschimbabili din rețeaua cristalină au efecte importante asupra mărimii și formei porilor de acces în cavitățile zeolitului și determină modificarea proprietăților lor de adsorbție și catalitice. Prin schimb ionic, este posibilă modificarea sistematică a dimensiunilor porilor de acces în sistemul de canale mono-, di- sau tridimensional, propriu zeoliților naturali și sintetici. Datorită acestei proprietăți, zeoliții acționează ca „site moleculare” permițând separarea eficientă a amestecurilor de substanțe moleculare gazoase sau lichide.

Schimbul ionic în cazul zeoliților naturali au fost printre primele fenomene naturale care au indicat caracteristicile unice ale zeoliților (BARRER, 1944) [90].

Studiile efectuate cu privire la separarea amestecurilor de gaze sau lichide au determinat primele utilizări industriale ale sitelor moleculare și au adus progrese remarcabile în tehnica schimbului ionic.

În cazul schimbului ionic, unii zeoliți naturali și sintetici manifestă o selectivitate considerabilă față de un anumit cation, permițând astfel separarea și concentrarea lui. Acesta este efectul de „sită ionică”, care sta la baza separării ionilor  $Cs^+$  și  $Sr^{2+}$  din ape radioactive, a ionului  $NH_4^+$  din ape uzate, a ionilor  $Ni^{2+}$  de  $Co^{2+}$ ,  $Ag^+$  de  $Au^{3+}$  sau  $Zn^{2+}$  de  $Cd^{2+}$ .

Comportarea la schimb ionic a zeoliților depinde de o serie de factori și anume:

- natura cationului, prin dimensiune, sarcina electrică, stare hidratată sau anhidră;
- structura internă a zeolitului, prin unitățile structurale secundare, forma și dimensiunile cavităților, precum și tipul de canale format, mono-, di- sau tridimensional, închise sau deschise;
- concentrația cationului în soluția de schimb;
- temperatura la care se realizează schimbul;
- natura anionului asociat cationului de schimb;
- pH-ul soluției de schimb;
- natura solventului: soluție apoasă, solvenți organici sau amestecul lor.

Este bine cunoscut faptul că fenomenul de capacitate de schimb este necesar în multe determinări, cum ar fi normalizarea izotermelor de echilibru și aplicarea modelelor cinetice cu scopul de a determina coeficienții difuziei schimbului ionic. Diferențele între izotermele de schimb pentru aceleași sisteme, obținute de diferiți cercetători se presupune a fi din cauza capacităților diferite de schimb cationic ale materialului zeolitic [89,91,92].

Majoritatea argilelor sunt asemănătoare din punct de vedere chimic și structural cu alți filosilicați, dar conținutul de apă diferă permițând și substituția cationilor, aceștia fiind schimbabili. Cele mai semnificative argile minerale înrudite cu zeoliții sunt:

- kaolinul ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ );
- vermiculitul și montmorillonitul- $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{H})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Zn})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ );
- ilitul  $((\text{K}, \text{H})\text{Al}_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O})$ .

Se cunoaște faptul că argilele manifestă capacități ridicate de schimb ionic, fiind publicate numeroase studii cu privire la schimbul ionilor:  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{U}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  și  $\text{Mg}^{2+}$  în argile cum ar fi montmorillonite, vermiculit și ilit. Capacitatea de schimb cationic al smectitelor este 80-150meq/100g, ilit 10-40meq-100g și kaolin 3-15 meq/100g[93-96].

#### 4.1.1. Zeoliți modificați

Prin termenul de zeolit modificat se înțelege, în general, produsul zeolitic rezultat în urma acțiunii modificatoare ale proprietăților sale fizico-chimice și structurale. Printre aceste acțiuni se numără: schimbul ionic, doparea cu săruri, descompunerea compușilor adsorbiți, extracția aluminiului precum și acțiunile proton-zeolit.

Metoda schimbului ionic ireversibil utilizată pentru modificarea proprietăților fizico-chimice și structurale este bazată pe faptul că unii cationi polivalenți pot stabiliza structura, în următoarea ordine: Ze-trivalent (pământuri rare) > Ze-divalent (alcalino-pământoase) > Ze-monovalent (alcaline) > Ze- $\text{NH}_4$  > Ze-H.

Doparea cu săruri constă în includerea în structura internă zeolitică a unor specii minerale, efectuată în timpul sintezei sau după sinteză. Astfel, în zeoliții sintetici s-au inclus săruri minerale, hidroxizi, oxizi, care evident au modificat proprietățile adsorbitive, catalitice și parametrii celulei elementare [87,88].

O altă metodă de obținere a zeoliților modificați constă în descompunerea compușilor adsorbiți, când speciile formate rămân incluse în structură. Astfel, prin adsorbție și descompunerea tetrametilsilanului în zeoliții Y, s-a introdus siliciul adițional. Printr-o tehnică asemănătoare au fost preparați zeoliții ce conțin platină sau paladiu [133,134].

O interesantă serie de zeoliți modificați se obțin prin extracția aluminiului din rețea și prin interacțiunea dintre protoni și structura zeolitică. Mordenitul, erionitul și zeolitul L, caracterizați prin raport molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  mare și rezistență în mediu acid, pot fi dealuminați fără distrugerea rețelei cristaline, prin simple spălări cu soluții de acid clorhidric.

##### 4.1.1.1. Structura și chimia grupelor de argint în zeoliți

Combinările argintului de tip cluster pot fi ușor sintetizați în canalele și cavitățile zeolitice prin deshidratare la vid, reducere cu reactivi sau prin iradiere cu raze  $\gamma$  sau X. Structura, mărimea și sarcina acestor combinații sunt sensibile la condițiile de sinteză și la structura zeoliților gazdă. Mecanismul de reducere a argintului este atribuit oxidării oxigenului din scheletul zeolitic (descompunerea componentului  $\text{Ag}_2\text{O}$  din compoziția zeolitică). Reducerea cu ajutorul hidrogenului permite întâi formarea clusterelor de argint și apoi a agregatelor pe suprafața externă a zeoliților. În zeolitul sintetic de tip A

parțial modificat în forma- $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ag}^{+3}$  sau  $\text{Ag}^{+4}$  clusterelor de argint se pot forma în cavitățile sodalitice [110].

Motivele pentru care zeoliții sunt utilizați în reținerea argintului sunt următoarele:

- $\text{Ag}^+$  este unicul cation monopozitiv nobil care formează specii mononucleare cu stabilitate apreciabilă în apă. Nu apar hidrolizări. Dintre toate metalele nobile, numai argintul poate fi schimbat ușor și complet în zeoliți proveniți din soluții apoase. Schimbul ionic stoichiometric, imposibil de atins pentru majoritatea cationilor, este frecvent observat la argint;

- reacția reversibilă de oxidare-reducere a  $\text{Ag}^+$  în zeoliți oferă un excelent sistem-model pentru studierea mecanismului de formare a clusterelor de metal nobil în interiorul cavităților și canalelor zeolitice. Este de asemenea un bun model pentru studierea mecanismului catalitic pentru dehidrogenarea hidrocarburilor;

- zeoliții cu argint hidratați sunt materiale sensibile la lumină. Un studiu realizat recent a propus ca zeoliții dopați cu argint să fie încorporați într-un electrod cu membrană putând fi utilizați în fotocataliza descompunerii apei [124].

În anul 1962, a fost arătat că zeolitul în forma Ag-A dehidratat este foarte sensibil chiar și la grade foarte mici de umiditate. Prin absorbția apei, zeolitul de tip Ag-A dehidratat, de culoare roșu cărămiziu devine portocaliu apoi galben și în final alb, însă în acea perioadă nu a fost găsită nici o explicație pentru acest fenomen. În anul 1977, Kim și Seff au observat aceleași culori precum și alte culori schimbate în zeolitul A complet modificat în forma argint ( $\text{Ag}^+$ -A) în timpul dehidratării la temperaturi înalte și sub vid. În monocristalele de culoare galbenă, ei au găsit cu ajutorul difracției de raze X clusterelor de hexaargint  $\text{Ag}_6^0$  octaedru neîncărcate în cavitățile sodalitice. Fiecare cluster de hexaargint a fost stabilizat prin coordonare a opt cationi de argint în șase inele. Încărcarea neutră a fost stabilită deoarece distanțele Ag-Ag sunt identice cu cele din metalul Ag și datorită distanței relativ lungi dintre argint și oxigen, cca. 2,8 Å, substanțial mai mare decât distanța obișnuită intrazeolitică  $\text{Ag}^+$  -  $\text{O}^{2-}$  de cca 2,25 Å [125].

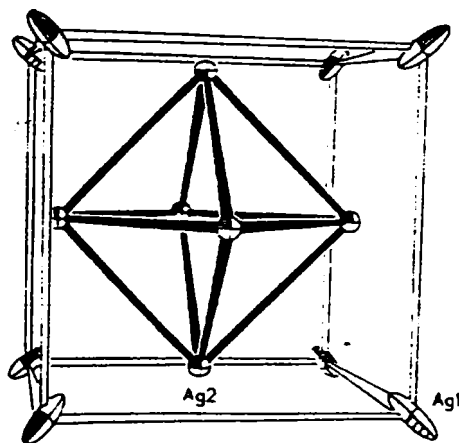


Figura 5. Complexul  $(\text{Ag}^+)_8(\text{Ag}_6)$  în zeolit Ag-A complet dehidratat. Moleculele octaedrice  $\text{Ag}_6$  stabilizate prin coordonarea a opt ioni  $\text{Ag}^+$

Clusterelor de hexaargint au forma unui pachet închis asemănătoare unei mici unități structurale de argint metalic și are aceeași simetrie,  $O_h$ , ca și a gazdei sale, cavitatea sodalitică. Rezultatele cristalografice dezvăluie faptul că similar condițiilor dehidratării în vid, o dată cu creșterea temperaturii și a timpului, la fel și numărul cationilor de argint reduși crește de la unu până la patru din cei doisprezece prezenți în unitatea celulară [110].

Modificarea culorii, după Seff și Kim a fost atribuită unei interacții de transfer dintre argint  $Ag^+$  și oxigen. A fost observat că în compușii cu argint, cum este legătura Ag-O (2,51 Å - 2,48 Å) devine covalentă și mai scurtă iar culoarea compusului se schimbă de la galben auriu (2,34 Å) la maroniu-negru (2,05 Å). Această explicație a fost dată în urma analizării spectrale UV/VIS a procesului de dehidratare și rehidratare a zeolitelor modificate în forma  $Ag^+$  [126].

#### 4.1.1.2. Aplicații ale zeoliților dopați cu argint și cupru

Proprietățile catalitice și bactericide ale materialelor zeolitice modificate cu cupru, argint, zinc și alte metale depind de starea ionică a metalului. Speciile și nanoparticulele metalice de cupru cu diferite stări de oxidare și grade de agregare au fost introduse în zeoliți. În particular, gradul de agregare este important deoarece acesta permite dezvoltarea materialelor cu proprietăți specifice, cum sunt cele catalitice și bactericide. Una dintre limitele întâlnite în dezvoltarea acestor materiale este stabilitatea unui tip specific de nanoparticule de cupru la nivele mici de agregare (nm) și stări specifice de oxidare (0 și 1<sup>+</sup>). Un studiu realizat cu privire la procesele de reducere a amestecului binar argint-cupru din mordenit a relatat faptul că prin adăugarea argintului se urmărește stabilizarea cationilor de cupru și apariția unor particule mici de cupru la temperaturi scăzute, comparativ cazului în care mordenitul este dopat doar cu cupru [116].

În medicină, argintul antimicrobian este adesea utilizat în tratarea rănilor și arsurilor, iar efectul său este eficient deoarece activitatea germenii patogeni este întreruptă de rezistența antimicrobiană a argintului. Unii cercetători au studiat abilitatea argintului de a rămâne eficient în fața agenților patogeni [107].

Argintul acționează în diferite moduri asupra microorganismelor distrugând funcțiile critice ale acestora, de exemplu prezintă o mare afinitate pentru grupele încărcate negativ (carboxil, fosfat, sulfat) din moleculele biologice. Argintul are acțiune simultană asupra mai multor grupe din interiorul celulei inactivând funcțiile fiziologice critice: pereții celulei, membrana transportoare, acidul nucleic (ADN și ARN), funcțiile proteice, transportul electronilor, care joacă un rol important în generarea de energie necesară celulelor. Fără aceste funcții bacteria este inhibată pentru a se dezvolta sau microorganismul este distrus [107-109,113].

Ralek și colaboratorii au fost printre primii cercetători care au utilizat zeolitul de forma A-Ag, dehidratat de culoare roșu cărămiziu, ca și senzor de apă pentru a detecta valori mici ale umidității (urme), pe baza modificării culorii de la roșu cărămiziu la portocaliu, apoi galben și în final alb. Mai recent, Ozin a dezvoltat o serie de silicați naturali pe bază de argint sau halogenuri de argint care funcționează ca niște senzori chimici, electronici și optici și pot fi utilizați ca și materiale de stocare a informației.

Deoarece semiconductorii din grupele I-VII de mărime cuantică din canalele silicaților naturali pot fi obținuți cu o mărime și structură bine definită și distribuiți omogen în toate canalele cristalului, unitățile silicaților naturali asigură un excelent mediu în care să creeze ansamble organizate de clustere pentru aplicații potențiale la dimensiuni nanometrice precum materialele electronice și optice.

În domeniul industrial, catalizatorii utilizați pentru epoxidarea etilenei conținând argint depus pe suport cu aria suprafeței reduse, prezintă un randament foarte scăzut. Suportul non-zeolitic cu aria suprafeței mare a fost de asemenea neeficient datorită selectivității scăzute în produși finali. Un catalizator de oxidare a fost preparat prin impregnarea probelor de zeoliți naturali (chabazite și mordenit) cu soluție de azotat de argint. Performanța catalitică a fost testată la o temperatură de 513 K cu o soluție de etilenă de concentrație 3%, în aer. Rezultatele au arătat că zeolitul dopat cu argint a fost activ și selectiv în epoxidarea etilenei, și că selectivitatea produșilor a depins de mărimea cristalelor de argint. Au fost detectate de asemenea agregate metalice de argint la suprafața externă a zeoliților. În această reacție argintul din rețeaua mordenitului a fost mult mai activ și mai selectiv decât cel din rețeaua chabazitului.

Experimentele fotochimice calitative și mai târziu cantitative au arătat că în timpul iluminării zeoliților dopați cu argint în suspensie apoasă, ionii de argint au fost reduși la atomi de  $\text{Ag}^0$  cu formarea oxigenului. Această reacție fotochimică oferă o oportunitate pentru a studia conversia fotochimică a energiei solare deoarece descompunerea apei, fixarea azotului și reducerea  $\text{CO}_2$  implică oxidarea oxidului în apă la oxigen molecular. S-a constatat că producerea foto-oxigenului din apă cu ajutorul zeoliților dopați cu argint a fost o reacție de auto-sensibilizare. Sensibilitatea spectrală a reacției se modifică de la UV inițial, la vizibil și în final în domeniu spectral roșu. Acest fenomen a fost atribuit agregării atomilor de argint reduși care devin noi cromofori la lungimi de undă mai îndepărtate. Cea mai mare dificultate în utilizarea zeoliților dopați cu argint pentru descompunerea apei este generarea de protoni. Acești protoni sunt dificil de îndepărtat din pozițiile cationilor zeolitici și împiedică reacția catalitică.

Calzaferri a propus că reacția de descompunere a apei poate fi divizată în trei părți fizice separate: oxidarea apei la oxigen în reacția 1; reducerea apei la hidrogen în reacția 3; și cuplarea celor două reacții cu ajutorul unei membrane. Pentru prima reacție au utilizat zeolit dopat cu argint ca și catalizator în suspensie apoasă și în condiții corespunzătoare. Ionii de argint sunt reduși și se generează oxigenul. Particulele semiconductoare din matricea zeolitică au fost utilizați ca și catalizatori pentru reacția de reducere, iar cuplarea acestora trebuie realizată cu ajutorul unei membrane. Pentru aceasta s-a dezvoltat o metodă simplă și rapidă pentru realizarea unei rețele zeolitice monogranulară prin legarea covalentă a particulelor de zeolit pe un electrod în care etapele de oxido-reducere ale argintului au fost quasi-reversibile. Membrana preparată a fost formată prin cuplarea unui zeolit dopat argint în partea oxidativă și un zeolit încărcat cu particule semiconductoare în partea reducătoare. Excitarea particulelor semiconductoare transmit electronii necesari pentru reducerea apei [124].

Proprietățile redox reversibile ale zeoliților dopați cu argint au fost utilizate pentru a modifica suprafețele electrodului tradițional. Aceasta redefinește mediul fizic și chimic al acestor suprafețe și permite desfășurarea reacțiilor heterogene de transfer ale electronilor. Electrozii modificați cu ajutorul zeoliților dopați cu argint prezintă următoarele avantaje: stabilitate termică ridicată în special în condiții corozive și



reactive; selectivitate moleculară, deoarece zeoliții au abilitatea de absorbție selectivă pentru unele molecule; și integritatea complexului tridimensional [127].

Modificarea zeolitului în forma cupru prin schimbul ionic se realizează în urma contactului dintre acesta și o soluție cu conținut de ioni de cupru. În general, se poate utiliza orice sare cu conținut de ioni de cupru, cum ar fi: sulfatul de cupru, azotatul de cupru, acetatul de cupru, etc [130].

Zeoliții modificați în forma cupru au fost raportați având activitate ridicată pentru descompunerea oxidului de azot (NO) și reducere catalitică selectivă a acestuia cu ajutorul hidrocarburilor [123].

Campa și colaboratorii [131] au arătat că activitatea zeolitului modificat 100% în forma cupru a fost de o sută de ori mai eficientă decât cel modificat doar 80 %.

Compușii cu cupru cum sunt  $\text{CuSO}_4$  și  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  sunt cunoscuți ca și materiale anorganice tradiționale antibacteriene cu un spectru larg de utilizări. Deoarece ionul de cupru în cantități mari duce la o poluare a mediului se urmărește ca acesta să fie eliberat treptat, aceasta putându-se realiza prin doparea zeolitului cu ionii de cupru [132].

## 4.2. Obținerea zeoliților modificați chimic

Schimbul ionic este unul dintre cele mai importante proprietăți ale zeoliților [227, 228, 233]. Utilizarea zeoliților naturali ca și schimbători de ioni în procesele de tratare a apei a prezentat interes datorită disponibilității acestora și a prețului scăzut. Este cunoscut faptul că metalele grele (argint, cupru, mercur, staniu, plumb, bismut, cadmiu, crom și taliu) posedă proprietăți antibacteriene, iar în urma impregnării lor în rețeaua zeolitică prin schimb ionic are loc transferul de proprietăți antibacteriene zeoliților [128]. Au fost realizate numeroase studii în ceea ce privește utilizarea zeoliților naturali și sintetici: A, X, Y, Z, și a clinoptilolului ca suport ai ionilor metalici (Ag, Cu, Zn, Hg, Sn, Pb, Bi, Cd, Cr, Ti) ca și materiale antibactericide pentru dezinfectia apei, așa cum este citat de către Rivera-Garza și colaboratorii (2000) [129]. În domeniul industrial japonez, produsul „Zeomic” cunoscut ca și zeolit sintetic A modificat în forma argint a fost utilizat ca și agent sterilizant și antibacterian în hârtie, plastic, vopsea, ceramică și aproape alte obiecte cu care oamenii vin în contact [121].

Cercetările au arătat că în procesele de schimb ionic, ionii de metal antibacterian pot fi ușor convertiți în oxizi, hidroxizi, sau săruri în microporii zeolitului sau la suprafața acestuia, mai ales în cazul în care concentrația ionilor de metal la suprafața zeolitului este mai mare. Pentru a se evita asemenea inconveniente se realizează în primul rând un schimb ionic al sodiului după care are loc și schimbul cu ionii metalelor ce posedă proprietăți antibacteriene.

Un studiu realizat de către Hagiwara și colaboratorii au descoperit doua procese alternative de retenție a ionilor în particulele zeoliților. În primul proces zeolitul dopat cu metalul având proprietăți antibacteriene este adăugat unui polimer organic sau unui amestec de polimeri. Într-un al doilea proces zeolitul este adăugat polimerului organic sau unui amestec de polimeri organici iar apoi modelat. În urma acestui tratament produsul polimeric rezultat este supus unui tratament de schimb ionic pentru a permite

zeolitului din amestecul polimeric să rețină ionii metalici cu proprietăți antibactericide [122].

Pentru prevenirea depunerii metalului ca și fază solidă pe suprafața zeolitului se preferă utilizarea unei soluții care să nu depășească concentrația de 0,1 M în cazul argintului și 0,05 M în cazul cuprului. În cazul în care obținerea zeolitului dopat cu metalul antibacterian se realizează prin metoda în „șarjă” este de dorit ca, concentrația soluției să nu depășească valoarea mai sus amintită, dacă se dorește mărirea conținutului de metal în zeolit, tratamentul în „șarjă” poate fi repetat. Pe de altă parte în cazul în care se utilizează metoda în coloană, zeolitul se introduce într-o coloană de adsorbție peste care se trece sarea metalului cu proprietăți antibacteriene [122].

O altă metodă de impregnare a ionilor de cupru în rețeaua zeolitică a fost realizată printr-o metodă de dispersie în condiții de radiații de microunde pentru 5-20 de minute la temperatura mediului ambiant sau prin încălzire la 400-500°C pentru 12-24h. În cazul acestei metode s-a observat o încărcare a zeolitului cu ioni de cupru de 10 ori mai mare decât în cazul în care s-ar fi folosit metoda prin schimb ionic [123].

Materialul folosit în studiu este zeolit natural din zona Mirșid (România), având ca și component mineralogic principal clinoptilolitul, în proporție de 68%. S-a folosit zeolit cu două tipuri de granulații: unul cuprins între 315-500 μm și respectiv, între 800-1200 μm.

Pentru activarea acidă și alcalină a zeolitului natural s-au folosit soluții de HCl 2M și respectiv NaNO<sub>3</sub> 2M. Funcționalizarea materialului luat în studiu s-a realizat cu ajutorul soluțiilor de AgNO<sub>3</sub> 0,1 N, și respectiv, CuSO<sub>4</sub> 0,05 M. Soluțiile utilizate în studiu au fost achiziționate de la firma Chimopar, București.

Pentru studii electrochimic s-a folosit soluție de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M, fiind de puritate analitică provenit de la firma Merck și proaspăt preparat cu apa dublu distilată.

Detectarea bacteriilor din apa analizată s-a realizat cu ajutorul unor medii preparate și turnate în tuburi, Lauryl Sulfate Broth pentru coliformi și Azide Dextrose Broth (Rothe) pentru streptococi, furnizate de firma Mediclim, România.

*Activarea chimică a zeolitului.* Pentru a se realiza un schimb ionic mai eficient zeolitul în forma naturală a fost adus în forma sodiu. Prepararea zeolitului modificat chimic presupune două etape, și anume, într-o primă fază clinoptilolitul natural a fost supus unui tratament acid, iar apoi a fost supus unui tratament alcalin.

*Tratament acid.* Zeolitul a fost tratat cu o soluție de HCl 2 M, la temperatura camerei, sub agitare, timp de 2 ore. După separarea din soluția acidă, zeolitul a fost spălat cu apa distilată, până la un pH apropiat sau egal cu cel al apei distilate.

*Tratament alcalin.* Zeolitul a fost tratat cu o soluție de NaNO<sub>3</sub> 2 M la temperatura camerei, sub agitare, timp de 2 ore. După separare din soluția alcalină, zeolitul a fost spălat cu apă distilată până la pH-ul apei distilate.

Zeolitul activat în forma sodiu a fost uscat în etuvă, timp de 18 ore, la temperatura de 105°C și păstrat în flacoane închise.

### 4.3. Caracterizarea morfologică și compozițională

Analiza morfologică și compozițională a zeolitului natural și cel modificat au fost caracterizate cu ajutorul spectrometriei de emisie în plasmă (ICP-AES), spectrometriei

cu laser (LIBS), spectrometriei de raze X (XRD), microscopia de scanare electronica (SEM), microscopia de forță atomică (AFM) și spectroscopia în infraroșu (IR).

Pentru determinarea capacității totale de reținere a zeolitului natural pentru argint și cupru s-a folosit metoda utilizată și în literatura de specialitate: 1,000 gram zeolit natural a fost pus în contact cu 25 ml soluție  $\text{AgNO}_3$  0,1N și respectiv  $\text{CuSO}_4$  0,05M într-un interval de timp cuprins între 3 și 14 zile [180].

#### **4.3.1. Microscopie electronice utilizate în caracterizarea structurală**

Microscopia electronică constituie o metodă puternică și foarte des utilizată pentru investigarea morfologiei și structurii materialelor.

Microscopie electronice existente se împart după tipul de construcție și destinația lor în câteva grupe. Clasificarea lor este familiară specialiștilor și în limbajul obișnuit se folosesc prescurtări ale denumirilor în limba engleză.

##### **4.3.1.1. Microscopul electronic de baleiaj sau de tip SEM (Scanning Electron Microscope)**

Microscopie electronice de tip SEM sunt folosite la studiul ultramorfologiei suprafețelor cu ajutorul electronilor secundari sau reflectanți. Acest tip de microscopie dă posibilitatea examinării unor preparate cu o grosime a diametrului ce variază între câțiva centimetri și 1 cm înălțime, cu suprafețe neregulate, furnizând imagini tridimensionale ale obiectelor cercetate.

Formarea imaginii se realizează cu ajutorul electronilor secundari sau reflectanți, care apar în urma bombardării preparatului cu fasciculul primar de electroni. Fasciculul de electroni, produs de tunul electronic, este micșorat la maximum prin intermediul a 2 sau 3 lentile electromagnetice, urmărindu-se astfel obținerea unui fascicul extrem de îngust, cu diametrul sub  $100\text{Å}$ , care este proiectat pe preparat. Cu ajutorul a două bobine de deflexiune, plasate în interiorul ultimei lentile electromagnetice, activate de un curent produs de un curent de baleiaj, fasciculul primar de electroni astfel focalizat este determinat să efectueze o mișcare în zig-zag peste preparat, realizându-se un fel de „măturare” a suprafeței acestuia.

Mărimea zeoliților care poate fi studiată cu ajutorul microscopelor de tip SEM este cuprinsă între 20 nm și 20  $\mu\text{m}$ . În ceea ce privește analizarea probei de zeolit sunt posibile două aproximări: aproximarea imaginii finale și aproximarea „explorării” rapide.

Informațiile care pot fi relatate cu ajutorul microscopelor de tip SEM sunt:

- forma cristalului: tipul de zeolit; aspectul porțiunilor; influența în creșterea cristalului; fenomenul de distribuție a mărimii cristalului;
- suprafața externă: indicarea cristalelor singure; rugozitatea relativă; efecte nucleare secundare;
- puritatea fazelor: alte tipuri de zeoliți; material amorf;
- specii necunoscute [100].

Probele supuse analizei cu ajutorul microscopului electronic de tip SEM au fost așezate pe un suport de sticlă și acoperite cu o foiță de aur pentru asigurarea conductivității. Imaginile SEM au fost realizate cu ajutorul a 3 microscopie electronice de

scanare, un microscop de tip Jeol JSM-5800LV cu o putere de 25 kV, a cărei imagine este prezentată în figura 6, microscop tip Microscop Electronic Inspect S FEI Company, Olanda, pentru zeolitul dopat cu cupru, iar pentru zeolitul natural și a celui dopat cu argint s-a folosit un microscop tip Philips XL-20 microscope.



Figura 6. Imaginea unui microscop electronic de tip SEM

#### 4.3.1.2. Microscopul de forță atomică (AFM).

Microscopul de forță atomică sau microscopul de forță de scanare (SFM) a fost descoperit în anul 1986 de către Binnig, Quate și Gerber. La fel ca și alte microscopie de scanare a probelor, microscopul de forță atomică (AFM) utilizează o sondă ascuțită plimbată deasupra suprafeței unei probe aflate pe suprafața de scanare. În cazul microscopelor de forță atomică, sonda se află în extremitatea unei console care se înclină ca răspuns la forța dintre extremitate și probă [117].

AFM poate funcționa în două moduri principale :

- cu răspuns de control
- fără răspuns de control.

AFM acționează prin măsurarea forțelor de atracție sau respingere dintre extremitate și probă. În cazul respingerii, raza instrumentului atinge o extremitate la capătul arcului sau cantilevarul probei.

Microscopie de forță atomică pot atinge o rezoluție de 10 pm și față de celelalte microscopie electronice microscopul de tip AFM permite analizarea probei atât în aer cât și în condiții lichide.

AFM înglobează un număr de tehnici capabile să producă rezoluția scalei atomice : detecție sensibilă, console flexibile, extremități sensibile, rezoluție înaltă

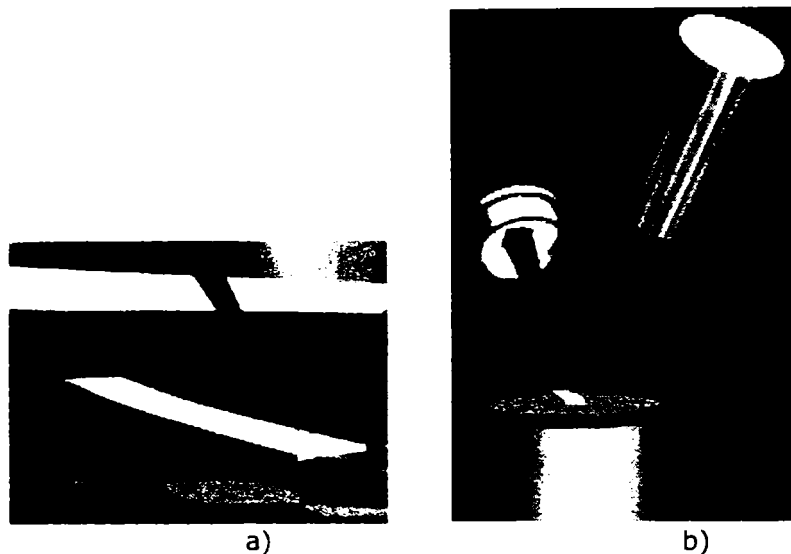


Figura 7. Microscop de forță atomică și indicatorul optic: (a) consolă atingând o probă; (b) indicator optic.

Microscopul de Forță Atomică (AFM) de tip NanoSurf EasyScan 2.0 este unul dintre microscopul utilizate în studiu pentru a determina prezența oligoelementelor în rețeaua zeolitică. Prezența unui element se determină prin comparație cu o probă martor care conține elementul urmărit așezat foarte aproape de proba de analizat. Față de celelalte microscopul, în cazul microscopul de forță atomică nu sunt folosite lentilele, astfel mărimea sondei mai aproape de efectele difracției limitează rezoluția. Aplicațiile generale ale acestor microscopul includ : rugozitatea suprafeței, coroziunea, tensiunea suprafeței, etc. Imaginile unui microscop de forta atomica si a unei probe vazuta la microscop sunt prezentate în figurile 8 a și b.

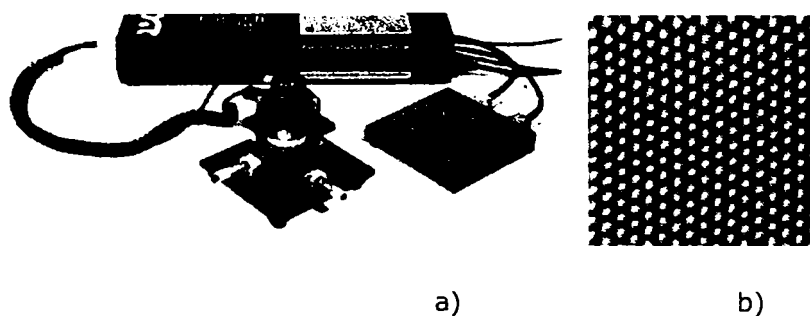


Figura 8. a) Imaginea unui Microscop de Forță Atomică NanoSurf EasyScan 2.0, b) Imaginea unei probe văzută la microscop, imaginea scanată de 4 nm

### 4.3.2. Tehnici de spectroscopie cu radiații X.

În fizica și chimia corpului solid un rol deosebit de important îl joacă diferitele tipuri de spectroscopii cu raze X: de absorbție, de fluorescență și a fotoelectronilor. Fiecare dintre acestea poate fi aplicată și în studiul suprafețelor și filmelor subțiri, domenii în care fiecare tehnică de spectroscopie a primit câte un nume specific.

Radiațiile X au o serie de aplicații cu importanță analitică bazate pe fenomenul de emisie, absorbție și difracție. Sursa de radiație o constituie tubul de raze X. În funcție de modul de operare (tensiunea aplicată) se poate obține spectrul continuu sau spectrul caracteristic de linii. În analiza difractometrică se utilizează fie radiații X cu spectru continuu numite și radiații albe, fie radiații X care au un spectru caracteristic.

Alegerea uneia dintre variante depinde în principal de aparatura difractometrică, de obiectivele analizei precum și de natura și tipul probei care urmează să fie supusă analizei.

Modul în care se utilizează difracția de radiații X ca metodă analitică:

- sunt necesare etaloane cu care să se poată compara spectrul obținut;
- difracția cu raze X trebuie corelată și cu rezultatele altor metode de analiză;
- prin difracția cu radiații X se pot pune în evidență formele polimorfe ale unei combinații chimice;
- se pot pune în evidență și soluțiile solide între 2 sau mai mulți componenți.

Se recomandă o mare prudență în evaluarea și utilizarea rezultatelor furnizate de analiza cantitativă prin difracția de radiații X, deoarece:

- difracția de radiații X furnizează date numai asupra fracției cristaline dintr-un amestec (nu furnizează date analitice despre faza amorfă);
- profilul liniei de difracție este puternic afectat de dimensiunea medie a cristalelor;
- orientarea preferențială poate induce erori foarte mari;
- lipsa etaloanelor care să prezinte aceleași caracteristici fizico-structurale cu ale fazelor din amestec.

De aceea, rezultatele analizei cantitative prin difracția radiațiilor X au, mai degrabă o valoare semicantitativă, orientativă.

Tehnicile de difracție a radiațiilor X oferă cea mai bogată informație despre structura substanțelor. Proba însă trebuie să fie uniformă din punct de vedere chimic și obținută în stare cristalină [101-106].

Prin difracția de raze X se obțin informații despre componența și structura zeolitului natural și modificat. În figura 9 este arătată imaginea unui difractometru de raze X de tip Bruker D8 Advance (figura 9a) și a unei probe pregatită pentru analizat (figura 9b).

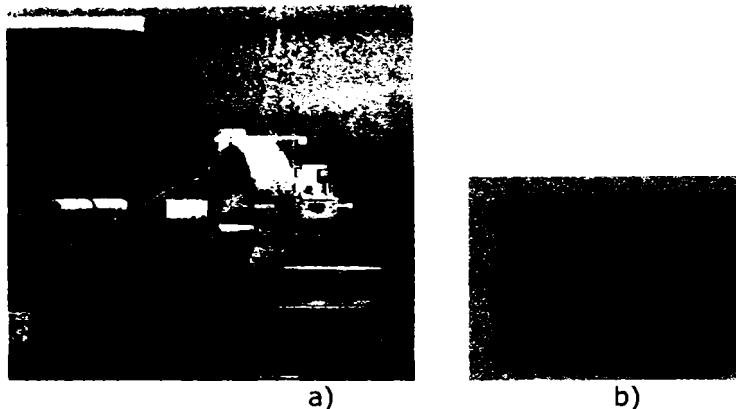


Figura 9. a) Imaginea unui difractometru de raze X Bruker D8 Advance; b) Imaginea unei probe pregătită pentru analiză

Spectrele XRD ale probelor pulbere au fost realizate la temperatura camerei cu ajutorul unui difractometru de raze X BRUKER D8 ADVANCE, prin utilizarea unei radiații  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ , filtru Ni) cu o configurație  $\theta : 2\theta$ . Peak-urile probelor au fost identificate utilizând baza de date PCPDFWIN/JCPDS, versiunea 2.02 (1999).

### 4.3.3. Spectroscopia IR.

Este o tehnică analitică bazată pe principiul absorbției electromagnetice a radiațiilor de către materie. Spectroscopia IR acționează asupra energiei de vibrație a legăturilor moleculare. Când lungimea de undă (energia) adusă de lumină este apropiată de energia vibrației moleculare, va absorbi radiația și se va înregistra o reducere a intensității reflectate sau transmise. Spectrele sunt analizate și calculate prin metode statistice cum ar fi Analiza Elementară Preferențială sau prin cel mai mic pătrat parțial.

Radiația IR măsoară o secțiune a spectrului electromagnetic cu numere de undă cuprinse între  $13,000$  și  $10 \text{ cm}^{-1}$  sau lungimi de unda între  $0,78$  și  $1000 \text{ }\mu\text{m}$ . Spectrele fac legătura între roșu al regiunii vizibile la frecvență ridicată și regiunea de microundă la frecvență scăzută.

Pozițiile absorbției IR sunt în general prezentate fie ca și numere de unda ( $\nu$ ) sau lungimi de unda ( $\lambda$ ). Numărul de undă definește numărul unei unde per lungime. Astfel numerele de undă sunt direct proporționale cu frecvența, precum și energia de absorbție IR. Unitatea de măsură ( $\text{cm}^{-1}$ ) este cel mai des utilizată în ultimul timp. Lungimile de undă sunt invers proporționale cu frecvențele și energia asociată lor. În prezent unitatea de măsură recomandată este micrometrul ( $\mu\text{m}$ ). Domeniul IR este divizat în trei arii: IR apropiat, de mijloc și îndepărtat [118].

Spectrele IR au fost înregistrate prin tehnica de lucru în pastilă folosind KBr pentru produșii izolați și purificați, utilizând un spectrofotometru model JASCO-430 FT-IR, la o rezoluție de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .



#### 4.3.4. Spectroscopia Laser (LIBS).

Laser Induced Plasma Spectroscopy (LIBS), reprezintă o alternativă la tehnologiile de analiză elementară bazată pe spectrul de emisie optic al plasmei produs în urma interacției dintre laser și un mediu gazos, solid sau lichid.

Utilizarea frecventă a acestei tehnici se datorează ușurinței cu care se realizează analiza precum și flexibilității ridicate în investigarea materialului care nu necesită pretratare înaintea analizei. Această particularitate face ca Spectroscopia Laser (LIBS) să fie adaptabilă la procesele automate și de teledetecție [119].

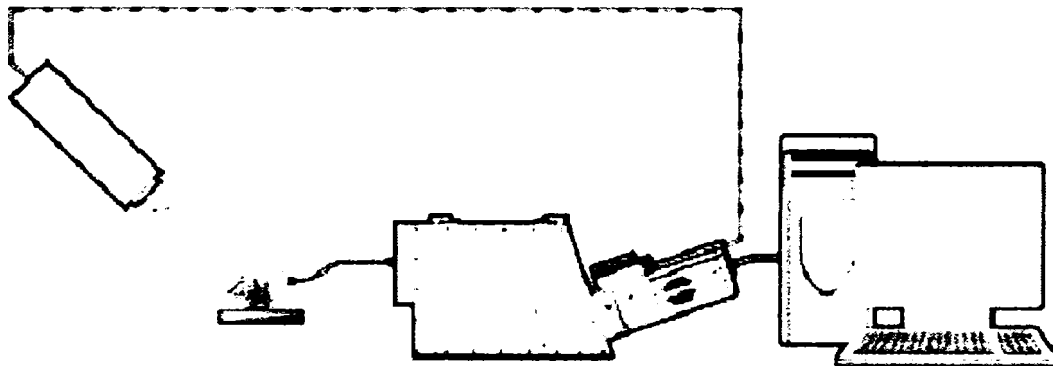


Figura 10. Configurația unui spectroscop laser

Cel mai des utilizat laser în spectroscopia LIBS este laserul Nd:Yag cu regim de impulsuri. Impulsurile laserului de intensitate ridicată interacționează cu proba ducând la formarea plasmei care evoluează în timp de la punctul de impact al impulsului laser incident. Impulsul laserului de obicei durează între 5 și 20 s, iar emisiile din plasmă sunt colectate și analizate de către un sistem de detecție. De obicei aceste emisii sunt colectate la o anumită distanță de probă pentru a reduce efectele de autoabsorbție sau efectele asupra suprafeței. Plasma creată distruge toate legăturile chimice ale probelor și ionizează multe elemente componente. Emisia spectrală are loc ca rezultat al relaxării ulterioare a speciilor constitutive excitate.

LIBS a fost utilizat în special pentru determinările calitative. Totuși se pune întrebarea pentru măsurătorile cantitative ce suprafață din compoziția elementului din plasmă care iese în evidență în spectru, de la linia de măsurare a intensității, corespunde compoziției actuale a suprafeței? Emisia plasmei depinde de parametrii și geometria laserului care trebuie optimizați în fiecare caz în parte, dar și de suprafața și proprietățile termice ale probei. Proprietățile termice sunt cunoscute sub numele de „efecte de baza” și au influență asupra intensității liniei unui element inserat într-o matrice particulară.

Pentru determinarea cantitativă a unui element sunt necesare curbe de calibrare. Acestea apar dintr-un număr de probe de referință cărora le este cunoscută compoziția elementară. De obicei este selectat un element rezistent pentru a domina și intensitățile liniilor relative în raport cu etalonul sunt măsurate și marcate. Probele a căror compoziție nu se cunoaște sunt de obicei sub formă de pulberi (cenuși, minerale,

sedimente din mare, lacuri), iar o mică cantitate din probă este amestecată cu un material potrivit pentru a forma o probă cu proprietăți similare cu cele ale etalonului. Acest procedeu este convenabil pentru testele de laborator deoarece „efectele de bază” pot fi reduse puternic și curbele de calibrare obținute anterior pot fi utilizate [120].

Spectrometria cu Laser (LIBS) dă posibilitatea caracterizării elementare a zeolitului. Schema instalației este prezentată în figura 11, iar condițiile experimentale sunt sumarizate în tabelul 6. Ablatiunea materialului și excitarea acestuia s-a realizat cu ajutorul unui laser Nd:YAG cu o energie de 12-15 mJ. O parte din impulsul laserului este trecut prin fibra optică spre fotodioda permițând declanșarea generatorului. Lumina impulsului este focalizată pe proba M cu ajutorul lentilelor L ( $f = 50 \text{ mm}$ ), radiația plasmei este focalizată prin fanta monocromatorului (în general  $30 \text{ } \mu\text{m}$ ). Rețeaua de fotodiode cuprinde 512 fotodiode de siliciu, intervalul spectral unei asemenea investigații este de  $14 \text{ nm}$ . Spectrul obținut poate fi afișat pe ecranul osciloscopului [191].

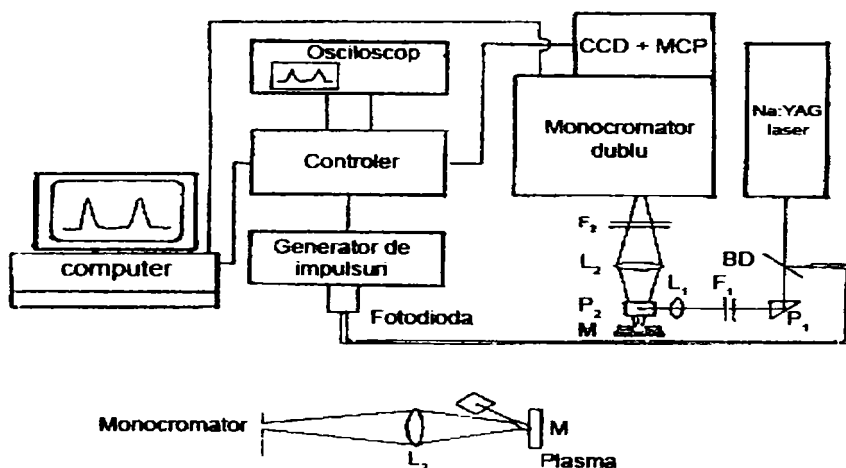


Figura 11. Reprezentarea schematică a instalației: BD-divizor de fascicule, F și F2 – diafragme, L și L2 – lentile, P și P2 prisme, M – proba..

Tabelul 6. Condițiile experimentale utilizate în spectrometria cu laser

Laser	Monocromator	Fotodiode + MCP	Computer
1	2	3	4
Tip: Q – Nd:YAG laser, Kigre Inc., MK-367	Tip: MDR – 6(Manufacturer LoMo, Rusia)	Tip: IRY – 512G/B	640k RAM
Înălțime impuls /ns – 4 Energie impuls– 40 mJ	Sistem – Czerny – Turner Puterea de iluminare – 1/6	Număr de canale – 512 Grosimea diodei/μm – 25	Coprocessor, 8027 DoS3.1 sistem de operare
Lungime de undă/nm – 396	Rețea/canal mm <sup>-1</sup> – 1200	Înălțimea diodei/mm – 2.5	SPEKT – 204 software pentru monocromator POSMA pentru controlul sistemului de măsurare
Rata de repetare/Hz – 1	Dispersie reciprocă /nm*mm <sup>-1</sup> – 1.3  Disperisa luminii – 1:10 <sup>5</sup> Atmosferă – aer	Sensibilitate spectrală /nm – 260-800  Tipul de reglare – FG – 100 Generator de impulsuri – SI – 180	
	Domeniul de captură a lungimii de undă (512 pix)/nm – 14	Întârziere/ns – 50-1700  Înălțimea diafragmei/ns – 50-2500 Tensiunea prin diafragmă MCP /V – 200	

#### 4.3.5. Spectrometria de emisie atomică cu plasmă cuplată inductiv (ICP-AES)

Spectrometria de emisie atomică cu plasmă cuplată inductiv (ICP-AES) este o tehnică foarte des utilizată pentru analiza elementară. Este o tehnică aplicabilă analizelor multielement, cu o limită de detecție și o specificitate ridicată. Energia necesară pentru disocierea probei în atomi sau ioni și excitarea acestora la un nivel energetic superior este furnizată de o sursă de plasmă. Elementele excitate revin la starea fundamentală prin emisia de fotoni cu lungimea de undă caracteristica elementului prezent, iar semnalul este înregistrat de un spectrometru optic.

Instrumentul utilizat este de tip SPECTROFLAME-P (Germania). Caracteristicile de operare ale spectrometrului utilizat sunt: argonul utilizat este de puritate spectrală

(99,998%); debitul fluxului de răcire ( $12\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ); debitul fluxului auxiliar ( $0,8\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ); debitul fluxului nebulizatorului ( $1\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ); viteza de consum a probei lichide (aproximativ  $2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ); pulverizarea probei-curgere transversală calitativă; transferul probei-pompă peristaltică, torța - cuarț.

#### 4.4. Caracterizarea electrochimică

Caracterizarea electrochimică a zeolitului natural și modificat s-a realizat prin voltametrie ciclica (VC) utilizând ca și electrod de lucru electrodul de diamant dopat cu bor (BDD) și a permis evidențierea prezenței speciilor redox din zeolitul modificat.

##### 4.4.1. Activitatea electrochimică a speciilor electroactive din zeoliți

Când un zeolit care conține specii electroactive este imersat într-o soluție de electrolit întotdeauna se obțin semnale electrochimice bine definite.

În potențialele ciclice continue, înălțimea peak-urilor voltametrice scad foarte mult ca rezultat al epuizării progresive a detectorilor electroactivi din particulele de zeoliți localizați la suprafața electrodului. Aceasta se datorează schimbului de cationi din soluția electrolitică [161,162].

De exemplu pentru un zeolit de tipul Y modificat cu argint s-a studiat electrochimia ionului de  $\text{Ag}^+$ . Activitatea redox a speciilor de  $\text{Ag}^+$  în zeolitul Y este simplă deoarece „ $\text{Ag}^+ + 1\text{e} \rightarrow \text{Ag}^{(0)}$ ” este singura traiectorie catodică în absența oricărui agent de complexare pentru  $\text{Ag}^+$ .

Cele două semnale obținute în cazul probelor cu argint sunt atribuite ionilor de  $\text{Ag}^+$  localizați în două site-uri diferite de schimb ionic, unul pe pereții cavităților (site-ul II), iar altul în prismele hexagonale (site-ul I) [163]. Reducerea  $\text{Ag}^+$  de pe site-ul II este mai ușor de realizat decât de pe site-ul I și are loc la o valoare a potențialului catodic mai mică deoarece site-ul I conține ioni de  $\text{Ag}^+$  într-un mediu mai limitat decât site-ul II. Intensitățile relative ale peak-urilor sunt controlate de ionii de  $\text{Ag}^+$  din rețeaua zeolitică. Acestea sunt conduse în timpul procesului electrochimic de către viteza de interconversie a ionilor de  $\text{Ag}^+$  dintr-un site pe altul ce au loc datorită consumului fiecărei specii în funcție de potențialul aplicat.

Speciile relative de  $\text{Ag}^+$  din site-urile I și II sunt de asemenea sensibile la tipul co-cationului. În cercetările realizate au fost comparate răspunsurile electrochimice ale zeolitului Y cu conținut mai mic de ioni de  $\text{Ag}^+$  distribuiți dezordonat în structura zeolitică ( $\text{Ag}_6\text{Na}_{50}\text{Y}$ ) și ale zeolitului Y cu conținut și mai mic de specii de  $\text{Ag}^+$  distribuiți în canale mici ( $\text{Ag}_{16}\text{Cs}_{40}\text{Y}$ ). Semnalele voltametrice observate pentru zeolitul cu conținut mai mic de  $\text{Ag}^+$  sunt mult mai mari. Acest comportament este explicat prin schimbul ușor al ionilor de  $\text{Ag}^+$  aflați în canalele mai mari, decât cei localizați în canalele mai mici care nu sunt accesibile cationului electrolitic de  $\text{Cs}^+$  ( $\text{Cs}^+$  este cunoscut a fi exclus din canalele sodalitice) [164]. Chiar și în cazul în care se utilizează un cation electrolitic pasibil de a difuza în cavitățile mici, a fost observat un curent de intensitate mică datorită interconversiei slabe dintre ionii de  $\text{Ag}^+$  din sistemele cu pori mici spre sistemele cu pori mari [165].

#### 4.4.2. Activitatea electrochimică a speciilor electroactive captate fizic în zeoliți

Dacă un zeolit conține specii electroactive care au fost încapsulate în rețeaua zeolitică poroasă, comportamentul său electrochimic este diferit de al zeolitului ce conține specii electroactive de tip ion schimbat. Aceasta se datorează gradului foarte limitat de libertate (deplasarea limitată în interiorul structurii rigide). Complecșii electroactivi încapsulați în zeoliți cresc semnalele electrochimice, dar originea lor reală a fost controversată [166,167]. Electrochimia complecșilor încapsulați în zeoliți au fost studiați de grupul de cercetători condus de Bedioui, precum și de alți cercetători [168,169,170].

Pe lângă speciile mari adsorbite pe suprafața externă a particulelor zeolitice, cum sunt porfirinele, speciile electroactive de mărime exclusă care au fost studiate în electrochimie ca și complecși încapsulați sunt de trei tipuri: complecși pe bază de metal-tri-bipiridina, metal-ftalocianina și metal-Schiff. Aceștia sunt cel mai des sintetizați direct în interiorul sitelor moleculare prin permiterea unui zeolit modificat cu metal de a reacționa cu un ligand potrivit, dar procedura sintetică implică construcția zeolitului în jurul complecșilor preformați [171,172]. Pe baza stării lor de delimitare se pot distinge trei tipuri de medii încercate de către complecși: a) suprafața externă extremă unde complecșii sunt legați simplu la suprafața particulelor (adsorbiți sau ioni schimbați) și pot fi ușor înlocuiți în soluție în condiții potrivite; b) primul strat al cavităților complete sau întrerupte localizate la marginea particulelor unde complecșii sunt blocați prin interacția puternică cu aceste cavități, astfel ei nu pot părăsi ușor site-ul lor dar pot ajunge cu ușurință la soluția externă și c) masa de zeolit unde complecșii sunt prinși în totalitate în rețeaua tridimensională și de aceea nu pot fi mutați de pe un site pe altul și bineînțeles nu pot părăsi structura zeolitică. Primele două medii sunt de dorit pentru a participa într-o reacție electrochimică datorită contactului direct cu un substrat conductor, destul de apropiat încât să permită transferul de electroni. Transformarea redox a complecșilor localizați adânc în masa zeolitică va avea nevoie fie de un mediator mobil neexclus pe baza dimensiunii, fie de un contact foarte apropiat de speciile încapsulate pentru a facilita îmbinarea electronilor între ei (așa cum a fost demonstrat pentru transferul de electroni fotoasistați în canalele structurii sitelor moleculare ale zeolitului L) [173].

#### 4.4.3. Electrochimia zeoliților

De-a lungul timpului s-au realizat numeroase cercetări experimentale în ceea ce privește caracterizarea electrochimică a zeolitului [174,175]; curbele voltametrice sunt obținute din particulele presate și încălzite la o temperatură cuprinsă între 200-500°C, când zeoliții devin conductori de tip ionic. Electroactivitatea se datorează prezenței contracationilor compensatori de sarcină ( $\text{Na}^+$  sau  $\text{Cd}^+$  în zeolit A) și nu datorită oricărei transformări reale a rețelei zeolitice sau a unuia din compușii lui. De asemenea au fost raportate studii cu privire la electroactivitatea cristalelor de zeolit dopate cu diferite specii metalice [176]. Primele studii cu privire la transformarea electrochimică a zeolitului este o investigație de tip voltametrie ciclică a gelului mordenit în oligomeri

polietilenoxidici [177]. Aceasta a arătat distrugerea legăturii Al-O la un potențial anodic aproape de 1V și extruderea  $\text{Al}(\text{OH})_3$  prin scanare inversă.

În studiile de tip voltametrie ciclică ale sitelor moleculare octaedrice conductoare de electricitate cum sunt heulanditul sau todorokitul natural sau sintetic fie, în stare naturală sau schimbate cu ioni de cupru (II) au fost distinse rețele de cationi de mangan și cupru [178]. Spectroscopia de impedanță a fost de asemenea aplicată monocristalelor zeolitice pentru a le caracteriza conductivitatea în condiții variabile [179].

Comportarea electrochimică a zeolitului funcționalizat cu cupru și argint a fost studiată prin utilizarea tehnicii de voltametrie ciclica (VC). Pentru domeniul de potențial cuprins între  $-0,5$  și  $1$  V față de electrodul saturat de calomel (ESC) s-au realizat câte trei ciclări succesive în soluție de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1$  M ca și electrolit suport, suspensia zeolitului natural românesc în soluție de electrolit suport și suspensii ale zeolitului funcționalizat cu argint, respectiv cupru, de asemenea în electrolit suport. Pentru fiecare suspensie, raportul dintre zeolit și soluția de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1$  M a fost de 1 gram zeolit: 100 ml soluție  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1$  M. Toate măsurătorile electrochimice s-au realizat utilizând un potențiostat/galvanostat de tip PGSTAT 302 (EcoChemie, Olanda) controlat prin softul GPES 4.9 și o celulă cu trei electrozi, cu electrodul saturat de calomel ca și electrod de referință, contraelectrod de platină și electrod de lucru de diamant dopat cu bor (BDD). Sulfatul de sodiu a fost de puritate analitică, provenind de la firma Merck și proaspăt preparat cu apă dublu distilată. Electroful de BDD a fost de tip comercial, furnizat de către firma Windsor Scientific Ltd., Marea Britanie.



Figura 12. Imaginea unui potențiostat/galvanostat de tip PGSTAT 302(EcoChemie)

#### 4.5. Caracterizarea microbiologica

Analizele bacteriologice au fost realizate în cooperare cu Institutul de Sănătate Publică "Prof.Dr. Leonida Georgescu" Timișoara, România, metoda utilizată fiind metoda tuburilor multiple, conform STAS 3001/91.

# **CAPITOLUL V.**

## **CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ A ZEOLITULUI**

### **5.1. Caracterizarea fizico-chimică a zeolitului natural din zona Mirșid**

Zeolitul natural din Perimetrul Mirșid-Ortelec, județul Sălaj este de tip dacitic și riocacitic, având o structură poroasă fină și aspect alb-cenușiu, cu valoarea gradului de alb peste 60% pe filtrul albastru. Aflorimentul și stratul de suprafață este puțin limonizat, ceea ce influențează valoarea gradului de alb. Componentii petrografici și mineralogici sunt reprezentați predominant prin vitroclaste, cristaloclaste și fragmente litice prinse în matricea sticloasă. Zeolitul este bine cimentat și prezintă spărtură concoidală. Zăcămintul este uniform și nu se disting strate cu aspect macroscopic atât de diferit ca în perimetrul Paclișa-Dăbâca-Stoiana [135].

Compoziția mineralogică este variabilă mai ales în ceea ce privește conținutul de zeoliți, între care predominant este clinoptilolitul, iar ca și mineral însoțitor al acestuia este zeolitul de tip heulandit. Conținutul de zeoliți este de 20-80 %, dar s-au înregistrat carote cu 5 și 10 % zeoliți.

Perimetrul Mirșid-Ortelec este depozitul reprezentativ al clinoptilolitului potasic. El și-a găsit cele mai multe domenii de utilizare în industrie, agricultură, prevenirea poluării mediului înconjurător, depoluarea apelor industriale, apelor piscicole [219, 226, 228, 232].

Inițial, zeolitul natural a fost caracterizat cu ajutorul tehnicii de spectroscopie laser (LIBS), determinându-se compoziția elementară calitativă. Prin această tehnică s-au identificat prezența în componența zeolitului a următoarelor elemente: Al, Ca, Fe, Mg și Ti, după cum se poate vedea și din figura 13. În interiorul figurii 13 sunt prezentate spectrele etaloanelor elementelor utilizate pentru caracterizarea elementară.



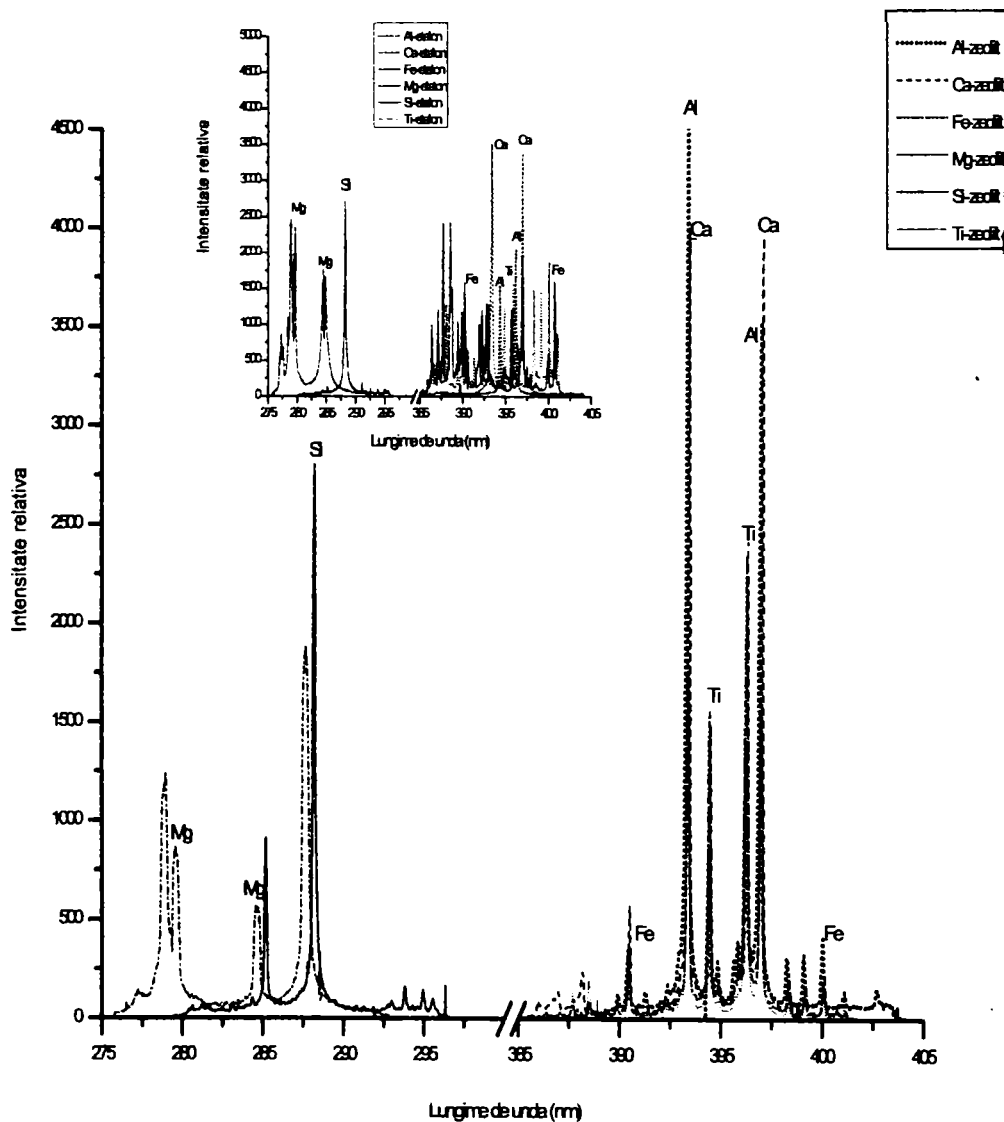


Figura 13. Spectrul laser al zeolitului natural din zona Mirșid

Lungimile de undă corespunzătoare elementelor prezente în zeolitul natural au fost determinate conform bazei de date NIST-Handbook of Basic Spectroscopy (National Institute of Standards and Technology) și sunt prezentate în tabelul 7 [190].

Tabelul 7. Lungimea de undă corespunzătoare fiecărui element detectat în zeolitul natural

Lungime de undă ( $\lambda$ nm)	Ti	Si	Mg	Fe	Ca	Al
385-402	394,7 396,4					
280-296		288,2				
276-293			279,5 284,8			
386-401				390,2 400,5		
388-404					393,3 396,8	
390-400						394,4 396,1

Cu ajutorul difracției de raze X au fost identificați componenții mineralogici majoritari ai zeolitului, care sunt prezentați în tabelul 8 [129,192,223].

Tabelul 8. Compoziția mineralogică a zeolitului de Mirșid, România

Componenți mineralogici	Card de referință JCPDS
Clinoptilolit	85-1787
Quart	88-2487
Albit	71-1151
Illit	02-0056

În figura 14 este prezentat spectrul de raze X pentru zeolitul natural din zona Mirșid. Măsurarea cu precizie a intensităților liniilor apărute în spectrul de difracție de raze X, a permis identificarea, pe baza datelor existente în literatura de specialitate [180,129] a clinoptilolitului natural ca și componentă majoritară și în cantitate mai mică a illitului, quartz-ului și albitului.

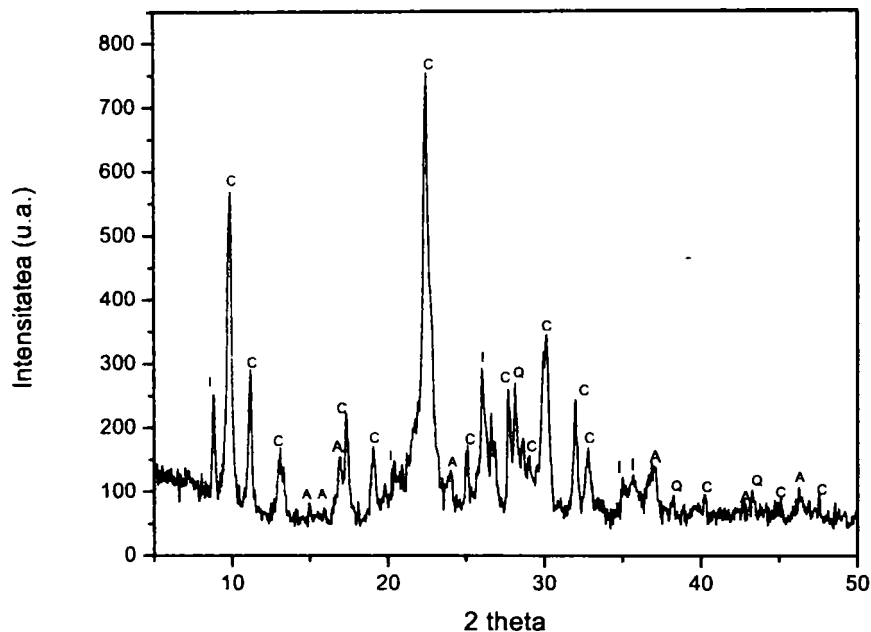


Figura 14. Difractograma de raze X a zeolitului natural de Mirșid  
c-clinoptilolit, i-illit, q-quartz, a-albit

Difractograma de raze X a pus în evidență compoziția mineralogică a zeolitului natural. După cum se observă și din figura 14 clinoptilolitul de forma  $(Na,K,Ca)_6(SiAl)_{36}O_{72} \cdot 20H_2O$  este componentul majoritar în proporție de 68%, procente masice. Compoziția chimică a zeolitului de Mirșid folosit în studiu, în procente, este: 62,20 %  $SiO_2$ ; 11,65 %  $Al_2O_3$ ; 1,30 %  $Fe_2O_3$ ; 3,74 %  $CaO$ ; 0,67 %  $MgO$ ; 3,30 %  $K_2O$ ; 0,72 %  $Na_2O$ ; 0,28 %  $TiO_2$ . În urma analizei zeolitului, a fost determinat raportul  $SiO_2/Al_2O_3$  de 9,27, iar raportul  $Si/Al$  de 4,49, care sunt caracteristice clinoptilolitului [215, 220].

Pentru caracterizarea morfologică a zeolitului natural s-au utilizat tehnicile de microscopie electronică de tip SEM și microscopie de forță atomică de tip AFM.

Figura 15 a și b prezintă imaginea SEM a zeolitului natural de Mirșid.

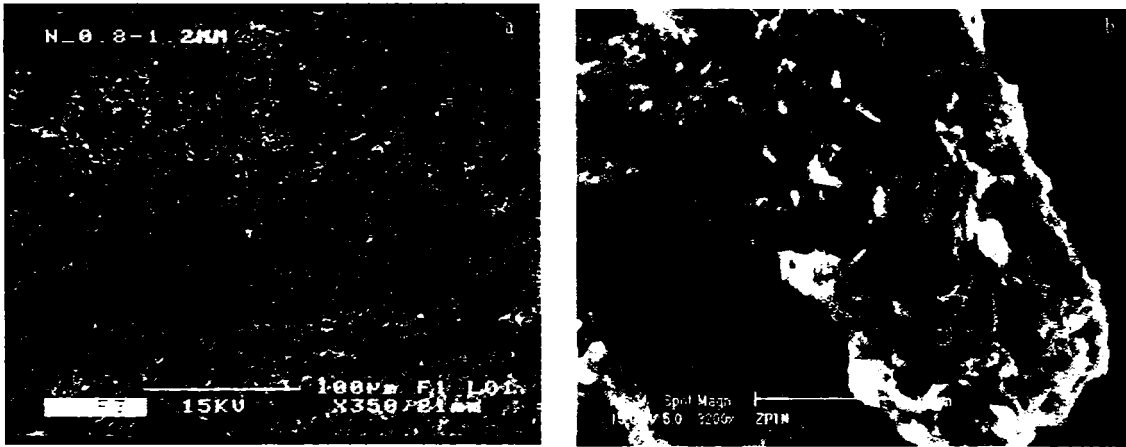


Figura 15. Imaginea SEM a zeolitului natural din zona Mirșid

În concordanță cu datele din literatura de specialitate [129,186], în care zeolitul natural prezintă cristale având simetrie monoclinică caracteristică lamelor cu muchii bine definite, unele dintre ele fiind similare formelor tetraedrice heulanditului megascopice ce se găsește în golurile bazaltice. Morfologia zeolitului natural din zona Mirșid, România având ca și component majoritar clinoptilolitul este similară cu ceea ce au observat acești autori, ceea ce se poate vedea și din figura 15 a și b.

Microscopia de forță atomică (AFM) a fost utilizată pentru a furniza informații complementare atât despre structura internă cât și despre cea externă a zeolitului natural. Figura 16 prezintă imaginea AFM a zeolitului natural. Mărimea particulelor determinate prin această tehnică este cuprinsă între 102,7 și 307,9 nm.

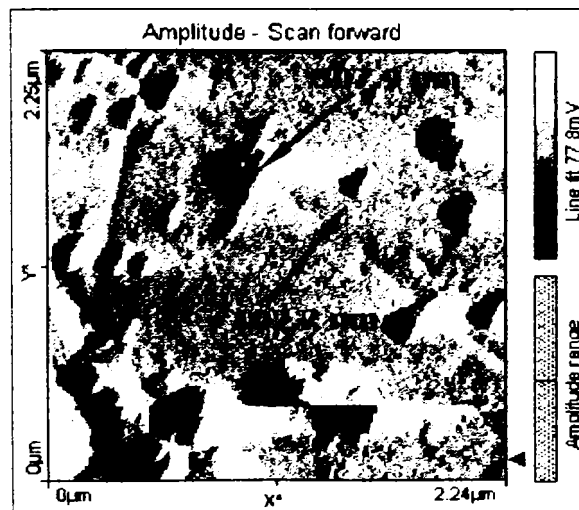


Figura 16. Imaginea AFM a zeolitului natural din zona Mirșid

Pe baza datelor FTIR din literatura de specialitate, zeoliții sunt împărțiți în șapte grupe care au la bază, unitatea secundară de construcție a rețelei (SBU), aceasta dând informații cu privire la forma tetraedrului, numărul de membri din inel precum și tipul inelului (simplu sau dublu). S-a demonstrat ca unitatea structurală dominantă a fost de forma: 4-4-1, ceea ce reprezintă un complex format din două inele membre 4 legate printr-un tetraedru adițional [194].

Din spectrul IR (figura 17) se pot evidenția prezenta inelelor caracteristice prezente în domeniul de lungime de undă  $400-800\text{ cm}^{-1}$ . Complexul 4-4-1 prezintă cea mai complicată structură secundară de construcție a zeoliților deoarece în acest complex apar atât inele de 4 tetraedre cât și inele de 5 tetraedre. Banda din domeniul  $590-610\text{ cm}^{-1}$  se datorează vibrațiilor inelului 5, banda din domeniul  $700-720\text{ cm}^{-1}$  apare datorită inelelor 4, iar prezența unei benzi slabe din domeniul  $660-670\text{ cm}^{-1}$  poate rezulta din cauza unor vibrații a inelelor tetraedre de valoare mai mare [183].

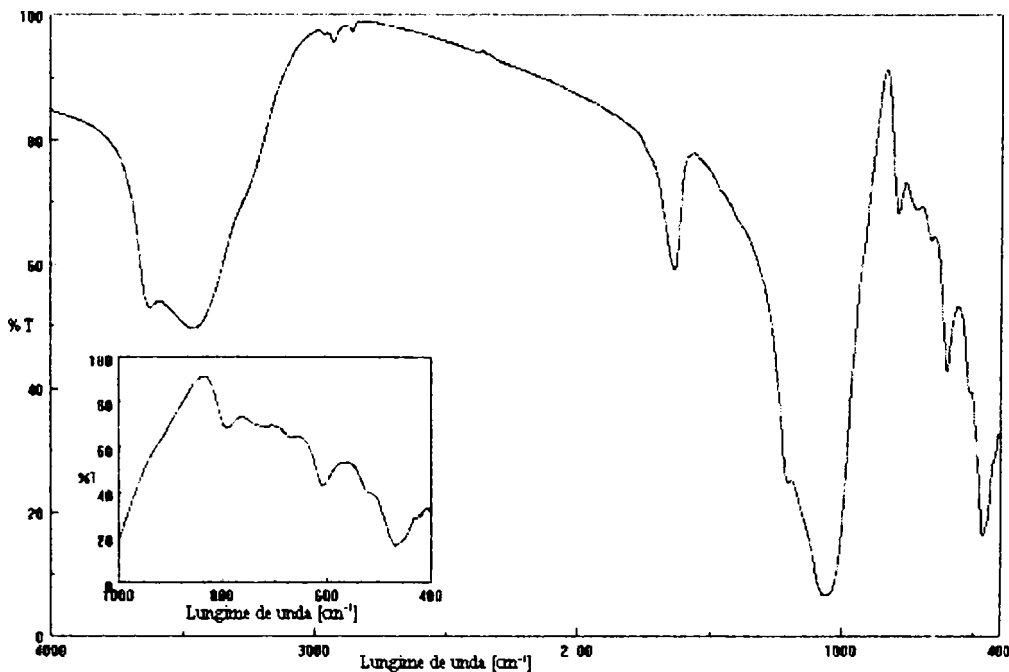


Figura 17. Spectrul IR pentru zeolitul natural din zona Mirșid

Pe baza datelor din literatura de specialitate [129,185] atribuirea benzilor de vibrație din tabelul 9 pot fi propuse și pentru zeolitul de la Mirșid, România [192,193].

Tabelul 9. Benzile de vibrație pentru zeolitul natural de Mirșid, România

Vibrația	Lungimea de undă [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Intensitatea
Legătura tetraedrică internă	464	puternic
Inele duble tetraedrice externe	606	mediu
Legătura tetraedrică externă întindere simetrică	789	slab
Legătura tetraedrică externă întindere asimetrică	1058	puternic
Întindere asimetrică tetraedrică internă	1207	umăr
Legătura O-H	1636	larg

## 5.2. Determinarea capacității totale de reținere a zeolitului pentru argint și cupru

În studiu a fost utilizat zeolit natural de două granulații și anume, o granulație cuprinsă între 315-500  $\mu\text{m}$  și respectiv 800 -1200  $\mu\text{m}$ .

Este cunoscut faptul că, capacitatea totală de reținere depinde de tratamentul chimic al probelor de zeolit precum și de mărimea granulelor zeolitice. Pe baza acestor considerente s-au realizat experimente pentru determinarea capacității totale de reținere atât pentru zeolitul natural cât și pentru zeolitul în forma sodiu pentru cele două granulații. Cantitatea de argint și cupru reținută pe zeolitul natural și sub forma sodiu care au fost obținute în condițiile descrise, a fost determinată cu ajutorul spectrometriei de emisie în plasma (ICP-AES).

### 5.2.a Determinarea capacității totale de reținere a zeolitului natural pentru argint și cupru

Pentru determinarea capacității totale de reținere a zeolitului natural pentru ionul de argint a fost folosită metoda utilizată în literatura de specialitate [180]; 1,000 gram zeolit natural a fost pus în contact sub agitare cu 25 ml soluție  $\text{AgNO}_3$  0,1N într-un interval de timp cuprins între 3 și 14 zile. Pentru determinarea cantității reținute de argint la timpii specificați, materialul zeolitic a fost separat prin centrifugare, iar cantitatea de argint din zeolit a fost determinată cu ajutorul spectroscopiei cu emisie de plasmă (ICP-AES) [180,214].

Cantitatea de argint reținută pe zeolitul în forma naturală pentru cele două tipuri de granulații este prezentată în tabelul 10.

Tabelul 10. Capacitatea totală de reținere a zeolitului natural (Z-N) de granulație 315-500  $\mu\text{m}$  și 800-1200  $\mu\text{m}$  tratat cu soluție  $\text{AgNO}_3$  0,1 N

Timp de contact [zile]	Z-N(315-500 $\mu\text{m}$ )	Z-N(800-1200 $\mu\text{m}$ )
	mg Ag/g zeolit	mg Ag/g zeolit
3	0,087	0,115
5	0,089	0,108
7	0,091	0,102
12	0,092	0,101
14	0,090	0,101

Rezultatele obținute arată că granulația zeolitului are o influență nesemnificativă asupra capacității totale de reținere a zeolitului în stare naturală. În ciuda așteptărilor capacitatea de reținere a zeolitului natural cu granulație cuprinsă între 800-1200  $\mu\text{m}$  a fost ușor mai bună decât a celui cu granulația cuprinsă între 315-500  $\mu\text{m}$ , dar trebuie să se sublinieze faptul că diferențele sunt nesemnificative.

Pentru determinarea capacității totale de reținere a zeolitului natural pentru cupru s-au folosit de asemenea cele două granulații, 315-500  $\mu\text{m}$  și 800-1200  $\mu\text{m}$ , procedeul fiind : 1,000 gram zeolit natural a fost pus în contact sub agitare cu 25 ml soluție  $\text{CuSO}_4$  0,05M într-un interval de timp cuprins între 3 și 14 zile [180]. După ce echilibrul a fost stabilit soluția a fost separată prin centrifugare, iar cantitatea de cupru a fost determinată cu ajutorul spectroscopiei cu emisie de plasmă (ICP-AES).

Cantitatea de cupru reținută pe zeolitul natural pentru cele două granulații este prezentată în tabelul 11.

Tabelul 11. Capacitatea totală de reținere a zeolitului natural (Z-N) de granulație 315-500  $\mu\text{m}$  și 800-1200  $\mu\text{m}$  tratat cu soluție  $\text{CuSO}_4$  0,05 M

Timp de contact [zile]	Z-N(315-500 $\mu\text{m}$ )	Z-N(800-1200 $\mu\text{m}$ )
	mg Cu/g zeolit	mg Cu/g zeolit
3	0,0102	0,0090
5	0,0180	0,0104
7	0,0209	0,0190
12	0,0210	0,0206
14	0,0207	0,0202

Influența granulației asupra capacității de reținere a zeolitului natural pentru cupru este de asemenea nesemnificativă. În acest caz trebuie însă subliniat faptul că reținerea cuprului are loc cu o viteză mai lentă, comparativ cu cea a argintului, iar capacitatea de reținere a zeolitului natural pentru cupru este de aproximativ cinci ori mai mică decât față de argint, rezultat care concordă cu datele din literatura care prezintă selectivitatea zeolitului față de cationi ( $\text{Ag}^+ > \text{Na}^+ > \text{Zn}^+ > \text{Cu}^+$ ) [197,121].



### 5.2.b Determinarea capacității totale de reținere a zeolitului modificat în forma sodiu (Z-Na) pentru argint și cupru

Reținerea argintului și cuprului în cazul zeoliților în forma sodiu s-a realizat în același mod descris anterior, ca și în cazul zeoliților în formă naturală.

Influența activării zeolitului sub forma Z-Na de asemenea pentru cele două granulații de zeolit asupra reținerii argintului și cuprului este prezentată în tabelele 12 și 13.

Capacitatea totală de reținere a zeolitului în forma sodiu pentru cele două tipuri de granulații în cazul argintului este prezentă în tabelul 12.

Tabelul 12. Capacitatea totală de reținere a zeolitului în forma sodiu (Z-Na) de granulație 315-500  $\mu\text{m}$  și 800-1200  $\mu\text{m}$  tratat cu soluție de  $\text{AgNO}_3$  0,1 N

Timp de contact [zile]	Z-Na (315-500 $\mu\text{m}$ )	Z-Na (800-1200 $\mu\text{m}$ )
	mg Ag/g zeolit	mg Ag/g zeolit
3	0,1045	0,115
5	0,0960	0,107
7	0,0917	0,102
12	0,0926	0,101
14	0,0934	0,099

Tabelul 13. Capacitatea totală de reținere a zeolitului în forma sodiu (Z-Na) de granulație 315-500  $\mu\text{m}$  și 800-1200  $\mu\text{m}$  tratat cu soluție  $\text{CuSO}_4$  0,05 M

Timp de contact [zile]	Z-Na (315-500 $\mu\text{m}$ )	Z-Na (800-1200 $\mu\text{m}$ )
	mg Cu/g zeolit	mg Cu/g zeolit
3	0,0234	0,0190
5	0,0229	0,0209
7	0,0228	0,0221
12	0,0231	0,0218
14	0,0230	0,0200

Rezultatele comparative privind capacitatea totală de reținere a zeolitului în forma naturală (Z-N) și forma sodiu (Z-Na) ale celor două tipuri de granulații pentru argint sunt prezentate în figura 18, iar pentru cupru în figura 19.

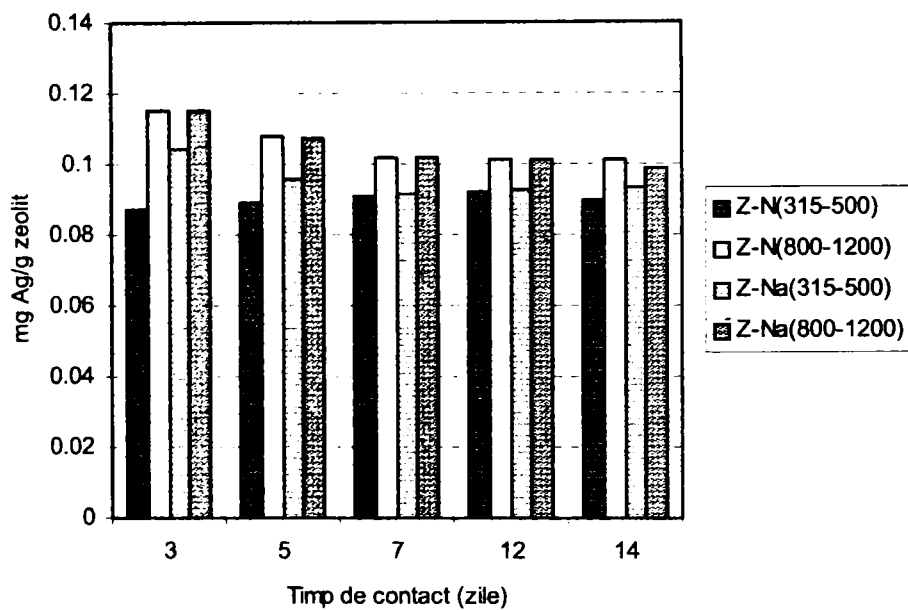


Figura 18. Capacitatea totală de reținere a zeolitului natural și în forma sodiu pentru argint

Se observa că, capacitatea totală de reținere a argintului pe zeolitul provenind din zona Mirșid, România, a fost de aproximativ 0,1 mg Ag/g zeolit. De asemenea trebuie subliniat faptul că această capacitate totală se atinge într-un interval de timp relativ scurt (3 zile), iar granulația și respectiv tratarea chimică a zeolitului nu influențează semnificativ reținerea argintului. Acest fapt ar putea fi explicat prin afinitatea ridicată a zeolitului pentru argint, ținându-se cont de seria selectivității zeolitului pentru cationi:  $Ag \gg Pb > Cd > Cu > Zn$  [121]. Mai mult, selectivitatea mai ridicată a zeolitului față de argint s-ar putea datora rezultatului polarizabilității ridicate a cationului față de ceilalți cationi datorită densității de sarcină cât și probabilității adsorbției la suprafață ca oxid de argint [217,218].

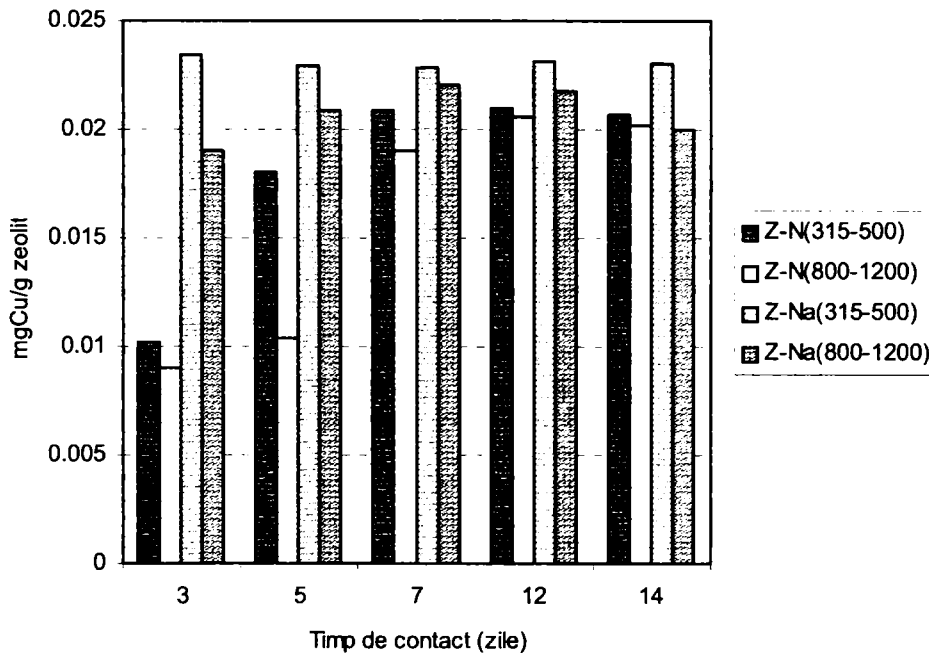


Figura 19. Capacitatea totală de reținere a zeolitelor naturale și în forma sodiu pentru cupru

Rezultatele obținute pentru cupru sunt în concordanță cu datele din literatura de specialitate, cu privire la influența granulației și tratării chimice a zeolitelor asupra capacității de reținere [121, 129]. Astfel, zeolitul sub forma Z-Na cu granulația cuprinsă între 315-500  $\mu\text{m}$  a prezentat cele mai bune rezultate de capacitate de reținere (0,023 mg Cu/g zeolit) [221].

## Concluzii

Zeolitul natural a fost caracterizat cu ajutorul tehnicii de spectroscopie laser (LIBS), determinându-se compoziția elementară calitativă, și s-au identificat prezența următoarelor elemente: Al, Ca, Fe, Mg și Ti.

Măsurarea cu precizie a intensităților liniilor apărute în spectrul de difracție de raze X, a permis identificarea, pe baza datelor existente în literatura de specialitate a clinoptilolitelor naturale ca și componentă majoritară și în cantitate mai mică a ilitului, quartz-ului și albitului.

Caracterizarea morfologică cu ajutorul tehnicii de microscopie SEM, a zeolitelor naturale din zona Mirșid, România având ca și component majoritar clinoptilolitul a scos în evidență prezența unor cristale lamelare cu muchii bine definite.

Microscopia de forță atomică (AFM) utilizată pentru a furniza informații complementare atât despre structura internă cât și despre cea externă a zeolitelor

natural, a determinat mărimea particulelor de zeolit natural din zona Mirșid, România ca fiind cuprinsă între 102,7 și 307,9 nm.

În cazul argintului, capacitatea de reținere a zeolitului natural cu granulație cuprinsă între 800-1200  $\mu\text{m}$  a fost ușor mai bună decât a celui cu granulația cuprinsă între 315-500  $\mu\text{m}$ . Din analizele efectuate trebuie subliniat faptul că reținerea cuprului are loc cu o viteză mai lentă, comparativ cu cea a argintului, iar capacitatea de reținere a zeolitului natural pentru cupru este de aproximativ cinci ori mai mică decât față de argint.

Capacitatea totală de reținere a argintului se atinge într-un interval de timp relativ scurt (3 zile), iar granulația și respectiv tratarea chimică a zeolitului nu influențează semnificativ reținerea argintului. Acest fapt ar putea fi explicat prin afinitatea ridicată a zeolitului pentru argint. Din rezultatele obținute se poate concluziona că selectivitatea mai ridicată a zeolitului față de argint s-ar putea datora atât rezultatului polarizabilității ridicate a cationului de argint comparativ cu cel de cupru datorită densității de sarcină cât și probabilității adsorbției la suprafață ca oxid de argint.

Rezultatele obținute pentru cupru sunt în concordanță cu datele din literatura de specialitate, cu privire la influența granulației și tratării chimice a zeolitului asupra capacității de reținere. Zeolitul activat sub forma Z-Na și cu granulația mică cuprinsă între 315-500  $\mu\text{m}$  a prezentat cele mai bune rezultate de capacitate de reținere.

# CAPITOLUL VI.

## OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ A ZEOLITULUI FUNCȚIONALIZAT

### 6.1. Obținerea și caracterizarea fizico-chimică a zeolitului funcționalizat cupru

#### 6.1.a. Obținerea zeolitului funcționalizat cu cupru

În cea de-a doua etapă a procesului de obținere a materialului utilizat în studiu, zeolitul în forma sodiu a fost tratat cu săruri de cupru pentru a se impregna cuprul în rețeaua zeolitică.

Procedeele în urma cărora a rezultat zeolitul funcționalizat cu cupru este : 20 grame zeolit în forma sodiu a fost pus în contact cu 80 ml soluție  $\text{CuSO}_4$  0,05 M și agitat timp de 5 ore la temperatura camerei pentru a se realiza schimbul ionic. După filtrare, zeolitul în forma cupru, a fost spălat cu apa distilată pentru a se îndepărta excesul ionilor de cupru, după care a fost uscat în etuvă la o temperatură de  $105^\circ\text{C}$  [122]. Zeolitul astfel obținut este denumit Z-modificat-Cu.

Pentru a se obține o formă stabilizată a zeolitului modificat cu cupru, zeolitul denumit Z-modificat-Cu, a fost supus unui tratament termic la o temperatură de  $500^\circ\text{C}$  în mediu reducător. Zeolitul astfel funcționalizat cu ioni de cupru (Z-Cu) a fost păstrat în recipiente închise și ferite de lumină.

Cantitatea de cupru reținută în zeolit, după ce acesta a fost supus tratamentului termic este prezentată în tabelul 14 pentru cele două granulații și anume 315-500  $\mu\text{m}$  și 800-1200  $\mu\text{m}$ .

Tabelul 14. Cantitatea de cupru reținută pe zeolit, după ce acesta a fost supus tratamentului termic, în cazul celor două granulații

Zeolit	315-500 $\mu\text{m}$	800-1200 $\mu\text{m}$
	mg Cu/g zeolit	mg Cu /g zeolit
Z-Cu	0,005	0,004

Se poate observa o mai bună reținere a cuprului în cazul zeolitului de granulație mai mică, cuprinsă între 315-500  $\mu\text{m}$ , rezultate care concordă cu cele obținute la determinarea capacității totale de reținere. Cantitatea de cupru reținută în rețeaua zeolitică este de aproximativ cinci ori mai mică decât capacitatea totală de reținere a zeolitului pentru ionul de cupru. Pe baza datelor din literatura de specialitate, particulele de zeolit ar trebui să rețină o cantitate de cupru mai mică decât cea corespunzătoare capacității totale de reținere. S-a demonstrat că în cazul în care cantitatea ionilor de

cupru este la fel de mare ca și cea determinată prin capacitatea totală de reținere, efectul antibacterian a fost foarte mic. Explicația acestui fenomen poate fi atribuită prezenței cuprului sub o altă formă decât cea ionică, prin precipitarea cuprului [122,132].

### 6.1.b. Caracterizarea fizico-chimică a zeolitului funcționalizat cu cupru

Prezența calitativă a ionului de cupru în rețeaua zeolitică și caracterizarea zeolitului modificat s-au realizat cu ajutorul unor tehnici cum ar fi: spectrometria cu laser (LIBS), difracția de raze X (XRD), microscopia electronica de tip SEM, microscopia de forță atomică (AFM), și spectrometria IR. În plus, s-a utilizat voltametria ciclică pentru caracterizarea electrochimică a zeolitului modificat cu cupru comparativ cu cel natural, care a scos în evidență prezența speciilor redox din rețeaua zeolitică.

#### 6.1.b.1. Caracterizarea fizico-chimică a zeolitului funcționalizat cu ioni de cupru, de granulație 800-1200 $\mu\text{m}$

Spectrul laser pentru zeolitul modificat cu cupru Z-modificat-Cu este prezentat în figura 20.

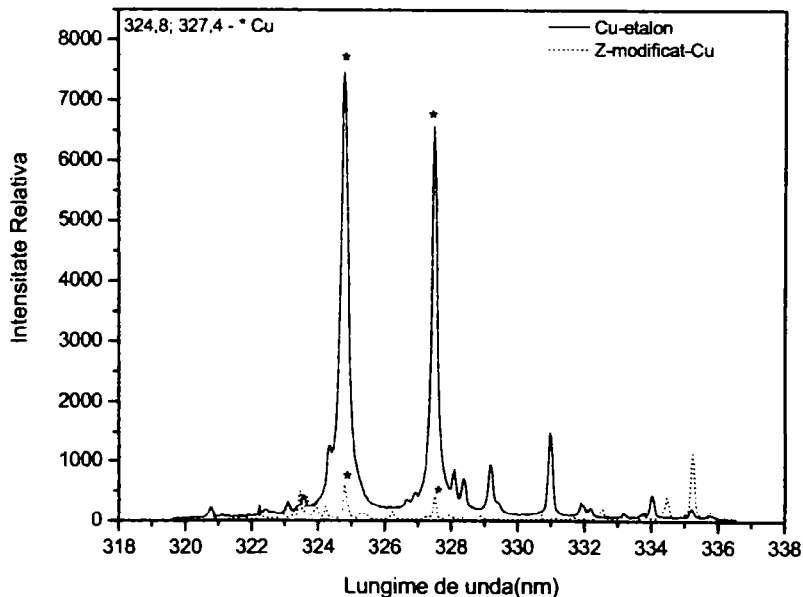


Figura 20. Spectrul laser al zeolitului modificat cu cupru netratat termic (Z-modificat-Cu)

Din spectrul laser se poate observa prezența calitativă a ionului de cupru. Pentru aceasta a fost utilizat un etalon de cupru, iar la lungimea de undă de 324,7 și 327,4 nm se poate observa prezența ionului de cupru [214].

Rezultatele comparative de difracție cu raze X ale zeolitului modificat cu cupru (Z-modificat-Cu) față de zeolitul natural (Z-N) sunt prezentate în figura 21.

Spectrul de raze X al zeolitului funcționalizat cu cupru netratat termic (Z-modificat-Cu) nu prezintă diferențe mari în comparație cu spectrul corespunzător zeolitului natural (Z-N). Acest lucru poate fi datorat cantității foarte mici de cupru care a fost reținută în rețeaua zeolitică, ținând cont de faptul că prezența cuprului în/rețeaua zeolitică a fost confirmată cu ajutorul ICP-AES, LIBS și CV (prezentată în continuare).

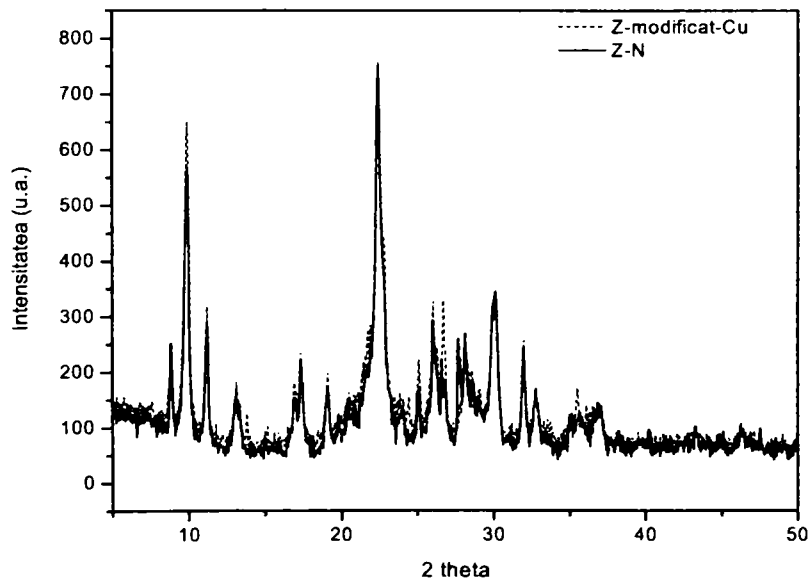


Figura 21. Difracția de raze X a zeolitului natural (Z-N) comparativ cu zeolitul funcționalizat cu cupru netratat termic (Z-modificat-Cu)

Cu ajutorul difracției de raze X nu a fost detectată prezența cuprului metalic care ar reprezenta un dezavantaj în ceea ce privește utilizarea zeolitului funcționalizat cu cupru în procesul de dezinfectie al apei.

În cazul zeolitului funcționalizat cu cupru de granulație cuprinsă între 800-1200  $\mu\text{m}$  și netratat termic, Z-modificat-Cu, comparativ cu zeolitul natural imaginea SEM (figura 22) arată că morfologia materialului nu se modifica semnificativ.



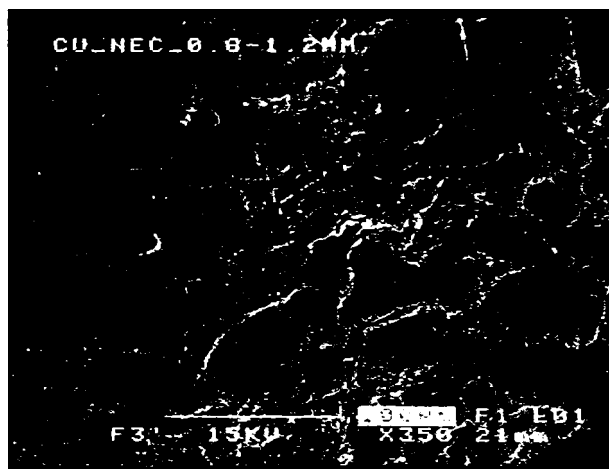


Figura 22. Imaginea SEM a zeolitului funcționalizat cu cupru netratat termic (Z-modificat-Cu)

Figura 23 prezintă imaginea AFM a zeolitului modificat cu cupru netratat termic (Z-modificat-Cu).

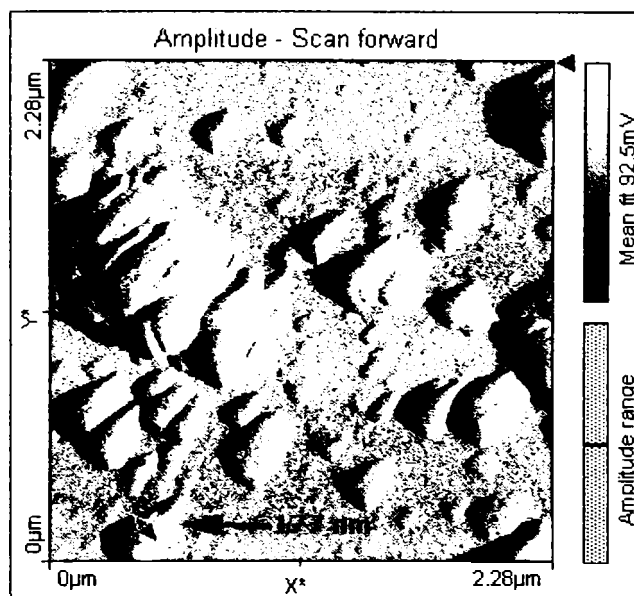


Figura 23. Imaginea AFM pentru zeolitul modificat cu cupru (Z-modificat-Cu)

Dimensiunea particulelor de 177 nm este mai mică comparativ cu cea a zeolitului natural (307,9nm). Datorită faptului că dimensiunea porilor de zeolit modificat cu cupru prezintă o scădere a diametrului, rezultând creșterea ariei suprafeței zeolitice,

care reprezintă un aspect de dorit atât în ceea ce privește dovedirea evitării precipitării cât și utilizarea ulterioară a Z-Cu ca și agent antibacterian.

Zeolitul funcționalizat cu cupru (Z-modificat-Cu) cu dimensiunea porilor cuprinse între 800-1200  $\mu\text{m}$  a fost supus unui tratament termic la o temperatură de 500°C în mediu reducător. Tratarea termică a zeolitului modificat cu cupru poate afecta porozitatea, aria suprafeței și proprietățile chimice ale cuprului. La această temperatură, apa poate fi eliminată din porii materialului rezultând creșterea ariei suprafeței [189]. De asemenea, aceste condiții sunt favorabile oxizilor de cupru, care în general prezintă o structură amorfă.

Prezența calitativă a ionului de cupru pentru zeolitul modificat cu cupru și tratat termic (Z-Cu) a fost determinată folosind tehnica LIBS. În figura 24 este prezentat spectrul laser pentru zeolitul funcționalizat cu cupru și supus tratamentului termic (Z-Cu), iar în figura 25 este prezentat comparativ spectrul zeolitului funcționalizat cu cupru și nesupus tratamentului termic (Z-modificat-Cu) și spectrul zeolitului funcționalizat cu cupru și tratat termic (Z-Cu).

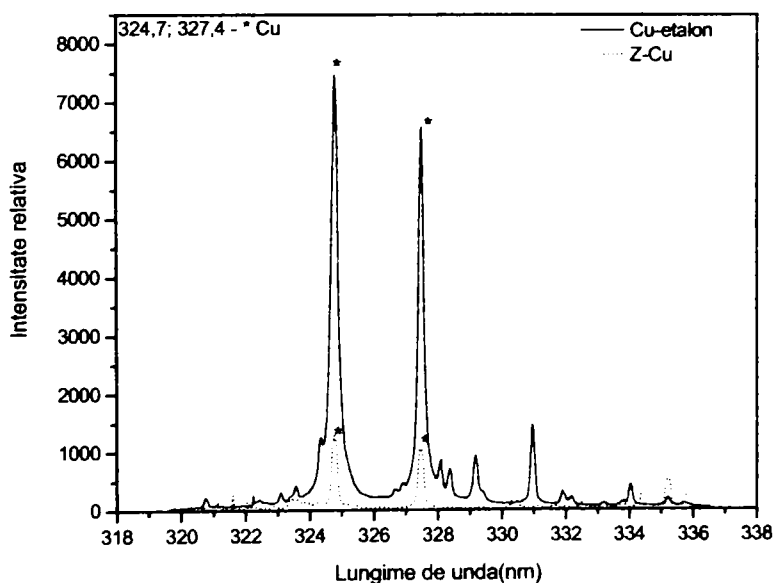


Figura 24. Spectrul laser al zeolitului funcționalizat cu cupru tratat termic (Z-Cu)

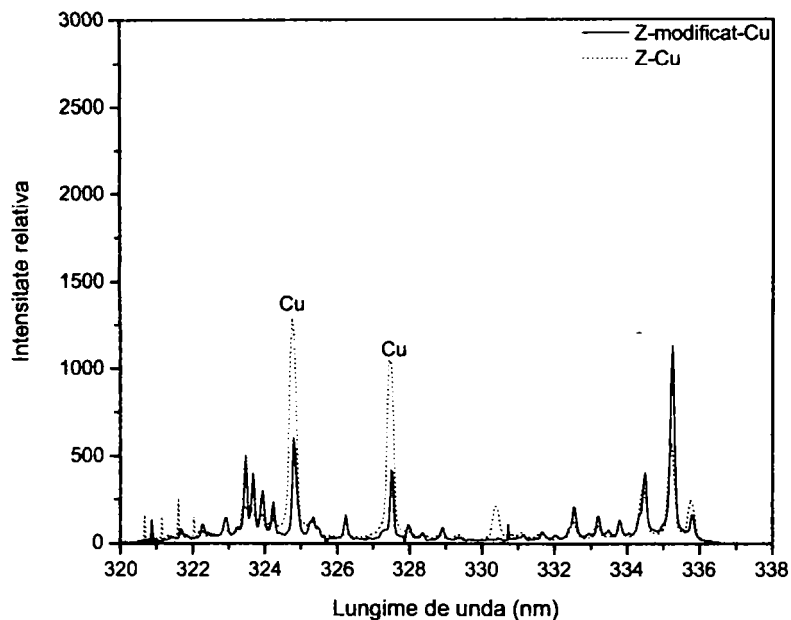


Figura 25. Spectrul laser pentru zeolitul funcționalizat cu cupru tratat/netratat termic

Din figura 25 se poate observa prezența cuprului în ambele cazuri însă intensitatea relativă a peak-urilor caracteristice zeolitului funcționalizat cu cupru și tratat termic (Z-Cu) este mai mare decât intensitatea peak-urilor caracteristice zeolitului funcționalizat cu cupru și netratat termic (Z-modificat-Cu).

Figura 26 prezintă difracția de raze X pentru zeolitul funcționalizat cu cupru și supus tratamentului termic (Z-Cu) comparativ cu zeolitul funcționalizat cu cupru și netratat termic (Z-modificat-Cu).

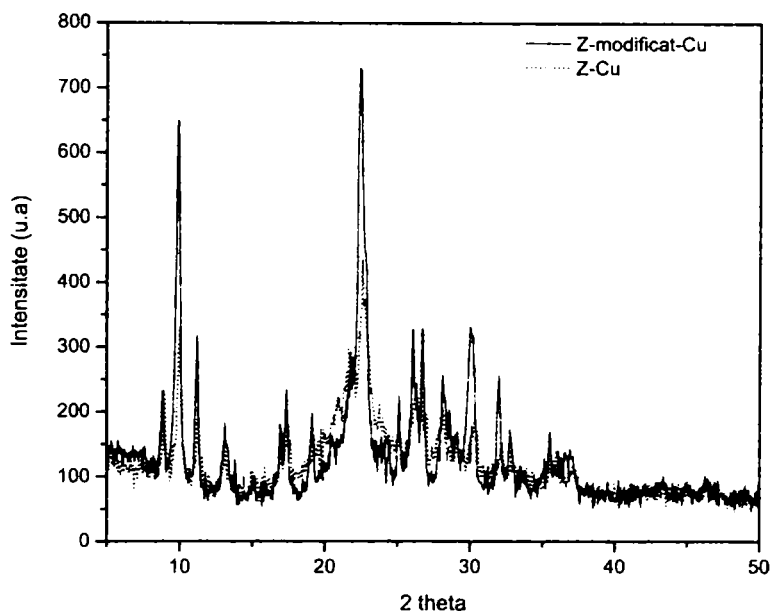


Figura 26. Difrakția de raze X a zeolitului funcționalizat cu cupru tratat/netratat termic

După cum se observă din figura 26, în urma tratamentului termic la o temperatură de 500° C și în mediu reducător, intensitatea peak-urilor corespunzătoare clinoptilolitului din compoziția zeolitului funcționalizat cu cupru și tratat termic (Z-Cu) scade. Ținând cont de rezultatele de difracție de raze X obținute pentru zeolitului modificat cu cupru și netratat termic (Z-modificat-Cu) în care s-a constatat că intensitatea peak-urilor nu a fost modificată de prezența cuprului rezultatele prezentate în figura 27 se datorează de fapt tratării termice a zeolitului modificat. Gradul de reducere a intensității corespunzătoare formei de clinoptilolit la valoarea lui 2 theta de 22,5° prin tratarea termică a fost de 40,4 %. Conform datelor din literatura de specialitate, acest aspect s-ar putea probabil atribui formării oxizilor de cupru, care decurge la o temperatură cuprinsă între 250-600°C [189] și care ar acoperi suprafața clinoptilolitului.

Rezultatele analizei SEM comparate cu cele pentru zeolitul natural și modificat cu cupru, dar tratat termic confirmă ipoteza formării oxizilor de cupru, evidențiați prin aspectul amorf al suprafeței (figura 27). Apariția oxizilor de cupru în rețeaua zeolitului prin tratarea termică este de dorit deoarece aceste specii de cupru sunt mult mai reactive și îmbunătățesc activitatea catalitică a zeolitului modificat cu cupru [189].

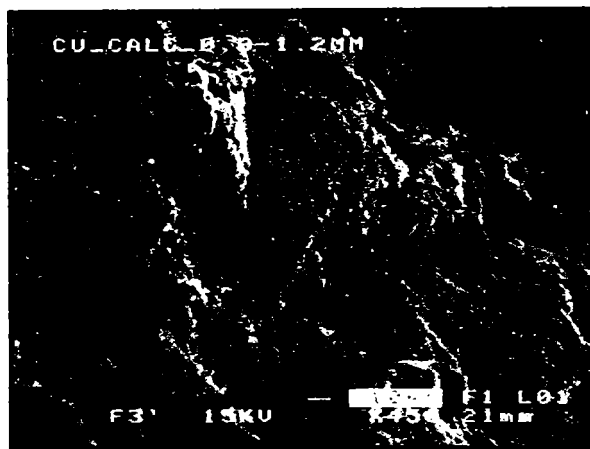


Figura 27. Imaginea SEM a zeolitului funcționalizat cu cupru tratat termic (Z-Cu)

Figura 28 a și b prezintă imaginea AFM a zeolitului funcționalizat cu cupru și supus tratamentului termic (Z-Cu) și se pot observa particule cu dimensiuni cuprinse între 135,8 și 168,8 nm.

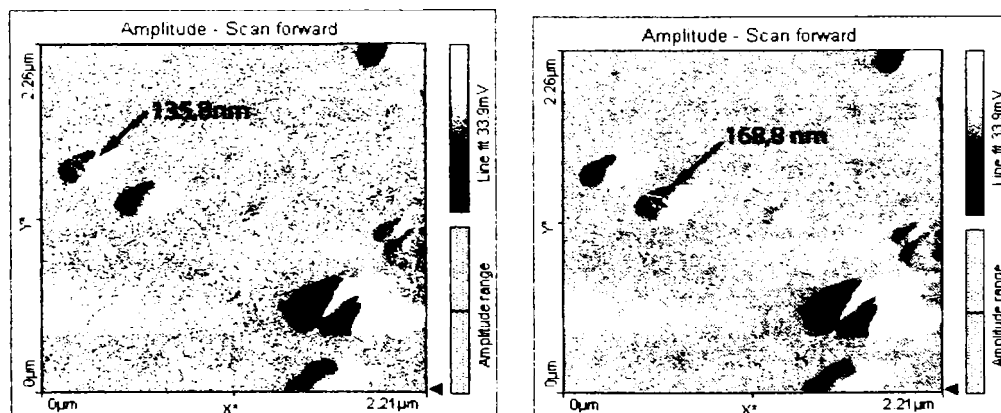


Figura 28. Imaginea AFM pentru zeolitul funcționalizat cu cupru (Z-Cu)

Din figura 28 și din rezultatele AFM prezentate anterior se poate observa o scădere a dimensiunii particulelor, aceasta fiind mai mică atât față de dimensiunea particulelor de zeolit modificat cu cupru și nesupus tratamentului termic (Z-modificat-Cu) cât și față de zeolitul natural (Z-N). Și din rezultatele AFM se confirmă că tratarea termică la temperatura de 500°C a zeolitului modificat cu cupru modifică porozitatea materialului și îmbunătățește aria suprafeței zeolitice.

## Concluzii

Zeolitul funcționalizat cu cupru de granulație 800-1200  $\mu\text{m}$  a fost obținut din zeolit natural provenit din zona Mirșid și caracterizat din punct de vedere fizico-chimic și morfologic.

Cantitatea de cupru reținută în rețeaua zeolitică în vederea utilizării acesteia în procesul de dezinfecție și determinată cu ajutorul ICP-AES este 0,004 mg Cu/g zeolit care este mică comparativ cu capacitatea totală de reținere. Reținerea unei cantități mici de cupru comparativ cu capacitatea totală de reținere a zeolitului pentru acest ion a fost dorită cu scopul de a evita depunerea cuprului pe zeolit sub o altă formă decât cea ionică, această ultimă formă fiind răspunzătoare de activitatea antibacteriană.

Din spectrul laser realizat comparativ între cele două forme de zeolit funcționalizat cu cupru de granulație 800-1200  $\mu\text{m}$  se poate observa o creștere a intensității relative a peak-urilor corespunzătoare zeolitului tratat termic. S-a putut observa o creștere a intensității relative a peak-urilor caracteristice zeolitului funcționalizat cu cupru și tratat termic comparativ cu intensitatea peak-urilor caracteristice zeolitului funcționalizat cu cupru și netratat termic. Acest aspect ar putea fi atribuit atât pierderii apei din rețeaua zeolitului cât și formării unor specii mai reduse decât Cu (II), cum ar fi Cu (I).

Rezultatele XRD nu au detectat modificări ale fazei cristaline în timpul sintezei și nici apariția altor faze care să corespundă prezenței speciilor dopante, fapt care se datorează cantității mici de cupru reținute în rețeaua zeolitică, aspect care a fost semnalat și în literatură. Totuși, în urma tratamentului termic s-a putut observa o scădere a intensității corespunzătoare clinoptilolitului funcționalizat cu cupru de aproximativ 40,4 %.

Formarea oxidilor de cupru a fost confirmată prin analiza SEM, observându-se forma amorfă a suprafeței zeolitului modificat cu cupru și tratat termic.

Prin analiza AFM s-a observat prezența unor particule de dimensiuni mai mici pentru zeolitul funcționalizat cu cupru, care informează asupra evitării precipitării (aspect negativ pentru procesul de dezinfecție al apei) și asupra îmbunătățirii ariei suprafeței zeolitului modificat.

### 6.1.b.2. Caracterizarea fizico-chimică a zeolitului funcționalizat cu ioni de cupru, de granulație 315-500 $\mu\text{m}$

Caracterizarea fizico-chimică a zeolitului funcționalizat cu cupru de granulație 315-500  $\mu\text{m}$  s-a realizat pe baza aceluiași protocol prezentat și la caracterizarea zeolitului funcționalizat cu cupru de granulație 800-1200  $\mu\text{m}$ , pentru a se compara rezultatele și a se urmări influența dimensiunii granulelor.

Zeolitul funcționalizat cu cupru de granulație 315-500  $\mu\text{m}$  și netratat termic a fost supus analizei calitative cu ajutorul tehnicii LIBS. În figura 29 este prezentat spectrul laser al zeolitului denumit Z-modificat-Cu, iar figura 30 prezintă comparativ spectrul laser corespunzător zeolitului modificat cu cupru de granulație 800-1200  $\mu\text{m}$ , Z-modificat-Cu (800-1200  $\mu\text{m}$ ) și a zeolitului modificat cu cupru de granulație 315-500  $\mu\text{m}$ , Z-modificat-Cu (315-500  $\mu\text{m}$ ).

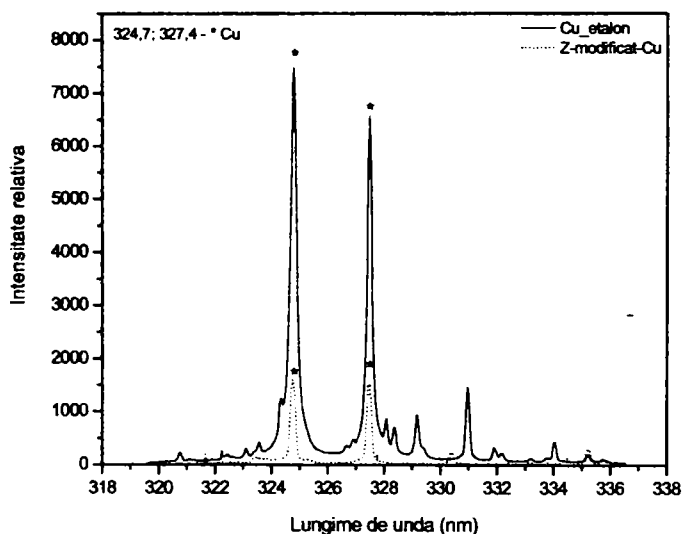


Figura 29. Spectrul laser al zeolitului modificat cu cupru netratat termic(Z-modificat-Cu)

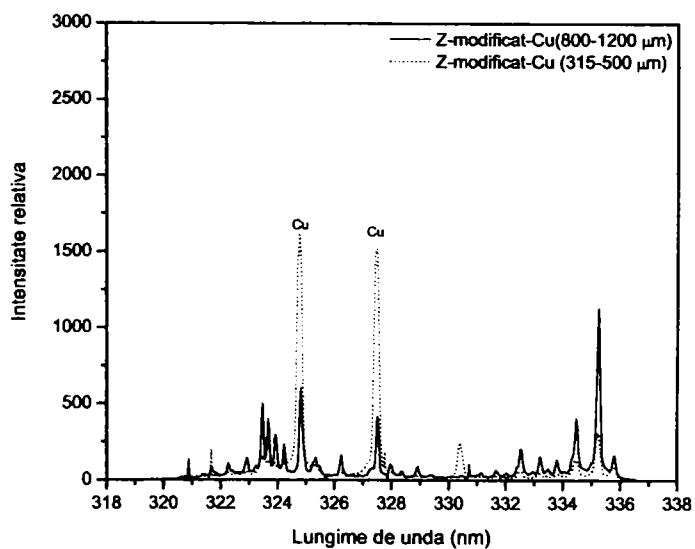


Figura 30. Spectrul laser al zeolitului modificat cu cupru netratat termic pentru cele două granulații

Comparativ cu spectrul laser pentru zeolitul de granulație 800-1200 μm, intensitatea relativă corespunzătoare prezenței cuprului este mai mare ceea ce este în



concordanță cu rezultatele obținute cu referire la influența granulației asupra capacității de reținere a zeolitului pentru ionul de cupru prezentate anterior în tabelul 11.

Figura 31 prezintă difracția de raze X pentru zeolitul modificat cu cupru, netratat termic (Z-modificat-Cu) de dimensiune 315-500  $\mu\text{m}$  și a zeolitului natural (Z-N).

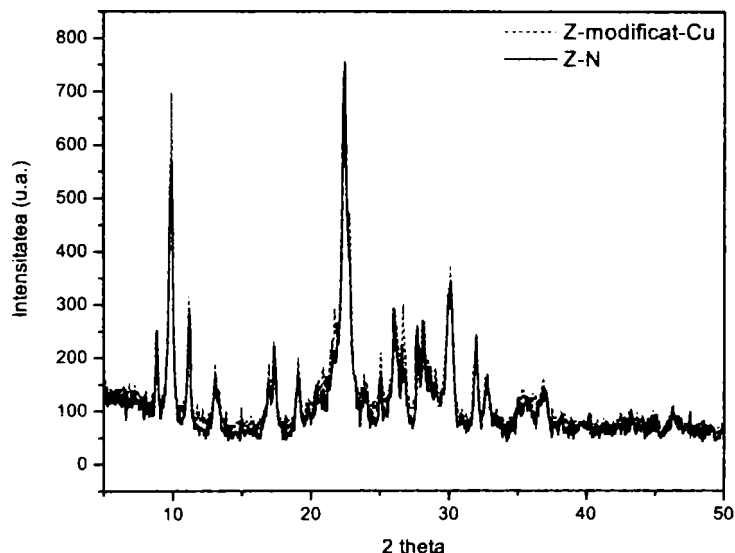


Figura 31. Difracția de raze X a zeolitului natural comparativ cu zeolitul funcționalizat cu cupru netratat termic (Z-modificat-Cu)

Nici pentru această granulație rezultatele de difracție cu raze X nu prezintă peak-uri specifice prezenței ionilor de cupru, aspect semnalat de altfel și în literatura de specialitate și justificat prin prezența unei cantități mici de cupru [122]. Trebuie precizat că și în acest caz prezența ionului de cupru în/pe rețeaua zeolitică a fost confirmată cu ajutorul ICP-AES și LIBS.

În ceea ce privește aspectul morfologic pentru zeolitul funcționalizat cu cupru de granulație 315-500  $\mu\text{m}$  și netratat termic (Z-modificat-Cu), imaginea SEM, figura 32 prezintă mici aglomerări la suprafața zeolitului, iar față de zeolitul natural, forma tetraedrelor nu mai este la fel de vizibilă.

POLITEHNICA  
BIBLIOTECA CENTRALA

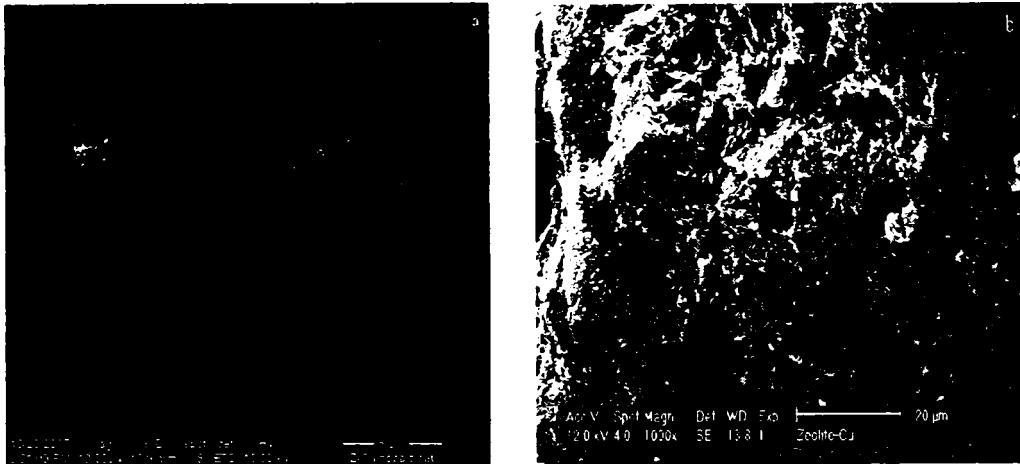


Figura 32. Imaginea SEM a zeolitului funcționalizat cu cupru netratat termic

Figura 33 prezintă imaginea AFM a zeolitului modificat cu cupru netratat termic (Z-modificat-Cu).

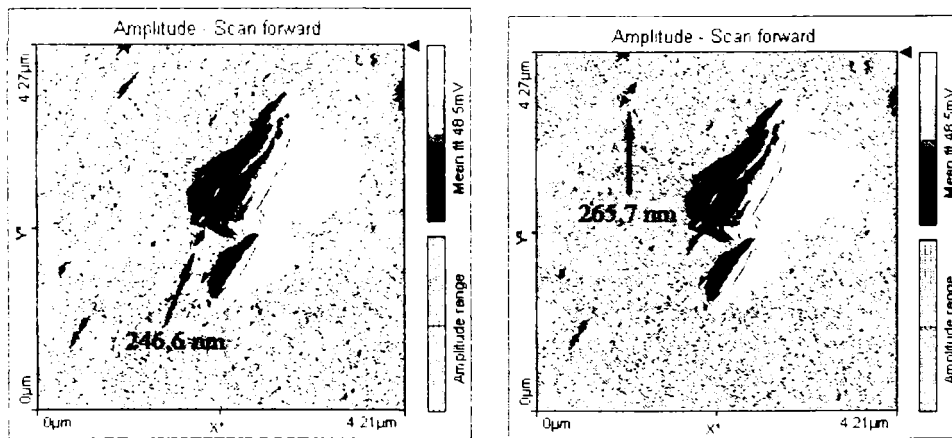


Figura 33. Imaginea AFM pentru zeolitul modificat cupru (Z-modificat-Cu)

Se pot observa particule de dimensiuni cuprinse între 246,6 și 265,7 nm, care sunt mai mici decât cele ale zeolitului natural, dar puțin mai mari decât cele obținute pentru granulația 800-1200 μm. Totuși, se poate afirma și în acest caz că precipitarea a fost evitată.

În continuare, s-au efectuat studii comparative asupra efectului tratării termice a zeolitului funcționalizat cu cupru de granulație 315-500 μm (Z-Cu) față de granulația 800-1200 μm, la temperatura de 500°C în mediu reducător, prezentându-se rezultatele caracterizării fizico-chimice obținute pentru acest tip de material.

Figura 34 prezintă spectrul laser al zeolitului funcționalizat cu cupru și supus tratamentului termic la temperatura de 500°C, prin care se identifică prezența ionului de cupru, iar figura 35 prezintă rezultatele comparative de spectre laser obținute pentru zeolitul de granulație 315-500 μm tratat și netratat termic.

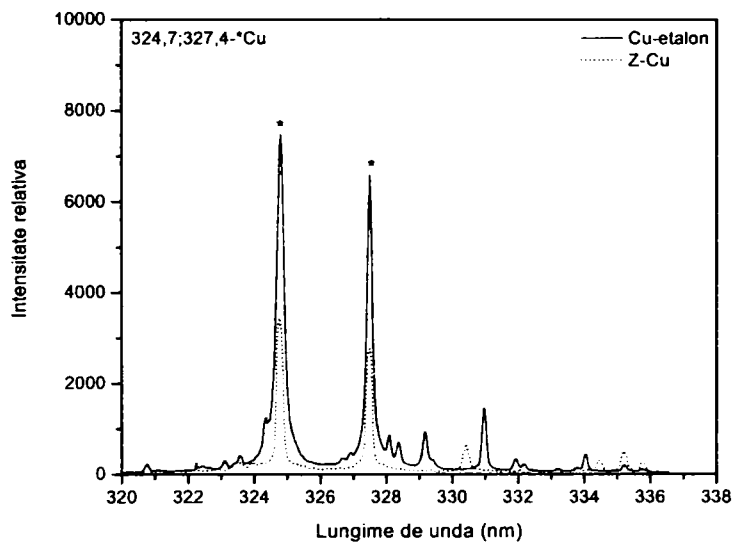


Figura 34. Spectrul laser al zeolitului funcționalizat cu cupru tratat termic(Z-Cu)

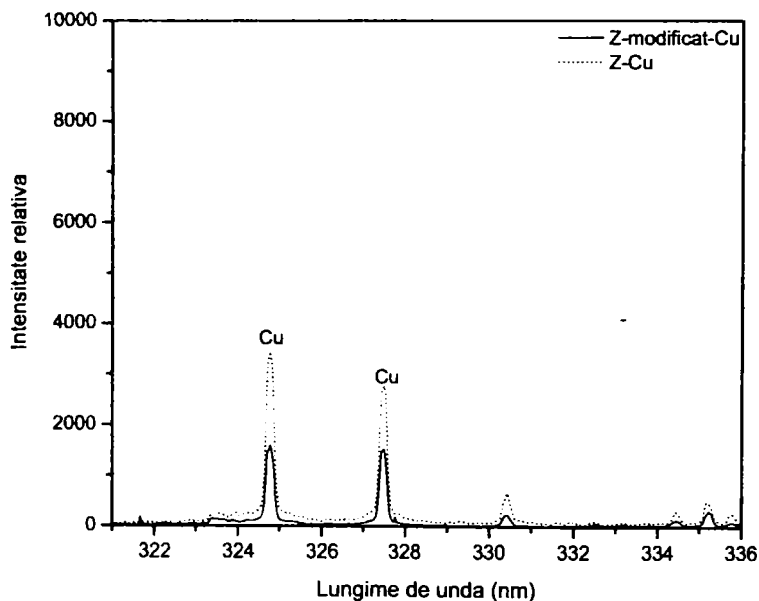


Figura 35. Spectrul laser al zeolitului funcționalizat cu cupru tratat/netratat termic

Și în cazul zeolitului de granulație 315-500  $\mu\text{m}$  funcționalizat cu cupru spectrul laser pune în evidență prezența calitativă a cuprului, însă intensitatea peak-urilor caracteristice zeolitului supus tratamentului termic crește, la fel ca și în cazul zeolitului de granulație 800-1200  $\mu\text{m}$ , aspect care s-ar putea explica prin eliminarea apei și prin formarea oxizilor de cupru de tip ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) la tratarea termică de 500°C.

În figura 36 se poate observa comparativ difracția de raze X pentru zeolitul funcționalizat cu cupru (Z-Cu) de dimensiune 315-500  $\mu\text{m}$  tratat/netratat termic (Z-modificat-Cu).

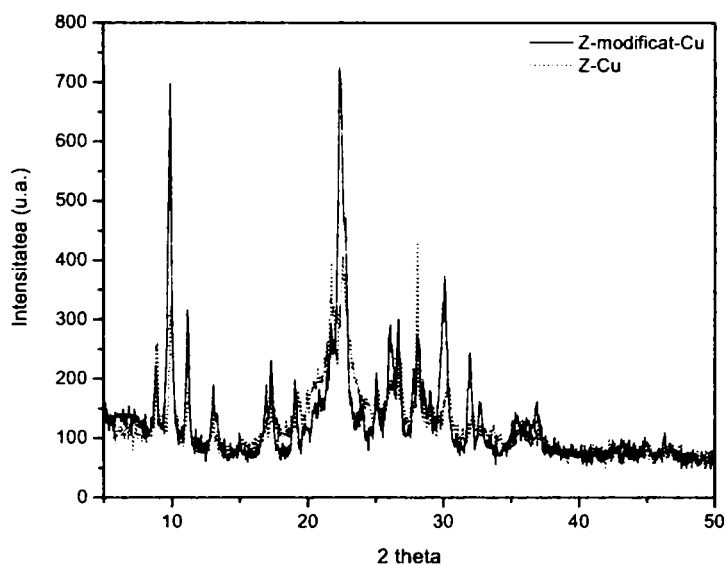


Figura 36. Difrakția de raze X a zeolitului funcționalizat cu cupru tratat/netratat termic

Spectrul de raze X al zeolitului funcționalizat cu cupru tratat termic (Z-Cu) nu prezintă diferențe mari în comparație cu spectrul corespunzător zeolitului natural (Z-N). Totuși se poate observa micșorarea intensității peak-urilor corespunzătoare clinoptilolitului la 2 theta, de 22,5, gradul de reducere a intensității fiind de 43,7 %. De asemenea, după tratarea termică se observa intensificarea intensității corespunzătoare prezenței formei de albit  $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ .

Imaginea SEM obținută pentru zeolitul funcționalizat cu cupru și supus tratamentului termic (Z-Cu) este prezentată în figura 37 a și b.

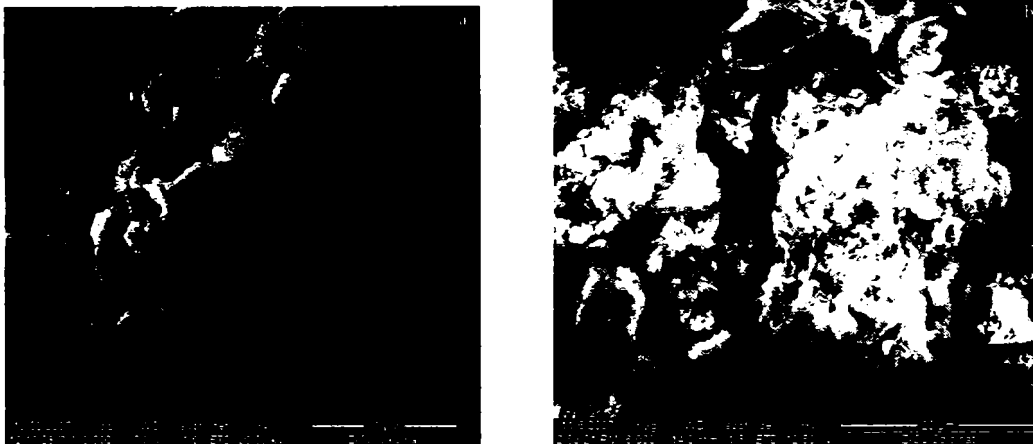


Figura 37. Imaginea SEM a zeolitului funcționalizat cu cupru termic

Din imaginea SEM se poate observa modificarea porozității și creșterea ariei specifice, rezultate similare celor obținute pentru zeolitul de granulație 800-1200  $\mu\text{m}$  modificat cu cupru și tratat termic (Z-Cu).

Figura 38 prezintă imaginea AFM a zeolitului funcționalizat cu cupru și supus tratamentului termic (Z-Cu).

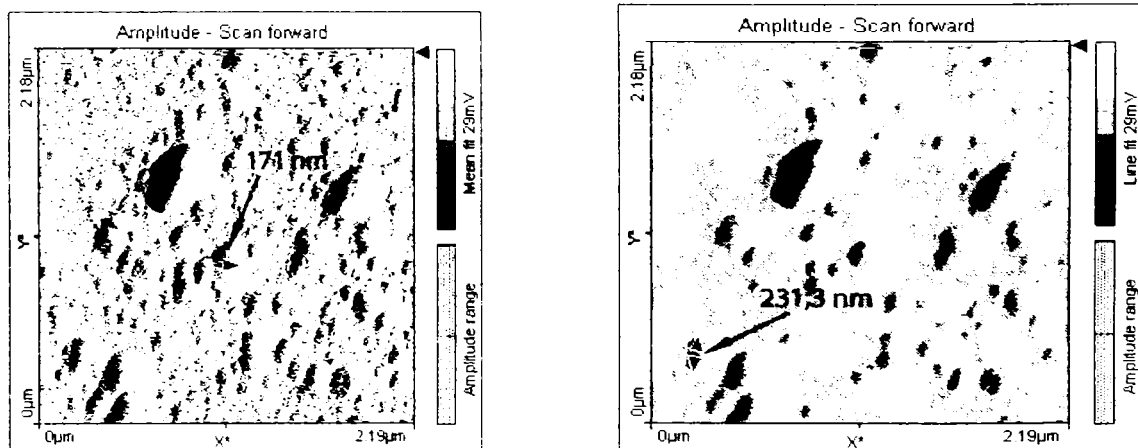


Figura 38. Imaginea AFM pentru zeolitul funcționalizat cu cupru

Și în cazul zeolitului funcționalizat cu cupru (315-500  $\mu\text{m}$ ) și tratat termic (Z-Cu), dimensiunea particulelor cuprinsă între 171 și 231,3 nm, prezintă o scădere în comparație cu zeolitul funcționalizat cu cupru și netratat termic (Z-modificat-Cu) de aceeași granulație. Deci, și în acest caz trebuie subliniată influența pozitivă a tratării termice asupra suprafeței specifice și a formării chimice a cuprului, răspunzătoare de activitatea sa catalitică în procesul de dezinfecție.

Figura 39 prezintă comparativ spectrele IR pentru zeolitul natural (Z-N), zeolitul modificat cu cupru netratat termic (Z-modificat-Cu) și zeolitul funcționalizat cu cupru tratat termic (Z-Cu). În tabelul 15 sunt prezentate valorile transmitanței pentru fiecare lungime de undă a zeolitului natural (Z-N), zeolitului modificat cu cupru (Z-modificat-Cu) și zeolitului funcționalizat cu cupru (Z-Cu).

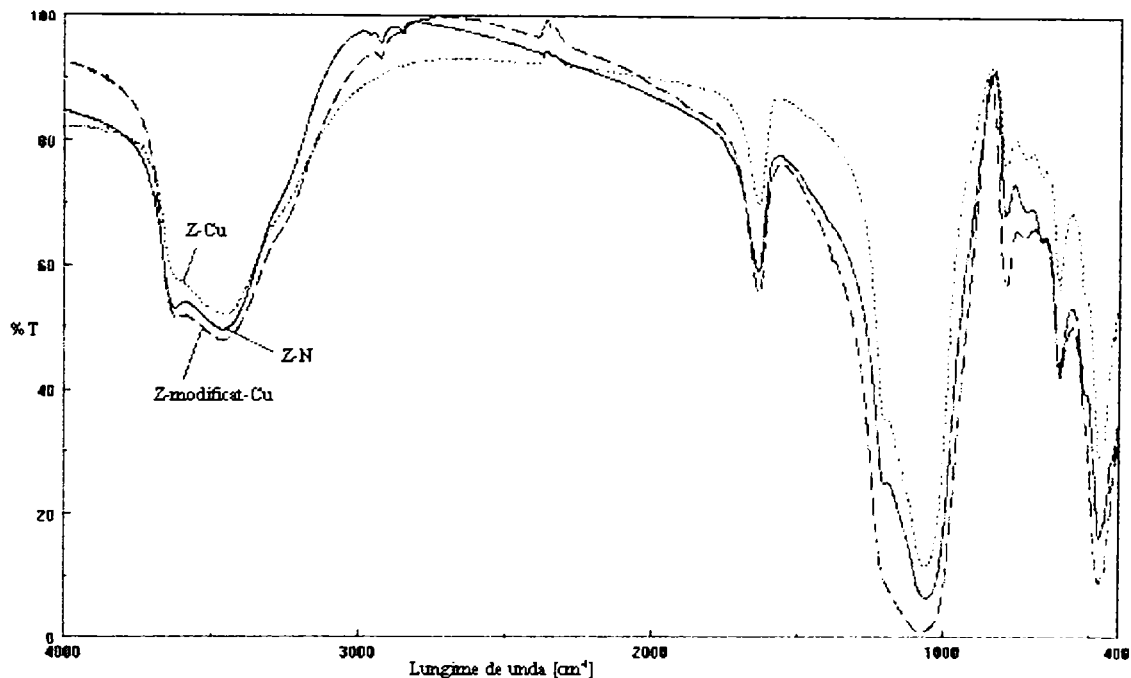


Figura 39. Spectrul IR al zeolitului natural (Z-N), zeolitul netratat termic (Z-modificat-Cu) și al zeolitului tratat termic (Z-Cu)

Tabelul 15. Valorile transmitanței pentru fiecare lungime de undă a zeolitului modificat și nemodificat

Proba	T <sub>1636</sub> (%)	T <sub>1207</sub> (%)	T <sub>1058</sub> (%)	T <sub>789</sub> (%)	T <sub>606</sub> (%)	T <sub>464</sub> (%)
Z-N	59,34	25,01	6,67	68,42	42,82	16,59
Z-modificat-Cu	55,71	9,86	1,32	57,20	42,24	9,70
Z-Cu	69,81	35,67	12,41	76,35	56,29	29,53

Toate probele au benzile de vibrație cuprinse între 464 și 1223 cm<sup>-1</sup>. Benzile caracteristice zeolitului funcționalizat cu cupru (Z-Cu) prezintă unele modificări în ceea ce privește frecvența și intensitatea acestora (la lungimile de undă de 1058 și 464 cm<sup>-1</sup>). Benzile corespunzătoare lungimilor de undă la 3360 - 3540 cm<sup>-1</sup> au fost atribuite modului de întindere simetric și asimetric aparținând moleculelor de apă coordonate de

muchiile canalelor zeolitului [195]. Benzile corespunzătoare regiunii 1630-1640  $\text{cm}^{-1}$  (site-urile Lewis) sunt atribuite apei din canalele zeolitice [196].

## Concluzii

Zeolitul funcționalizat cu cupru de granulație 315-500  $\mu\text{m}$  obținut din zeolitul natural provenit din zona Mirșid a fost caracterizat din punct de vedere fizico-chimic și morfologic și comparat cu cel de granulație 800-1200  $\mu\text{m}$ .

Cantitatea de cupru reținută în rețeaua zeolitică în vederea utilizării acesteia în procesul de dezinfecție al apei și determinată cu ajutorul tehnicii ICP-AES a fost 0,005 mg Cu/g zeolit, ușor mai bună decât pentru zeolitul cu granulație cuprinsă între 800-1200  $\mu\text{m}$  (0,004 mg Cu/g zeolit). Cantitatea de cupru reținută în rețeaua zeolitică este de aproximativ cinci ori mai mică decât capacitatea totală de reținere a zeolitului pentru ionul de cupru.

Cantitatea de cupru mai ridicată reținută în/pe zeolitul de granulație 315-500  $\mu\text{m}$  a fost demonstrată și prin compararea spectrelor laser obținute pentru cele două tipuri de materiale.

Prezența cuprului în rețeaua zeolitului nu a fost dovedită prin difracție de raze X, nici în acest caz cantitatea reținută de cupru nu a fost suficient de ridicată pentru a permite evidențierea acestuia prin această tehnică.

Rezultatele difracției de raze X au semnalat influența tratării termice asupra compoziției zeolitului, obținându-se o diminuare în forma de clinoptilolit și o ușoară îmbogățire în forma de albit.

Rezultatele analizei SEM au dat informații asupra prezenței unei structuri amorfe pe suprafața zeolitului, care s-ar putea datora formării oxizilor de cupru, aceștia îmbunătățind activitatea catalitică a materialului.

Rezultatele obținute prin tehnica IR au semnalat câteva modificări ale frecvenței și intensității benzilor caracteristice zeolitului în general.

Funcționalizarea zeolitului cu ioni de cupru a condus la o micșorare semnificativă a cantității de apă reținută în canalele zeolitice caracterizată prin benzile corespunzătoare lungimilor de undă cuprinse între 1630-1640  $\text{cm}^{-1}$ .

Cantitatea de apă legată coordinativ de canalele zeolitice caracterizată prin benzile corespunzătoare lungimilor de undă cuprinsă între 3360-3540  $\text{cm}^{-1}$  a fost influențată doar de procesul de tratare termică.

### 6.1.c. Caracterizarea electrochimică a zeolitului funcționalizat cu cupru

Caracterizarea electrochimică s-a efectuat pentru zeolitul de Mirșid, cu dimensiunea porilor cuprinsă între 315-500  $\mu\text{m}$  ca zeolit natural (Z-N) și zeolit funcționalizat cu cupru și supus tratamentului termic (Z-Cu).

O evaluare calitativă în ceea ce privește studiul speciilor redox încapsulate în zeolit, care reprezintă o caracteristică foarte importantă a zeolitului funcționalizat cu cupru din punct de vedere al activității antibacteriene s-a realizat prin voltametrie ciclică (VC) utilizând electrodul de diamant dopat cu bor (BDD). În general, electrodul de BDD poate fi privit ca și un instrument foarte util pentru studiul proceselor redox [187].



Pentru caracterizarea zeolitului românesc modificat s-a studiat comportarea electrochimică comparativă a electrodului BDD în electrolitul suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M și în suspensiile zeolitului românesc și funcționalizat cu cupru în electrolit suport (1 g zeolit:100 ml soluție  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M). Comportarea electrochimică a electrodului BDD în electrolit suport a fost identică cu cea în suspensia zeolitului românesc natural. În această situație nu s-a identificat prezența proceselor redox deoarece rețeaua zeolitului este de tipul unui izolator electric încărcat negativ care nu facilitează procesul de transfer de sarcină electrică [170]. Pentru suspensia zeolitului românesc funcționalizat (Z-Cu) în timpul scanării de tip VC, înainte și înapoi, s-au identificat peak-uri anodice și catodice corespunzătoare proceselor de oxidare și reducere.

În figura 40 sunt prezentate voltamogramele ciclice ale electrodului BDD în electrolitul suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1M și în suspensiile zeolitului românesc natural și funcționalizat cu cupru. Voltamograma ciclică obținută pentru zeolitul funcționalizat cu cupru este similară cu cea raportată pentru electrodul modificat cu zeolit sintetic funcționalizat cu cupru [188]. Peak-urile anodice obținute pentru valorile potențiale 0,01 și 0,2 V față de electrodul saturat de calomel (ESC) sunt atribuite proceselor de oxidare  $\text{Cu}(0)$  la  $\text{Cu}(I)$  și  $\text{Cu}(I)$  la  $\text{Cu}(II)$  și peak-urile catodice de reducere corespunzătoare de la valorile potențiale  $-0,2$  și  $-0,5$  V față de ESC.

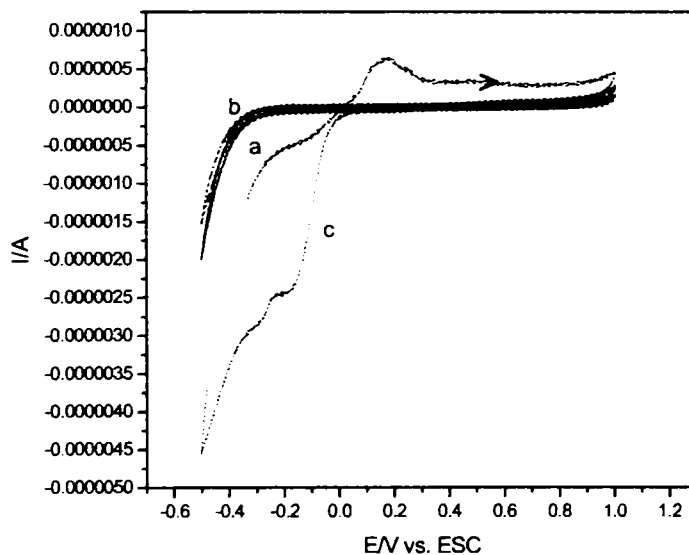


Figura 40. Voltamogramele ciclice după cea de-a III-a scanare a electrodului BDD înregistrată la o viteză de scanare de  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  în:

- a) soluție  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M;
  - b) zeolit natural (0,5 mg) suspendat în soluție  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M (50 ml);
  - c) zeolit funcționalizat cu cupru (0,5 mg) suspendat în soluție  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M (50 ml);
- potențialul de pornire este 0V, potențialul anodic de întoarcere este 1V și potențialul catodic de întoarcere este  $-0,5 \text{ V/ESC}$ .

Rezultatele primei scanări a voltamogramei ciclice (VC) a furnizat informații asupra tipului speciilor de cupru la interfața electrod BDD/zeolit funcționalizat cu cupru/soluție de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M (Figura 41). Lipsa peak-ului anodic în timpul scanării anodice și prezența peak-ului catodic la valoarea potențialului de  $-0,2$  V/ESC care corespunde reducerii  $\text{Cu(II)}$  la  $\text{Cu(I)}$  dovedește prezența  $\text{Cu(II)}$  la interfața zeolit funcționalizat cu  $\text{Cu}$ /soluție apoasă  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1M/electrod BDD. Acesta este un aspect dorit în scopul aplicării zeolitului funcționalizat cu cupru ca și agent antibacterian.

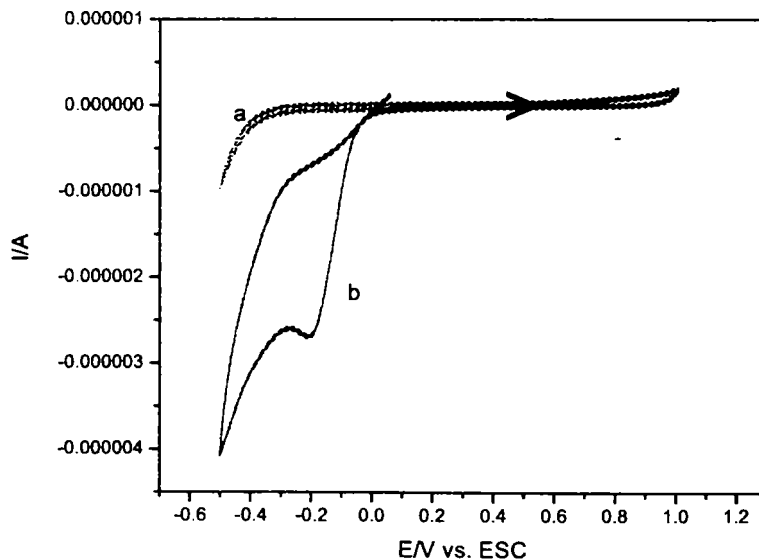


Figura 41. Voltamogramele ciclice ale electrodului BDD obținute după prima scanare înregistrate la o viteză de scanare de  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  în zeolit funcționalizat cu cupru (0,5 mg) suspendat în soluție  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M (50 ml):

- a) zeolit natural (0,5 mg) suspendat în soluție  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M (50 ml);
  - b) zeolit funcționalizat cu cupru (0,5 mg) suspendat în soluție  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M (50 ml);
- potențialul de pornire este 0V, potențialul anodic de întoarcere este 1V și potențialul catodic de întoarcere este  $-0,5$  V/ESC.

Apariția peak-ului de oxidare în timpul scanării anodice începând cu cea de-a doua scanare se datorează speciilor reduse generate în timpul scanării catodice precedente (Figura 42).

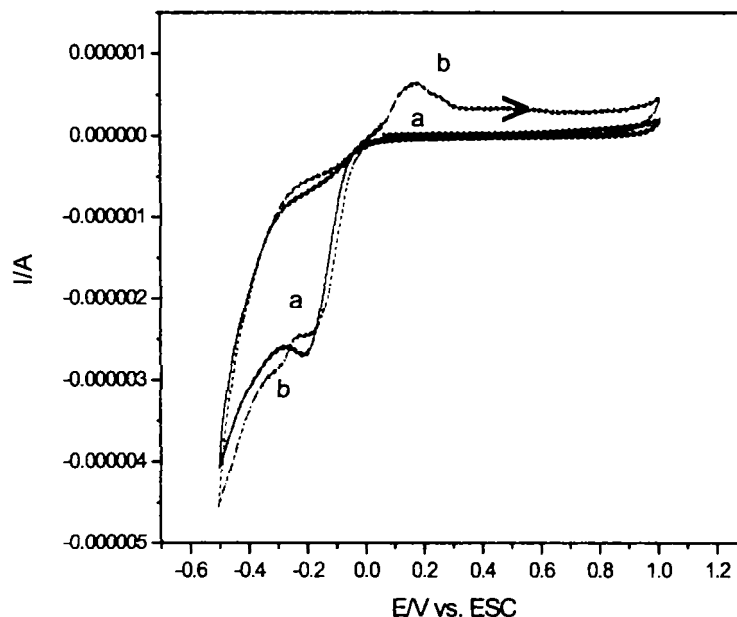


Figura 42. Voltamogramele ciclice ale electrodului BDD înregistrate la o viteză de scanare de  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  în zeolit funcționalizat cu cupru ( $0,5 \text{ mg}$ ) suspendat în soluție  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ M}$  ( $50 \text{ ml}$ ):

- a) prima scanare;
- b) a doua scanare; potențialul de pornire este  $0\text{V}$ ,  
- potențialul anodic de întoarcere este  $1\text{V}$  și potențialul catodic de întoarcere este  $-0,5 \text{ V/ESC}$ .

Astfel, prin caracterizarea electrochimică s-a dovedit prezența în/pe rețeaua zeolitică, a speciei de  $\text{Cu (I)}$  la interfața electrod BDD/zeolit funcționalizat cu cupru/soluție de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ M}$  [216].

## Concluzii

Zeolitul natural a fost caracterizat cu ajutorul tehnicii de spectroscopie laser (LIBS), determinându-se compoziția elementară calitativă, s-au identificat prezența următoarelor elemente: Al, Ca, Fe, Mg și Ti.

Măsurarea cu precizie a intensităților liniilor apărute în spectrul de difracție de raze X, a permis identificarea, pe baza datelor existente în literatura de specialitate a clinoptilolitului natural ca și componentă majoritară și în cantitate mai mică a ilitului, quartz-ului și albitului.

Caracterizarea morfologică cu ajutorul tehnicii de microscopie SEM, a zeolitului natural din zona Mirșid, România având ca și component majoritar clinoptilolitul a scos în evidență prezența unor cristale lamelare cu muchii bine definite.

Microscopia de forță atomică (AFM) utilizată pentru a furniza informații complementare atât despre structura internă cât și despre cea externă a zeolitului

natural a evaluat mărimea particulelor de zeolit natural din zona Mirșid ca fiind cuprinsă între 102,7 și 307,9 nm.

Condiția ca raportul molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  să nu depășească valoarea 14 pentru reținerea uniformă a ionilor de cupru și argint și prezența majoritară a clinoptilolitului în compoziția zeolitului, în care raportul molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  determinat a fost de 5,12 certifică că zeolitul de Mirșid să fie adecvat pentru a se obține zeolit modificat cu argint și cupru cu proprietăți antibacteriene.

Înainte de obținerea materialului zeolitic cu proprietăți antibacteriene s-a determinat selectivitatea acestuia pentru reținerea celor două tipuri de ioni prin stabilirea capacității totale de reținere atât pentru cupru cât și pentru argint. De asemenea s-a urmărit și influența granulației și a formei chimice a zeolitului asupra capacității de reținere.

Capacitatea de reținere a zeolitului determinată pentru cele două tipuri de metale a dovedit o afinitate mai ridicată pentru argint, rezultat care concordă cu datele din literatură. Datorită selectivității ridicate pentru argint, influența atât a granulației cât și formei chimice asupra capacității de reținere a fost nesemnificativă. Selectivitatea mai ridicată a zeolitului față de cationul  $\text{Ag}^+$  s-ar putea datora rezultatului polarizabilității ridicate a cationului față de ceilalți cationi datorită densității de sarcină cât și probabilității adsorbției la suprafață ca oxid de argint.

Față de argint, reținerea cuprului a avut loc cu o viteză mai lentă, iar capacitatea de reținere a zeolitului natural pentru cupru (0,02 mg Cu/g zeolit) este de aproximativ cinci ori mai mică decât față de argint (0,09 mg Ag/g zeolit).

Rezultatele obținute pentru cupru sunt în concordanță cu datele din literatura de specialitate, cu privire la influența granulației și tratării chimice a zeolitului asupra capacității de reținere. Zeolitul sub forma Z-Na cu granulația cuprinsă între 315-500  $\mu\text{m}$  a prezentat cele mai bune rezultate de capacitate de reținere (0,023 mg Cu/g zeolit).

Metoda de obținere a zeolitului funcționalizat cu cupru a fost aleasă pe baza considerentului că, cantitatea de cupru reținută în/pe rețeaua zeolitică trebuie să fie mai mică decât capacitatea de reținere a zeolitului pentru ionul respectiv în ideea obținerii unui material cu activitate antibacteriană cât mai ridicată.

Cantitatea de cupru reținută în rețeaua zeolitică în vederea utilizării acesteia în procesul de dezinfectie al apei și determinată cu ajutorul ICP-AES a fost 0,004 mg Cu/g zeolit pentru granulația de 800-1200  $\mu\text{m}$  și 0,005 mg Cu/g zeolit pentru granulația de 315-500  $\mu\text{m}$ . Cantitatea de cupru reținută în rețeaua zeolitică este de aproximativ cinci ori mai mică decât capacitatea totală de reținere a zeolitului pentru cupru. Reținerea unei cantități mici de cupru comparative cu capacitatea totală de reținere a zeolitului pentru acest ion a fost dorită cu scopul de a evita depunerea cuprului pe zeolit sub o altă formă decât cea ionică, această ultimă formă fiind răspunzătoare de activitatea antibacteriană.

Influența granulației asupra reținerii ionului de cupru a fost urmărită și prin spectrometria laser și a fost demonstrată o reținere mai bună pentru zeolitul cu granulație 315-500  $\mu\text{m}$ .

Rezultatele XRD nu au detectat modificări ale fazei cristaline în timpul sintezei și nici prezența unor alte faze care să corespundă prezenței speciilor dopante, fapt care se datorează cantității mici de cupru reținute în rețeaua zeolitică.

Din rezultatele analizei SEM s-au observat mici modificări ale morfologiei zeolitului, prin prezența unor mici aglomerări la suprafața zeolitului și netezirea muchiilor tetraedrelor.

Analiza AFM a dovedit prezența unor particule cu dimensiuni mai mici informând asupra îmbunătățirii ariei suprafeței zeolitului modificat. De asemenea se poate concluziona că prezența unor particule mai mici dovedesc evitarea procesului de precipitare a cuprului, proces nedorit care ar influența negativ activitatea antibacteriană a acestuia.

Influența tratării termice asupra proprietăților fizico-chimice a zeolitului modificat s-a urmărit comparativ cu zeolitul modificat și netratat prin utilizarea aceluiași tehnici.

Spectrele laser au arătat că prin tratarea termică a zeolitului modificat cu cupru intensitatea relativă a peak-ului corespunzător cuprului este crescut, aspect care ar putea fi atribuit atât pierderii apei din rețeaua zeolitului cât și formării unor specii mai reduse (Cu (I)) ale cuprului.

Influența tratării termice asupra zeolitului modificat cu cupru a fost semnalată prin rezultatele spectrelor XRD și s-a manifestat asupra formei de tip clinoptilolit și albit din compoziția zeolitului, prin micșorarea în forma clinoptilolit și îmbogațirea în forma albit.

Prin utilizarea tehnicii SEM s-a dovedit că prin tratarea termică a zeolitului modificat cu cupru s-a obținut o structură amorfă pe suprafața zeolitului care s-ar putea datora oxizilor de cupru, aceștia îmbunătățind activitatea catalitică a materialului.

Rezultatele obținute prin tehnica IR au semnalat câteva modificări ale frecvenței și intensității benzilor caracteristice zeolitului în general.

Caracterizarea electrochimică a zeolitului funcționalizat cu cupru utilizând tehnica voltametriei ciclice cu ajutorul electrodului de diamant dopat cu bor (BDD) a permis o evaluare calitativă în ceea ce privește studiul speciilor redox încapsulate în zeolit. Din prima voltamogramă ciclică obținută prin ciclare în sens anodic a dovedit existența formei ionice a speciilor de cupru încapsulate în rețeaua zeolitică care sunt responsabile de activitatea antibacteriană.

## **6.2. Obținerea și caracterizarea fizico-chimică a zeolitului funcționalizat cu argint**

### **6.2.a. Obținerea zeolitului funcționalizat cu ioni de argint**

În cea de-a doua etapă de obținere a materialului utilizat în studiu, zeolitul în forma sodiu a fost tratat cu săruri de argint pentru a se impregna ionii de argint în rețeaua zeolitică.

Procedeeul în urma căruia a rezultat zeolitul funcționalizat cu argint este : 20 grame zeolit în forma sodiu a fost pus în contact cu 40 ml soluție  $\text{AgNO}_3$  0,1 M și agitat timp de 3 ore la temperatura camerei pentru a se realiza schimbul ionic. După filtrare, zeolitul în forma argint, astfel obținut a fost spălat cu apă distilată pentru a se îndepărta excesul ionilor de argint, după care a fost uscat în etuvă la o temperatură de  $105^\circ\text{C}$  [122].

Pentru a se obține forma stabilizată a argintului, zeolitul denumit Z-modificat-Ag, funcționalizat cu acești ioni a fost supus unui tratament termic la o temperatură de 500°C în mediu reducător. Zeolitul astfel funcționalizat cu ioni de argint (Z-Ag) a fost păstrat în recipiente închise și ferite de lumină.

Cantitatea de argint reținută în zeolit, după ce acesta a fost supus tratamentului termic este prezentată în tabelul 16 pentru cele două granulații, și anume, 315-500  $\mu\text{m}$  și 800-1200  $\mu\text{m}$ .

Tabelul 16. Cantitatea de argint reținută pe zeolit, după ce acesta a fost supus tratamentului termic, în cazul celor doua granulații

Zeolit	315-500 $\mu\text{m}$	800-1200 $\mu\text{m}$
	mg Ag/g zeolit	mg Ag/g zeolit
Z-Ag	0,008	0,006

Ca și în cazul cuprului, se poate observa o bună reținere a argintului în cazul zeoliților de granulație cuprinsă între 315-500  $\mu\text{m}$ . Cantitatea de argint reținută în rețeaua zeolitică este de aproximativ zece ori mai mică decât capacitatea totală de reținere a zeolitului pentru argint. În literatura de specialitate a fost arătat că, în cazul în care cantitatea de argint este la fel de mare ca și cea determinată prin capacitate totală de reținere, eficiența antibacteriană este foarte scăzută [122].

### **6.2.b. Caracterizarea fizico-chimică a zeolitului funcționalizat cu argint**

Caracterizarea fizico-chimică și morfologică a zeolitului funcționalizat cu argint a fost realizat cu ajutorul spectrometriei cu laser (LIBS), difracției de raze X (XRD), microscopiei electronice de tip SEM, microscopiei de forță atomică (AFM), și spectrometriei IR. De asemenea s-a utilizat voltametria ciclică pentru caracterizarea electrochimică a zeolitului modificat cu argint comparativ cu cel natural, care a scos în evidență prezența speciilor redox din rețeaua zeolitică.

#### **6.2.b.1. Caracterizarea fizico-chimică a zeolitului funcționalizat cu ioni de argint, de granulație 800-1200 $\mu\text{m}$**

Figura 43 prezintă spectrul laser pentru zeolitul funcționalizat cu argint de granulație 800-1200  $\mu\text{m}$  și netratat termic.

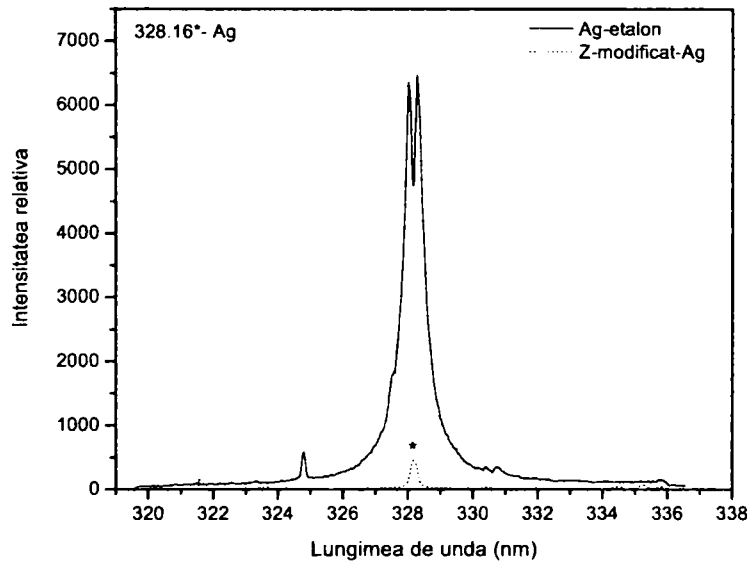


Figura 43. Spectrul laser al zeolitului funcționalizat cu argint netratat termic (Z-modificat-Ag)

Spectrul laser a pus în evidență prezența ionului de argint în rețeaua zeolitică la lungimea de undă de 328,1 utilizându-se un etalon de argint [214].

În figura 44 sunt prezentate comparativ spectrele de difracție de raze X ale zeolitului modificat cu argint netratat termic (Z-modificat-Ag) față de zeolitul natural (Z-N).

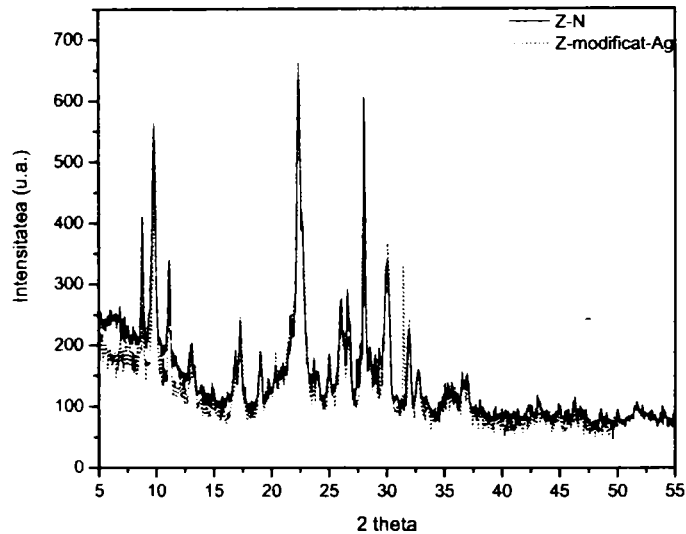


Figura 44. Difrakția de raze X a zeolitului natural (Z-N) comparativ cu zeolitul modificat cu argint netratat termic(Z-modificat-Ag)

Urmărind peak-urile caracteristice zeolitului modificat cu argint (Z-modificat-Ag) față de cele caracteristice zeolitului natural (Z-N) se poate confirma faptul că la nivelul fazelor zeolitice nu are loc nici o modificare în urma schimbului ionic. Acest lucru se poate datora și cantității relativ mici de argint reținută în rețeaua zeolitică.

Caracterizarea morfologică pentru zeolitul modificat cu argint (Z-modificat-Ag) de granulație 800-1200  $\mu\text{m}$  a fost realizat cu ajutorul tehnicilor SEM și AFM. În figura 45 a și b este prezentată imaginea SEM a acestui material.

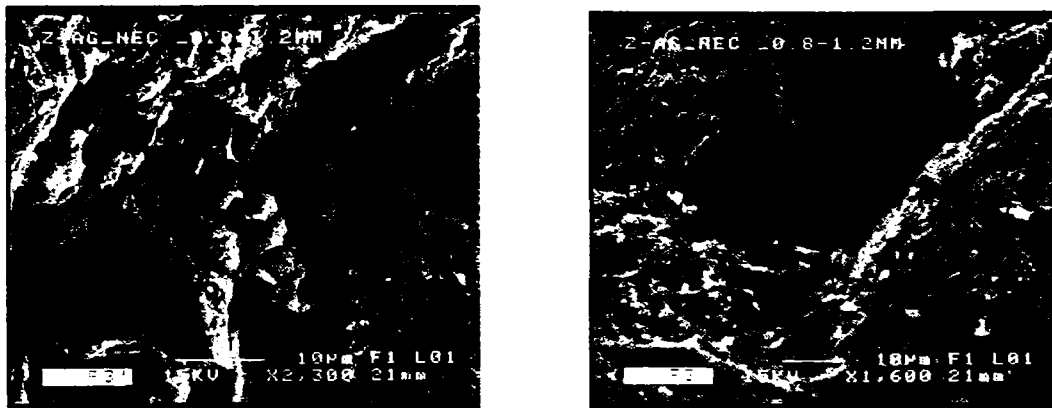


Figura 45. Imaginea SEM a zeolitului modificat cu argint netratat termic



Studiul morfologic al zeolitului modificat cu argint de granulație cuprinsă între 800-1200  $\mu\text{m}$  și netratat termic, denumit Z-modificat-Ag indică apariția unor „impregnări” la suprafața materialului studiat. Acesta este similar altor materiale obținute din zeoliți și diferiți compuși organici sau anorganici. Suprafața netedă observată în cazul zeolitului natural dispare în produsul obținut în urma dopării cu ioni de argint [181].

Figura 46 a și b prezintă imaginea AFM a zeolitului funcționalizat cu argint netratat termic (Z-modificat-Ag).

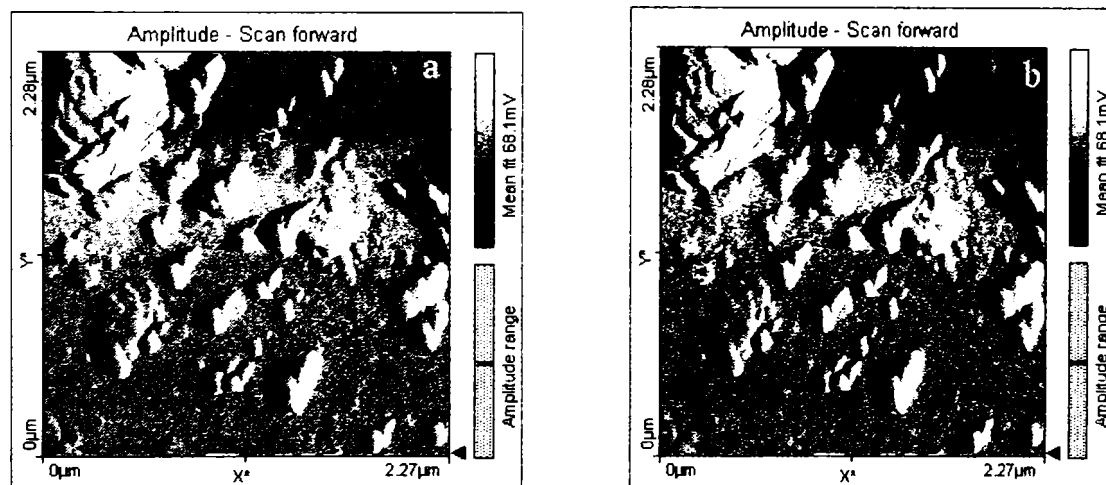


Figura 46. Imaginea AFM pentru zeolitul modificat cu argint (Z-modificat-Ag)

Din imaginea AFM pentru zeolitul modificat cu argint se poate observa o scădere a dimensiunii particulelor de zeolit, comparativ cu cele prezentate anterior pentru zeolitul natural. Dimensiunea particulelor în acest caz este cuprinsă între 124,6 și 160,9 nm, față de zeolitul natural care prezenta dimensiuni cuprinse între 102,7 și 307,9 nm. Prin scăderea diametrului particulelor are loc creșterea ariei suprafeței zeolitice, aspect necesar atât în dovedirea evitării precipitării cât și utilizarea acestui material în procesul de dezinfecție al apei.

Zeolitul modificat cu argint (Z-modificat-Ag) de granulație cuprinsă între 800-1200  $\mu\text{m}$  a fost supus unui tratament termic în mediu reducător la o temperatură de 500°C. În urma tratamentului termic a rezultat zeolitul de forma Z-Ag.

Figura 47 prezintă spectrul laser al zeolitului funcționalizat cu argint (Z-Ag) de granulație 800-1200  $\mu\text{m}$ . Prezența calitativă a ionului de argint în rețeaua zeolitică a fost pusă în evidență prin utilizarea unui etalon de argint.

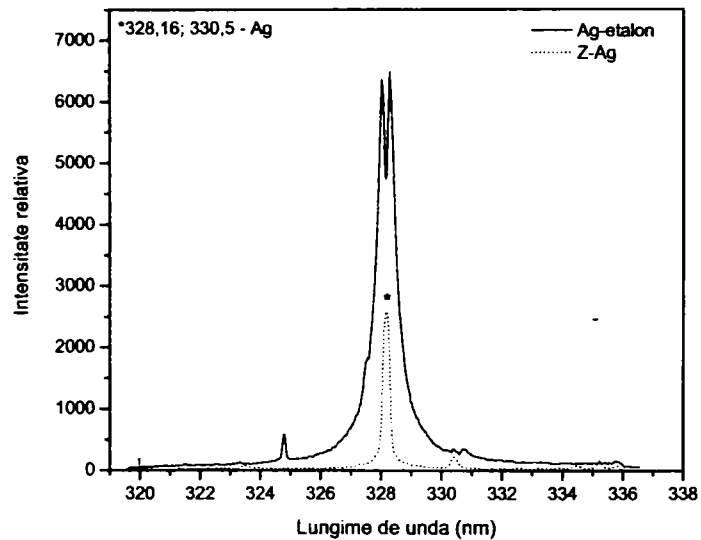


Figura 47. Spectrul laser al zeolitului funcționalizat cu argint tratat termic(Z-Ag)

În figura 48 este prezentat spectrul laser comparativ pentru zeolitul funcționalizat cu argint tratat (Z-Ag) și netratat termic (Z-modificat-Ag).

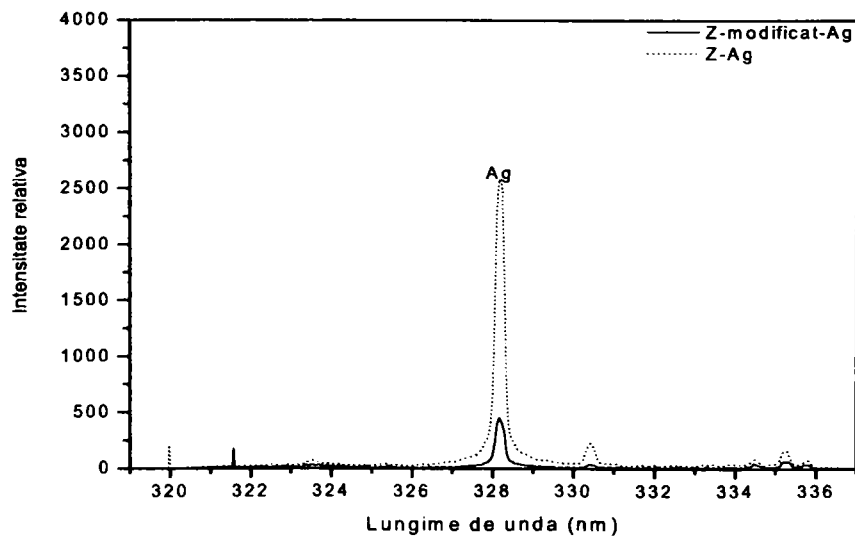


Figura 48. Spectrul laser pentru zeolitul funcționalizat cu argint tratat/netratat termic

Din spectrul laser realizat comparativ între cele două forme ale zeolitului de granulație 800-1200  $\mu\text{m}$  se poate constata prezența argintului, însă diferența constă în intensitatea peak-urilor care este mai amplificată în cazul formei supuse tratamentului termic (Z-Ag).

Pentru a se vedea influența tratamentului termic, în figura 49 este prezentat spectrul de raze X comparativ între zeolitul modificat în forma argint (Z-modificat-Ag) și zeolitul funcționalizat cu argint (Z-Ag).

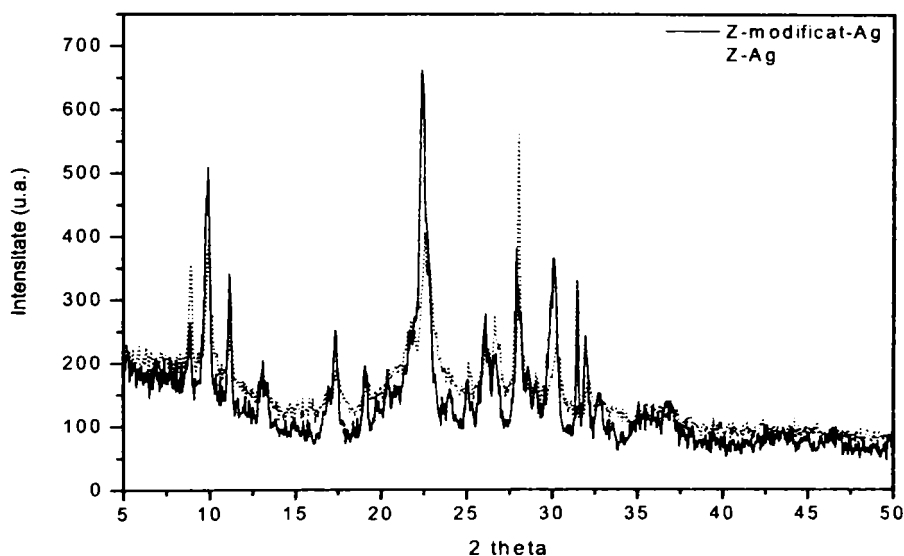


Figura 49. Difracția de raze X pentru zeolitul funcționalizat cu argint tratat/netratat termic (800-1200  $\mu\text{m}$ )

Din figura 49 se poate observa că în urma tratamentului termic la temperatura de 500°C și în mediu reducător, intensitatea peak-urilor corespunzătoare formei clinoptilolit din compoziția zeolitului funcționalizat cu cupru și tratat termic (Z-Ag) suferă o scădere. Însă în urma tratamentului termic se poate observa o intensificare a peak-urilor corespunzătoare formei illit  $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$  la 2 theta de 9° și albit  $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$  la 2 theta de 28,05° prezente în componența zeolitului provenit din zona Mirșid. Prin calculul gradului de reducere a intensității corespunzătoare formei de clinoptilolit la valoarea lui 2 theta de 22,5 prin tratarea termică s-a obținut o valoare de 38,68 %.

Zeolitul funcționalizat cu argint și supus tratamentului termic (Z-Ag) a fost analizat morfologic cu ajutorul tehnicii SEM și AFM. Figura 50 prezintă imaginea SEM corespunzătoare zeolitului funcționalizat cu argint și tratat termic la temperatura de 500°C.

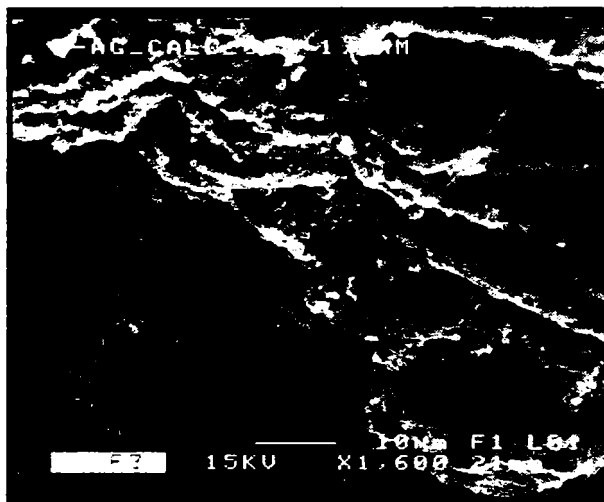


Figura 50. Imaginea SEM a zeolitului funcționalizat cu argint tratat termic (Z-Ag)

În urma tratamentului termic, are loc o dispariție particulelor subcoloidale și aglomerarea lor sub formă de particule de argint pe suprafața zeolitică [193,198].

În figura 51 a și b sunt prezentate imaginile AFM corespunzătoare zeolitului funcționalizat cu argint.

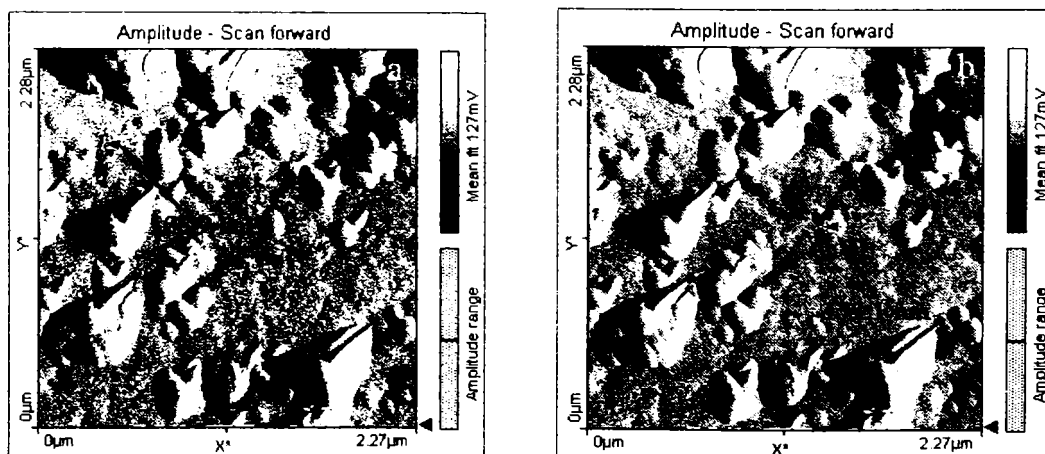


Figura 51. Imaginea AFM pentru zeolitul funcționalizat cu argint (Z-Ag)

Imaginea AFM permite evidențierea diferențelor structurale care apar atât la interiorul cât și la exteriorul materialului precum și prezența particulelor de argint. Se poate observa comparativ cu zeolitul natural, existența unor mici particule cu diametru cuprins între 106,9 și 133,1 nm. Datorită existenței acestor particule (nanoparticule)

aria suprafeței zeolitice crește, ceea ce înseamnă că precipitarea oxidului de argint de pe suprafața zeolitului a fost evitată.

## Concluzii

Prezența calitativă a ionului de argint în rețeaua zeolitică a fost identificată cu ajutorul spectrometriei laser (LIBS), iar prezența cantitativă a argintului a fost determinată cu ajutorul ICP-AES. Cantitatea de argint încorporată în rețeaua zeolitică a fost 0,006 mg Ag/g zeolit de aproximativ zece ori mai mică comparativ cu capacitatea totală de schimb ionic.

Din spectrul laser realizat comparativ între cele două forme ale zeolitului de granulație 800-1200  $\mu\text{m}$  s-a observat diferența dintre intensitățile peak-urilor care a fost mai amplificată în cazul formei supuse tratamentului termic.

Deoarece cantitatea de argint reținută în rețeaua zeolitică s-a determinat a fi mică cu ajutorul tehnici de difracție cu raze X s-a arătat că la nivelul fazelor zeolitice nu a avut loc nici o modificare.

Caracterizarea comparativă a zeolitului modificat cu argint și a zeolitului funcționalizat cu argint cu ajutorul XRD a arătat micșorarea intensității peak-urilor caracteristice clinoptilolitului în urma tratamentului termic, și intensificarea peak-urilor corespunzătoare illitului și albitului prezente în componența zeolitului provenit din zona Mirșid.

În urma analizelor morfologice SEM și AFM s-a pus în evidență apariția unor particule aglomerate la suprafața zeolitului precum și evitarea precipitării oxidului de argint de pe suprafața zeolitului.

### **6.2.b.2. Caracterizarea fizico-chimică a zeolitului funcționalizat cu argint, de granulație 315-500 $\mu\text{m}$**

Caracterizarea fizico-chimică a zeolitului funcționalizat cu argint de granulație 315-500  $\mu\text{m}$  s-a realizat în același mod ca și în cazul zeolitului funcționalizat cu argint de granulație 800-1200  $\mu\text{m}$ , pentru a se compara rezultatele și a se urmări influența dimensiunii granulelor.

Zeolitul funcționalizat cu ioni de argint de granulație 315-500  $\mu\text{m}$  și netratat termic (Z-modificat-Ag) a fost supus analizei calitative cu ajutorul tehnicii LIBS. În figura 52 este prezentat spectrul laser al zeolitului denumit Z-modificat-Ag, iar figura 53 prezintă comparativ spectrul laser corespunzător zeoliților modificați cu argint (Z-modificat-Ag) pentru cele două tipuri de granulații.

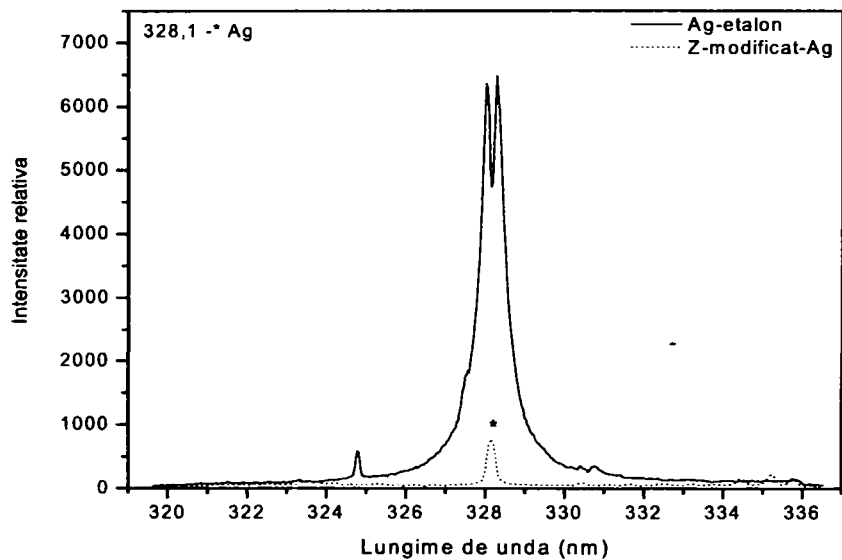


Figura 52. Spectrul laser al zeolitului funcționalizat cu argint netratat termic (Z-modificat-Ag)

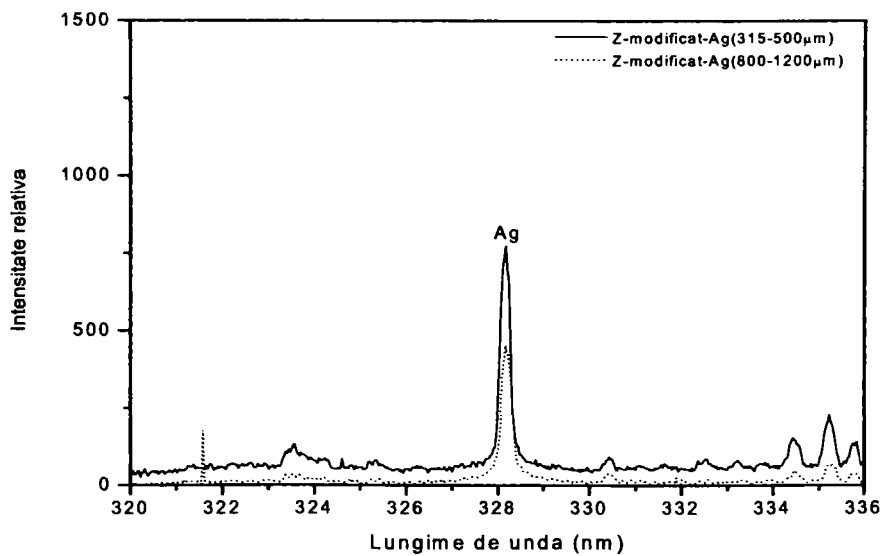


Figura 53. Spectrul laser al zeolitului funcționalizat cu argint și netratat termic pentru cele două granulații

Din figura 53 unde este prezentat comparativ spectrul laser pentru zeolitul de granulație 800-1200  $\mu\text{m}$  și spectrul laser corespunzător zeolitului modificat cu argint de granulație 315-500  $\mu\text{m}$  se poate observa că intensitatea relativă corespunzătoare prezenței cuprului este mai mare în cazul granulației 315-500  $\mu\text{m}$  ceea ce este în concordanță cu rezultatele obținute, cu referire la influența granulației asupra capacității de reținere a zeolitului pentru ionul de argint prezentate anterior în tabelul 10.

Figura 54 prezintă spectrul de difracție de raze X al zeolitului funcționalizat cu argint netratat termic (Z-modificat-Ag) comparativ cu zeolitul natural (Z-N).

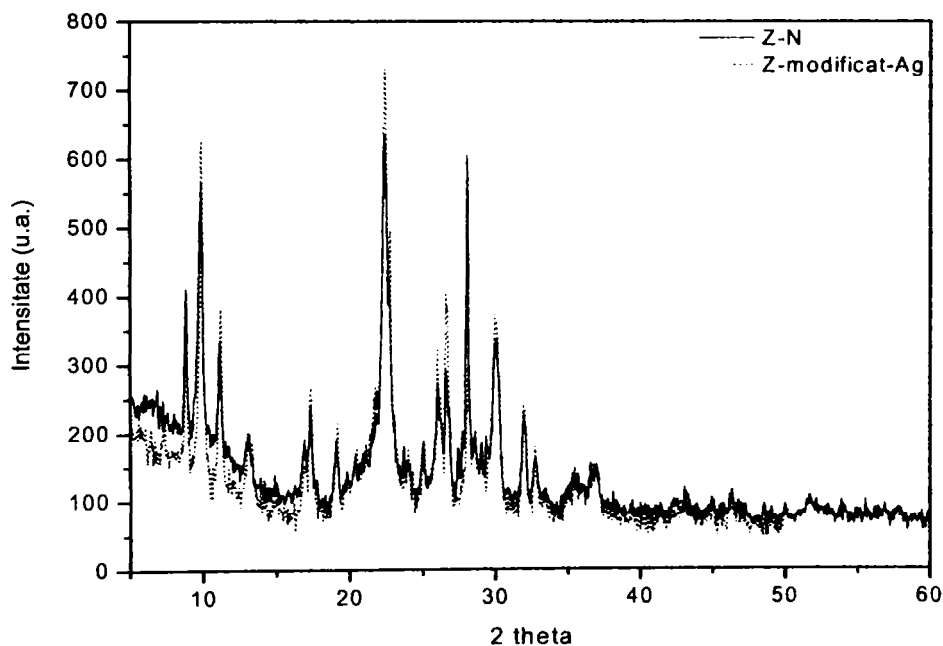


Figura 54. Difracția de raze X a zeolitului natural (Z-N) comparativ cu zeolitul modificat cu argint netratat termic (Z-modificat-Ag)

Spectrul de difracție de raze X pentru zeolitul modificat în forma argint (Z-modificat-Ag) nu prezintă diferențe comparativ cu zeolitul natural (Z-N) datorită cantității mici de argint reținută în rețeaua zeolitică (0,08 mg Ag/g zeolit).

În cazul zeolitului funcționalizat cu argint de granulație cuprinsă între 315-500  $\mu\text{m}$  și netratat termic, Z-modificat-Ag, din imaginea SEM (figura 55) se pot observa particule aglomerate formate la suprafață.

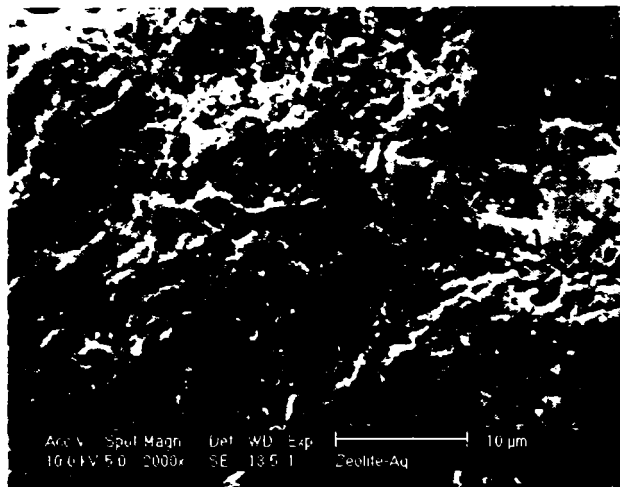


Figura 55. Imaginea SEM a zeolitului modificat cu Ag și netratat termic (Z-modificat-Ag)

Figura 56 a și b prezintă imaginea AFM a zeolitului funcționalizat cu argint netratat termic (Z-modificat-Ag).

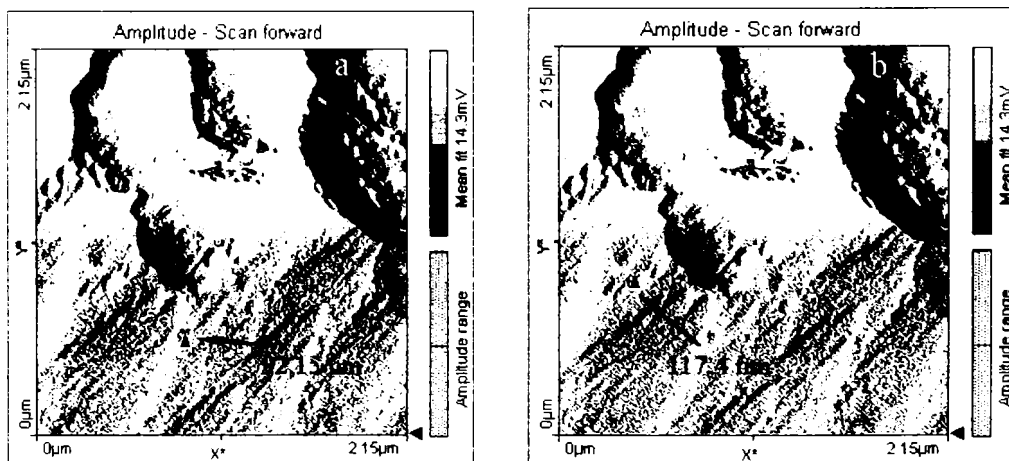


Figura 56. Imaginea AFM pentru zeolitului funcționalizat cu argint (Z-Ag)

Deoarece dimensiunea porilor de zeolit modificat cu argint, comparativ cu zeolitul natural prezintă o scădere a diametrului (92,15; 117,4 nm), aceasta conduce la creșterea ariei suprafeței zeolitice, care reprezintă un avantaj atât în ceea ce privește dovedirea evitării precipitării cât și utilizarea ulterioară a Z-Ag ca și material antibacterian în procesul de dezinfecție al apei.

S-au efectuat studii comparative asupra efectului tratării termice a zeolitului funcționalizat cu argint de granulație 315-500  $\mu\text{m}$  (Z-Ag) față de granulația 800-1200



$\mu\text{m}$ , la temperatura de  $500^\circ\text{C}$  în mediu reducător, prezentându-se rezultatele caracterizării fizico-chimice obținute pentru acest tip de material.

Figura 57 prezintă spectrul laser al zeolitului funcționalizat cu argint de granulație  $315\text{-}500\ \mu\text{m}$  și supus tratamentului termic. Pentru determinarea calitativă a ionului de argint s-a utilizat etalon de argint, iar la lungimea de undă de  $328,16\ \text{nm}$  s-a detectat prezența ionului de argint.

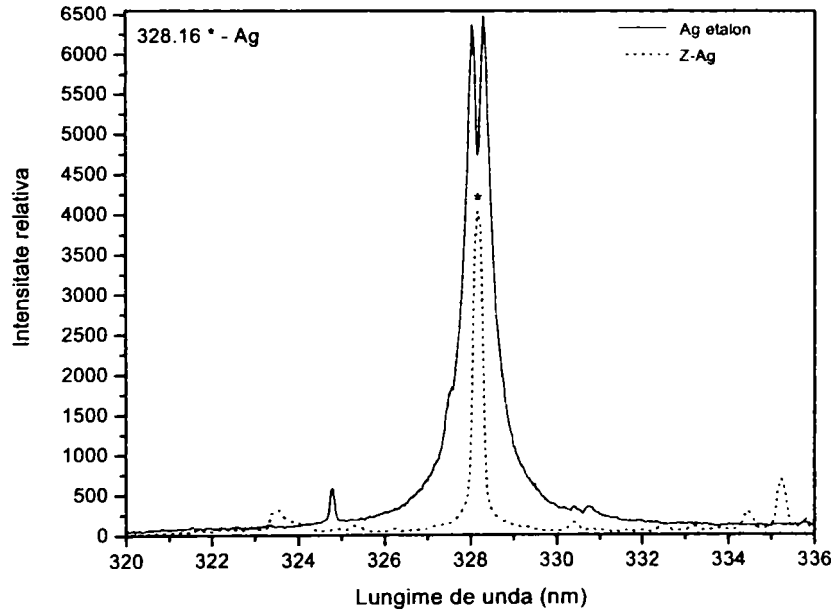


Figura 57. Spectrul laser al zeolitului funcționalizat cu argint tratat termic(Z-Ag)

Figura 58 prezintă spectrul laser corespunzător zeolitului funcționalizat cu argint (Z-Ag), comparativ cu spectrul laser corespunzător zeolitului modificat cu argint (Z-modificat-Ag) de aceeași granulație ( $315\text{-}500\ \mu\text{m}$ ).

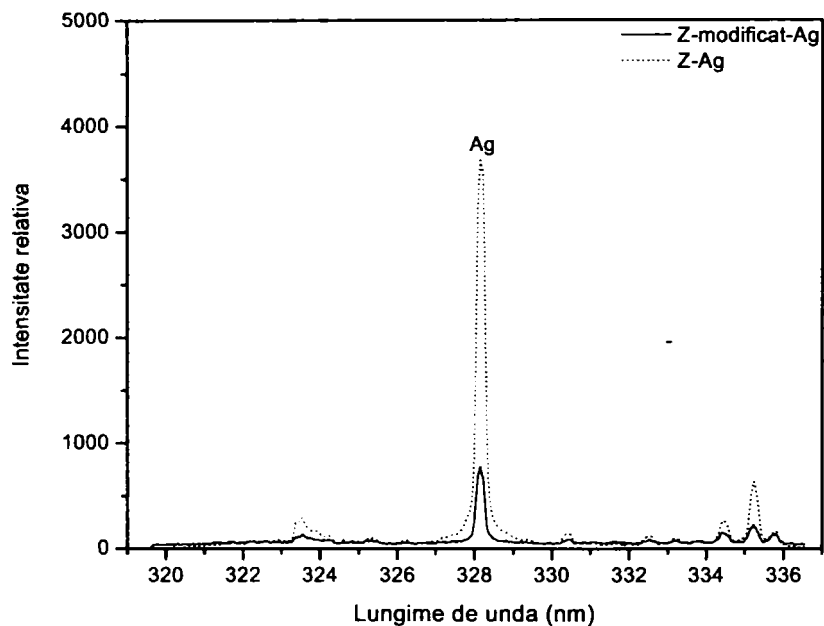


Figura 58. Spectrul laser al zeolitului funcționalizat cu argint tratat/netratat termic

Creșterea intensității peak-urilor caracteristice zeolitului supus tratamentului termic (Z-Ag) ar putea fi explicată prin eliminarea apei și formarea oxizilor de argint în timpul tratării termice la temperatura de 500° C.

În figura 59 este prezentat comparativ spectrul de raze X a probelor de zeolit funcționalizat cu argint tratat (Z-Ag)/netratat termic (Z-modificat-Ag).

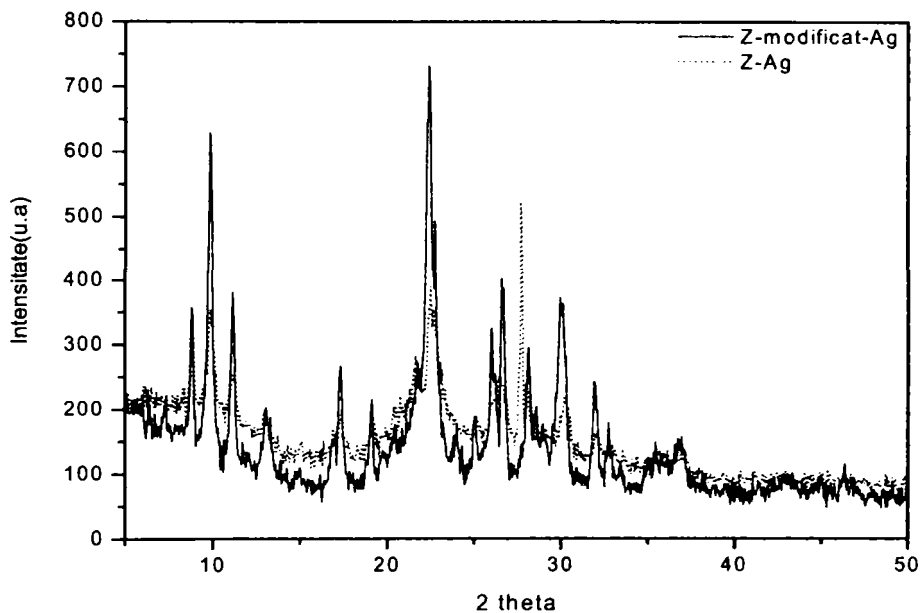


Figura 59. Difracția de raze X a zeolitului funcționalizat cu argint tratat/netratat termic (315-500  $\mu\text{m}$ )

Spectrul de raze X al zeolitului funcționalizat cu argint tratat termic (Z-Ag) nu prezintă diferențe mari în comparație cu spectrul corespunzător zeolitului natural (Z-N). Totuși se poate observa micșorarea intensității peak-urilor corespunzătoare clinoptilolitului la 2 theta, de  $22,5^\circ$ , gradul de reducere a intensității fiind de 46,72 %, precum și intensificarea peak-ului corespunzător albitului  $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$  la 2 theta de  $27,7^\circ$ . Prezența argintului în/pe rețeaua zeolitică a fost confirmată cu ajutorul ICP-AES și LIBS.

Figura 60 ilustrează imaginea SEM al zeolitului funcționalizat cu argint (Z-Ag) pentru a caracteriza structura suprafeței zeolitice.

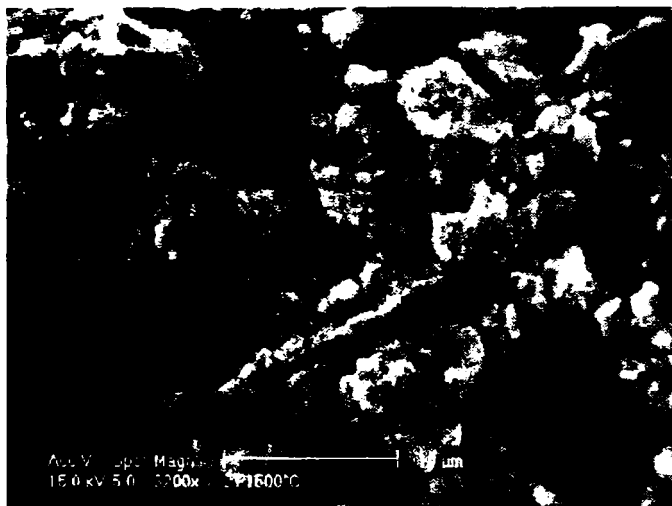


Figura 60. Imaginea SEM a zeolitului funcționalizat cu Ag și tratat termic (Z-Ag)

În cazul zeolitului funcționalizat cu argint și supus tratamentului termic (Z-Ag) au fost observate cristale mici și mai aglomerate cu margini mai puțin definite decât în cazul zeolitului natural.

Microscopia de forță atomică (AFM) utilizată pentru a furniza informații complementare structurale și pentru a localiza particulele de argint arată existența unor mici particule cu diametrul cuprins între 84,38 și 89,85 nm. Deși se observă apariția unor mici particule (nanocristale) aria suprafeței zeolitice crește, ceea ce înseamnă că precipitarea oxidului de argint pe suprafața zeolitului a fost evitată.

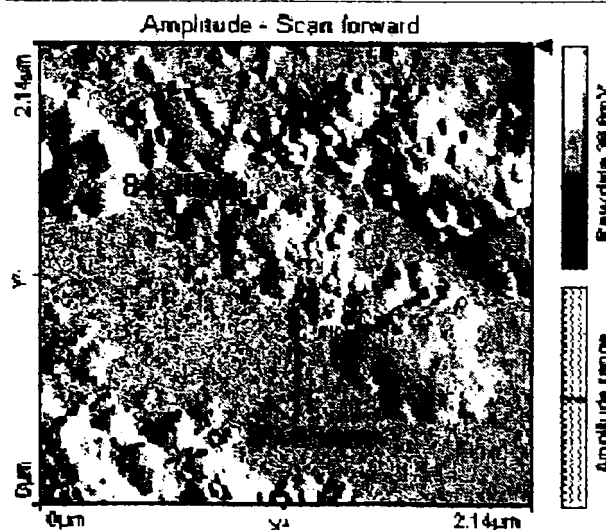


Figura 61. Imaginea AFM pentru zeolitul funcționalizat cu argint (Z-Ag)

Spectrele IR ale probelor de zeolit funcționalizat cu argint atât cel tratat termic (Z-Ag) cât și cel netratat termic (Z-modificat-Ag) au fost comparate cu spectrul IR al zeolitului natural (Z-N), evidențiate în figura 62.

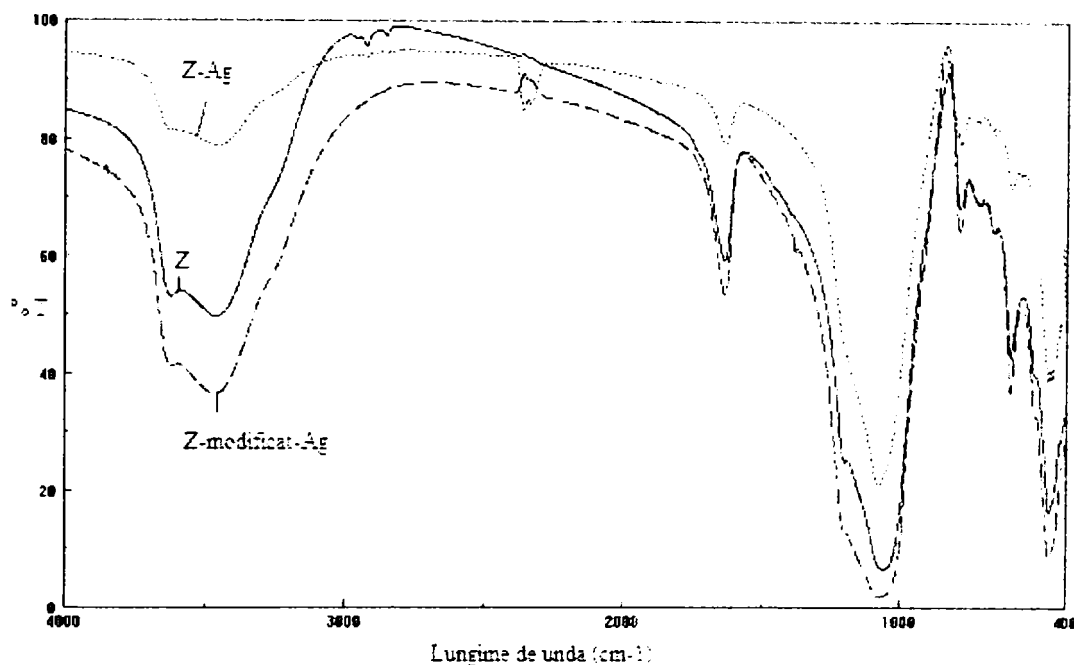


Figura 62. Spectrul IR ale zeolitului natural (Z-N), zeolitul netratat termic (Z-modificat-Ag) și zeolitul tratat termic (Z-Ag)

Influența argintului asupra zeolitului rezultată din studiul vibrațiilor IR este sumarizată în tabelul 17, de unde poate fi subliniat faptul că "umărul" la lungimea de undă de  $1205\text{ cm}^{-1}$  corespunzător întinderii asimetrice tetraedrului interior se diminuează în prezența argintului. De asemenea, pot fi observate mici modificări ale transmittanței în benzile de vibrație la  $464\text{ cm}^{-1}$ ,  $1058\text{ cm}^{-1}$ , corespunzătoare cationului de argint. Modificările benzilor de vibrație, legăturile tetraedrice interne și întinderea asimetrică tetraedrică internă în prezența argintului dau informații cu privire la încorporarea ionilor de argint în rețeaua zeolitică [129,185,193].

Tabelul 17. Valorile transmittanței pentru fiecare lungime de undă a zeolitului modificat și nemodificat

Proba	$T_{1636}(\%)$	$T_{1207}(\%)$	$T_{1058}(\%)$	$T_{789}(\%)$	$T_{606}(\%)$	$T_{464}(\%)$
Z-N	59,34	25,01	6,67	68,42	42,82	16,59
Z-modificat-Ag	53,69	13,24	2,19	63,96	36,81	8,93
Z-Ag	79,53	44,78	21,08	79,73	71,91	39,02

Influența tratamentului termic asupra zeolitului funcționalizat cu argint a fost evidențiată în special pentru benzile de vibrație cuprinse între 3000 și 4000  $\text{cm}^{-1}$ , domeniu corespunzător prezenței apei sub formă de „stretching water” și pentru banda de la 1620 corespunzătoare formei „bending water”.

Pe lângă tratamentul termic, cantitatea și modul în care apa este prezentă în rețeaua zeolitului este influențată și de tipul cationului reținut. În figura 63 este prezentată influența tipului de cation reținut în zeolit și stabilizat prin tratament termic asupra conținutului de apă din rețeaua zeolitică.

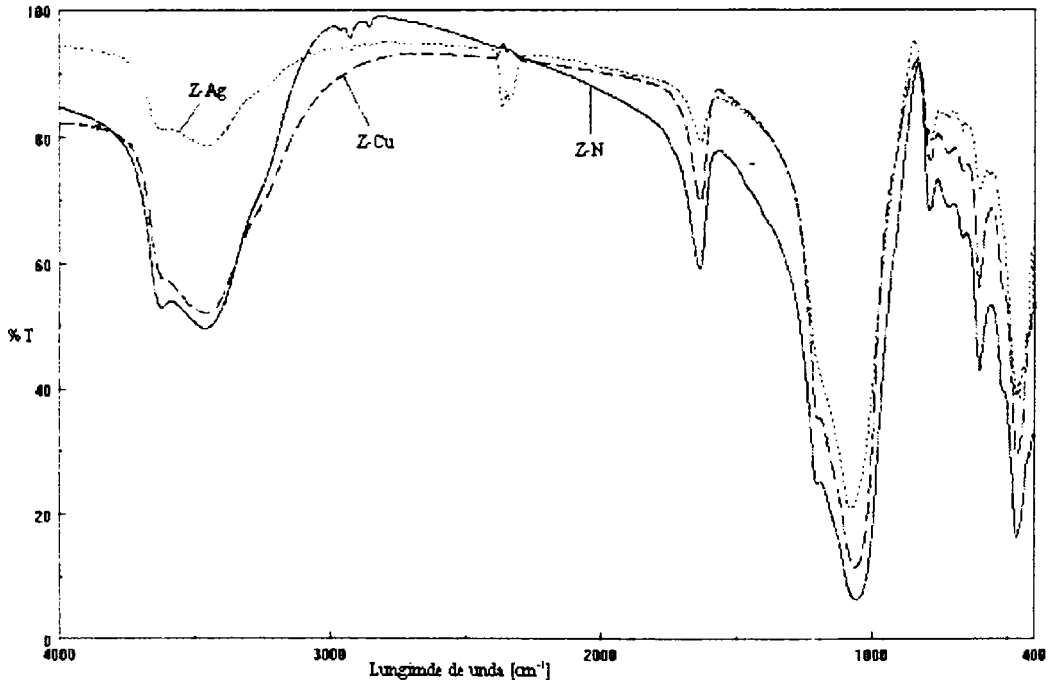


Figura 63. Influența tipului de cation reținut în zeolit și stabilizat prin tratament termic asupra conținutului de apă în rețeaua zeolitică

În figura 63 se pot observa unele modificări în benzile de vibrație (1600, 3500  $\text{cm}^{-1}$ ) care sunt atribuite pierderii moleculelor de apă din rețeaua zeolitică în urma tratamentului termic. Se poate observa că în cazul zeolitului funcționalizat cu argint pierderea apei are loc în proporție mai ridicată în comparație cu zeolitul funcționalizat cu cupru. Cristalinitatea probelor a fost stabilită prin utilizarea raportului de densitate optic. A fost calculat raportul de densitate optic [194] pentru zeolitul natural (Z-N), zeolitul funcționalizat cu cupru (Z-Cu) și zeolitul funcționalizat cu argint (Z-Ag), corespunzător lungimilor de unda la 464 (legătură tetraedrică internă) și 606  $\text{cm}^{-1}$  (inele duble tetraedrice externe). Valorile obținute sunt: 0,76; 0,77; 0,77. Rapoartele aproape identice sugerează faptul că rețeaua zeolitică ale celor trei probe rămâne intactă.

Pentru o evaluare mai bună a datelor obținute, a fost calculat raportul dintre transmitanța corespunzătoare lungimii de undă de 1058  $\text{cm}^{-1}$ , atribuită legăturii

tetraedrice externe și transimitanța corespunzătoare lungimii de undă de  $464 \text{ cm}^{-1}$ , atribuită legăturii tetraedrice interne (tabel 18).

Tabelul 18. Valorile raportului T (1058/464) determinate pentru zeolitul natural, zeolitul funcționalizat cu cupru și zeolitul funcționalizat cu argint

Proba	Raportul T (1058/464)
Z-N	0,402
Z-Cu	0,42
Z-Ag	0,54

Din tabelul 18 se pot observa mici diferențe între zeolitul natural și cel funcționalizat cu cei doi cationi, acestea pot fi atribuite naturii ionilor prezenți în rețeaua zeolitică, deoarece poziția unui cation din structura zeolitului este influențată de către potențialul ionic al acestora [129].

## Concluzii

Zeolitul funcționalizat cu argint de granulație  $315\text{-}500 \mu\text{m}$  a fost caracterizat din punct de vedere fizico-chimic și morfologic precum și comparat cu cel de granulație  $800\text{-}1200 \mu\text{m}$ . Cantitatea de argint reținută în rețeaua zeolitică în vederea utilizării în procesul de dezinfectie al apei și determinat cu ajutorul tehnicii ICP-AES a fost de  $0,008 \text{ mg Ag/g}$  zeolit, mai mare decât pentru zeolitul de granulație  $800\text{-}1200 \mu\text{m}$  ( $0,006 \text{ mg Ag/g}$  zeolit).

Din spectrul laser realizat comparativ cu cel corespunzător zeolitului funcționalizat cu argint de granulație  $800\text{-}1200 \mu\text{m}$  s-a demonstrat încă o dată capacitatea mai bună de reținere pe zeolitul de granulație  $315\text{-}500 \mu\text{m}$ .

Prin difracția de raze X, realizată pentru zeolitul modificat cu argint (Z-modificat-Ag) nu s-a putut dovedi prezența acestui ion, deoarece cantitatea de argint reținută a fost foarte mică, spectrul fiind aproape identic cu cel corespunzător zeolitului natural. Totuși cu ajutorul acestei tehnici s-a putut observa influența tratamentului termic asupra compoziției zeolitului, semnalându-se o micșorare a clinotilolului și o intensificare a illitului și albitului prezenți în componența zeolitului de Mirșid.

Din imaginea SEM s-a putut observa o impregnare a materialului zeolitic care poate fi datorată formării oxizilor de argint, iar formarea nanoparticulelor și evitarea precipitării oxidului de argint a fost confirmată cu ajutorul tehnicii AFM.

Modificările benzilor de vibrație, legăturile tetraedrice interne și întinderea asimetrică tetraedrică internă în prezența argintului au dat informații cu privire la încorporarea ionilor de argint în rețeaua zeolitică. Rezultatele obținute prin tehnica IR comparativ între ionul de cupru și argint au evidențiat diferențele dintre cele două forme de zeolit, în cazul argintului în urma tratamentului termic zeolitul a suferit o pierdere mai mare a moleculelor de apă decât în cazul zeolitului funcționalizat cu cupru. S-a dovedit de asemenea, prin această tehnică că nu s-a modificat cristalinitatea probei, proprietate determinată prin utilizarea raportului de densitate optic.

### 6.2.c. Caracterizarea electrochimică a zeolitului funcționalizat cu argint

Caracterizarea electrochimică s-a efectuat pentru zeolitul de Mirșid, cu dimensiunea porilor cuprinsă între 315-500  $\mu\text{m}$  ca zeolit natural și zeolit funcționalizat cu argint și supus tratamentului termic (Z-Ag).

În figura 64 sunt arătate voltamogramele ciclice comparative ale electrodului de diamant dopat cu bor (BDD) obținute în electrolitul suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M și în suspensiile zeolitului românesc natural și funcționalizat cu argint.

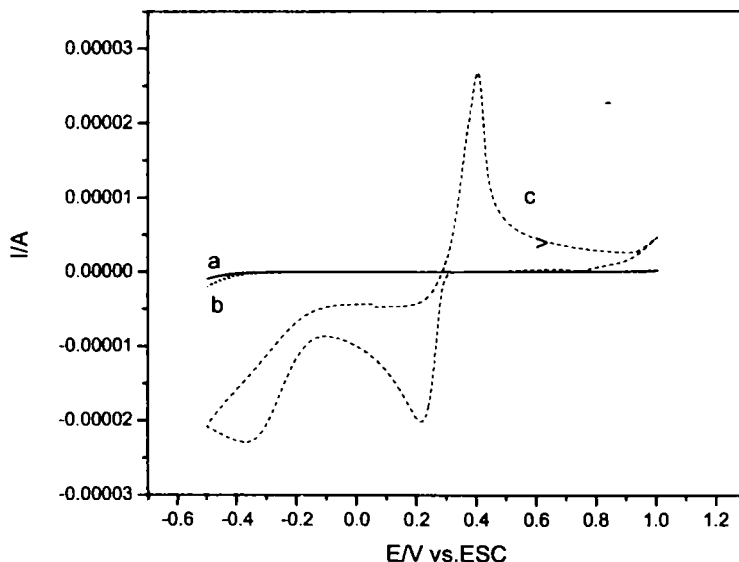


Figura 64. Voltamograma ciclică după cea de-a III-a scanare a electrodului BDD înregistrată la o viteză de scanare de  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  în:

- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M;
- zeolit natural (0,5 mg) suspendat în soluție  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M (50 ml);
- zeolit funcționalizat cu argint (0,5 mg) suspendat în soluție  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M (50 ml);

- potențialul de pornire este 0V, potențialul anodic de întoarcere este 1V și potențialul catodic de întoarcere este  $-0,5 \text{ V/ESC}$ .

Trebuie subliniat faptul că răspunsul electrochimic al electrodului de diamant dopat cu bor (BDD) în prezența zeolitului românesc natural este identic cu cel obținut în prezența electrolitului suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , fără semnale Faradaice noi. În prezența zeolitului românesc funcționalizat cu argint, voltamograma ciclică a electrodului BDD prezintă două peak-uri catodice la  $-0,36 \text{ V}$  și la  $0,22 \text{ V}$  și un peak anodic la aproximativ  $0,4 \text{ V}$  față de ESC, ultimele două corespunzând proceselor de oxidare și reducere a cuplului  $\text{Ag/Ag(I)}$  direct pe electrodul BDD. În concordanță cu literatura [234], peak-ul catodic înregistrat la valori mai negative ale potențialului ( $-0,36 \text{ V/ESC}$ ) ar putea fi atribuit



procesului de reducere a clusterelor de argint cu exces de sarcină și abilități redox diferite.

Voltamogramele ciclice ale primei și cea de-a treia scanare a electrodului BDD în prezența suspensiei de zeolit funcționalizat cu argint sunt prezentate în figura 65.

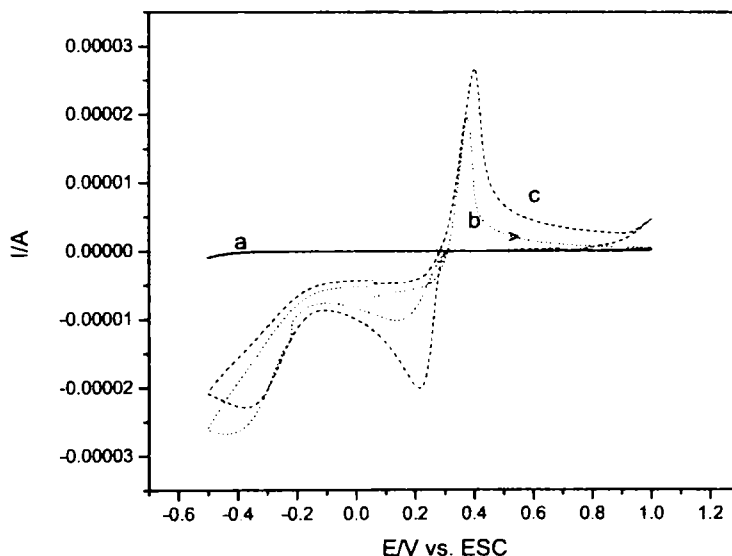


Figura 65. Voltamogramele ciclice ale electrodului BDD înregistrate la o viteză de scanare de  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  în:

- a) zeolit natural (0,5 mg) suspendat în soluție  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M (50 ml) ;
  - b) zeolit funcționalizat cu argint (0,5 mg) suspendat în soluție  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M (50 ml), scan 1;
  - c) zeolit funcționalizat cu argint (0,5 mg) suspendat în soluție  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M (50 ml), scan 3;
- potențialul de pornire este 0V, potențialul anodic de întoarcere este 1V și potențialul catodic de întoarcere este  $-0,5 \text{ V/ESC}$ .

Se poate observa că o dată cu creșterea numărului de scanări, peak-ul catodic corespunzător reducerii  $\text{Ag}^+$  pe electrod a crescut cu creșterea peak-ului anodic al procesului de oxidare la  $\text{Ag}^+$ , în timp ce peak-ul catodic corespunzător procesului de reducere a clusterelor de argint cu exces de sarcină a scăzut. De asemenea, prezența peak-urilor catodice s-au observat doar în domeniul de potențial catodic (între 0,35 și  $-1\text{V/ESC}$ ), după cum se poate vedea în figura 66. Forma voltamogramelor au arătat reducerea  $\text{Ag}^+$  la  $\text{Ag}^0$  în ramura catodică fapt care a dovedit prezența cationului  $\text{Ag}^+$  la interfața zeolit funcționalizat cu Ag/soluție apoasă  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1M/electrod BDD, și care este răspunzător de activitatea antibacteriană. În timpul scanării succesive înălțimea peak-ului catodic corespunzător procesului de reducere a  $\text{Ag}^+$  este invariabil, observându-se o reducere semnificativă a peak-ului catodic corespunzător procesului de reducere a clusterelor de argint cu exces de sarcină. Acest aspect s-ar putea explica prin epuizarea clusterelor la interfața BDD/zeolit funcționalizat cu argint/soluție  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M. Prezența acestor peak-uri de reducere chiar și în lipsa scanării anodice dă

informații cu privire la existența inițială a ionilor de  $\text{Ag}^+$  și a clusterelor de argint cu exces de sarcină pozitivă în zeolitul funcționalizat cu argint [216].

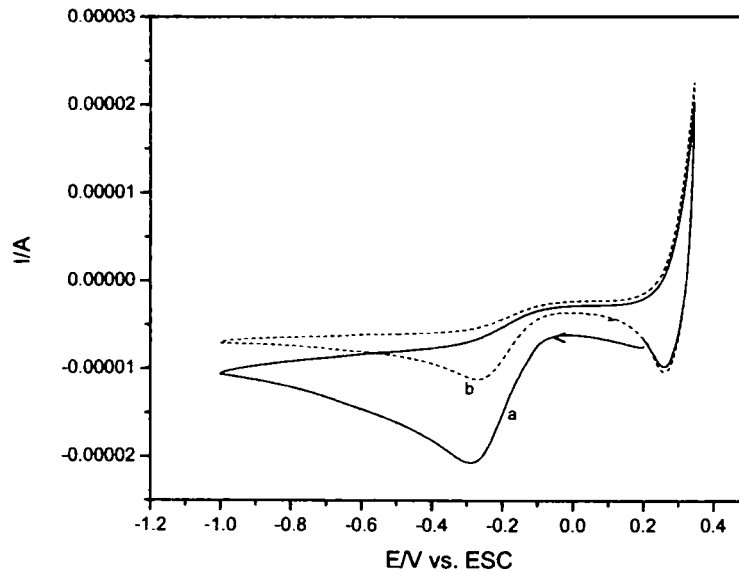


Figura 66. Voltamogramele ciclice ale electrodului BDD înregistrate la o viteză de scanare de  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  în zeolit funcționalizat cu argint ( $0,5 \text{ mg}$ ) suspendat în soluție  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ M}$  ( $50 \text{ ml}$ ):

- a) scan 1;
- b) scan 3;

- potențialul de pornire este  $0,35\text{V}$  și potențialul de întoarcere este  $-1 \text{ V/ESC}$ .

## Concluzii

Cantitatea de argint reținută în rețeaua zeolitică determinată cu ajutorul tehnicii ICP-AES a fost  $0,006 \text{ mg Ag/g}$  zeolit, pentru materialul de granulație  $800\text{-}1200 \mu\text{m}$  și  $0,008 \text{ mg Ag/g}$  zeolit, pentru materialul de granulație  $315\text{-}500 \mu\text{m}$ . Cantitatea de argint reținută în rețeaua zeolitică este de aproximativ zece ori mai mică decât capacitatea totală de reținere a zeolitului pentru argint. Reținerea unei cantități mici de argint comparativă cu capacitatea totală de reținere a zeolitului pentru acest ion a fost necesară pentru a se evita depunerea argintului pe zeolit sub o altă formă decât cea ionică, formă răspunzătoare de activitatea antibacteriană.

Cu ajutorul spectrometriei laser a fost demonstrat încă o dată influența granulației asupra reținerii ionului de argint, arătându-se că zeolitul de granulație  $315\text{-}500 \mu\text{m}$  prezintă o reținere mai bună a ionului de argint.

Difracția de raze X nu a semnalat prezența altor specii în structura zeolitică și nici o modificare a fazei cristaline în timpul sintezei, fapt care se explică prin reținerea cantității mici de argint în rețeaua zeolitică.

Din studiul morfologic realizat cu ajutorul SEM s-a observat apariția acelor mici „impregnări” caracteristice materialelor zeolitice funcționalizate cu compuși organici sau anorganici, precum și dispariția suprafeței netede observată la zeolitul natural.

Analiza AFM a dovedit prezența unor particule cu dimensiuni mai mici informând asupra îmbunătățirii ariei suprafeței zeolitului modificat cu argint. De asemenea se poate concluziona că prezența unor particule mai mici dovedesc evitarea procesului de precipitare a argintului, proces nedorit care ar influența negativ activitatea antibacteriană a acestuia.

Influența tratării termice asupra proprietăților fizico-chimice a zeolitului modificat cu argint s-a urmărit comparativ cu zeolitul modificat și netratat prin utilizarea aceluiași tehnici.

Spectrele laser au arătat că prin tratarea termică a zeolitului modificat cu argint intensitatea relativă a peak-ului corespunzător argintului a crescut, aspect care ar putea fi atribuit pierderii apei din rețeaua zeolitică precum și formării unor specii mai reduse ( $\text{Ag}^+$ ) ale argintului.

Spectrul XRD caracteristic zeolitului funcționalizat cu argint și tratat termic a scos în evidență influența tratamentului termic asupra zeolitului. Astfel s-a putut semnală reducerea formei de tip clinoptilolit și intensificarea formei de tip albit din componența zeolitică.

Zeolitul funcționalizat cu argint și supus tratamentului termic, analizat cu ajutorul tehnicii SEM a suferit o pierdere a clusterelor de argint și a particulelor subcoloidale și aglomerarea lor sub formă de particule la suprafața zeolitului.

Prin utilizarea tehnicii AFM s-a dovedit diferențele structurale care apar în urma dopării zeolitului cu argint, cum ar fi apariția unor nanoparticule, datorită cărora aria suprafeței zeolitice crește, ceea ce demonstrează că precipitarea oxidului de argint a fost evitată. Acest lucru permite utilizarea ulterioară a Z-Ag ca și material antibacterian în procesul de dezinfecție al apei.

Din comportamentul electrochimic a electrodului de diamant dopat cu bor (BDD) în prezența zeolitului românesc funcționalizat cu argint, comparativ cu zeolitul românesc nefuncționalizat au rezultat informații calitative despre prezența ionilor de argint în rețeaua zeolitică. În concordanță cu literatura pentru zeolitul funcționalizat cu argint s-a identificat prezența clusterelor de argint. De asemenea a fost dovedită și prezența ionului de  $\text{Ag(I)}$  la interfața electrod BDD/zeolit funcționalizat cu  $\text{Ag/soluție Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M. Rezultatele electrochimice încurajează aplicarea zeoliților dopați cu argint și cupru ca și agenți antibacterieni.

### **6.3. Proces tehnologic de obținere a zeolitului funcționalizat cu cupru și argint**

Pe baza datelor experimentale s-a stabilit procesul tehnologic de obținere a materialelor zeolitice funcționalizate cu cupru și argint.

Procesul tehnologic de obținere a zeolitului natural activat constă în două etape. În prima etapă, zeolitul natural este tratat sub continuă agitare, cu soluție de acid clorhidric (2M) și apoi spălat cu apă distilată. Soluția acidă rezultată după separarea

zeolitul conținând ioni activi (Al, Fe, Si) poate fi utilizată ca agent de coagulare în tratarea apelor reziduale [236,237].

În etapa următoare, zeolitul activat în forma acidă este supus unui proces de activare alcalină, ce constă în tratarea cu soluție de azotat de sodiu (2M) sub agitare timp de 2 ore. După separare de soluția alcalină, zeolitul activat este spălat cu apă distilată, până la un pH apropiat de cel al apei distilate. Apele reziduale sunt în totalitate revalorificate prin reciclare în proces, fiind utilizate pentru diluarea soluției alcaline și acide.

Zeolitul activat în forma sodiu este uscat la o temperatură de 105°C timp de 18 ore. Zeolitul în forma sodiu a fost utilizat pentru obținerea materialului zeolitic funcționalizat cu ioni de cupru și argint, material utilizat în procesul de dezinfecție al apei.

Pentru obținerea zeolitului funcționalizat cu cupru s-a folosit soluție de sulfat de cupru (0,05M). Zeolitul în forma sodiu a fost pus în contact sub agitare continuă cu soluția de sulfat de cupru timp de 5 ore la temperatura camerei. După decantare, zeolitul în forma cupru denumit, Z-modificat-Cu a fost spălat cu apă distilată pentru a se îndepărta excesul ionilor de cupru, soluția rezultată fiind utilizată la diluarea soluției de sulfat de cupru, iar zeolitul a fost uscat la temperatura de 105°C. Pentru obținerea unei forme stabilizate a zeolitului modificat cu cupru, zeolitul Z-modificat-Cu a fost supus unui tratament termic la o temperatură de 500°C în mediu reducător. Zeolitul astfel funcționalizat cu ioni de cupru (Z-Cu) a fost păstrat în recipiente închise și ferite de lumină, constituind produsul finit, care urmează a fi utilizat în procesul de dezinfecție al apei.

Pentru obținerea zeolitului funcționalizat cu argint s-a utilizat soluție de azotat de argint (0,1M). Zeolitul în forma sodiu a fost pus în contact cu soluția de azotat de argint timp de 3 ore, sub agitare continuă la temperatura camerei. După filtrare, zeolitul în forma argint, denumit Z-modificat-Ag a fost spălat cu apă distilată pentru a se îndepărta excesul ionilor de argint, soluția rezultată a fost revalorificată prin reciclare în proces fiind utilizată la diluarea soluției de azotat de argint, iar zeolitul a fost uscat la o temperatură de 105°C. Pentru a se obține o formă stabilizată a argintului, zeolitul denumit Z-modificat-Ag, funcționalizat cu acești ioni a fost supus unui tratament termic la o temperatură de 500°C în mediu reducător. Zeolitul astfel funcționalizat cu ioni de argint (Z-Ag) a fost păstrat în recipiente închise și ferite de lumină, constituind produsul finit, care urmează a fi utilizat ca și material antibacterian în procesul de dezinfecție al apei.

Procesul tehnologic propus se încadrează în categoria proceselor tehnologice nepoluante.

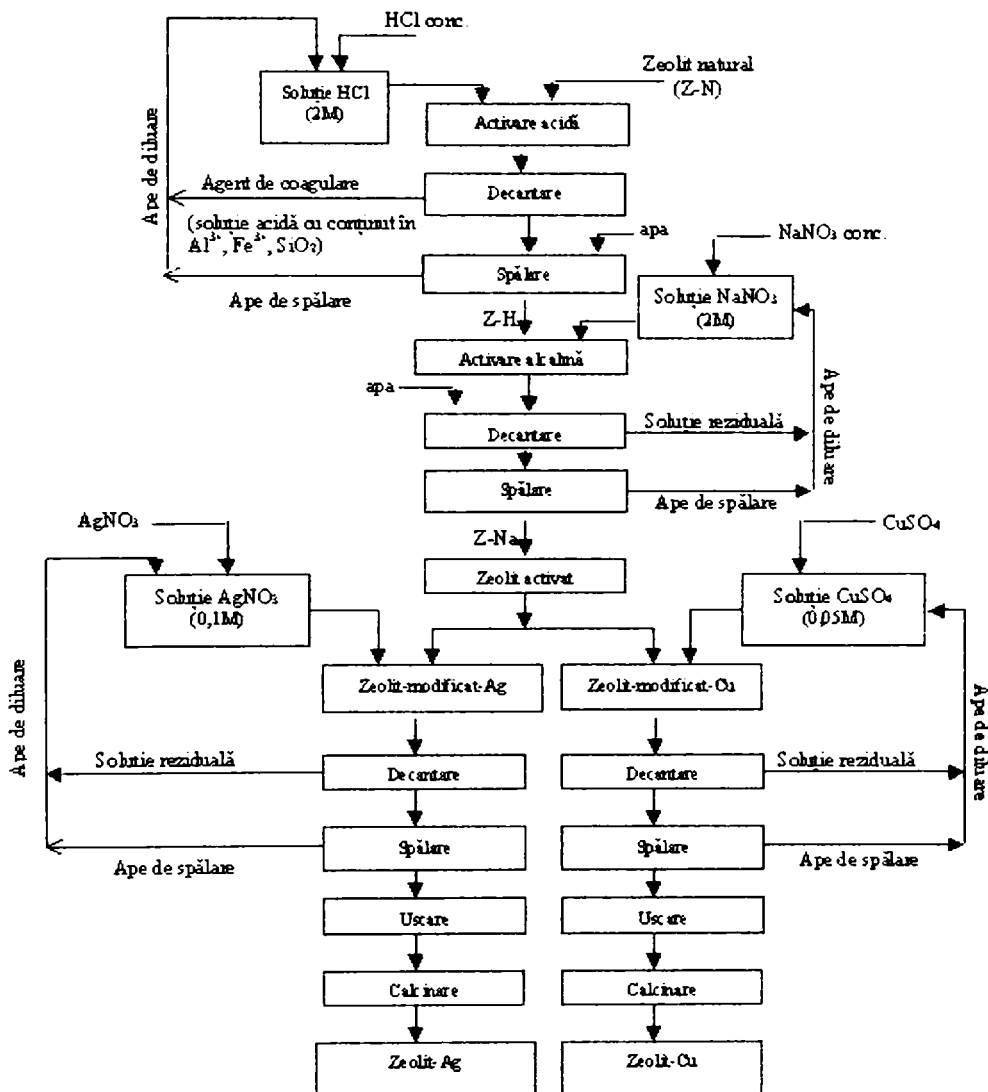


Figura 67. Schema procesului tehnologic de obținere a zeolitului funcționalizat cu argint și cupru

# **CAPITOLUL VII. STUDII PRIVIND PROCESUL DE DEZINFECȚIE A APEI CU AJUTORUL ZEOLITULUI FUNCȚIONALIZAT CU CUPRU ȘI ARGINT**

## **7.1 Introducere**

Cunoașterea tipurilor și populațiilor de microorganisme prezente în apă este foarte importantă pentru menținerea unei bune calități a apei. Din acest considerent microorganismele pot fi grupate în două clase. O primă clasă cuprinde organismele indigene sau naturale cum sunt tipurile de bacterii ambientale, fitoplactonul, zooplanctonul și algele, acestea fiind relativ inofensive. O a doua clasă de bacterii care se dezvoltă la suprafața apelor datorită deversărilor reziduurilor menajere sau animală sunt virusii și paraziții. Detectarea acestui grup de microorganisme în rețelele de apă potabilă ar trebui luat în considerare ca și un avertisment în cazul contaminării populației cu germeni patogeni.

Asigurarea apei potabile împotriva agenților microbieni se bazează pe utilizarea multiplelor bariere pentru prevenirea contaminării sau de reducere a nivelului de contaminare astfel încât să nu dăuneze sănătății. Siguranța calității apei potabile crește dacă se urmărește inclusiv protejarea resurselor de apă, selecția corespunzătoare și utilizarea diferiților pași de tratare, precum și un management adecvat al sistemelor de distribuție pentru menținerea și protejarea calității apei tratate.

Un management adecvat care să asigure calitatea apei potabile necesită un sistem care să determine potențialele riscuri ce pot afecta sistemul de distribuție, identificarea măsurilor de control necesare pentru reducerea sau eliminarea riscurilor, monitorizarea operațională astfel încât sistemul de distribuție să funcționeze eficient, precum și dezvoltarea unor planuri de management pentru descrierea acțiunilor care au loc atât în condiții normale cât și incidentale. Acestea sunt cele trei componente ale unui sistem de distribuție sigur al apei (WSP) [1].

Pentru majoritatea patogenilor, apa reprezintă un mediu adecvat de dezvoltare. O cale simplă și naturală de introducere a microorganismelor patogene în sistemul de distribuție al apei o reprezintă deversarea apei de ploaie [207].

Utilizarea bacteriilor ca și indicatori pentru calitatea sanitară a apei datează din anii 1800, când Von Frisch a descris *Klebsiella Pneumoniae* și *K.Rhinoscleromatis* ca fiind principalele microorganisme prezente în materiile fecale și care reprezintă principalele pericole pentru sănătatea microbiologică în apele naturale [208].

Analiza microbiologică are drept scop stabilirea nivelului de poluare biologică a apelor de profunzime, suprafața și mai ales de a aprecia calitățile de potabilitate a apei folosită de colectivitățile umane. Rezultatele analizei microbiologice se corelează cu acelea ale determinărilor organoleptice, fizico-chimice, biologice și de radioactivitate

pentru apreciere complexă a nivelului de poluare și pentru stabilirea orientărilor de potabilitate a apei.

Metodele de analiză curentă sunt obligatorii, se folosesc la supravegherea calității apei distribuite populației și constau din:

- determinarea numărului de bacterii mezofile aerobe la 37°C;
- determinarea numărului total de bacterii coliforme și coliforme fecale prin 2 metode care pot fi folosite alternativ: metoda tuburilor multiple; metoda membranei filtrante;
- determinarea numărului de streptococi fecali prin 2 metode care pot fi folosite alternativ: metoda tuburilor multiple; metoda membranei filtrante.

Bacteriile coliforme care prezintă caracteristica metabolică de fermentare a lactozei în medii lichide lactozate cu producere de acid și gaz la  $44 \pm 0,5^\circ \text{C}$  și elaborează indol se numesc *bacterii coliforme termotolerante*, *bacterii fecale*.

*Streptococii fecali* sunt coci sferici sau ovalari, gram pozitiv, immobili așezați izolați în perechi sau lanțuri scurte care se dezvoltă la temperatura de 45°C în prezența a 40% săruri biliare și a azidei de sodiu.

## 7.2. Zeoliți dopați cu cupru și argint – materiale antibacteriene

În prezent, nanotehnologia joacă un rol important în domeniul sănătății, nanoparticulele găsindu-și aplicații în domeniul biomedical și biologic [209-211].

Într-adevăr sunt cunoscute unele nanoparticule metalice, cum sunt, argintul, cuprul și zincul ca având capacități antibacteriene. Pentru a facilita manipularea nanoparticulelor și de a reduce riscurile sănătății, nanoparticulele din matricile anorganice au fost studiate ca și agenți antibacterieni. Aceste materiale prezintă activitate antibacteriană ridicată, toxicitate scăzută, stabilitate chimică, perioada de acțiune suficient de mare și rezistență termică față de agenții antibacterieni organici [212,213].

Noile tehnologii utilizate în obținerea unei calități mai bune a apei potabile pot fi îmbunătățite prin utilizarea nanoparticulelor sau nanofiltării sau a altor produși rezultați prin utilizarea zeoliților modificați [199,200].

În ultimul timp, au fost identificați mulți compuși anorganici cu proprietăți antibacteriene. Dintre aceștia, compușii cu conținut de cupru și argint prezintă un mare interes datorită activității antibacteriene și stabilității ridicate, precum și domeniului larg de acțiune antibacteriană. Zeoliții au fost și sunt utilizați la ora actuală drept compuși anorganici gazdă pentru prepararea unor asemenea materiale [201].

Zeoliții ca și suport pentru metalele antibacteriene au fost tot mai mult studiați și pot fi preparați prin schimbul ionic. Dintre metalele antibacteriene cel mai des utilizate sunt: argintul, cuprul, mercurul, staniu, plumb, bismut, cadmiu, crom, cobalt, nichel, sau un complex de două sau mai multe metale. Dintre acestea argintul, cuprul și zincul, sunt preferențiale, individuale sau sub formă de complecși [129,203-205]. În special argintul individual sau o combinație dintre acesta și cupru sau zinc prezintă proprietăți excelente antibacteriene [206].

Activitatea antibacteriană a zeolitului modificat cu materiale anorganice (Ag, Cu) depinde de mineral, cum ar fi tipul de zeolit, interacțiunea dintre zeolit și materialul anorganic [129,132].

### 7.3. Aplicații ale zeolitului funcționalizat cu argint și cupru

A acțiunea antibacteriană a zeolitului modificat cu ioni de cupru și argint s-a testat pe apă stagnantă provenită dintr-o zonă rezidențială a municipiului Timișoara.

Pentru analiza microbiologică a apei a fost utilizat STAS 3001/91. Prezentul standard stabilește metodele de analiză microbiologică prin care se apreciază nivelul de poluare biologică a apei prin determinarea numărului probabil de bacterii coliforme, numărul probabil de bacterii coliforme termotolerante (coliformi fecali) și a numărului de streptococi fecali.

Un gram de zeolit funcționalizat cu cupru și argint a fost pus în contact cu 1000 ml proba apă stagnantă. Probele au fost ținute la frigider (-4°C) timp de 45 de zile. Analizele bacteriologice au fost realizate în cooperare cu Institutul de Sănătate Publică "Prof.Dr.Leonida Georgescu" Timișoara, România.

Pentru detectarea bacteriilor prezente în apă s-a utilizat *metoda tuburilor multiple*. Prezența bacteriilor coliforme totale se pune în evidență prin testul de prezumție însămânțând apa sau/și diluții decimale într-un număr de tuburi cu mediu de îmbogațire lichid, reacția pozitivă fiind confirmată printr-un test de confirmare pe mediu solid la temperatura de 37°C±0,5°C, timp de 48 de ore. Plecând de la numărul de tuburi pozitive confirmate se calculează folosind tabele statistice, numărul probabil de bacterii coliforme totale [182].

Tabelul 19 prezintă numărul de celule viabile de bacterii coliforme, bacterii coliforme termotolerante (coliformi totali) și streptococi fecali prezente în apă în urma contactului cu 1,00 gram zeolit funcționalizat cu argint de granulație 315-500 μm.

Tabelul 19. Proprietățile antibacteriene ale zeolitului funcționalizat cu argint (315-500 μm) și eficiența de îndepărtare a bacteriilor

Timp de contact [zile]	Număr probabil de bacterii coliforme /100 ml	Eficiența de îndepărtare a bacteriilor coliforme [%]	Număr probabil de bacterii coliforme termo-tolerante (coliformi fecali)/100 ml	Eficiența de îndepărtare a bacteriilor termo-tolerante [%]	Număr probabil de enterococi (streptococi fecali)/100 ml	Eficiența de îndepărtare a enterococilor [%]
0	>1690	0	>1690	0	7	0
7	240	85,79	5	99,70	0	100
31	2	99,88	0	100	0	100
45	0	100	0	100	0	100

Tabelul 20 prezintă numărul de celule viabile de bacterii coliforme, bacterii coliforme termotolerante (coliformi totali) și streptococi fecali prezente în apă în urma contactului cu 1,00 g de zeolit funcționalizat cu argint de granulație 800-1200 μm.



Tabelul 20. Proprietățile antibacteriene ale zeolitului funcționalizat cu argint (800-1200 $\mu\text{m}$ ) și eficiența de îndepărtare a bacteriilor

Timpe de contact [zile]	Număr probabil de bacterii coliforme /100 ml	Eficiența de îndepărtare a bacteriilor coliforme [%]	Număr probabil de bacterii coliforme termotolerante (coliformi fecali)/100 ml	Eficiența de îndepărtare a bacteriilor coliforme termotolerante [%]	Număr probabil de enterococi (streptococi fecali)/100 ml	Eficiența de îndepărtare a enterococilor [%]
0	>1690	0	>1690	0	7	0
7	1609	0	33	98,04	0	100
31	12	99,28	2	99,88	0	100
45	0	100	0	100	0	100

În figura 68 sunt prezentate rezultatele acțiunii antibacteriene a celor două granulații de zeolit modificat cu argint asupra bacteriilor coliforme termotolerante (coliformi fecali).

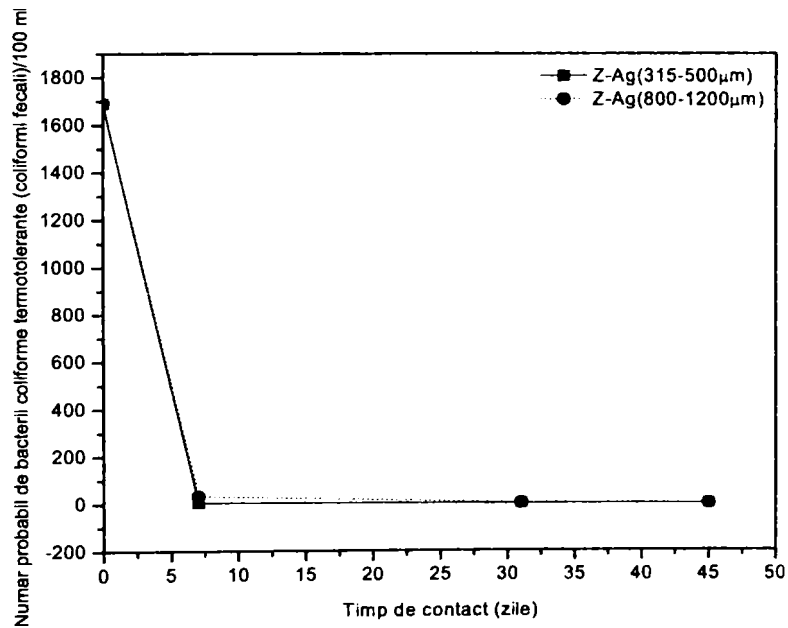


Figura 68. Acțiunea antibacteriană a zeolitului funcționalizat cu argint asupra bacteriilor termotolerante (coliformi fecali)

Figura 69 prezintă rezultatele activității antibacteriene a celor două granulații de zeolit modificat cu argint asupra bacteriilor coliforme (coliformi totali).

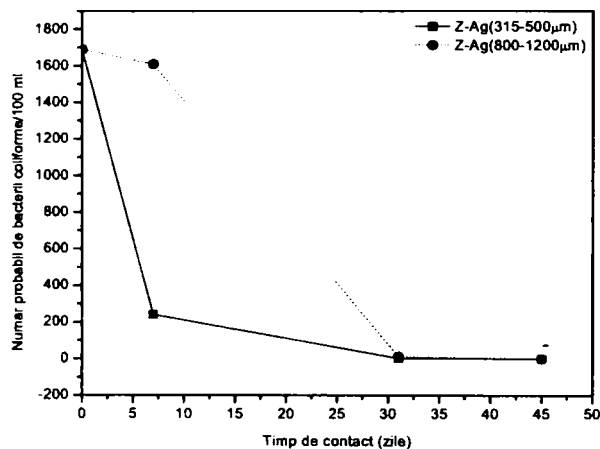


Figura 69. Acțiunea antibacteriană a zeolitului funcționalizat cu argint asupra bacteriilor bacteriilor coliforme (coliformi totali)

Rezultatele activității antibacteriene asupra streptococilor fecali a zeolitului modificat cu argint sunt prezentate în figura 70.

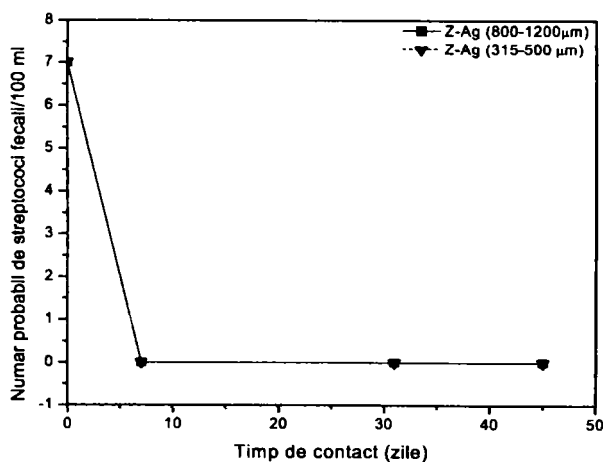


Figura 70. Acțiunea antibacteriană a zeolitului funcționalizat cu argint asupra streptococilor fecali

Se poate observa că, concentrația inițială a coliformilor în proba de apă stagnantă este > 1690, iar concentrația streptococilor este egal 7. Numărul celulelor viabile în cazul streptococilor fecali ajunge la zero după un timp de contact de 7 zile, în

comparație cu numărul viabil de coliformi totali și coliformi fecali când sunt necesare 31-45 de zile de contact pentru a obține același rezultat. Este important de menționat faptul că timpul de contact este un factor important în îndepărtarea microorganismelor din apă, astfel o dată cu creșterea timpului de contact are loc scăderea numărului de celule viabile de microorganisme studiate. De asemenea mecanismul antibacterian al zeolitului funcționalizat cu argint s-a datorat eliberării în timp a argintului, iar abilitatea antimicrobiană s-a datorat concentrației ionilor de argint eliberați în apă. Diferențele dintre activitățile antibacteriene se datorează cantității de argint reținută în rețeaua zeolitică și de suprafața de contact, eficiența mai bună prezentând zeolitul funcționalizat cu argint cu dimensiunea porilor cuprinsă între 315-500  $\mu\text{m}$ .

Tabelul 21 prezintă numărul de celule viabile de bacterii coliforme, bacterii coliforme termotolerante (coliformi totali) și streptococi fecali prezente în apă în urma contactului cu 1,00 gram de zeolit funcționalizat cu cupru de granulație 315-500  $\mu\text{m}$ .

Tabelul 21. Proprietățile antibacteriene ale zeolitului funcționalizat cu cupru (315-500  $\mu\text{m}$ ) și eficiența de îndepărtare a bacteriilor

Timp de contact [zile]	Număr probabil de bacterii coliforme /100 ml	Eficiența de îndepărtare a bacteriilor coliforme [%]	Număr probabil de bacterii coliforme termotolerante (coliformi fecali) /100 ml	Eficiența de îndepărtare a bacteriilor coliforme termotolerante [%]	Număr probabil de enterococi (streptococi fecali) /100 ml	Eficiența de îndepărtare a enterococilor [%]
0	>1690	0	>1690	0	7	0
7	> 1690	0	94	94,43	0	100
31	240	85,79	6	99,64	0	100
45	14	99,17	5	99,70	0	100

Tabelul 22 prezintă numărul de celule viabile de bacterii coliforme, bacterii coliforme termotolerante (coliformi totali) și streptococi fecali prezente în apă după contactul cu 1,00 gram zeolit funcționalizat cu cupru cu dimensiunea cuprinsă între 800-1200  $\mu\text{m}$ .

Tabelul 22. Proprietățile antibacteriene ale zeolitului funcționalizat cu cupru (800-1200  $\mu\text{m}$ ) și eficiența de îndepărtare a bacteriilor

Timp de contact [zile]	Număr probabil de bacterii coliforme/100 ml	Eficiența de îndepărtare a bacteriilor coliforme [%]	Număr probabil de bacterii coliforme termotolerante (coliformi fecali)/100 ml	Eficiența de îndepărtare a bacteriilor coliforme termotolerante [%]	Număr probabil de enterococi (streptococi fecali)/100 ml	Eficiența de îndepărtare a enterococilor [%]
0	>1690	0	>1690	0	7	0
7	>1690	0	175	77,29	0	100
31	1609	4,79	12	99,28	0	100
45	109	93,55	7	99,58	0	100

Din tabelele 21 și 22 se poate observa că pentru zeolitul funcționalizat cu cupru, conținutul de celule viabile în cazul fiecărui microorganism testat scade o dată cu creșterea timpului de contact, însă în cazul coliformilor totali și coliformilor fecali 45 de zile nu sunt suficiente pentru a ajunge la zero.

În figura 71 sunt prezentate rezultatele acțiunii antibacteriene a celor două granulații de zeolit modificat cu cupru asupra bacteriilor coliforme termotolerante (coliformi fecali).

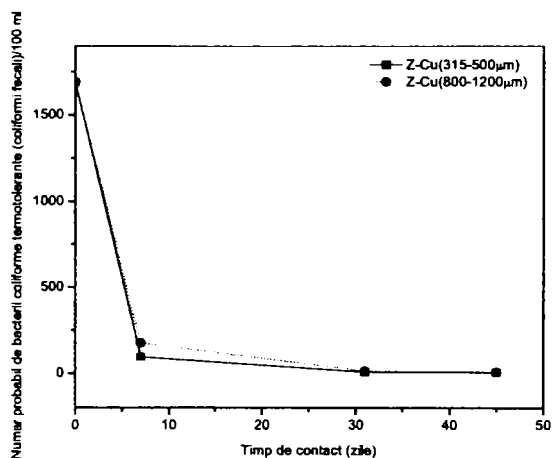


Figura 71. Acțiunea antibacteriană a zeolitului funcționalizat cu cupru asupra bacteriilor termotolerante (coliformi fecali)

Figura 72 prezintă rezultatele activității antibacteriene a celor două granulații de zeolit modificat cu cupru asupra bacteriilor coliforme (coliformi totali).

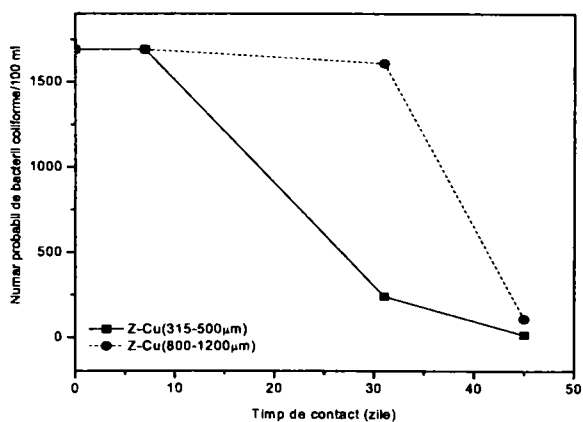


Figura 72. Acțiunea antibacteriană a zeolitului funcționalizat cu cupru asupra bacteriilor coliforme (coliformi totali)

Rezultatele activității antibacteriene asupra streptococilor fecali a zeolitului modificat cu cupru sunt prezentate în figura 73.

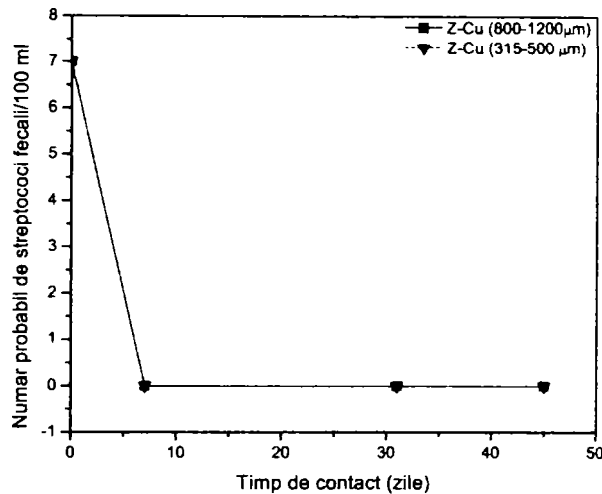


Figura 73. Acțiunea antibacteriană a zeolitului funcționalizat cu cupru asupra streptococilor fecali

Pe baza datelor experimentale obținute se poate concluziona că rezultatele privind activitatea antibacteriană a zeolitului funcționalizat cu cupru a depins de cantitatea de cupru reținut în rețeaua zeolitică și de suprafața de contact. Cele mai bune performanțe de distrugere a microorganismelor de tipul bacteriilor termotolerante (coliformi fecali) și a bacteriilor coliforme (coliformi totali) s-au obținut pentru zeolitul funcționalizat cu cupru cu dimensiunea porilor cuprins între 315-500 μm. În cazul microorganismelor de tipul streptococi fecali nu s-au sesizat diferențe, dar trebuie să se ia în considerare numărul mic al acestora prezent în apa brută (7/100 ml).

În figurile 74 și 75 sunt prezentate rezultatele comparative de activitate antibacteriană a celor două tipuri de zeolit funcționalizat asupra bacteriilor coliforme totale și asupra bacteriilor coliforme termotolerante

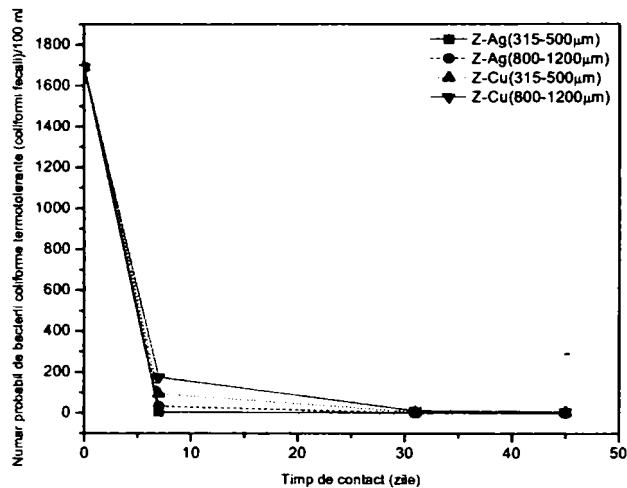


Figura 74. Numărul probabil de bacterii coliforme termotolerante (coliformi fecali)/100 ml funcție de timpul de contact pentru zeolitul funcționalizat cu argint și cupru

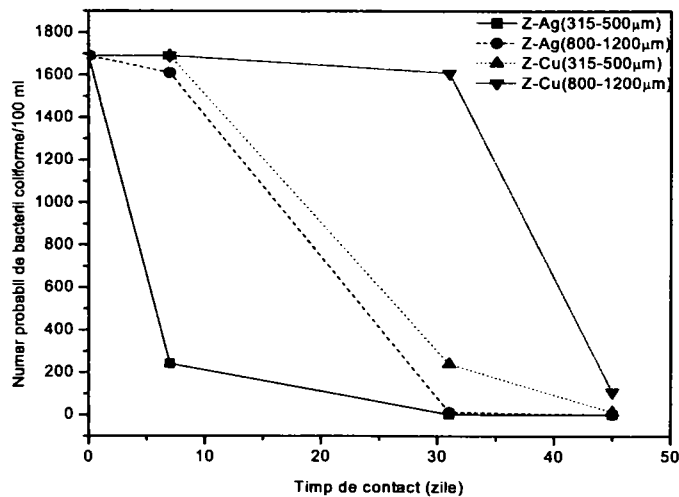


Figura 75. Numărul probabil de bacterii coliforme/100 ml în funcție de timpul de contact pentru zeolitul funcționalizat cu cupru și argint

După cum era de așteptat, eficiența cea mai bună s-a obținut pentru zeolitul funcționalizat cu argint de granulație cuprinsă între 315-500 µm, datorită atât concentrației cât și activității antibacteriene mai ridicată a ionului de argint. Performanța

cea mai slabă s-a observat în cazul aplicării zeolitului funcționalizat cu cupru cu granulația cuprinsă între 800-1200  $\mu\text{m}$ , situație în care după 45 de zile de contact, numărul probabil de coliformi totali și coliformi fecali nu a atins valoarea 0.

## Concluzii

Zeolitul funcționalizat cu cupru și argint a prezentat activitate antibacteriană pentru îndepărtarea coliformilor totali, coliformilor fecali și streptococilor fecali pentru o probă apă stagnantă provenită dintr-o zonă rezidențială din Timișoara.

Ațiunea antibacteriană a zeolitului funcționalizat depinde de anumiți parametri cum ar fi: granulația zeolitului, timpul de contact și tipul (natura) ionilor (Ag, Cu) care determină activitatea antibacteriană și influențează capacitatea de reținere.

Din analizele efectuate în cazul zeolitului funcționalizat cu argint s-a observat o eficiență de 100% în cazul zeolitului de granulație 315-500  $\mu\text{m}$  după un timp de contact de 31 de zile pentru coliformii fecali, iar în cazul coliformilor totali după 45 de zile, numărul acestora a ajuns la zero.

Zeolitul funcționalizat cu argint de granulație 800-1200  $\mu\text{m}$  prezintă și el o eficiență de 100% în cazul ambelor tipuri de microorganisme, dar doar după 45 de zile.

În ceea ce privește îndepărtarea streptococilor fecali s-a observat îndepărtarea lor totală în cazul ambelor granulații de zeolit, dar trebuie să se țină cont și de numărul scăzut al acestora în apa brută.

Zeolitul funcționalizat cu cupru a prezentat o eficiență mai scăzută de îndepărtare a microorganismelor din proba de apă analizată și în cazul coliformilor totali și al coliformilor fecali, 45 de zile nu sunt suficiente pentru distrugerea lor în totalitate.

În ceea ce privește eficiența de îndepărtare a microorganismelor din apa în cazul zeolitului funcționalizat cu cupru se poate observa că zeolitul de granulație 315-500  $\mu\text{m}$  este ușor mai eficient decât zeolitul de granulație 800-1200  $\mu\text{m}$ .

## CAPITOLUL VIII. CONCLUZII FINALE

Studiile de cercetare care constituie obiectul acestei teze de doctorat au avut ca premiză pe de o parte necesitatea îmbunătățirii calității apei destinate consumului uman în vederea asigurării stării de sănătate a populației, și pe de altă parte valorificarea zeolitului natural indigen în procesul de dezinfectie a apei.

Ținând cont de faptul că prin dezinfectia apei se urmărește îndepărtarea, dezactivarea și distrugerea microorganismelor patologice și că agenții uzuali de dezinfectie a apei (clor, ozon, dioxid de clor, etc) prezintă un risc pentru sănătatea umană datorită formării unor subprodusi toxici și cancerigeni, tendințele moderne în domeniu se îndreaptă spre alternative care să înlătore dezavantajele procedeelelor convenționale.

Pe baza acestor considerente, cercetările efectuate în cadrul acestei teze au urmărit sinteza și caracterizarea unor materiale zeolitice funcționalizate cu oligoelemente de tipul cuprului și argintului care să posede proprietăți antibacteriene în scopul utilizării lor în procesul de dezinfectie a apei.

Teza de doctorat este structurată în două părți: prima parte este consacrată studiului teoretic, iar cea de-a doua prezintă rezultatele cercetărilor experimentale.

În prima parte este prezentat stadiul actual al cunoașterii în acest domeniu și cuprinde trei capitole.

Capitolul I cuprinde aspecte legate de procedeele de dezinfectie a apei. Sunt prezentate procedeele convenționale de dezinfectie subliniindu-se avantajele și dezavantajele acestora. De asemenea sunt arătate utilizările celor două elemente (cupru și argint) cu proprietăți oligodinamice în procesul de dezinfectie al apei, prezentându-se atât proprietățile pe care trebuie să le îndeplinească cele două elemente pentru a avea acțiune oligodinamică cât și dezavantajele pe care le ridică utilizarea acestora în procesul de dezinfectie al apei.

Capitolul II este consacrat zeoliților fiind prezentate următoarele aspecte: structura zeoliților, clasificarea structurală a acestora, nomenclatura zeoliților, proprietățile și aspecte privind obținerea și utilizarea zeoliților naturali, sintetici și modificați. Sunt prezentate succint proprietățile de stabilitate mecanică, în mediu acid, termică și funcțională ale zeoliților.

În capitolul III sunt prezentate tehnicile utilizate pentru caracterizarea elementară, structurală, morfologică și electrochimică. Prin caracterizarea electrochimică se evidențiază speciile electroactive din rețeaua zeolitică.

Partea a II-a a tezei cuprinde rezultatele cercetărilor experimentale efectuate în scopul obținerii, caracterizării și aplicării materialelor zeolitice funcționalizate cu argint și cupru în dezinfectia apei.

În capitolul IV sunt descrise materialele și metodele folosite în cercetările experimentale. Analiza morfologică și compozițională a zeolitului natural și funcționalizat au fost caracterizate cu ajutorul spectrometriei de emisie în plasmă (ICP-AES), spectrometriei cu laser (LIBS), spectrometriei de raze X (XRD), microscopia de scanare electronica (SEM), microscopia de forță atomică (AFM) și spectroscopia în infraroșu (IR).



Caracterizarea electrochimică a zeolitului natural și modificat s-a realizat prin voltametrie ciclică (VC) utilizând ca și electrod de lucru, electrodul de diamant dopat cu bor (BDD).

Capitolul V prezintă caracterizarea fizico-chimică a zeolitului natural din zona Mirșid utilizat în sinteza materialului zeolitic funcționalizat cu proprietăți antibacteriene.

Capitolul VI prezintă obținerea și caracterizarea fizico-chimică a zeolitului funcționalizat cu cupru și argint pentru cele două granulații de zeolit de 800-1200  $\mu\text{m}$  și respectiv, 315-500  $\mu\text{m}$ . Pe baza rezultatelor privind sinteza și caracterizarea fizico-chimică a zeolitului funcționalizat cu cupru și argint s-a propus procesul tehnologic de obținere a acestora.

Capitolul VII conține studiile privind procesul de dezinfectie al apei cu ajutorul zeolitului funcționalizat cu cupru și argint.

Cercetările prezentate în această teză evidențiază următoarele contribuții originale:

1. S-a determinat compoziția elementară calitativă a zeolitului natural identificându-se prezența următoarelor elemente: Al, Ca, Fe, Mg și Ti cu ajutorul tehnicii de spectroscopie laser (LIBS).

2. Măsurarea cu precizie a intensităților liniilor apărute în spectrul de difracție de raze X, a permis identificarea clinoptilolitului natural ca și componentă majoritară și în cantitate mai mică a ilitului, quartz-ului și albitului.

3. Pentru zeolitul natural din zona Mirșid, România având ca și component majoritar clinoptilolitul s-a evidențiat prezența unor cristale lamelare cu muchii bine definite, cu ajutorul tehnicii de microscopie de scanare electronică (SEM),

4. S-a observat mărirea particulelor de zeolit natural din zona Mirșid, România ca fiind cuprinsă între 102,7 și 307,9 nm cu ajutorul microscopiei de forță atomică (AFM).

5. Condiția ca raportul molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  să nu depășească valoarea 14 pentru reținerea uniformă a ionilor de cupru și argint și prezența majoritară a clinoptilolitului în compoziția zeolitului, în care raportul molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  determinat a fost de 9,27 certifică că zeolitul de Mirșid să fie adecvat pentru a se obține zeolit modificat cu argint și cupru cu proprietăți antibacteriene.

6. Înainte de obținerea materialului zeolitic cu proprietăți antibacteriene s-a determinat selectivitatea acestuia pentru reținerea celor două tipuri de ioni prin stabilirea capacității totale de reținere atât pentru cupru cât și pentru argint. De asemenea s-a urmărit și influența granulației și a formei chimice a zeolitului asupra capacității de reținere.

7. S-a determinat capacitatea totală de reținere a zeolitului natural pentru cele două oligoelemente. În cazul argintului, capacitatea de reținere a zeolitului natural a fost de aproximativ 0,1 mg Ag/g zeolit, iar în cazul cuprului a fost de 0,02 mg Cu/g zeolit. Reținerea cuprului a decurs cu o viteză mai lentă, comparativ cu cea a argintului, iar capacitatea de reținere a zeolitului natural pentru cupru a fost de aproximativ cinci ori mai mică decât față de argint. Granulația și tratarea chimică a zeolitului a influențat reținerea cuprului pe zeolit și nu a influențat semnificativ reținerea argintului datorită afinității ridicate a zeolitului pentru argint. Selectivitatea mai ridicată a zeolitului față de argint s-ar putea datora atât rezultatului polarizabilității ridicate a

cationului de argint comparativ cu cel de cupru datorită densității de sarcină cât și probabilității adsorbției la suprafață ca oxid de argint.

8. Metodele de obținere ale zeoliților funcționalizați cu cupru și argint au fost selectate pe baza considerentului că, cantitatea de elemente reținute în/pe rețeaua zeolitică trebuie să fie mai mică decât capacitatea de reținere a zeolitului pentru elementul respectiv în vederea îmbunătățirii activității antibacteriene.

9. Prin metodele de obținere utilizate, cantitățile de cupru și argint determinate cu ajutorul spectrometriei de emisie în plasmă (ICP-AES) au fost de 0,004 mg Cu/g zeolit și 0,006 mg Ag/g zeolit pentru granulația de 800-1200  $\mu\text{m}$  și de 0,005 mg Cu/g zeolit de 0,008 mg Ag/g zeolit pentru granulația de 315-500  $\mu\text{m}$ . Reținerea unei cantități mici de oligoelement comparativ cu capacitatea totală de reținere a zeolitului pentru aceste elemente a fost necesară pentru a se evita depunerea acestora pe zeolit sub o altă formă decât cea ionică, aceasta din urmă fiind răspunzătoare de activitatea antibacteriană. Granulația zeolitului a influențat cantitatea de argint reținută prin metoda de obținere utilizată, chiar dacă nu a influențat capacitatea totală de reținere pentru acest ion. Acest aspect s-ar putea datora diferenței de timp de contact aplicat [216].

10. S-a fost demonstrată o influență slabă a granulației zeolitului asupra reținerii cuprului și argintului, arătându-se că zeolitul de granulație 315-500  $\mu\text{m}$  a prezentat o capacitate de reținere mai bună pentru cei doi cationi, lucru demonstrat cu ajutorul spectrometriei laser.

11. S-a observat că prin tratarea termică a zeolitului modificat cu cupru și argint, intensitatea relativă a peak-ului din spectrul laser, corespunzător elementului respectiv a crescut, aspect care ar putea fi atribuit atât pierderii apei din rețeaua zeolitului cât și formării unor specii mai reduse, de exemplu Cu (I) și respectiv „clusterelor” cu exces de sarcină pozitivă ai argintului.

12. Nu au fost detectate modificări ale fazei cristaline în timpul sintezei și nici prezența unor alte faze care să corespundă prezenței speciilor dopante, fapt care se datorează cantității mici de cupru și argint reținute în rețeaua zeolitică.

13. Influența tratării termice asupra zeolitului modificat cu cupru și argint a fost semnalată prin rezultatele spectrelor XRD și s-a manifestat asupra formei de tip clinoptilolit și albit din compoziția zeolitului, prin diminuare în forma clinoptilolit și îmbogațire în forma albit.

14. S-au observat mici modificări ale morfologiei zeolitului în prezența speciilor dopante, prin evidențierea unor mici aglomerări la suprafața zeolitului și netezirea muchiilor tetraedrelor. Imaginea SEM a arătat că prin tratarea termică a zeolitului modificat cu cupru s-a obținut o structură amorfă pe suprafața zeolitului care s-ar putea datora oxizilor de cupru, aceștia îmbunătățind activitatea catalitică a materialului. În urma tratamentului termic a zeolitului modificat cu argint ar putea avea loc o dispariție a particulelor subcoloidale și aglomerarea lor sub formă de particule de argint sau oxizi de argint pe suprafața zeolitică [216].

15. S-a demonstrat îmbunătățirea ariei suprafeței zeolitului funcționalizat cu cupru și argint, precum și prezența unor particule de dimensiuni mai mici care dovedesc evitarea proceselor de precipitare ale oligoelementelor, procese nedorite care ar influența negativ activitatea antibacteriană a acestora.

16. S-au semnalat pentru zeolitul funcționalizat cu cele două tipuri de cationi, din spectrele IR, mici modificări ale frecvenței și intensității benzilor de vibrație, legăturilor interne și de întindere asimetrică tetraedrică internă caracteristice zeolitului. Prin tehnica IR s-a dovedit de asemenea, că nu s-a modificat cristalinitatea probei, proprietate determinată prin utilizarea raportului de densitate optic corespunzător lungimii de undă de 606,5 și 468,6  $\text{cm}^{-1}$ . Cantitatea de apă reținută în canalele zeolitice, caracterizată prin benzile corespunzătoare lungimilor de undă 1630-1640  $\text{cm}^{-1}$  a fost influențată de tipul cationului reținut și de tratarea termică a zeolitului. Funcționalizarea zeolitului cu argint a condus la o micșorare mai semnificativă a cantității de apă reținută în canalele zeolitice, comparativ cu funcționalizarea cu cupru. Cantitatea de apă legată coordinativ de canalele zeolitice caracterizate prin benzile corespunzătoare lungimilor de undă de la 3360 la 3540  $\text{cm}^{-1}$  a fost influențată doar de procesul de tratare termică și nu de tipul cationului.

17. Caracterizarea electrochimică a zeolitului funcționalizat cu cupru și respectiv argint utilizând tehnica voltametriei ciclice cu ajutorul electrodului de diamant dopat cu bor (BDD) a permis o evaluare calitativă în ceea ce privește studiul speciilor redox încapsulate în/pe zeolit. Prezența formei ionice a oligoelementelor în/pe rețeaua zeolitică a fost demonstrată prin rezultatele primei scanări ale voltamogramei ciclice. În plus, pentru zeolitul funcționalizat cu argint din forma voltamogramei ciclice obținută prin scanare în sens catodic s-a identificat prezența clusterelor de argint. Rezultatele electrochimice au încurajat aplicarea zeoliților funcționalizați cu argint și cupru ca și agenți antibacterieni [216].

18. Pe baza datelor experimentale s-a stabilit un proces tehnologic de obținere a zeolitului natural funcționalizat cu ioni de cupru și argint pentru aplicarea acestora în procesul de dezinfectie al apei, în vederea potabilizării. Acest proces se încadrează în categoria proceselor tehnologice nepoluante de potabilizare a apei.

19. Caracterizarea microbiologică a apei stagnante provenită dintr-o zonă rezidențială a municipiului Timișoara a demonstrat prezența unui număr ridicat de microorganisme de tipul coliformi totali ( $> 1690/100$  ml apă), coliformi termotolerante (coliformi fecali) ( $>1690/100$  ml apă) și a unui număr redus de streptococi fecali (7/100 ml).

20. Prin acțiunea antibacteriană a zeolitului funcționalizat cu cupru, testată pentru o perioadă de 45 de zile s-a dovedit o scădere semnificativă a numărului de microorganisme, dar pentru bacteriile coliforme totale și bacteriile coliforme termotolerante (coliformi fecali) nu s-a ajuns la eliminarea totală din apă. Totuși, față de numărul inițial de microorganisme prezente în apă după perioada testată, în funcție de granulația zeolitului s-a ajuns la un număr mic de microorganisme: coliformi totali (109/100 ml apă pentru granulația 800-1200  $\mu\text{m}$  și 14/100 ml pentru granulația 315-500  $\mu\text{m}$ ), coliformi termotolerante (coliformi fecali) (7/100 ml apă pentru granulația 800-1200  $\mu\text{m}$  și 5/100 ml pentru granulația 315-500  $\mu\text{m}$ ).

21. Din analizele efectuate în cazul zeolitului funcționalizat cu argint s-a observat o eficiență de 100% în cazul zeolitului de granulație 315-500  $\mu\text{m}$  după un timp de contact de 31 de zile pentru coliformii termotolerante (coliformii fecali), iar pentru coliformii totali eficiența de 100% a fost atinsă după 45 de zile de contact.

22. Activitatea antibacteriană a zeolitului funcționalizat este influențată de o serie de parametri, cum ar fi: granulația materialului zeolitic, tipul oligoelementului (Ag, Cu) care influențează și capacitatea de reținere precum și timpul de contact [216].

23. Materialele zeolitice funcționalizate cu ioni metalici de cupru și argint sintetizate și caracterizate în cercetările experimentale pot fi utilizate cu succes în procesul de dezinfecție al apei.

24. Contribuțiile originale ale studiilor efectuate în prezenta teză de doctorat pot constitui o alternativă în dezvoltarea și îmbunătățirea tehnologiei de tratare a apei destinate consumului uman, în vederea asigurării protecției „calității vieții umane”.

# BIBLIOGRAFIE

1. \*\*\*Guidelines for Drinking-water Quality, Vol. 1, 3<sup>rd</sup> Edition, World Health Organization, 2006, Geneva, ISBN 92 4 154638 7.
2. W. Stumm Water and Endangerend Ecosystem, Ambio, Journal of the human environ., 15, 4, 1986, 201.
3. \*\*\*The Council of the European Communities water for human consumption, 80, 778, EEC, 183.
4. V.Rojanschi, F.Bran, G.Diaconu, Protectia si ingineria Mediului, Ed. Economica, Bucuresti, 1997.
5. G.Burtica, I. Vlaicu, A. Negrea, Tratarea cu clor a apei in scop potabil, Ed.Politehnica Timisoara, 2002.
6. \*\*\*USEPA, Office of Water (4607) EPA 815-R-99-014 April 1999, Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual, Chapter 2: "Disinfectant use in water treatment".
7. \*\*\*AWWA (American Water Works Association), Water Quality and Treatment. F.W.Pontius (editor). McGraw-Hill, New York, NY, 1990.
8. L.D. DeMers, R.C. Renner, Alternative Disinfection Technologies for Small Drinking Water Systems, AWWA and AWWARF, Denver, CO, 1992.
9. H. Galal-Gorchev, Chlorine in water disinfection, Pure & Appl. Chem., 68, 9, IUPAC, 1996, 1731.
10. R.M.Clark et al. In Safety of Water disinfection: Balancing Chemical&Microbial Risks, ILSI Press, Washington, 1996 , 181.
11. K.E Longley, B.Roberts, Water engineering and management, Reference Handbook, 31, 1982, 27.
12. J.C. Morris, Health perspective in the oxidative treatment of water for potable supply. National Institute for Water Supply, Leidschendam, the Netherlands, 1982.
13. \*\*\*World Health Organization. Guidelines for Drinking-water quality, 2<sup>nd</sup> Volume 1-Recommendations. WHO, Geneva, 1993.
14. \*\*\*World Health Organization. Guidelines for Drinking-water quality, 2<sup>nd</sup>, Volume 2-Health Criteria and others supporting information WHO, Geneva, 1996
15. S.Regli et al. In Safety of Water Disinfection: Balancing Chemical & Microbial Risks, ILSI Press, Washington, 1993, 39.
16. T.S.Bedulivich, M.N. Svetlakova, N.N. Trakhtman., Chemical Abstracts, 48, 1954, 2953.
17. M.A.Bernarde et al , J. Appl. Microbiol., 15, 2, 1967, 257.
18. D.J. Gates, The Chlorine Dioxide Handbook; Water Disinfection Series. AWWA Publishing, Denver, CO, 1998.
19. C.L Harris,The Effect of Predisinfection With Chlorine Dioxide on the Formation of Haloacetic Acids and Trihalomethanes in a Drinking Water Supply, Master's

- Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA., July 21, 2001.
20. D.Rittmann, A. Tarquin, Impact of Mixing Chlorine with Chlorine Dioxide on TTHMs Formation in Drinking Water, *Journal of Water Engineering and Management*, August & September 2002.
  21. D.Rittmann, Impact of  $\text{Cl}_2$  In The Generation of  $\text{ClO}_2$  On DBPs In Drinking Water, Doctoral Dissertation, University of Texas at El Paso, El Paso, Texas, July, 1999.
  22. B. Langlais, D.A. Reckhow, D.R. Brink (editors). *Ozone in Drinking Water Treatment: Application and Engineering*. AWWARF and Lewis Publishers, Boca Raton, F, 1991.
  23. K.A.Rehme, J.C. Puzak, M.E. Beard, C.F. Smith, R.J. Paur. Evaluation of Ozone Calibration Procedures, EPA-600/S4-80-050, EPA, Washington, D.C, February, 1980.
  24. K. L. Rakness, K. M. Corsaro, G. Hale, B. D. Blank, Wastewater Disinfection with Ozone: Process Control and Operating Results. *Ozone: Science and Engineering*, 15, 6, 1993, 497.
  25. J. C. Joret, V. Mennecart, C Robert, B. Compagnon, P. Cervantes, Inactivation of indigenous bacteria in water by ozone and chlorine. *Water Science and Technology*, 35, 1997, 8.
  26. C.N. Haas, R.S.Engelbrecht, *Water Res.*, 14, 1980, 1744.
  27. G. Kirmeyer , *Optimizing Chloramine Treatment*. AWWARF, 1993.
  28. C.D. Norton, M.W. LeChevallier, *J. AWWA*, 89(7), 1997, 66.
  29. R.L Valentine "Chloramine Decomposition in Distribution System and Model Waters." AWWA, Denver, CO,1998.
  30. \*\*\*USEPA, Office of Water (4607) EPA 815-R-99-014, *Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual*, Chapter 4, April 1999.
  31. \*\*\*USEPA, Office of Water (4607) EPA 815-R-99-014, *Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual*, Chapter 3, April 1999.
  32. \*\*\*USEPA, Office of Water (4607) EPA 815-R-99-014, *Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual*, Chapter 6 , April 1999.
  33. S. Farouq, C.N.Kuruncz, T.D. Waite, *Water research*, 27, 1993, 1177.
  34. \*\*\*PUROLITE International Ltd.Cat.,Paris,Milano,Cardiff, 1993.
  35. \*\*\* *Desinfection by-products in water treatment*, Lewis Publishers, 1996.
  36. V.Rus, N.Strâmbeanu, *Schimbul ionic, Principii teoretice și aplicații în alimentările cu apă*.
  37. F. Solsona, J. P. Méndez, *Pan American Center for Sanitary Engineering and Environmental Sciences, Water Disinfection*, 2003.
  38. \*\*\*AWWA. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 19<sup>th</sup> Edition ,1995.
  39. \*\*\*J. Katz, Fernandez Carbajales, *Antimycotic ectoparasitocidal product-external use*, US Patent 6120785, September 19, 2000.
  40. N. Grier, *Silver and its compounds, Disinfection, sterilization and preservation*, edited by S.Block, Lea and Febiger, Philadelphia, 1983.
  41. A.Goetz, R.L. Tracy, F.S. Harris, *The oligodynamic effect of silver, Silver in Industry* edited by Lawrence Addicks, Reinhold Publishing Corp. NY, 1940.

42. Y. Matsumura, K. Yoshikata, S.Kunisaki, T.Tsuchido, *Applied and Environmental Microbiology*, 2003, 4278.
43. D.W.Ferguson, J.T. Gramith, M.J. McGuire, *J. AWWA*, 83,5, 1991, 32.
44. D.W.Ferguson, M.J. McGuire, B. Koch, R.L. Wolfe, E.M. Aieta. *J. AWWA*, 82,4, 1990, 181.
45. \*\*\*Culp/Wesner/Culp. *Handbook of Public Water Systems*. Van Nostrand Reinhold, New York, NY, 1986.
46. P.C. Singer "Formation and Characterization of Disinfection Byproducts." Presented at the First International Conference on the Safety of Water Disinfection: Balancing Chemical and Microbial Risks, 1992.
47. P.C Singer, G.W. Harrington. "Coagulation of DBP Precursors: Theoretical and Practical Considerations." Conference proceedings, AWWA Water Quality Technology Conference, Miami, FL., 1993.
48. B.G.Oliver, D.B. Shindler., *Env. Sci. Tech.*, 14,12, 1980, 1502.
49. J.K., Wachter, J.B. Andelman., *Env. Sci. Technol.* 18,111, 1984, 811.
50. A.A. Karimi , P.C. Singer., *J. AWWA.*, 83,3, 1991, 84.
51. P.C., Singer, S.D. Chang, *J. AWWA.*, 81,8, 1989, 61.
52. \*\*\*G.C. White, *Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants*. Van Nostrand Reinhold, New York, NY. 1992.
53. A.A. Stevens, L.A. Moore, R.J. Miltner, *J. AWWA.*, 81,8, 1989, 54.
54. M.E. Alvarez, R.T. O'Brien, *Appl. Envir. Microbiol.* 44, 1982 , 1064.
55. E. H.Ghandbari, *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*, R. L. Jolley, et al. (editors), Lewis, Chelsea, MI. 1983.
56. S. D. Roller , *Water Res.* 14, 1980, 635.
57. M.W. LeChevallier, *AWWA Water Quality Technology Conference Part II*, Boston, Massachusetts, 1997.
58. L.R.J. Liyanage , *Environ. Sci. & Tech.*, 31,7, 1997, 1992.
59. D. Gregory, K. Carlson.. "Applicability of Chlorine Dioxide for Cryptosporidium Inactivation." *Proceedings 1998 Water Quality Technology Conference*, San Diego, CA. 1998.
60. G., Gordon, *J. AWWA.* 82,4, 1990, 160.
61. K.S. Werdehoff, P.C. Singer, *J. AWWA.*, 79,9, 1987, 107.
62. E.M.Aieta, P.V. Roberts, M. Hernandez. , *J. AWWA*, 76,1, 1984, 64.
63. M.G.Noack, R.L.Doerr,Reaction of chlorine, chlorine dioxide and mixtures of humic acid: An interim report conference proceedings, *Second Conference on the Environmental impact of water chlorination*, Gatlinburg, TN
64. R.G. Rice, *Ozone Reference Guide*. Electric Power Research Institute, St. Louis, MO. 1996.
65. W.H.Glaze, J.W.Kang, *J.AWWA*, 88,5, 1988, 57.
66. D.L.Georgeson, A.A.Karimi, *Ozone Sci. Engrg.* 10, 3, 1988, 255.
67. I.H. Suffet, C. Anselme, J. Mallevalle, *Removal of Tastes and Odors by Ozonation*, Conference proceedings, *AWWA Seminar on Ozonation: Recent Advances and Research Needs*, Denver, CO, 1986.
68. M.L Price, *Ozone and Biological Treatment for DBP Control and Biological Stability*, *AWWARF and AWWA*, Denver, CO, 252, 1994.
69. D.S Boyce, *Water Res.*, 15, 1981, 759.



70. M.J McGuire, S.W. Krasner, J. Gramith. Comments on Bromide Levels in State Project Water and Impacts on Control of Disinfection Byproducts Metropolitan Water District of Southern California, 1990.
71. S.W.Krasner, W.H. Glaze, H.S. Weinberg, *J. AWWA*, 85,5, 1993, 62.
72. J.G.Jacangelo, N.L.Patania, K.M.Reageen, E.M.Aieta, S.W.Krasner, M.J.McGuire, *J.AWWA*, 81, 8, 1989, 74.
73. M.P. Esposito, The Inactivation of Viruses in Water by Dichloramine. Master's thesis, Univ. Cincinnati, Ohio, 1974.
74. R.L. Wolfe, N.R. Ward, B.H. Olson., *J. AWWA.*, 76,5, 1984, 74.
75. Hazen & Sawyer, *Disinfection Alternatives for Safe Drinking Water*, Van Nostrand Reinhold, New York, NY, 1992.
76. P.C.Singer, J.H. Borchardt, J.M. Colthurst., *J. AWWA.*, 72(10), 1980, 573.
77. L. Tosheva, Zeolite macrostructures, Licentiate thesis, Lulea University, Sweden, 1997.
78. M.Crueanu, E.Popovici, N. Balba, Naun N., Vladescu L., Site moleculare zeolitice, Editura Stiintifica si Eciopedica, Bucuresti, 1986.
79. A.Pfenninger, *Molecular Sieves - Science and Technology*; Springer, Berlin, 2, 1999, 163.
80. A.Omegna, Flexibility of the Aluminium Coordination in Alumino-Silicates. Structure of Dealuminated Zeolites and Feasibility of Realumination, Doctoral Thesis, Zurich, 2003.
81. G. Petrini, G. Leofanti, M. A. Mantegazza, F.Pignataro, American Chemical Society, Washington, 626, 1996, 33.
82. A.Zecchina, S. Bordiga, C.Lamberti, G.Ricchiardi, D.Scarano, G. Petrini, G.Leofanti, M. Mategazza, *Catalysis Today*, 32, 1996, 97.
83. H.Yahiro, M.Iwamoto, *Appl. Catal. A-Gen*, 222(1-2), 2001, 163.
84. H. Van Bekkum, E.M.Flanigen, J.C.Jansen, (EDS), *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Elsevier, Amsterdam, 1991.
85. P.Behreins, G.D.Stucky, *Comprehensive Chemistry*, G.Alberti, T.Bein (Eds), Elsevier, Oxford, 7, 1996, 721.
86. M. Goepper, H.X.Li, M.E.Davis, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1992, 1665.
87. A.J.Rabo, *Zeolite Chemistry and catalysis*, Cap.4,. Edit. Am. Chem. Soc. Washington D.C., 1978, 347.
88. D.W.Breck, *Zeolite molecular sieves*, published by John Willey and Sons, 1973.
89. T.Armbruster in: A.Galarnau, F.Di Renzo, F.Faujula, J.Vedrine (Eds.), *Studies in Surface and Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 135, 2001, 13.
90. R.M.Barrer, *Trans.Faraday Soc.*, 1944, 555.
91. V.J.Inglezakis, *Journal of Colloid and Interface Science* 281, 2005, 68.
92. C.Guido, A.Langella, M.Pansini, P.Cappelletti, *Clays and Clay Minerals*, 50, 2002, 127.
93. J.C.Seaman, T.Meehan, P.M.Bertsch, *Journal of Environmental Quality*, 30, 2001, 1206
94. Z.Li, D.Alessi, L.Allen, *Journal of Environmenatl Quality*, 31, 2002, 1106.
95. V.P.Evangelou, J. Lumbanraja, *Soil Sci. Soc. America Journal* 66, 2002, 445.
96. M.Rozic, C. Cerzan-Stefanovic, S.Kurajica, *Water Research*, 34, 2000, 3675.



97. L.B.Sands,F.A.Mumpton(eds.), *Natural Zeolites, Occurrence, Properties and Use*, Pergamon Press, Oxford, 1978, 3.
98. R.Leyva-Ramos, G.Aguilar-Armenta, L.V.Gonzalez-Gutierrez, R.M.Guerrero-Coronado, J.Mendoza-Barron, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79, 6, 2004, 651.
99. D.S.Coombs,A.Alberti,Th Armbruster, G.Artioli, C.Colella, *Recommended nomenclature for zeolite minerals ; Report of the subcommittee on zeolite of the International Mineralogical Ass., Commission on New Minerals and Mineral Nemes*, 1998.
100. K.Jansen, *Microporous Materials (H.Robson, Eds.)*, 22, 1998, 531.
101. L.Savici, *Aparate de analiză fizico-chimică*, Editura Tehnică, București, 1980.
102. D.N.Todor, *Analiza termică a mineralelor*, Editura Tehnică București, 1972.
103. A.Butucelea, *Tehnici noi în spectroscopie*, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1984.
104. E.Cordoș, C.Manoliu, *Spectrometria de absorbție și fluorescență atomică*, Editura Academiei, București, 1984.
105. C. Gheorghies, *Controlul structurii fine a metalelor cu radiații X*. Editura Tehnică, București, 1990.
106. M.Ștefănescu, *Metode Fizico-Chimice aplicate în chimia analitică*, Editura Politehnica, Timisoara, 1998.
107. D.G.Davies et al., *Science* 8, 2, 280, 1998, 295.
108. D.Tobler,L. Warner , *Medical Device & Diagnostic Industry* 27, 5, 2005, 164.
109. B.Gibbins, *Ostomy Wound Management* 49, 6, 2003, 5.
110. T.Sun, K.Seff, *Chemical Reviews*, 94, 4, 1994, 857.
111. H.S.Peavey, D.R.Rowe, *Tchnobanogloss G., Environmental Engineering*, McGraw-Hill Publishing Company, New York, 1985.
112. \*\*\* N.A.Samad, D.D.Back, *Water disinfection method using metal-ligand complexes*, US Patent, No. 5632904, May 1997.
113. \*\*\* B.Gibbins, L.Warner, *The role of Antimicrobial Silver Nanotechnology*, *Medical Device & Diagnostic Industry*, August 2005.
114. M.T.Yahya, et al., *Canadian Journal of Microbiology*, 36(2), 1990, 109.
115. \*\*\* Meyer W.Craig, *Water Engineering & Management*, 148, 2001, 11.
116. I.Iznaga,Rodriguez, V.Petranovskii, F.F.Castillon, M.H.Farias, *Optical Materials*, 29, 2006, 105.
117. G. Binnig, C.F. Quate, Gerber, Ch., *Phys. Rev. Lett.*, 56, 9, 1986, 930.
118. \*\*\* A. Settle Frank, *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, 1997.
119. A.De Giacomo, O. De Pascale, *Laser Induced Plasma Spectroscopy by air spark ablation*, *Thin Solid Films* 453 –454, 2004, 328.
120. M. Kompitsas, F. Roubani-Kalantzopoulou, I. Bassiotis, A. Diamantopoulou, A. Giannoudakos *Laser induced plasma spectroscopy as an efficient method for elemental analysis of environmental samples*, *Proceedings of EARSeL-SIG-Workshop LIDAR, Dresden/FRG, June 16 – 17, 2000*.
121. A .Top, S. Ulku, *Applied Clay Science* 27, 2004, 13.

122. \*\*\* Z. Hagiwara, S. Hoshimo, H. Ishino, S. Nohara, Zeolite particles retaining silver ions having antibacterial properties, United States Patent, 4911898, 27 March 1990.
123. F.-S Xiao, W. Zhang, M. Jia, Y. Yu, C. Fang, *Catalysis Today*, 50, 1999, 117.
124. R. Beer, G. Calzaferri, J. Li, B. Waldek, *Coordination Chemistry Reviews*, 111, 1991, 193.
125. Y. Kim, K. Seff, *Journal American Chemical Society*, 99, 1977, 7055.
126. G. Calzaferri, L. Forss, *Helv. Chim. Acta* 69, 1986, 873.
127. D. R. Rolison, *Chem. Rev.*, 90, 1990, 867.
128. \*\*\* R. Niira, T. Zamamoto, M. Uchida, Antibiotic Zeolite, US Patent 4938958, 1990.
129. M. Rivera-Garza, M. T. Olguin, I. Garcia-Sosa, D. Alcantara, G. Rodriguez-Fuentes, *Microporous and Mesoporous Materials*, 39, 2000, 431.
130. \*\*\* I. Bull, A. Moini, G. S. Koermer, J. A. Patchett, W. M. Jaglowski, S. Roth, US Pat. 20070134146, 2005.
131. M. C. Campa, G. Minelli, G. Moretti, I. Pettiti, A. Porta, *Catal. Lett.*, 23, 1994, 141.
132. Z. Yuhang, X. Meisheng, Y. Ying, H. Caihong, *Applied Clay Science*, 27, 2004, 215.
133. \*\*\* D. C. Freeman, Pat. USA 3013989, 1961.
134. \*\*\* D. W. Breck, C. R. Castor, R. M. Milton Pat. USA 3013990, 1961.
135. A. Barbat, A. Marton, Tufuri vulcanice zeolitice, Editura Dacia, Cluj-Napoca, 1989.
136. C. E. Marshall, *J. Phys Chem.*, 43, 1939, 1155.
137. C. E. Marshall, W. E. Bergman, *J. Am Chem Soc*, 63, 1941, 1911.
138. C. E. Marshall, C. A. Krinbill, *J. Am. Chem. Soc.* 64, 1942, 1814.
139. C. E. Marshall, A. D. Ayer, *J. Am. Chem. Soc.* 70, 1948, 1297.
140. C. E. Marshall, *J. Phys Chem*, 52, 1948, 1284.
141. M. V. Susic, N. Petranovic, *Electrochim Acta*, 23, 1978, 1271.
142. M. V. Susic, *Electrochim. Acta*, 24, 1979, 535.
143. N. Petranovic, M. V. Susic, *Zeolites*, 3, 1983, 271.
144. B. R. Shaw, K. E. Creasy, *Electrochemistry in dry zeolite crystals*. Abstract of the 8<sup>th</sup> International Zeolite Conference. Amsterdam, 1989.
145. K. E. Creasy, B. R. Shaw, *J. Electrochem Soc*, 22, 1996, 2353.
146. N. Petranovic, D. Minic, *Ceram. Int*, 22, 1996, 317.
147. \*\*\* D. C. Freeman, US Patent No. 3,186,875; 1965, Br Patent No. 999,948; 195.
148. \*\*\* C. C. Liang, Ger. Patent No. 2,228,843; 1973.
149. M. M. Thackeray, J. Coetzer, *Solid State Ionics*, 6, 1982, 135.
150. \*\*\* Furukawa Battery Co., Ltd, Jp Patent No. 58,012,263; 1973.
151. \*\*\* Sanyo Electric Co., Ltd. Jp. Patent No. 58,103,776; 1983.
152. \*\*\* D. Wang, W. Yu, B. Zhu, W. Yuan, X. Jia, Chn Patent No. 86,103,796; 1987.
153. W. Yang, H. Yang, J. Zhang, *Dianchi*, 21, 1991, 3.
154. S. Slane, M. Salomon, *J. Power Sources*, 12, 1995, 24.
155. N. Munichandraiah, L. G. Scanlon, R. A. Marsh, B. Kumar, A. K. Sircar, *J. Appl. Electrochem*, 25, 1995, 857.
156. \*\*\* T. Inemasu, H. Yoshihisa, Jp. Patent No. 10,270,018; 1998.
157. \*\*\* F. Gao, P. H. Mitchell, J. Barker, J. Swoyer, US Patent No. 5,728,489; 1998.
158. Y. Fang, *Yingyong Huaxue*, 12, 1995, 24.

159. \*\*\*DH.Jang, SH Kim, HJ.Kim, SM. Hong, World Patent No. 2000,038,263; 2000.
160. O.Enea, *Electrochim Acta*, 34, 1989, 1647.
161. C.Senaratne, J.Zhang, MD Baker, CA Bessel, DR. Rolison, *J.Phys Chem.*, 100, 1996, 5849.
162. J.Li, G.Calzaferri, *J.Chem Soc Chem Commun* , 1993, 1430.
163. M.D.Baker, J.Zhang, *J.Phys Chem*, 94, 1990, 8703.
164. M.D.Baker, C.Senaratne, *J.Chem Soc Faraday Trans*, 88, 1992, 3187.
165. C.Senaratne, MDBaker, *J.Phys.Chem.*, 98, 1994, 13687.
166. D.R. Rolison, *Stud Surf Sci Catal.*, 85, 1994, 543.
167. L.Roue, E.Briot, F.Bedioui, *Can J.Chem*, 76, 1998, 1886.
168. F.Bedioui, *Coord.Chem.Rev.*, 144, 1995, 39.
169. E.Briot, F.Bedioui, *Curr Topics Electrochem.*, 4, 1997, 87.
170. S.V.Gurra, C.R.Xavier, S.Nakagaki, L.T.Kubota, *Electroanalysis*, 10,7,1998, 462.
171. F.Bedioui, E. de Boysson, J.Devynck, K.J. Balkus, Jr.*J.Electroanal Chem*, 315, 1991, 313.
172. K.J.Balkus Jr, AG.Gabrielov, S.Bell, F.Bedioui, L.Roue, J.Devynck. *Inorg. Chem.* 33, 1994, 67.
173. K.B.Yoon, *Chem.Rev*, 93, 1993, 321.
174. M.Xu, W.Horsthemke, M.Schell, *Electrochim. Acta*, 38, 1993, 919.
175. S.Mentus, Z.Mojovic, N.Cvjeticanin, Z.Testic, *Journal of new materials for electrochemical systems*, 7, 2004, 213.
176. K.E. Creasy, BR. Shaw, *J.Electrochem Soc*, 137, 1990, 2353.
177. G.Shi, G. Xue, W.Hou, J.Dong, G.Wang, *J.Electroanal. Chem*, 344, 1993, 363.
178. R.N.de Guzman, Y.F.Shen, B.R. Shaw, S.L.Suib,CL O'Young, *Chem Mater*, 5, 1993, 1395.
179. O.Schaf, H.Ghobarkar, A.C. Steinbach, U.Guth, Fresenius, *J.Anal.Chem*, 367, 2000, 388.
180. S. Cerjan-Stefanovic, M.Siljeg, L.Bokic, B.Stefanovic, N. Koprivanac, *Proceedings: 14<sup>th</sup> International Zeolite Conference*, 2004, 1900.
181. M.Rehakova, A.Sopkova, M.Casciola, S.Failla, *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry* 1995, 20, 233.
182. \*\*\*STAS 3001-91, *Analiza microbiologica a apei*
183. W. Mozgawa, *Journal of Molecular Structure*, 596, 2001, 129.
184. R.Pode, G.Burtica, S.Herman, A.Iovi, I.Calb, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2001, 135, 61.
185. G. Rodriguez-Fuentes, A.R.Ruiz-Saivador, M.Mir, O. Picazo, G.Quintana, M.Delgado, *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, 20, 269.
186. E.Chmielewska, E.Samajova, J.Kozac, *Turk.J.Chem.*, 26, 2002, 281.
187. A.Fujishima, Y. Einaga, T.N.Rao, D.A.Tryk, *Diamond Electrochemistry*, Elsevier, 2005.
188. J.Xiao, G.Villemure, *Clays and Clay Miner.*, 46, 2, 1998, 195.
189. E.M.B.De Sousa, A.P.Guimaraes, N.D.S.Mohallem, R.M.Lago, *Applied Surface Science*, 183, 2001, 216.
190. J.E.Sansonetti, W.C.Martin, Atomic Physics Division, Physics Laboratory, Hanbook of Basic Spectroscopy, National Institute of Standards and Technology Gaithersburg, MD 20899, electronic form.

191. L.Paksy, B.Nemet, A., Lengyel, L.Kozma, J.Czekkel, *Spectrochim.Acta, Part B.*, 1996, 279.
192. **C.Orha**, F.Manea, G.Burtica, P.Barvinschi, *Book of Abstract, RICCE XV, Sinaia 2007*, S-5-14.
193. **C.Orha**, F.Manea, C.Ratiu, G.Burtica, A.Iovi, *Environmental Engineering and Management Journal, Iasi*, 6, 2007, 541.
194. N.A.S.Amin, D.D.Anggoro, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 12, 2003, 123.
195. R.L.Frost, O.B.Locos, H.Ruan, T.Kleprogge, *Vibr.Spectrosc.*, 27, 2001, 1.
196. D.Zhao, J.Zhou, N.Liu, *Applied Clay Science*, 33, 2006, 161.
197. A.R.Sardashti, H.Kazemian, M.Akramzadeh Ardakani, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 135, 2001, 240.
198. N.Bogdanchikova, B.Concepcion Rosabal, V.Petranovskii, M.Avalos-Borja, G.Rodriguez-Fuentes, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 135, 2001, 112.
199. N. Savage, M.S. Diallo, *Journal of Nanoparticle Research*, 7, 2005, 331.
200. S.M. Auerbach, K.A.Carrado, P.K. Dutta, *Handbook of zeolite science and technology*, Marcel-Dekker, New York, 1, 2003, 721.
201. Y.Inoue, M.Hoshino, H.Takahashi, T.Noguchi, T. Murata, Y.Kanzaki, H.Hamashima, M.Sasatsu, *J. of Inorg. Biochem.*, 2002, 92, 37.
202. K.Kawahara, K.Tsuruda, M.Morishita, M.Uchida, *Dental Materials*, 16, 2000, 452.
203. Y.Onodera, S.Sunayama, A. Chatterjee, T.Iwasaki, T.Satoh, T. Suzuki, H.Mimura, *Appl. Clay Sci.*, 18, 2001, 135.
204. F.Ohashi, A.Oya, *Appl. Clay Sci.*, 6, 1992, 301.
205. F. Ohashi, A.Oya, *J. Antibact. Antifung. Agents*, 20, 1992, 525.
206. \*\*\*T.Tanimoto, N.Watanabe, K.Nakashima, R.Matsuo, M.Nagata, Y.Shingai, T.Otani, *United States Patent 6071542*, 2000.
207. R.L.Droste, *Theory and Practice of Water and Wastewater Treatment*, Wiley, New York, 1997.
208. E.E.Geldreich, *Theory and Practice of water and wastewater treatment*, Wiley, New York, 1997, 166.
209. P.Tartaj, M.Puerto-Morales, S.Ventimillas-Verdaguer, T.Gonzales-Carreno, Cj. Serna, *J.Phys D Appl. Phys*, 36, 2003, 182.
210. A.Hutten, D. Sudfeld, I. Ennen, G. Reiss, W. Hachmann, U. Heinzmann, K. Wojczykowski, P. Jutzi, W. Saikaly, G. Thomas, *J. Biotech.*, 112, 2004, 47.
211. I.Sondi, B.Salopek-Sondi, *J.Colloid Interface Sci.*, 275, 2004, 177.
212. H.Horiguchi, *Chemistry of antibacterial and antimildew*, Sankyo Press, Tokyo, 1980, 46.
213. A.Esteban-Cubillo, C.Pecharroman, E.Aguilar, J.Santaren, J.S.Moya, *J.Mater Sci*, 41, 2006, 5208.
214. **C. Orha** G. Burtica, F. Manea, A. Pop, *Bulletin of the Transilvania University of Brasov*, 2006, 137.
215. E.Popovici, G.Burtica, R.Pode, R.Radovet, *3<sup>rd</sup> International Symposium Interdisciplinary Regional Research, Novi-Sad, vol.II*, 1998, 943.
216. **C.Orha**, F.Manea, A.Pop, G.Burtica, I.Fazaka-Todea, *Revista de chimie*, 59, 2008, (spre publicare).
217. **C. Haiduc (Orha)**, G. Burtica, E. Popovici, V. Parvulescu, *The 35<sup>th</sup> International Scientific Symposium of METRA, 2004, Bucharest*, ISBN: 973-03501-6, 704.

218. M. Likarec, M. Klasnja, G. Burtica, **C. Haiduc (Orha)**, D. Micu, The 33<sup>th</sup> Annual Conference of Water Pollution Control Society, Bor, Iugoslavia, 2004, 559.
219. M. Likarec, M. Tomasevic, J. Lemic, G. Burtica, R. Pode, **C. Haiduc (Orha)**, The 33<sup>th</sup> Annual Conference of Water Pollution Control Society, Bor, Iugoslavia, 2004, 556.
220. **C. Haiduc (Orha)**, P. Barvinschi, G. Burtica, Sustainability for Humanity and Environment in the Extended Connection Field Science-Economy-Policy, Vol. I, Editura Politehnica, Timisoara, 2004, ISBN: 973-625-205-1, 181.
221. **C. Orha**, M. Likarec (Bicanin), R. Pode, G. Burtica, Chem. Bull. "Politehnica" Univ. (Timisoara), 2005, 152.
222. **C. Orha**, G. Burtica, Environment and Progress, Cluj-Napoca, 2005, ISSN 1584-6733, 305.
223. **C. Orha**, K. Negrea, G. Burtica, F. Manea, A. Pop, Al VIII-lea Simpozion International „Tinerii si Cercetarea Multidisciplinara” Timisoara, 2006, 430.
224. G. Burtica, A. Negrea, D. Micu, **C. Orha**, Poluantii si mediul inconjurator, Editura Politehnica, Timisoara, 2005, ISBN 973-625-262-0.
225. I. Vlaicu, G. Burtica, F. Manea, D. Marsavina, D. Chis, A. Pop, **C. Orha**, A. Bebeselea, Case studies on preliminary evaluation of quality compliance of groundwater destined for human consumption in the North-West region of Romania, Scientific Session MENER, Bucuresti, 2006, CD.
226. G. Burtică, R. Pode, V. Pode, A. Iovi, Revista de Chimie, 43, 1-2, 1992, 42.
227. R. Radovet, T. Todinca, R. Pode, A. Iovi, G. Burtică, Revue Roumaine de Chimie, 48, 3, 2003, 171.
228. G. Burtică, S. Herman, R. Pode, A. Iovi, V. Pode, I. Vlaicu, Extended Abstracts of International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals, Sendai, Japonia, 2000, 192.
229. D. Micu, G. Burtica, H. Radulescu, F. Manea, I. Vlaicu, M. Likarec, Environment and Progress, 2005, 4, Cluj Napoca, 237.
230. D. Marsavina, G. Burtica, I. Vlaicu, The 35-th International Scientific Symposium of Metra, Bucuresti, 2004, 699.
231. D. Micu, G. Burtica, M. Likarec, R. Pode, The 35-th International Scientific Symposium of Metra, 2004, Bucuresti, 726.
232. G. Burtica, Environment and Progress, Cluj Napoca, 2, 2004, 65.
233. E. Popovici, L. G. Hanu, A. M. Hanu, G. Burtica 2th Mid-European Clay Conference Miskolc Hungary, 2004, Abstract Series, Acta Mineralogica Petrographica.
234. J. Li, G. Calzaferri, J. Electroanal. Chem., 377, 1994, 163.
235. G. Burtica, Chem. Bull. tech. Univ. Timisoara, 41(55), 1996, 183.
236. \*\*\*V. Coheci, A. Martin, G. Burtica, RO-93473, 1987.

•

•

# Titluri recent publicate în colecția „TEZE DE DOCTORAT” seria 4: Inginerie Chimică

---

1. **Narcis Mihai Duțeanu** – *Studii asupra performanțelor pilelor de combustie metanol/aer (oxigen) și borohidrură/aer (oxigen) echipate cu electrolit polimer solid, ISBN 978-973-625-437-6, (2007);*
2. **Adina-Elena Căta** – *Contribuții la studiul proceselor de absorbție-desorbție însoțite de reacție chimică, ISBN 978-973-625-403-1, (2007);*
3. **Gheorghe Radu Emil Mărieș** – *Contribuții la studiul unor caracteristici fizice ale polimerilor, utilizabili în articole sportive de performanță, prin metode termice, ISBN 978-973-625-453-6, (2007);*
4. **Mihaela Bragea** – *Contribuții la modelarea și simularea fenomenului de disponibilitate la migrarea în mediu a elementelor radioactive din deșeurile industriei uranifere, ISBN 978-973-625-462-8, (2007);*
5. **Gerlinde Grandtner** – *Contribuții la studiul sintezei și caracterizării unor oligomeri și polimeri pe bază de inulină, ISBN 978-973-625-500-7, (2007)*
6. **Lavinia Afrodita Lupa** – *Studii privind recuperarea și valorificarea zincului din deșeuri provenite din procesul de zincare termică, ISBN 978-973-625-548-9, (2007);*
7. **Elvira-Mihaela Ciopec** – *Studii privind obținerea și caracterizarea îngrășămintelor de tipul PK cu microelemente, ISBN 978-973-625-525-0, (2007);*
8. **Mirel Glevitzky** – *Contribuții la îmbunătățirea calității sucurilor, prin utilizarea tehnicilor de modelare matematică, în vederea extinderii duratei de viață și impactul acesteia asupra siguranței alimentului, ISBN 978-973-625-516-8, (2007);*
9. **Ioana Maria Carmen Ienașcu** – *Substanțe potențial biologic active cu structură o-hidroxibenzamidică, ISBN 978-973-625-600-4, (2008);*
10. **Delia-Gabriela Dumbravă** – *Contribuții la studiul, izolarea și purificarea pigmentilor carotenoidici din produse naturale, ISBN 978-973-625-566-3, (2008).*



EDITURA POLITEHNICA