

**CONTRIBUȚII LA STUDIUL  
POSSIBILITĂȚILOR  
DE ÎMBUNĂTĂȚIRE  
A INDICATORILOR DE CALITATE  
A APELOR MINERALE  
PRIN UTILIZAREA TEHNICILOR  
MODERNE DE SIMULARE,  
MODELARE ȘI CONDUCERE  
AUTOMATĂ**

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

**Ing. Gabriel HEGHEDÚȘ-MÎNDRU**

Conducător științific:  
Referenți științifici:

prof.dr.ing. Lucian Mircea RUSNAC  
prof.dr.ing. Gheorghita JINESCU  
CP.I.dr.ing. Cecilia SAVII  
prof.dr.ing. Delia PERJU

Data susținerii tezei: 24.09.2008

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

Studiile efectuate în cadrul lucrării au avut ca scop o prezentare actuală a literaturii de specialitate de ultimă oră, a tehnologiilor, a analizelor de laborator uzuale și nu numai, cât și aducerea unei contribuții personale în vederea posibilităților de îmbunătățire a indicatorilor de calitate ai apelor minerale prin utilizarea tehnicilor moderne de simulare, modelare, conducere automată.

Apele minerale sunt soluții naturale complexe în alcătuirea cărora se găsesc substanțe disociate, nedisociate și gaze, în concentrații, combinații chimice și stări fizico-chimice de o mare diversitate, astfel încât caracteristicile lor diferă uneori în mod substanțial față de caracteristicile apei pure și chiar față de cele ale apelor naturale obișnuite

Crearea pieței unice europene la care România ia parte, tendințele de globalizare a economiei mondiale favorizează și stimulează producția agroalimentară pentru fabricarea unor produse de calitate, cu performanțe din ce în ce mai ridicate și într-o structură concordantă corespunzătoare evoluției nevoilor de trai ale populației.

Prin abordarea sistemică a problematicii lucrării s-a urmărit prezentarea noțiunilor generale legate de modelare matematică, a elementelor caracteristice ale modelelor statistice precum și etapele modelării statistice. Totodată s-au prezentat și aspecte legate de descrierea și funcționarea sistemelor de automatizare și definirea noțiunilor de optimizare cu particularizare pentru tehnologiile de obținere a apelor minerale comerciale. Toate acestea s-au folosit pentru stabilirea predicțiilor parametrilor studiați.

Teza de doctorat a fost elaborată în cadrul Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului a Universității „Politehnica” din Timișoara, sub coordonarea domnului Prof. dr. ing. Lucian Mircea RUSNAC, căruia doresc să-i aduc alege mulțumiri pentru îndrumarea și sprijinul acordat.

Îmi exprim întreaga considerație față de membrii comisiei de doctorat, domnul președinte al comisiei Conf. Dr. Ing. Petru NEGREA de la Universitatea Politehnica din Timișoara, doamna Prof. Dr. Ing. Gheorghita JINESCU de la Universitatea Politehnica București și doamna CS. I. Dr. Ing. Cecilia SAVII de la Academia Română, Institutul de Chimie din Timișoara pentru observațiile pertinente precum și pentru aprecierile referitoare la conținutul acesteia.

Aduc mulțumiri, tuturor colegilor și prietenilor mei de la Facultatea de Tehnologia Produselor Agroalimentare, Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului și S.C. ROMAQUA GROUP S.A. Borsec pentru sprijinul acordat, uneori deosebit de eficient, în elaborarea acestei lucrări.

Nu în ultimul rând, îi mulțumesc cu respect și deosebită considerație, D-nei Prof. Dr. Ing. Delia PERJU pentru profesionalismul, răbdarea și intransigența cu care mi-a urmărit și coordonat toate activitățile legate de elaborarea acestei lucrări.

**Timișoara,  
septembrie 2008**

**Gabriel HEGHEDUȘ-MÎNDRU**

Iubiților mei părinți Rodica și Ladislau Heghedúș-Mîndru

Dragei mele prietene Ramona Cristina Biron

HEGHEDÚȘ-MÎNDRU, Gabriel

**Contribuții la studiul posibilităților de îmbunătățire a indicatorilor de calitate a apelor minerale prin utilizarea tehnicilor moderne de simulare, modelare și conducere automată**

Teze de doctorat ale UPT, Seria 4, Nr. 16 , Editura Politehnica, 2008, 230 pagini, 157 figuri, 37 tabele.

ISSN: 1842-8223;

ISBN: 978-973-625-705-6.

Cuvinte cheie: apă minerală, indicatori de calitate, deferizare, modelare, conducere automată

Rezumat,

Cercetările efectuate în cadrul acestei lucrări, rezultatele experimentale obținute, prelucrarea acestora au urmărit în principal următoarele aspecte:

Aducerea unor contribuții personale la studierea și caracterizarea apelor minerale naturale din cele trei zone ale României vest, centru și nord. Efectuarea unor cercetări experimentale asupra calității apelor minerale naturale.

Astfel s-au efectuat analize microbiologice, s-a determinat conținutul de elemente minerale cu ajutorul cromatografiei ionice de înaltă performanță (HPIC) și s-au determinat micro și macro elementele cu ajutorul spectrometriei de absorbție atomică. Prelucrarea statistică a bazei de date obținute experimental s-a efectuat cu analiza PCA (Principal Components Analysis).

Abordarea sistemică a problemelor legate de indicatorii de calitate ai apelor minerale naturale a permis obținerea unor avantaje oferite de modelare matematică, în abordarea câtorva din multitudinile de aspecte legate de îmbunătățirea acestora. S-au utilizat tehnici de modelare matematică, în vederea caracterizării etapei de deferizare din procesul tehnologic de obținere a apelor minerale comerciale. S-a elaborat o schemă de conducere automată de concepție proprie pentru etapa de deferizare din procesul de obținere a apelor minerale naturale comerciale în scopul îmbunătățirii indicatorilor de calitate. Ultima parte a tezei abordează problema reducerii, eliminării indicatorului fier divalent și trivalent care joacă un rol important în calitatea apei minerale comerciale, folosind metode moderne de modelare precum și conducerea automată a procesului de deferizare a apelor minerale.

# CUPRINS

<b>INTRODUCERE</b>	<b>7</b>
<b>OBIECTIVELE LUCRĂRII</b>	<b>11</b>
<b>I. STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII ÎN DOMENIUL</b>	<b>12</b>
I.1. Considerații generale asupra apelor minerale din România	12
I.2. Caracterizarea apelor minerale naturale existente în anumite zone ale României din punctul de vedere al conținutului de elemente minerale	32
I.2.1. Apele minerale din zona de vest a României	32
I.2.2. Apele minerale din zona de centru și de nord a României	35
I.3. Normele legale pentru calitatea apelor minerale	43
I.3.1. Standarde internaționale și standarde române cuprinzând metodele de analiză a parametrilor apelor minerale naturale și corespondența dintre aceste standarde	45
I.3.2. Implementarea sistemelor de siguranță și calitate în industria alimentară	48
I.4. Indicatori de calitate	56
I.5. Generalități asupra tehnicilor de modelare, automatizare și optimizare cu particularizare pentru tehnologiile de obținere a apelor minerale	59
I.5.1. Conceptul de modelare	61
I.5.2. Conceptul de automatizare	72
I.5.3. Conceptul de optimizare	76
<b>II. CERCETĂRI EXPERIMENTALE</b>	<b>78</b>
II.1. Analiza microbiologică a apelor minerale din zona de vest, centru și nord a României	78
II.1.1. Metoda filtrării prin membrană	79
II.1.2. Identificarea <i>Escherichiei Coli</i> și a numărului de <i>Bacterii Coliforme</i>	80
II.1.3. Determinarea streptococilor fecali ( <i>Streptococcus Fecalis</i> )	82
II.1.4. Determinarea numărului de <i>Pseudomonas Aeruginosa</i>	84
II.1.5. Determinarea numărului total de germeni (NTG)	87
II.1.6. Determinarea numărului total de germeni (NTG) pentru apele minerale din zona de vest – 72 de ore la 22°C	88
II.1.7. Detectarea și numărarea sporilor de bacterii anaerobe sulfito – reducătoare ( <i>Clostridia</i> ).	90
II.2. Determinarea conținutului de elemente minerale din apele minerale studiate.	93
II.2.1. Cromatografia ionică (IC)	93
II.2.2. Determinarea concentrației anionilor la apele minerale din zona de vest, centru și nord a României, cu ajutorul cromatografiei ionice de înaltă performanță (HPIC).	97

II.2.3.	Determinarea concentrației cationilor la apele minerale din zona de vest, centru și nord a României, cu ajutorul cromatografiei ionice de înaltă performanță (HPIC).	109
II.3.	Determinarea concentrației macroelementelor și microelementelor cu spectrometria de absorbție atomică.	123
II.3.1.	Spectrometria de absorbție atomică. Generalități	123
II.3.2.	Determinarea concentrației macroelementelor și microelementelor cu ajutorul spectrometriei de absorbție atomică din apele minerale din zona de vest, centru și nord a României	130
II.4.	Analiza multivariată (PCA) a datelor experimentale obținute în urma determinării concentrației cationilor și anionilor din apele minerale studiate.	143
II.4.1.	Rezultate statistice obținute în urma analizei componentelor principale (PCA). Analiza PCA a datelor obținute prin spectrometrie de absorbție atomică (AA)	145
II.4.2.	Rezultate statistice obținute prin metoda analizei componentelor principale (PCA). Analiza PCA a datelor obținute în urma determinării concentrației anionilor și cationilor din apele minerale studiate prin metoda (HPIC)	150
<b>III</b>	<b>PROCESE ȘI TEHNOLOGII DE DEFERIZARE A APELOR MINERALE. MODELE MATEMATICE PENTRU FAZA DE DEFERIZARE</b>	<b>154</b>
III.1.	Deferizarea (Demanganizarea)	154
III.1.1.	Prezentarea tehnologiilor utilizate pentru deferizarea apelor minerale din România	156
III.1.2.	Deferizarea apei minerale naturale folosind oxigenul ca agent de oxidare.	
III.2.	Modelarea matematică a procesului de deferizare al apei minerale naturale.	172
III.2.1.	Teoria îndepărtării fierului	172
III.2.2.	Modelul matematic teoretic al operației de deferizare	186
III.3.	Schema de conducere automată propusă	191
III.3.1.	Elaborarea unei scheme de conducere automată evoluată a procesului de deferizare, în vederea îmbunătățirii performanțelor funcționale ale întregii instalații tehnologice de obținere a apei minerale comerciale.	191
III.3.2.	Avantajele utilizării schemei de conducere automată evoluată elaborată	200
	<b>CONCLUZII GENERALE ȘI CONTRIBUȚII PERSONALE</b>	<b>201</b>
	<b>BIBLIOGRAFIE</b>	<b>212</b>

## INTRODUCERE

Organismele vii au nevoie de apă, aceasta având un rol uriaș în menținerea sănătății acestora. Pe parcursul vieții, un om bea o cantitate de apă de 600 de ori mai mare decât greutatea sa corporală.

Apa este un element al regenerării, al învierii și al tinereții. Prin consumul de apă se recăpăta energia. Acestea sunt câteva dintre virtuțile apei preluate din mitologie.

În zilele noastre s-a demonstrat că apa înseamnă cu adevărat viață. S-a dovedit științific că fără mâncare omul poate rezista 30-40 de zile, dar fără apă nu supraviețuiește mai mult de trei-patru zile. Nevoia de apă este cu atât mai mare în zilele de vară. Plată sau minerală, cu gheață sau cu lămâie, un pahar cu apă rece este la mare preț mai ales când mercurul din termometre urcă cu mult peste 30 de grade Celsius.

Cercetătorii fac o clasificare a apei în funcție de cantitățile de săruri minerale. În acest context se poate vorbi despre apele oligominerale (cele care conțin până la 0,5 g săruri dizolvate la litru), apele minerale (între 0,5 și 1,5 g săruri/litru) și apele medicinale (peste 1,5 g săruri/litru). În zilele cu temperaturi extreme, pentru menținerea echilibrului hidric al organismului este nevoie de aproximativ 2,5 litri de apă zilnic. [1, 2].

Organismul uman își reglează temperatura prin transpirație. Transpirația excesivă elimină sărurile minerale din organism și poate provoca deshidratarea. Primul simptom este setea puternică. Deshidratarea se manifestă însă și prin grețuri, vărsături, dureri de cap, crampe musculare. Consumul insuficient de apă poate avea consecințe mult mai grave: de la înrăutățirea rapidă a stării generale (amețeli, leșin) și până la scăderea tensiunii arteriale și tulburări neurologice. Apa minerală poate preveni aceste neplăceri prin aportul de săruri (calciu, magneziu, sodiu, potasiu), cu o singură condiție: să bem apă chiar și atunci când nu ne este sete.

Și încă un lucru demn de remarcat: potolirea setei nu înseamnă neapărat că ne-am hidratat complet.

De multe ori senzația de sete este confundată cu cea de foame. Dacă în loc să ne hidratăm mâncăm este posibil să ne deshidratăm și mai tare. Lipsa apei ar putea duce la constipație, la creșterea riscului de infecții urinare sau de pietre la rinichi.

Nevoia de hidratare a organismului depinde de activitatea desfășurată, de mediul ambiant, dar și de vârstă sau de terenul patologic. Astfel, persoanele care lucrează într-un mediu călduros pierd mai multă apă decât în mod normal, de aceea și aportul trebuie să fie mai mare. Pe de altă parte, există boli, cum este diabetul, în care pierderile de lichide sunt foarte mari - în jur de 8 litri pe zi. În ceea ce privește vârsta, copiii sunt foarte sensibili la deshidratare, de aceea trebuie să bea lichide mai multe în perioadele caniculare. Pe măsură ce înaintează în vârstă, organismul se deshidratează, reacțiile metabolice se desfășoară mai greu, detoxifierea organismului este mai dificilă. Din acest motiv, apa este un prieten de nădejde al vârstei a treia.

În mod normal, o persoană elimină zilnic aproximativ 1,5 litri de apă pe cale renală, 750 mL prin transpirație, 400 mL prin respirație. Pentru a suplini aceste

## 8 Introducere

---

pierderi trebuie să bem apă. Echilibrul între aport și eliminare este obligatoriu, pentru că orice retenție de apă în organism poate însemna existența unei afecțiuni renale, cardiace, hepatice sau de altă natură. [2].

De calitatea apei pe care o bem depinde în mod direct sănătatea noastră. Pentru a fi în siguranță, apa trebuie să fie potabilă. Conform normelor Uniunii Europene, apa este considerată potabilă dacă nu conține îngrășăminte chimice de sinteză, îngrășăminte naturale, pesticide. În apa de băut nu trebuie să existe substanțe de natură hormonală sau antibiotice, bacterii, virusuri sau paraziți. Sistemul de verificare a încărcăturii bacteriene a apei de băut trebuie respectat cu rigoare, altfel riscăm apariția unor tulburări digestive, și nu numai atât. Apa contaminată cu diferite substanțe poluante afectează deopotrivă ficatul, sistemul nervos, glandele endocrine.

De asemenea, apa trebuie băută în cantități mici, lent. Consumarea unei cantități mari de apă într-un timp foarte scurt provoacă diluarea bruscă a sucurilor gastrice și dezechilibre în funcționarea normală a organismului. Prea multă apă poate determina așa numita "intoxicare cu apă". Simptomele sunt similare cu cele ale deshidratării: apatie, confuzie mentală, stări de amețeală, oboseală. [1].

Nu e recomandat să se bea apă foarte rece, cu multă gheață. Conform filozofiei ayurvedice, consumul de alimente nu trebuie să se realizeze la temperaturi mai mici de 10 grade și mai mari de 30 de grade Celsius. Într-o zi caniculară, un pahar cu apă la 10 grade este perceput ca foarte rece. Dacă se bea brusc o cantitate mare de apă foarte rece, se poate intra în șoc termic, de aceea persoanele cu afecțiuni cardiovasculare trebuie să evite acest lucru.

Apa contribuie la eliminarea toxinelor, la arderea grăsimilor.

Consumul de apă este determinant în păstrarea volemiei (a volumului de sânge). Hidratarea corespunzătoare crește capacitatea de concentrare și randamentul în special în timpul activităților fizice și diminuează riscul apariției bolilor de stomac și reduce iritarea cauzată de ingerarea medicamentelor. De asemenea, elimină excesul de sodiu.

Apa plată nu are o mineralizare mai mare de 500 de miligrame de săruri la litru. Apa plată naturală nu are bioxid de carbon adăugat. Ea conține cantități mici de bioxid de carbon, așa cum este extrasă din depozitul respectiv de apă, și poate fi consumată în cantități mari, fără indicații medicale. Apele minerale (500-1.500 mg săruri la litru) pot fi natural-carbogazoase și fără gaz. Nu înseamnă că, atunci când nu au gaz, apele minerale sunt ape plate, ele rămân ape minerale fără gaz. Acestea pot fi consumate fără recomandarea medicului.

În natură nu există apă pură; date fiind interacțiunile cu mediul, ea conține gaze, substanțe minerale și organice dizolvate în suspensie.

Chiar *apa de ploaie*, care ar trebui să fie cea mai curată apă naturală (devenită astfel printr-o distilare naturală) poate prezenta anumite impurități de tipul:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  sau chiar  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ - ca urmare a contactului prelungit cu aerul.

În regiunile tropicale, apa de ploaie are o putere de dizolvare foarte mare, în peninsula Indochina, apa de ploaie ce cade pe un hectar, pe parcursul unui an, conține 8 kg  $\text{HNO}_3$ . În Brazilia, 50g apă la  $\text{m}^3$  de ceață conține 15-18 mg  $\text{H}_2\text{CO}_3$  și 19 mg  $\text{HNO}_3$ . Este o apă acidă ce atacă rocile.

Cea mai variată compoziție dintre toate apele naturale o au *apele subterane*. Ele conțin cantități mari de substanțe solide sau gazoase. Ajunse la suprafață, aceste ape, formează izvoare de *ape minerale*.

Se spune că, atunci când evreii însetați au traversat deșertul Sinai, Moise a lovit cu toiagul său o stâncă și apa a țâșnit. De la Moise la radiesteziști a fost un drum extrem de lung. Prin radiestezie, termen intens studiat în ultima perioadă, se



înțelege capacitatea unei persoane de a percepe acțiunea câmpului electric și magnetic emis de o pânză de ape subterane, de zăcăminte- în special feroase.

Înainte chiar de invazia romană, galii cunoșteau calitatea apelor minerale; s-au găsit mici altare construite de aceștia în preajma unor astfel de izvoare. În stațiunile termale din Masivul Central, Alpi sau Pirinei s-au găsit urme ale vechilor captări galo-romane și piscine uriașe.

După compoziție, apele minerale pot fi: acide (conținut ridicat de CO<sub>2</sub>), alcaline (predomină sulfații de magneziu și sodiu), sulfuroase (conțin sulfuri alcaline), feruginoase (conțin carbonați de fier di și trivalent).

Țara noastră are un potențial ridicat de ape minerale. Sunt cunoscute stațiunile balneo-climaterice ca cele de la Buziaș (ape carbogazoase și feruginoase), Călimănești, Govora, Căciulata (ape sulfuroase), Slănic Prahova, Ocna Sibiului (saline).

Factorii determinanți ai efectului terapeutic precum: termalitate, prezența gazelor dizolvate (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, gaze rare), prezența unor substanțe de natură minerală permit utilizarea acestor ape în tratarea unei game foarte largi de afecțiuni ale aparatului cardio-vascular, locomotor, anemii, boli ale sistemului nervos și boli endocrine. [1, 2].

Calitatea unei ape minerale naturale comerciale este determinată de valorile indicatorilor de calitate, care sunt definiți în capitolul 1.4, la pagina 57.

Pentru a satisface cererea pieții mondiale și naționale cu ape minerale, producția acestora cunoaște o mare dezvoltare în toate țările, ca urmare a creșterii consumului. Noile idei de produse izvorăsc din urmărirea tendințelor din lumea întreagă care se aplică pentru fiecare regiune în parte. Calitatea și conținutul acestora este uneori îndoielnică, tocmai de aceea lucrarea de față vine în sprijinul tuturor, pentru înțelegerea și formarea unei noi mentalități în privința apelor minerale pe care le consumăm, respectiv a standardelor de obținere a acestora. Controlul calității este definit ca "tehnic și activități cu caracter operațional utilizate pentru satisfacerea condițiilor referitoare la calitate". [3]

Contextul esențial al lucrării este legat direct de problemele actuale privind analiza calității apelor minerale de pe piața din România și a consecințelor aferente.

La ora actuală în România se produc o gamă variată de ape minerale. Cercetările actuale urmăresc îmbunătățirea proceselor tehnologice de obținere a apelor minerale, în vederea realizării unor produse care să prezinte o compoziție biochimică complexă și calități senzoriale deosebite. [4, 5, 6, 7, 8, 9]

*Îmbunătățirea calității produselor reprezintă o problemă deosebit de importantă în condițiile economiei moderne. Trecerea la o nouă calitate impusă de norme ale comunității europene (CE) pune în fața industriei alimentare sarcini deosebit de importante privind realizarea unor bunuri alimentare de calitate superioară, cu valoare nutritivă ridicată și cu calități senzoriale care să satisfacă exigențele mereu crescânde ale consumatorilor. Pentru realizarea acestor deziderate este necesar însă ca specialiștii din industria alimentară să cunoască toate pârgurile prin care pot acționa în scopul îmbunătățirii calității produselor și prin care pot evalua această calitate.*

Calitatea unui produs alimentar este o problemă complexă, de care depinde acceptarea sau respingerea lui de către consumator și, în esență îndeplinirea rolului pentru care a fost creat. [10, 11]

Producerea apelor minerale a căpătat o dezvoltare largă în ultimii ani, putându-se vorbi de o industrie prosperă de apă minerală, care cunoaște cel mai rapid ritm de dezvoltare dintre toate industriile alimentare.

Explicația constă în faptul că noile cercetări din domeniul ingineriei

## 10 Introducere

---

alimentare au pus într-o lumină nouă apa minerală, respectiv rolul ei pentru alimentația rațională. Medici, nutriționiști, etc vorbesc din ce în ce mai mult despre dieta cu apă minerală, deoarece are efecte curative în o serie de disfuncții grave, boli acute și cronice.

Calitățile organoleptice în special aspectul și gustul reprezintă una din căile cu posibilități nelimitate de diversificare a producției alimentare.

Pentru a atinge standardul senzorial de calitate și stabilitatea liderilor de piață este importantă urmărirea mai multor aspecte: calitatea materiei prime, performanțele procedurii tehnologice alese, prezentarea produsului finit, termenul său de garanție, etc. Chiar și abateri mici de la aceste aspecte de bază pot cauza influențe importante asupra calității, gustului, aspectului, prețului. Acest lucru este important mai ales la marile concerne care deși își desfășoară producția în mai multe țări, trebuie să păstreze aceleași standarde. [12]

Nerespectarea acestor reglementări privitoare la valorile indicatorilor de calitate conduce la degradarea apei minerale și deci la retragerea acestora din consum.

Din acest motiv firmele producătoare acordă o atenție deosebită studiilor efectuate în vederea îmbunătățirii indicatorilor de calitate și mai ales a menținerii valorilor reale ale acestora la cele prescrise prin legislația în vigoare.

*Cercetările efectuate în cadrul acestei lucrări, rezultatele experimentale obținute, prelucrarea acestora au urmărit în principal următoarele aspecte:*

*1. Aducerea unor contribuții personale la studierea și caracterizarea apelor minerale naturale din cele trei zone ale României vest, centru și nord.*

*2. Efectuarea unor cercetări experimentale asupra apelor minerale menționate mai sus legate de calitatea acestora. Astfel s-au efectuat analize microbiologice, s-a determinat conținutul de elemente minerale cu ajutorul cromatografiei ionice de înaltă performanță (HPIC) și s-au determinat micro și macro elementele cu ajutorul spectrometriei de absorbție atomică.*

*3. Prelucrarea statistică a bazei de date obținute experimental utilizând analiza PCA (Principal Components Analysis)*

*4. Abordarea sistemică a problemelor legate de indicatorii de calitate ai apelor minerale naturale utilizând avantajele oferite de modelare matematică în abordarea câtorva din multitudinile de aspecte legate de îmbunătățirea acestora.*

*5. Utilizarea tehnicilor de modelare matematică în vederea caracterizării etapei de deferizare din procesul tehnologic de obținere a apelor minerale comerciale.*

*6. Îmbunătățirea indicatorilor de calitate ai apelor minerale comerciale prin elaborarea unei noi scheme de automatizare pentru etapa de deferizare din instalația tehnologică de obținere a apelor minerale comerciale.*

Trebuie subliniat faptul că determinările experimentale, precum și interpretarea rezultatelor obținute s-au realizat cu sprijinul laboratoarelor de analize chimice, fizico-chimice și microbiologice din cadrul firmei S.C. Romaqua Group S.A. - Borsec, județul Harghita, cu sprijinul laboratoarelor de cercetare de la Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară a Banatului din Timișoara – Facultatea de Tehnologie Produselor Agroalimentare și de la Universitatea POLITEHNICA din Timișoara – Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului.

În lumina celor prezentate anterior, în lucrare este evidențiată o evaluare critică a principalelor aspecte fundamentale de tip chimic, fizico-chimic și microbiologic care au stat la baza cercetărilor experimentale și a contribuțiilor aduse în domeniu.

Totodată s-a propus și o abordare sistemică a problemelor legate de calitatea apelor minerale prin utilizarea principiilor teoriei sistemelor, mai ales elaborarea și utilizarea modelelor matematice, realizând în felul acesta o abordare evoluată a problemei.

Ultima parte a tezei abordează problema reducerii, eliminării indicatorului fier divalent și trivalent care joacă un rol important în calitatea apei minerale comerciale, folosind metode moderne de modelare precum și conducerea automată a procesului de deferizare a apelor minerale.

Îmbinând armonios aspecte interdisciplinare complexe și luând în considerare conținutul și modul de abordare al obiectivelor stabilite, al prelucrării rezultatelor experimentale, teza încearcă să satisfacă cerințele actuale, să răspundă unor exigențe științifice și aplicative, atât din punct de vedere al teoriei sistemelor, al fundamentelor chimice, cât și din punct de vedere al problemelor specifice legate de ingineria chimică.

## **OBIECTIVELE LUCRĂRII**

Principalele obiective ale lucrării sunt următoarele:

1. Realizarea unei documentări bibliografice referitoare la caracterizarea apelor minerale naturale existente în anumite zone ale României, din punctul de vedere al conținutului de elemente minerale.

2. Documentarea bibliografică asupra legislației actuale și a normelor legale din România și din Uniunea Europeană referitoare la proprietățile și calitățile obligatorii ale apelor minerale naturale. Indicatorii de calitate (fizico – chimici, microbiologici și biologici) ai produsului finit, apă minerală naturală, comercială.

3. Documentare bibliografică referitoare la tehnicile de modelare, automatizare și optimizare cu particularizare pentru tehnologiile de obținere a apelor minerale naturale.

4. Studii experimentale asupra caracteristicilor și proprietăților apelor minerale naturale din cele trei zone ale României: vest, centru și nord după cum urmează:

- a) analiza microbiologică;
- b) determinarea conținutului de elemente minerale din apele naturale studiate cu ajutorul cromatografiei ionice de înaltă performanță (HPIC) pentru anioni și cationi.
- c) determinarea micro și macro elementelor din apele minerale cu ajutorul spectrometriei de absorbție atomică.

5. Prelucrarea statistică a datelor experimentale obținute la obiectivele 4b și 4c prin metoda analizei componentelor principale (PCA).

6. Studii comparative referitoare la procesul tehnologic de deferizare al apelor minerale naturale. Tehnologii de deferizare a apelor minerale naturale.

7. Studii referitoare la modelarea procesului de deferizare al apei minerale naturale prin implementare programului de lucru Stimela.

8. Elaborarea unei noi scheme de automatizare pentru procesul de deferizare care asigură îmbunătățirea performanțelor instalației tehnologice în ansamblul său și în final îmbunătățirea indicatorilor de calitate a apei minerale naturale.

# I. STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII ÎN DOMENIUL

## I.1. Considerații generale asupra apelor minerale din România [13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24]

Apa minerală naturală are originea într-un acvifer sau zăcământ subteran, protejat de orice risc de poluare, provine dintr-o sursă exploatată prin una sau mai multe foraje și este îmbuteliată în apropierea sursei, cu precauții de igienă deosebite.

Apa minerală naturală se deosebește net de apa de izvor, deoarece:

- are conținut natural specific de săruri minerale dizolvate, proporții relative caracteristice ale acestora, prezență de oligoelemente sau alte constituente și puritate microbiologică originară, cea ce îi poate conferi anumite proprietăți favorabile sănătății;
- compoziția, temperatura și celelalte caracteristici esențiale sunt stabile în condițiile fluctuațiilor naturale ale mediului și nu sunt modificate de eventualele variații ale debitului;
- nu este supusă altei tratări, în afara celei admise în standarde.

Caracteristicile apei minerale naturale sunt confirmate prin studii geologice, hidrogeologice, fizico-chimice, microbiologice și farmacodinamice, acestea din urmă sunt facultative atunci când apa conține, la sursă și după îmbuteliere, minim 1000 mg/L săruri totale și minim 250mg/L dioxid de carbon dizolvat.

### **Clasificarea generală a apelor minerale naturale**

#### *Apă minerală naturală, natural carbogazoasă*

O apă minerală naturală, natural carbogazoasă este o apă minerală care, în starea ei originară sau după o eventuală tratare, reimpregnare cu dioxid de carbon provenit din aceeași sursă și îmbuteliere, are același conținut de bioxid de carbon ca la emergență, în limitele tehnice uzuale de toleranță. Este vorba de dioxidul de carbon degajat, în mod spontan și vizibil, în condiții normale de temperatură și presiune.

#### *Apă minerală naturală necarbogazoasă*

O apă minerală naturală, necarbogazoasă este o apă minerală care, în starea ei originară sau după o eventuală tratare, și îmbuteliere, nu conține dioxid de carbon dizolvat în cantitate mai mare decât cea necesară, pentru a menține, în stare dizolvată, hidrogenocarbonații prezenți în apă (max 250 mg CO<sub>2</sub>/L), în limitele tehnice uzuale de toleranță.

#### *Apă minerală naturală decarbogazeificată*

O apă minerală naturală, decarbogazeificată, este o apă minerală naturală, al cărei conținut de dioxid de carbon, după o eventuală tratare și îmbuteliere, este mai mic decât cel de la emergență.

Eliminarea dioxidului de carbon poate fi parțială sau totală.

Această grupă include două subgrupe, cu denumirile comerciale:

- apă minerală naturală, parțial decarbogazeificată;
- apă minerală naturală, total decarbogazeificată.

*Apă minerală naturală îmbogățită în dioxid de carbon din aceeași sursă*

O apă minerală naturală, îmbogățită în dioxid de carbon din aceeași sursă este o apă minerală naturală al cărei conținut de dioxid de carbon, după o eventuală tratare și îmbuteliere este mai mare decât cel de la urgență.

*Apă minerală naturală carbogazeificată*

O apă minerală naturală, carbogazeificată, este o apă minerală naturală, care a avut sau nu un conținut inițial de dioxid de carbon, dar a devenit efervescentă prin adăugare de dioxid de carbon de altă proveniență, dar de uz exclusiv alimentar, după o eventuală tratare și îmbuteliere.

Această grupă include două subgrupe, cu denumirile comerciale:

- apă minerală naturală îmbogățită în dioxid de carbon alimentar;
- apă minerală alimentară, cu dioxid de carbon alimentar adăugat.

### **Formarea apelor minerale**

Formarea apelor minerale și termale, ca rezultat al interacțiunii dintre apă și factorii care produc mineralizarea sau termalitatea, trebuie să fie analizată pe de o parte din punct de vedere al originii și modului de circulație al apei în scoarța terestră și pe de altă parte din punct de vedere al mecanismelor de mineralizare și încălzire.

Apele minerale pot fi clasificate din punct de vedere al provenienței:

- meteorice (vadoase);
- juvenile (endogene);
- fosile (de zăcământ);
- mixte.

Apele minerale de origine meteorică. Provin din precipitațiile meteorice, fie infiltrate în scoarța terestră imediat după cădere, formate prin condensare sau topire la sol, fie colectate pe un traseu mai scurt sau mai lung de cursurile de apă de suprafață, care constituie rețeaua hidrografică și infiltrate apoi în zone în care această rețea se dezvoltă pe terenuri cu permeabilitate ridicată. Se face această diferențiere întrucât proprietățile inițiale ale apei în momentul infiltrării, care condiționează evoluția ulterioară, sunt diferite într-un caz și în celălalt.

Astfel, apa meteorică infiltrată direct este inițial lipsită de săruri minerale dizolvate, fiind în schimb încărcată cu dioxid de carbon, azot, ozon, etc, din atmosferă și deci dispune de o reactivitate foarte ridicată față de rocile cu care vine în contact în scoarța terestră. Mineralizarea ei se realizează exclusiv pe seama rocilor care formează sistemul geologic hidromineral propriu sursei de apă minerală.

În schimb, apele meteorice colectate la suprafață, prin rețeaua hidrografică după căderea sau formarea la sol, sau infiltrate local dar colectate ulterior, au în momentul infiltrării în sistemul hidromineral o calitate diferită, în principal prin lipsa dioxidului de carbon și prezența unei mineralizări inițiale. Reactivitatea lor față de rocile sistemului geologic hidromineral al sursei de apă minerală este mai redusă, în schimb ele aduc un aport de mineralizare inițială, provenită din contactul cu roci din zone îndepărtate, care pot fi de cu totul de altă natură decât cele care alcătuiesc sistemul geologic hidromineral propriu.

În figura 1.1. este prezentată o schemă de circulație descendentă a apelor minerale de origine meteorică.

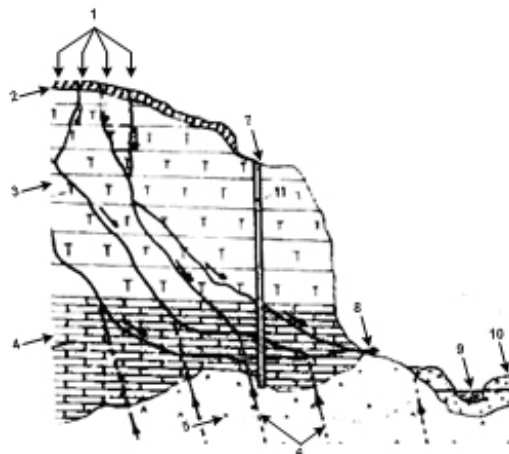


Figura 1.1. Schemă de circulație descendentă a apelor minerale de origine meteorică:

- 1 - precipitații; 2 - deluviu; 3 - gresii; 4- marno-calcare; 5 - andezite bazaltice; 6 - emanații de dioxid de carbon; 7 - puț forat, de interceptare; 8 - izvor descendent;  
9 - râu; 10 - aluviuni cu nivel de apă freatică;

După infiltrare apele meteorice pătrund în profunzimea scoarței terestre circulând descendent, cu viteză mică datorită permeabilității reduse a celor mai multe din rocile de vârstă antecuaternară și prin contactul prelungit cu acestea se îmbogățesc în săruri minerale, obținând astfel mineralizarea principală. În final apele mineralizate ies la suprafață în zone de eroziune, foarte coborâte față de zona de alimentare, sub formă de izvoare descendente (figura 1.1.), sau se ridică la suprafață prin canale sau falii cu permeabilitate mare, sub formă de izvoare ascendente (figura 1.2.), dobândind uneori și un aport de gaze emanate din profunzime, în această din urmă situație, apele minerale pot fi interceptate prin puțuri săpate sau forate în care apa este ascendentă cu nivel liber, sau are caracter artezian.

Gazele, în special dioxidul de carbon, în parte se dizolvă, ceea ce constituie o mineralizare complementară și în parte se emulsionează sau rămân chiar sub formă de bule mari, astfel încât viteza de ridicare a apei crește datorită reducerii greutatei sale specifice și acțiunii de piston pe care o exercită bulele mari de gaz, prin forța lor de ridicare în lichid.

Există însă și cazuri în care apele meteorice infiltrate direct sau din rețeaua hidrografică rămân în zonele superficiale, sub formă de apă freatică cantonată în straturi aluvionare de vârstă cuaternară, unde se mineralizează prin contactul cu gazele emanate din profunzime (figura 1.3.), caz în care mineralizarea complementară rămâne preponderentă.

Asemenea situații se întâlnesc în România la Covasna și Vatra Dornei. Apele astfel mineralizate pot apărea la suprafață sub formă de izvoare în unele cazuri în care situația morfologică a terenului este favorabilă, însă de regulă trebuie să fie interceptate prin drenuri sau puțuri de mică și medie adâncime.

În figura 1.2. este prezentată o schemă de circulație descendentă – ascendentă a apelor minerale de origine meteorică.

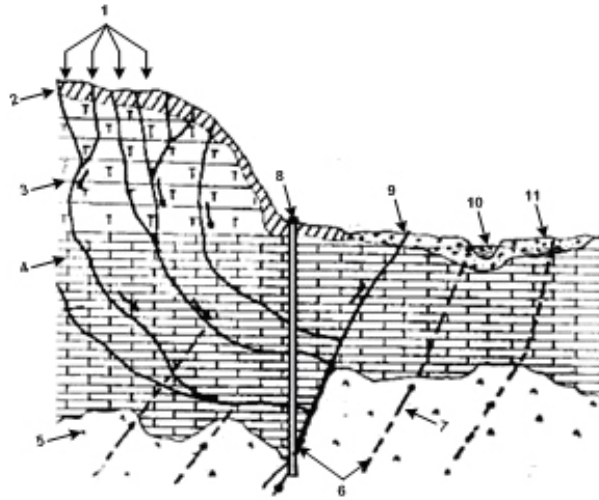


Figura 1.2. Schemă de circulație descendentă-ascendentă a apelor minerale de origine meteorică:

- 1 - precipitații; 2 - deluviu; 3 - gresii; 4 - marno-calcare; 5 - andezite bazaltice; 6 - emanații de dioxid de carbon; 7 - falie; 8 - puț forat de interceptare artezian; 9 - izvor ascendent; 10 - râu; 11-aluviuni cu nivel de apă freatică.

În figura 1.3. este prezentată o schemă de circulație a apelor minerale de origine meteorică având mineralizarea complementară preponderentă.

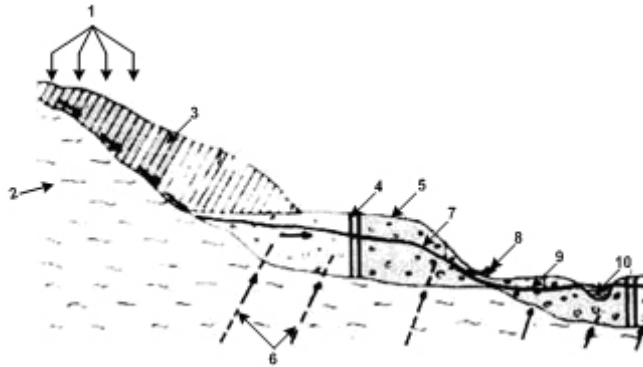


Figura 1.3. Schemă de circulație a apelor minerale de origine meteorică având mineralizarea complementară preponderentă:

- 1 - precipitații; 2 - șisturi cristaline; 3 - deluviu; 4 - puț de captare; 5 - aluviuni în terasa superioară; 6 - emanații de dioxid de carbon; 7 - nivelul apei freatice; 8 - izvor de coastă; 9 - apă freatică infiltrată și din râu; 10 - râu.

Pe parcursul circulației subterane, în special în zonele de anomalii geotermale sau în cazurile în care apa ajunge la adâncimi mari, se produce și încălzirea la temperaturi care depind de gradientul geotermic. Și în aceste situații viteza de ridicare a apei către suprafață crește, datorită greutateii specifice mai mici a apei calde și prezenței vaporilor de apă, gheizerii fiind un exemplu concludent.

Apele minerale de origine juvenilă pot fi de proveniență magmatică, vulcanică sau pot proveni din reacții chimice care au loc în profunzimea scoarței



terestre. Proveniența magmatică este susținută de constatarea că prin cristalizare magmele pun în libertate constituenți volatili din hidrogen, vapori de apă care conțin fluor, clor, sulf, carbon, fosfor bor etc. Deci, intruziunile magmatice din zonele profunde ale scoarței, care se răcesc lent, produc apă juvenilă.

Proveniența vulcanică este de asemenea posibilă, întrucât manifestările vulcanice degajă vapori de apă simultan cu gaze ca dioxid de carbon, azot, hidrogen sulfurat, dioxid de sulf și vapori de acid clorhidric și fluorhidric.

De obicei, apele juvenile de proveniență magmatică și vulcanică sunt hipertermale și conțin substanțe minerale a căror prezență adesea nu ar putea fi explicată prin compoziția chimică a rocilor prin care au circulat.

Este, de asemenea, admisă în prezent ipoteza că o parte din apele juvenile se formează în urmare a reacțiilor chimice intense care au loc în scoarța terestră.

Toate aceste tipuri de ape minerale de origine juvenilă, care iau naștere în profunzimea scoarței terestre, se ridică prin fisuri și porozități către suprafață, fiind însoțite de emanații gazoase, în mod predominant de dioxid de carbon.

Apele minerale fosile provin din apa de mare reținută în diferite roci, încă din perioada formării acestora prin sedimentare pe fundul marin. De obicei sunt bogate în clorură de sodiu, sulfat de magneziu, brom și iod și se găsesc în straturile în care au fost incluse inițial, sau sunt migrate în alte straturi din aceeași formațiune geologică. Apele minerale fosile ajung la suprafața terenului tot prin circulația ascendentă, în foarte rare situații în mod independent ca ape exclusiv fosile, de obicei fiind antrenate de apele juvenile și uneori chiar de apele de infiltrație de origine meteorică, în acest fel formându-se apele minerale de origine mixtă.

Desigur că și apele minerale de origine exclusiv juvenilă ajunse la suprafața terenului sunt relativ rare, întrucât de cele mai multe ori primesc pe parcurs un aport de ape de infiltrație de origine meteorică, devenind mixte.

În figura 1.4. este prezentată o schemă de circulație a apelor minerale de origine mixtă.

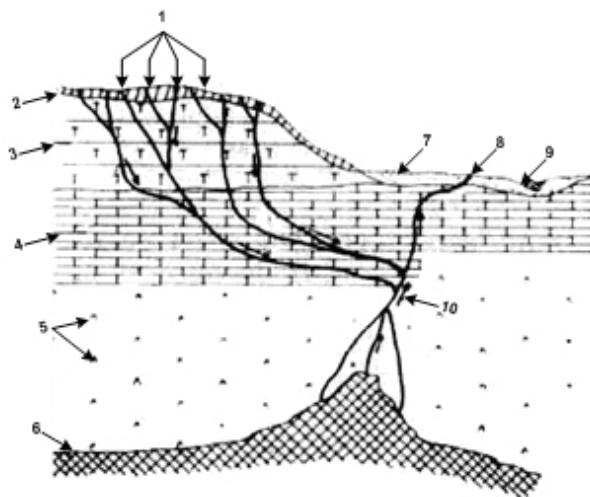


Figura 1.4. Schemă de circulație a apelor minerale de origine mixtă:  
 1 - precipitații; 2 - deluviu; 3 - gresii; 4 - marno-calcare; 5 - andezite bazaltice;  
 6 - magmă; 7 - aluviuni; 8 - izvor termomineral; 9 - râu;  
 10 - apă juvenilă, vapori de apă și dioxid de carbon.

De aceea se poate afirma că cele mai multe ape minerale sunt de origine meteorică, celelalte fiind mixte.

Mecanismul de mineralizare și încălzire este foarte complex, depinzând de numeroși factori dar și de raportul în care acești factori se găsesc unii față de alții.

Pentru apele de origine meteorică mineralizarea inițială este redusă, fără însă a fi neglijabilă. Prezența gazelor rare: heliu, argon, neon, xenon și kripton, a unei mici părți din conținutul de azot și chiar de dioxid de carbon se explică prin contactul inițial al apei meteorice cu aerul atmosferic. O excepție o formează heliul care poate rezulta și ca produs de dezintegrare a radonului.

În schimb mineralizarea inițială a apelor juvenile și fosile este foarte ridicată. Astfel, apele de proveniență magmatică sau vulcanică conțin fluor, dioxid de carbon, hidrogen sulfurat, dioxid de sulf, acid clorhidric, acid fluorhidric, acid boric etc,

Apele fosile conțin cantități importante de cloruri, sulfați, brom, iod și litiu.

Cea mai mare parte din substanțele dizolvate în apele minerale (mineralizarea principală) provin din: dizolvarea rocilor solubile și diferitele transformări care au loc prin reacții chimice; acțiunea microorganismelor anaerobe în special cele sulforeducătoare; proprietățile de schimbători de ioni pe care le au unele roci, ca de exemplu argilele; efectul de catalizator al unor elemente; Această realitate a făcut ca cercetările moderne, pentru a putea explica interacțiunile între apă și roci în diferite condiții naturale, să ia în considerare sistemul geologic hidromineral în ansamblul său, fiind stabilite criteriile care permit, spre exemplu în cazul apelor termale, ca pe baza determinării precise, prin analize chimice și spectrografice a macro- și microcompoziției chimice a apei să se deducă cu certitudine natura rocilor prin care apa a circulat, durata în timp, precum și temperatura și presiunea la care au avut loc reacțiile chimice respective.

Și radioactivitatea unora din apele termominerale este obținută odată cu mineralizarea principală, cele mai multe roci eruptive și în special granitul conținând urme de radium, toriu sau uraniu. Chiar și unele roci sedimentare de origine marină sunt slab radioactive. În contact cu asemenea roci apa termominerală dizolvă săruri radioactive devenind la rândul său radioactivă.

Un rol important în radioactivizarea apelor minerale îl are radonul care este un gaz nobil produs de dezintegrarea radiului. Ca urmare a fenomenului de difuzie, radonul circulă prin fisurile și porozitățile rocilor și poate fi dizolvat de apa minerală care circulă prin roci și care nu conține radium. Totuși prin fisurile și porozitățile lor, rocile permit circulația radonului.

În ceea ce privește termalitatea, aceasta se explică prin gradientul geotermic, prin aportul de ape juvenile de proveniență magmatică sau vulcanică, prin reacțiile chimice exoterme și chiar prin dezintegrarea mineralelor radioactive.

În figura 1.5. sunt prezentate principalele izvoare de apă minerală din România. [24, 25]

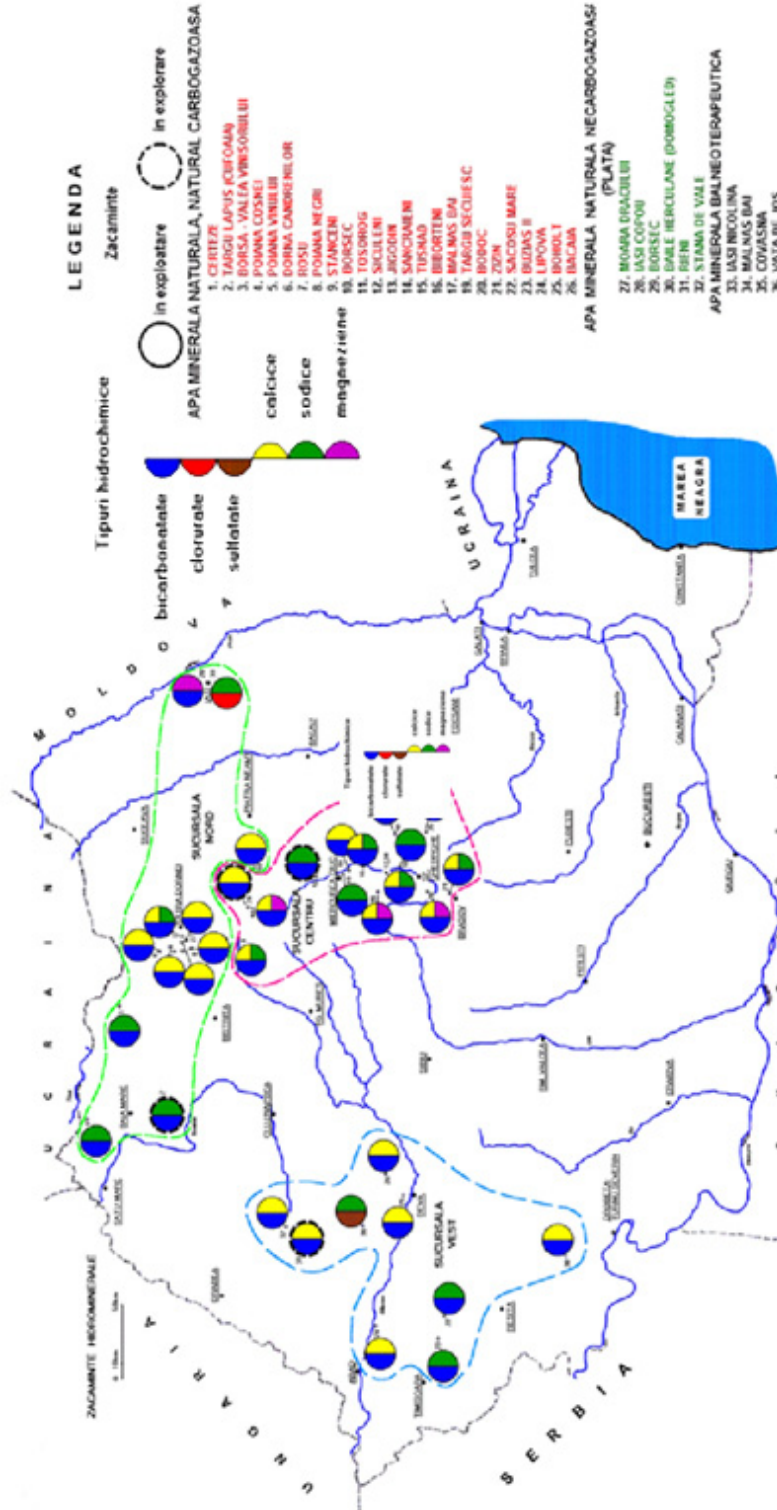


Figura 1.5. Apelle minerale din România

**TEHNOLOGIA DE OBȚINERE A APELOR MINERALE NATURALE.  
STUDIU DE CAZ: PROCESAREA APEI MINERALE BORSEC**

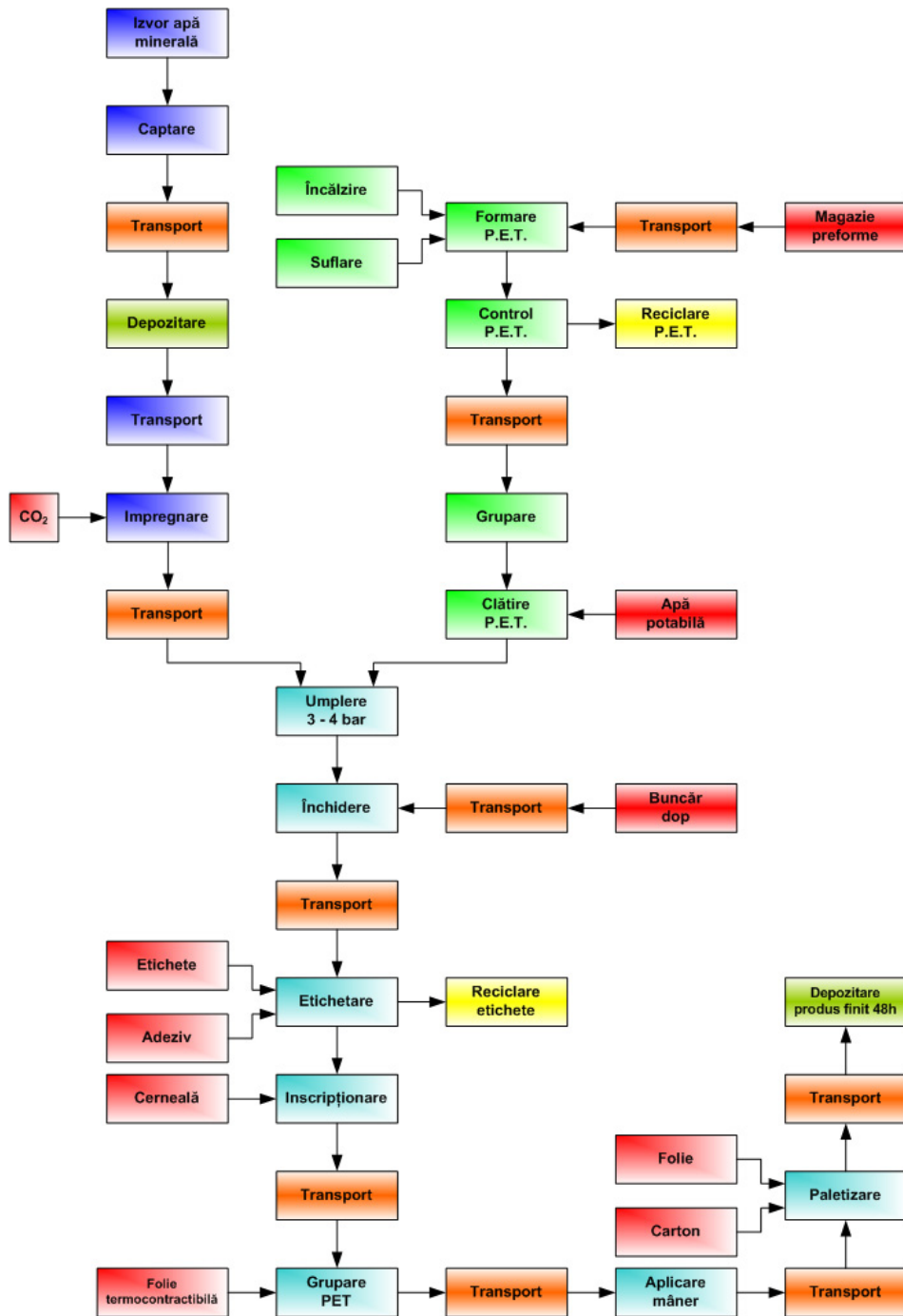


Figura 1.6. Schema bloc de operații pentru procesarea apei minerale Borsec

*Materii prime si auxiliare*

Recepția, manipularea, depozitarea și ieșirea către producție a materiilor prime și a materialelor.

Materiile prime și materialele care intervin în procesul tehnologic de îmbuteliere a apei minerale sunt cele care rezultă din figura 1.7.

Materiile prime utilizate sunt:

- preforme PET;
- apă minerală;
- dioxid de carbon;
- apă potabilă;
- dopuri;
- folie Strech;
- etichete;
- adeziv;
- folie termocontractibilă;
- bandă adezivă;
- cerneală;
- mânere;
- separatoare carton;
- europaleți.

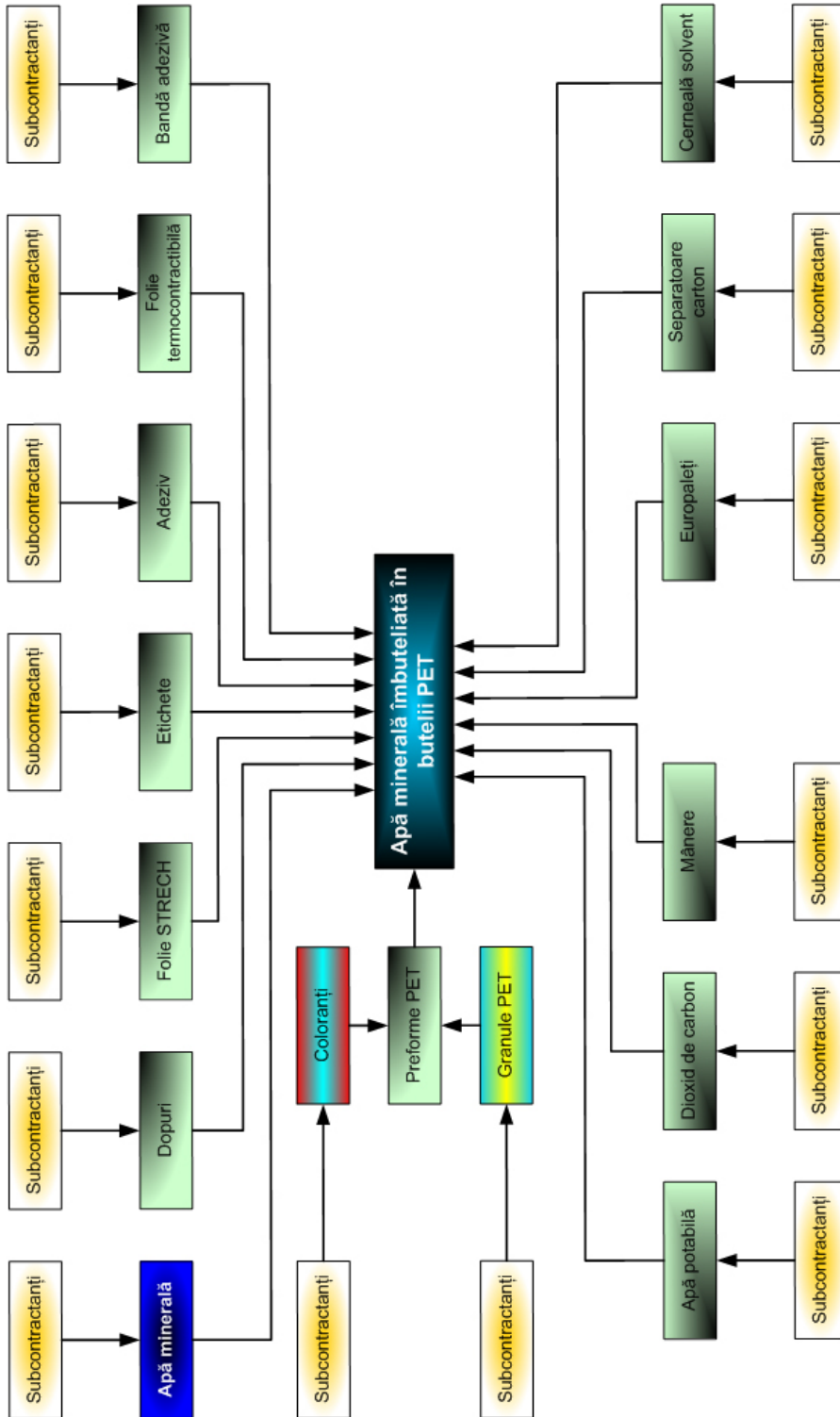


Figura 1.7. Schema de aprovizionare cu materii prime necesare realizării produsului apă minerală îmbuteliată în butelii P.E.T.

### Descrierea procesului tehnologic al apei minerale Borsec

În figura 1.8. este prezentată o schemă a dispozitivului de captare la izvorul 2 din Borsec.

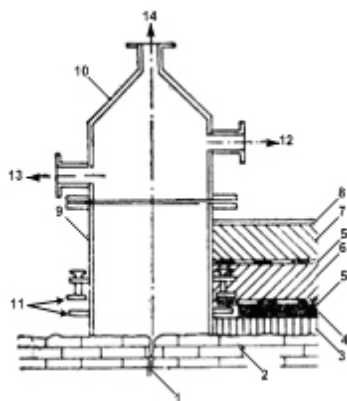


Figura 1.8. Dispozitivul de captare la izvorul 2 din Borsec:

- 1 - canal colector principal; 2 - calcar dolomitic; 3 - torcret; 4 - șapă de egalizare;
- 5 - hidroizolație; 6 - radier general; 7 - radierul camerei de captare; 8 - tencuială sclivisită; 9 -
- partea fixă a pâlniei de captare; 10 - partea demontabilă a pâlniei de captare; 11 - flanșe, fixă și mobilă; 12 - către rezervor; 13 - golire; 14 - către buvetă.

Captările s-au realizat în sistem închis folosindu-se dispozitive de tip pâlnie întoarsă, cu diametrul de 700 mm, originale, în sensul că au fost realizate din două elemente, unul fix care s-a înglobat în radier, fiind prevăzut cu o flanșă solidară și una mobilă pentru prinderea și presarea izolației hidrofuge, și al doilea element mobil, asamblat cu primul cu flanșă, care să poată fi demontat pentru curățirea captării sau pentru înlăturarea unor eventuale defecțiuni (figura 1.8.).

În figura 1.9. este prezentată schema dispozitivului de captare la izvorul 1 din Borsec.

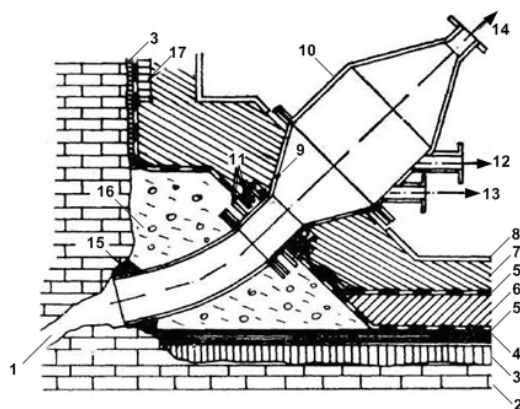


Figura 1.9. Dispozitivul de captare la izvorul 1 din Borsec:

- 1 - canal colector principal; 2 - calcar dolomitic; 3 - torcret; 4 - șapă de egalizare; 5 -
- hidroizolație; 6 - radier general; 7 - radierul camerei de captare; 8 - tencuială sclivisită; 9 -
- partea fixă a pâlniei de captare; 10 - partea demontabilă a pâlniei de captare; 11 - flanșe, fixă și mobilă; 12 - spre utilizatori; 13 - golire; 14 - către buvetă; 15 - mortar de izolare;
- 16 - beton de umplutură; 17 - zidărie de protecție.

În figura 1.10. este prezentată camera de captare la izvoarele 1 și 2 din Borsec.

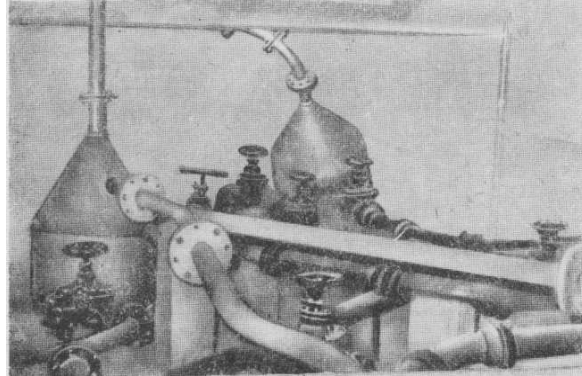


Figura 1.10. Camera de captare la izvoarele 1 și 2 din Borsec.

În figura 1.11. este prezentată schema tehnologică de circulație a apei minerale puternic carbogazoasă la captarea izvoarelor 1 și 2 din Borsec.

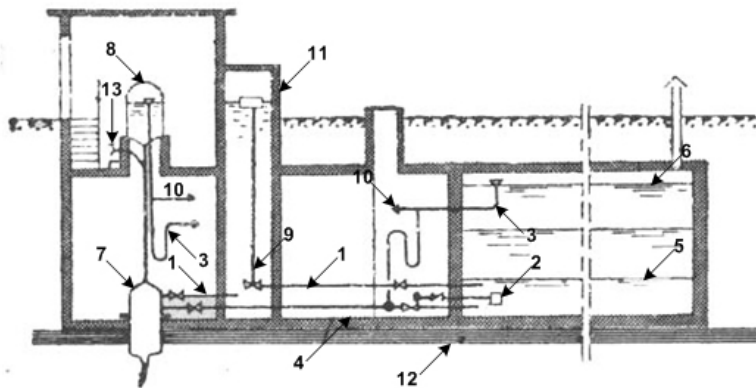


Figura 1.11. Schema tehnologică de circulație a apei minerale puternic carbogazoasă la noua captare a izvoarelor 1 și 2 din Borsec:

1 - conductă de alimentare; 2 - conductă de consum; 3 - preaplin cu gardă hidrolică; 4 - golire; 5 - nivel minim; 6 - nivel maxim; 7 - captarea izvorului 2; 8 - recipient de nivel constant; 9 - vană automată cu flotor; 10 - preluarea dioxidului de carbon; 11 - cămin de echilibru; 12 - radiator general; 13 - robinet de distribuție pentru cură internă

Apa minerală destinată îmbutelierii provine din sursa nr. 1 – Principal – Borsec, fiind transportată gravitațional prin conductă P.V.C. până în incinta societății.

Calitatea apei minerale livrate este asigurată și certificată prin buletine de analiză de către S.N.A.M. – Filiala Borsec.

Urmează depozitarea apei minerale în 5 bazine tampon confecționate din oțel inox cu o capacitate cuprinsă între 22 și 50 m<sup>3</sup>, unde se produce fenomenul de decantare a apei.

Cu ajutorul pompelor, apa minerală este transportată prin conductă cu diametrul de 63 mm către secția de îmbuteliere, la instalația de impregnare cu dioxid de carbon.



Preformele PET folosite la îmbutelierea apei minerale Borsec sunt prezentate în figura 1.12. respectiv figura 1.13. Preformele PET sunt depozitate într-o magazie separată de secția de îmbuteliere, de unde, printr-un sistem de alimentare cu jgheaburi sunt introduse în secție, are loc procesul de temperare a lor după care, sunt introduse în cuva de alimentare a mașinii de format prin suflare BLOMAX 6. [24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32]

În figurile 1.12. - 1.13. este prezentată formarea preformelor P.E.T. folosite la îmbutelierea apei minerale Borsec.



Figura 1.12. Preforme P.E.T.

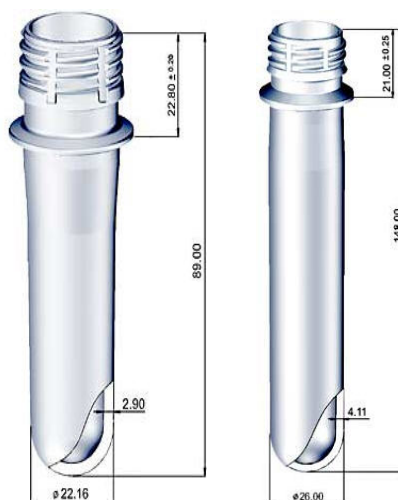


Figura 1.13. Preforme P.E.T.

De la cuva de alimentare preformele sunt transportate prin intermediul unui transportor cu racleți la aparatul de sortat cu role unde sunt aliniat cu orificiul îndreptat în sus. Preformele ajung pe șinele de alimentare a mașinii de format prin suflare.

În figura 1.14. sunt prezentate șinele de transport a preformelor. [25, 26]



Figura 1.14. Șinele de transport a preformelor

Odată ajunse în mașina de format prin suflare, preformele sunt transportate la stațiile de încălzire prin intermediul unei roți de încălzire. Aici preformele sunt încălzite până la temperatura de 120-130°C, după încălzire preformele sunt introduse în stațiile de suflare.

În stațiile de suflare preformele în prealabil sunt întinse cu ajutorul tije de întindere după care acestea sunt supuse unei presiuni de 40 bar luând forma matriței, astfel se obține butelia cu profilul dorit. [22, 24, 25, 26, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36]

În figura 1.15. este prezentată mașina de format butelii P.E.T. Blomax 6.



Figura 1.15. Mașina de format butelii P.E.T. Blomax 6

În figura 1.16. este prezentată matrița Blomax 6 pentru formarea buteliilor tip P.E.T.

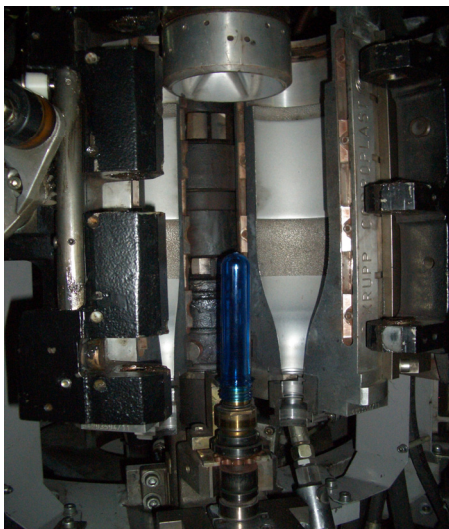


Figura 1.16. Matriță

BLOMAX 6 prezentat în figura 1.16. este practic primul utilaj care face parte din linia de îmbuteliere a apelor minerale. El are nu numai rolul de a transforma preformele în butelii P.E.T. ci asigură și un autocontrol de calitate, prin faptul că orice preformă cu defecte de fabricație este eliminată în mod automat din procesul de îmbuteliere

De la mașina de format prin suflare buteliile sunt deplasate prin intermediul unui transportor pneumatic către mașina de îmbuteliat (figura 1.17.).



Figura 1.17. Transportor pneumatic

Pe acest traseu de transport pneumatic buteliile P.E.T. sunt stropite cu un jet foarte fin de apă potabilă pentru demagnetizare, sunt grupate și alimentează în mod ritmic mașina de îmbuteliat.

În mașina de clătit și îmbuteliat prezentată în figura 1.18. se produce clătirea buteliilor P.E.T. cu apă potabilă.

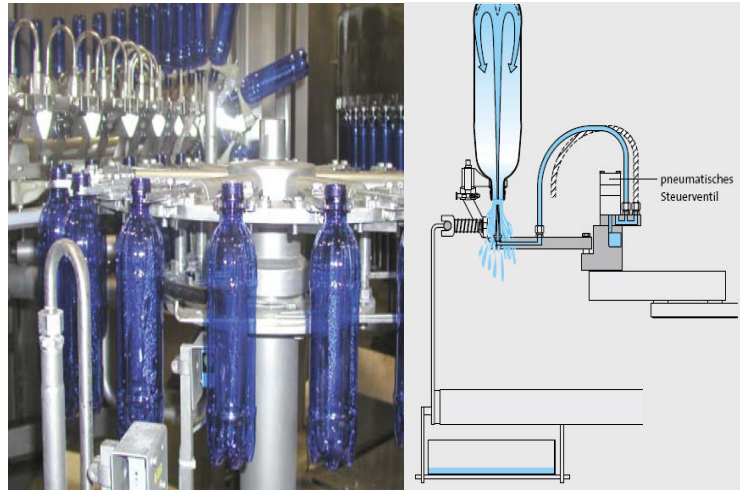


Figura 1.18. Mașina de clătit și schema dispozitivului de clătit butelii

După clătirea buteliilor se trece la umplerea lor cu apă minerală la o presiune de 3 – 4 bar și închiderea buteliilor P.E.T. cu dopuri de plastic cu filet.

Dopurile de plastic alimentează mașina de îmbuteliat prin intermediul unui utilaj specializat – Feeder cap elevator, care transportă pneumatic dopurile din bunker spre capul de alimentare poziționat deasupra mașinii de îmbuteliat Mecafill, (figura 1.19.).



Figura 1.19. Umplerea buteliilor

În figura 1.20. este prezentată schema dispozitivului de îmbuteliere.

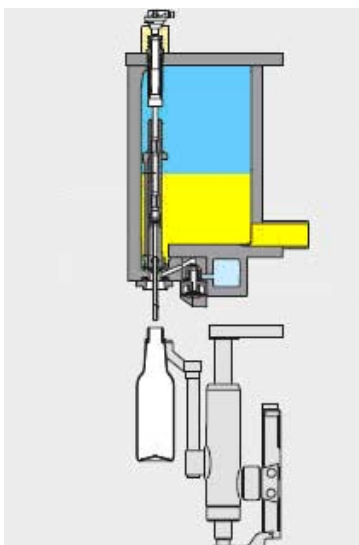


Figura 1.20. Schema dispozitivului de îmbuteliere

Nivelul de umplere și forța de strângere a închiderii sunt asigurate în permanență în mod automat în cadrul sistemului de umplere.

Reimpregnarea apei minerale cu dioxid de carbon la valori stabilite se realizează în instalația de impregnare în mod automat, prin reglarea acesteia conform diagramelor de impregnare a apei minerale în funcție de temperatură și presiune.

Prin intermediul unui lanț transportor cu plăcuțe, buteliile cu apă minerală sunt dirijate către mașina de etichetat (figura 1.21.), care realizează etichetarea cu un set de trei etichete pe care sunt specificate toate datele necesare identificării produsului finit.

În figura 1.21. este prezentată mașina de etichetat Prontomatic



Figura 1.21. Mașina de etichetat Prontomatic

În figura 1.22. este prezentată schema mașinii de etichetat Prontomatic

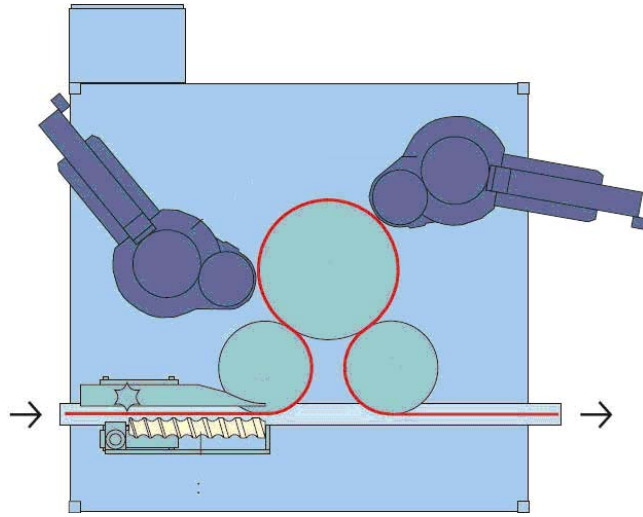


Figura 1.22. Schema mașinii de etichetat

În schema procesului tehnologic urmează aparatul de inscripționat cu jet de cerneală, care pe dopul buteliilor umplute și etichetate marchează toate datele referitoare la identificarea lotului de produs finit – ziua și ora îmbutelierii. Traseul buteliilor continuă prin lanțul transportor cu plăcuțe către mașina de împachetat în baxuri, (figura 1.23) având loc un proces de grupare a buteliilor și de împachetare a acestora în folie termocontractibilă.

În figura 1.23. este prezentată mașina de baxat



Figura 1.23. Mașina de baxat

Secvența următoare a procesului tehnologic o reprezintă aplicarea mânerelor de carton în vederea manipulării mai facile a baxurilor, fază realizată de un utilaj special numit Handle machine (figura 1.24.).



Figura 1.24. Mașina de aplicat mâneri Handle Machine

Mânerile sunt confecționate din banda adezivă scotch având aplicată o fâșie de carton.

Ulterior, baxurile ajung pe o masă de aglomerare cu role, de unde sunt preluate manual și aranjate pe europaletii amplasați pe utilajul de împachetat Robopac, pe mai multe nivele, delimitate prin separatoare de carton în scopul creșterii rezistenței întregului ansamblu.

Utilajul de împachetat – Robopac, finalizează procesul tehnologic de bază prin împachetarea ansamblului descris anterior cu folie stretch.

De aici, produsul astfel ambalat este preluat de stivuitoare și transportat către magazia de produs finit, unde se păstrează lotizat minim 48 ore, în condiții corespunzătoare, până la livrarea către beneficiari.

## I.2. Caracterizarea apelor minerale naturale existente în anumite zone ale României din punctul de vedere al conținutului de elemente minerale. [13, 22, 24, 37]

Apa minerală și termominerală terapeutică este apa subterană cu un anumit conținut de substanțe în soluție și cu unele proprietăți fizice și chimice care o fac aptă pentru cura balneară sau valorificare alimentară.

Această definiție, adoptată recent, exclude stabilirea unor limite precise pentru calitățile chimice sau fizice ale apelor (mineralizația totală, concentrația unor ioni, temperatura, radioactivitatea etc.). Caracterul terapeutic de cură externă sau internă, precum și cel alimentar se definesc, pentru fiecare apă în parte, prin studii detaliate fizice, chimice și farmacodinamice.

Astfel, modul de utilizare nu mai poate avea un caracter empiric, ci se face prin aplicarea metodelor moderne de cercetare. S-a ajuns la această soluție, deoarece în numeroase cazuri s-a constatat că ape care nu se încadrau, de exemplu, în limitele de mineralizare totală a apelor denumite minerale, datorită prezenței unor microelemente sau a unor calități fizice, ofereau posibilitatea obținerii unor rezultate bune în tratamentul balnear.

### I.2.1. Apele minerale din zona de vest a României [13, 21, 22, 24, 37, 38, 39, 40, 41, 42]

#### *Zăcământul hidromineral Lipova*

Este situat în Culoarul Mureșului, în zona terasei inferioare a Mureșului, pe malul drept al pârâului Șistarovăț, la contactul dintre Munții Zarandului și Podișul Lipovei.

Zona se încadrează în sectorul cu climă continental-moderată, cu influențe oceanice, înregistrând temperaturi medii anuale de 10-11 °C.

Hidrochimic, apa minerală este carbogazoasă, bicarbonată, feruginoasă, slab calcică-magneziană, cu o mineralizație totală care variază între 1009 și 4097 mg/L.

În tabelul 1.1 sunt prezentate caracteristicile izvoarelor din zăcământul hidromineral Lipova.

Tabelul 1.1 Date asupra sondelor de pe zăcământul Lipova

Nr. Crt.	Nr. Forajului	Adâncime finală (în m)	Cota nivelului piezometric (în m)	Debit exploatabil prin pompare (L/s)	Denivelare (m)
1.	F1	62,00	- 0,30	1,50	6,38
2.	F2	50,00	- 0,50	0,75	5,00
3.	F5	40,00	- 0,40	1,16	3,30
4.	F6	44,00	-	0,50	4,00
5.	F8	52,00	+ 0,20	6,20	16,35
6.	F9-bis	75,00	+ 0,48	2,23	30,75
7.	F10	80,00	- 2,90	4,40	16,35
8.	F11	52,00	0,00	2,50	14,00
9.	F12	60,00	0,00	2,00	16,75
10.	F14	80,00	- 2,20	6,00	14,10



#### Zăcămintul hidromineral Buziaș

Zăcămintul Buziaș este situat în Câmpia de Vest în vecinătatea Dealului Silagiului, apele minerale carbogazoase fiind prezente în lunca Văii Sălciei care și-a săpat cursul într-o terasă superioară a Timișului.

Câmpia Timișului este formată din depozite pliocene și cuaternare constituite dintr-o alternanță de nisipuri, argile și marne sub care se situează formațiunile cristaline ce apar la suprafață în Dealul Silagiu și care se afundă progresiv pe direcția N-V atingând, în arealul stațiunii, adâncimi cuprinse între 80 și 120 m. Prezența dioxidului de carbon este în legătură cu segmentarea fundamentului cristalin de un sistem de falii direcționate, preponderent, NV-SE datorită cărora paleorelieful cristalin este de tip galben și horsturi.

Zăcămintul hidromineral este cunoscut anterior anului 1903 numai prin apele carbogazoase identificate de puțurile săpate în stratul acvifer freatic. Forajele executate stabilesc în pachetul de depozite sedimentare existența a trei nivele acvifere etajate: stratul acvifer freatic, situat între adâncimile de 6 și 10 m; stratul intermediar, acumulat în nivelele nisipoase dintre adâncimile de 17-70 m și în sfârșit, un acvifer artezian, situat în formațiunile psefitice dintre 80-120 m, care mulează vechiul relief cristalin și care s-a dovedit a fi rezerva de bază pentru apa minerală carbogazoasă și dioxidul de carbon utilizate în cura balneară și îmbuteliere.

În figura 1.25. este prezentată o secțiune hidrogeologică prin zona zăcămintului hidromineral de la Buziaș (rezerva de bază pentru apa minerală carbogazoasă și dioxidul de carbon utilizate în cura balneară și îmbuteliere).

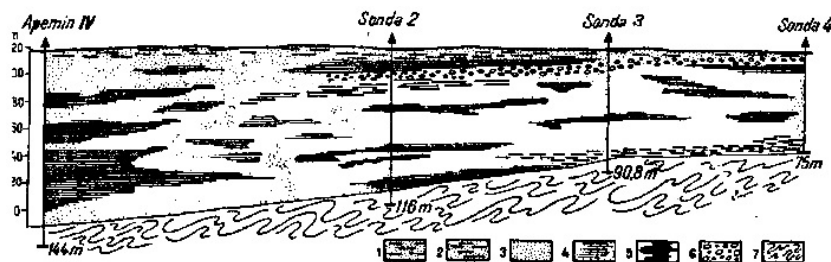


Figura 1.25. Secțiune hidrogeologică prin zona zăcămintului hidromineral de la Buziaș.

- 1- Nisip argilos prăfos; 2 - Nisip argilos ; 3 - Nisipuri; 4 - Argilă nisipoasă;  
5 - Argile; 6 - Pietrișuri; 7 - Cristalin.

Dacă forma și volumele zăcămintului hidromineral au putut fi ușor stabilite prin lucrările de foraj executate de-a lungul secolului nostru, problema genezei apei minerale de tip bicarbonat, calde, feruginos, carbogazos, cu conținut de brom și iod a avut un caracter mai complex.

Alimentarea complexelor acvifere se face în zona de aflorare a pachetului de formațiuni sedimentare. Dioxidul de carbon provine din profunzime prin intermediul faliilor locale, în conexiune cu dislocația regională Lipova - Buziaș - Vîrșeț, care a constituit și calea de acces a erupțiilor de bazalte de vârstă cuaternară cunoscute la Lucareț și Gătaia.

În ultimele două decenii, zăcămintul hidromineral de la Buziaș a fost deschis printr-un număr de 17 puțuri și sonde. Numărul surselor exploatare a variat, de la o perioadă la alta, în funcție de necesar și de modul de comportare a zăcămintului, tabelul 1.2.

Tabelul 1.2. Date asupra sondelor de pe zăcămintul Buziaș

Nr. crt.	Sursa de apă minerală	Adâncimea forajului (în m)	Debit măsurat L/s	Debit optim de exploatare L/s	Concentrația în CO <sub>2</sub> a apei g/L
1.	Sonda nr. 1	120,0	2,177	0,650	2,5
2.	Sonda nr. 2	116,0	1,916	2,220	2,1
3.	Sonda nr. 3	90,8	3,354	5,140	2,6
4.	Sonda nr. 4	75,0	2,681	2,890	2,1
5.	Sonda nr. 5	79,3	5,0	2,00	1,9
6.	Sonda nr. 6	80,4	3,0	1,00	1,4
7.	Sonda nr. 7	96,3	4,5	2,00	1,2
8.	Sonda Apemin II	96,0	1,800	1,010	1,4-1,9

*Zăcămintul hidromineral Herculane*

Alimentează stațiunea balneară cu același nume, de interes național și internațional, situată în Culoarul depresionar al Văii Cerna, la o altitudine de numai 130 m.

Relieful bazinului acestei văi, cu aspect unic în țara noastră, s-a format prin acțiunea combinată sculptogenetică a agenților externi și cea endogenă, reprezentată prin mișcările tectonice. Astfel, prin definitivarea așa numitului grabon al Cernei, care este unul din elementele structurale ale regiunii, acțiunea de modelare a reliefului a fost continuată de râul Cerna și afluenții săi. Cursul de apă amintit este artera principală a bazinului și se înscrie pe direcția de dezvoltare a Grabenului Cernei, reprezentând, în același timp, limita morfologică între Masivul Godeanu și Munții Cernei, pe de o parte (la NV) și Munții Vîlcanului și Munții Mehedinți, pe de altă parte (la SE).

În tabelul 1.3. sunt prezentate caracteristicile izvoarelor din băile Herculane.

Tabel 1.3. Debitul și temperaturile surselor de la băile Herculane

Nr crt.	Sursa de apă minerală	Debit L/s		Temperatura °C	
		maxim	minim	maximă	minimă
1.	Foraj Ghizela	10,0	6,0	38,5	33,0
2.	Izvorul cald dreapa 3	0,083	0,085	42,0	35,9
3.	Izvorul cald dreapa 2	0,140	0,110	49,9	44,3
4.	Izvorul cald dreapa 1	1,65	1,60	44,7	54,0
5.	7 izvoare calde stânga	0,65	0,78	41,8	38,5
6.	Foraj Scorillo	1,60	0,85	53,0	51,0
7.	Hercules 1	98,30	18,00	51,0	19,9
8.	Hygeea	0,16	0,08	44,0	37,0
9.	Apollo2	10,00	5,20	51,0	47,9
10.	Apollo1	4,50	0,70	42,2	32,0
11.	Hebe	0,80	0,33	28,5	24,0
12.	Diana 1+2	2,50	0,50	57,5	49,0
13.	Foraj Diana 3	0,12	0,40	61,5	53,5
14.	Diana 4	-	-	34,0	34,0
15.	Diana 5	0,50	0,50	46,0	46,0
16.	Forajele Neptun 1+4	9,40	6,90	54,0	48,8
17.	Forajele Neptun pentru stomac (2)	0,18	0,02	54,0	46,0
18.	Forajele Neptun pentru ochi (3)	0,09	0,04	55,5	48,8
19.	Venera 1	0,60	0,40	41,3	36,0

Încadrată în sectorul cu climă continental-moderată și sub influența maselor de aer dinspre V și SV, la care se adaugă particularitățile reliefului, Valea Cernei

prezintă nuanțe climatice locale. Această vale tânără, cu aspect de canion, cu versanți abrupti din calcar, determină, la Băile Herculane, prezența unor mase de aer stagnante, scăderea nebulozității, protecția împotriva curenților reci, polari și facilitează pătrunderea maselor de aer din direcția Mării Mediterane.

La Herculane, fundamentul regiunii este constituit din șisturi cristaline constituite din gnaise și amfibolite cuprinzând în ele masive granitice, iar cuvertura este reprezentată prin depozite de vârstă jurasică și cretacică.

Zona stațiunii este afectată de două elemente tectonice: sinclinalul și Grabenul Cernei.

Grabenul, este instalat între două fracturi aproape paralele, dintre care numai una crustală, și pe care s-au produs denivelări cu valori între 500 și 1000 m. La rândul său, cuvertura sedimentară din lungul grabenului este afectată de falii longitudinale și transversale, acestea din urmă denumite în zona stațiunii, după izvoarele care sunt alimentate de apele care circulă în lungul lor (falia Hercules, falia Diana, falia Neptun și falia Vicol).

Apele termominerale de la Herculane sunt localizate în două hidrozăcăminte: unul în calcarele de vârstă jurasică și în granițele din fundamentul Grabenului Cernei, în flancul estic al Anticlinalului Cernei, iar altul în calcarele jurasice din Sinclinalul Cernei.

Analizele chimice ale apelor, pun în evidență predominanța ionilor Cl, Na și Ca, majoritatea apelor conținând și hidrogen sulfurat, precum și cantități reduse de Br și I.

Luată în ansamblul zăcământului, apele termominerale de la Herculane sunt de tip clorosodic, bromiodurat sau iodurat, sulfuroase, cu o concentrație cuprinsă între 0,3 - 8,1 g/L. Apele termominerale sunt însoțite atât de gaze libere, cât și dizolvate. Gazele libere conțin până la 35% metan, în timp ce cele dizolvate, numai 13%. Se remarcă, de asemenea, prezența etanului, ai celorlalți omologi superiori ai metanului și a heliului, acesta din urmă ca produs al unor fenomene de dezintegrare radioactivă care au loc în profunzime.

Alimentarea zăcământului termomineral se realizează, în principal, prin descărcarea apelor carstice reci, localizate în prelungirea nordică a Grabenului Cernei și a Sinclinalului Cernei. Acestea, la rândul lor, se alimentează din apele superficiale - alimentare permanentă (Cerna și afluenții săi) și din precipitații - alimentare nepermanentă.

Cu alte cuvinte, la formarea zăcământului termomineral de la Băile Herculane participă următorii componenți: ape superficiale, ape de tip zăcământ și vapori fierbinți.

### **I.2.2. Apele minerale din zona de centru și de nord a României [13, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 24, 25, 37, 38, 40, 43, 44]**

#### ***Zăcămintele din Căliman-Harghita***

Aureola mofetică, asociată erupțiilor neogene care au dat naștere masivelor vulcanice Căliman-Harghita, acoperă o suprafață de peste 6500 km<sup>2</sup>, fiind extinsă și în vecinătatea eruptivului propriu-zis, respectiv în cristalinul și flișul transcarpatic din zona Dornelor, în formațiunile triasice și cristaline din bazinul superior al Bistriței și mai ales, în formațiunile sedimentar-vulcanogene, din bazinele Mureșului superior și Oltului. În dreptul acestuia din urmă, aureola mofetică influențează, în mod substanțial, și formațiunile flișului carpatic, precum și depozitele neogene ale depresiunilor intramontane. Ca manifestare marginală spre est, influența mofetică se resimte și în formațiunile miocene din bazinul superior al Trotușului.

### **Depresiunea Dornelor**

Zăcământul Vatra Dornei și respectiv, stațiunea balneară cu același nume se situează în Depresiunea intramontană a Dornelor, de origine tectonică și de baraj vulcanic, închisă la nord de Obcina Suhardului, la est de masivul cristalin al Bistriței, la vest de Munții Bîrgăului, iar la sud de eruptivul Munților Căliman.

Localitatea balneară este așezată pe râul Dorna, la confluența cu Bistrița, respectiv pe două terase de acumulare: una cu altitudinea de 2-5 m, dezvoltată atât pe dreapta, cât și pe stânga râului Dorna, iar alta la 10-15 m pe dreapta râului. Pe aceste nivele morfologice se dezvoltă parcul stațiunii și bazele de tratament.

Spațiul geografic al Depresiunii Vatra Dornei se înscrie într-o zonă cu climă continental moderată, având o temperatură medie anuală de 6°C, o minimă absolută de - 36,5 °C, o maximă absolută, de 36,4°C și o umiditate relativă, iarna, de 46-60% iar vara de 10-15%.

Geologic, teritoriul stațiunii se încadrează în zona cristalino-mezozoică a Carpaților Orientali, cuprinzând o parte din semifereastra tectonică Iacobeni - Vatra Dornei. Peste formațiunile cristaline se întâlnesc depozitele aluvionare ale teraselor de 5 și 15 m, reprezentate prin bolovănișuri, pietrișuri și nisipuri grosiere, constituite din cuarțite, micașturi, andezite și gresii, având grosimi de 1,6 - 6,0 m în nivelul morfologic superior și de 3,0 m în cel inferior.

Cristalinul, pe care sunt dispuse depozitele celor două terase, este afectat de un accident tectonic major dintre două serii de falii transversale.

Existența apelor minerale este legată de emanațiile de dioxid de carbon aparținând manifestărilor postvulcanice din masivul Căliman. Migrarea CO<sub>2</sub> spre suprafață se realizează prin sistemul de fracturi tectonice care afectează fundamentul. O parte din gaz este reținut de apa subterană acumulată în partea alterată a șisturilor cristaline, cea mai mare parte, însă, se dizolvă în stratele acvifere freatice, acumulate în depozitele celor două terase din dreapta râului Dorna.

Mineralizarea mai puternică se produce acolo unde acviferele freatice menționate sunt dispuse peste liniile de fractură și imediat în aval, pe direcția de curgere a curentului acvifer.

Zăcământul hidromineral este deschis și exploatat în prezent printr-un număr de 17 surse, din care opt captări directe prin drenuri sau puțuri.

În tabelul 1.4. sunt prezentate caracteristicile de exploatare a surselor de ape minerale din stațiunea Vatra Dornei.

Din cele 17 surse, existente în prezent în stațiune, se poate exploata un debit total de peste 600 m<sup>3</sup>/24 ore, apa minerală carbogazoasă fiind furnizată, în principal, de stratul acvifer acumulat în nivelele permeabile ale terasei superioare.

Din punct de vedere hidrochimic, apele minerale de la Vatra Dornei sunt bicarbonatate calcice-magneziene sau bicarbonatate calcice-magneziene-sodice, având o compoziție chimică identică cu a apelor dulci din zonă, ceea ce confirmă faptul că mineralizarea apei se produce numai prin dizolvarea dioxidului de carbon în acviferele din terasele râului Dorna. În ceea ce privește gazele care însoțesc apa, s-a constatat că dioxidul de carbon este prezent în proporție de 92,4 - 93,3%. De asemenea, pe lângă azotul și oxigenul de origine atmosferică, analizele au mai indicat prezența, în proporții foarte scăzute, a argonului (0,06%), metanului (0,1-0,2%), etanului și propanului. Mineralizația totală are valori cuprinse între 250 și 4000 mg/L, a rezidului fix între 250 și 700 mg/L, iar fierul (Fe<sup>2+</sup>) atinge, uneori, chiar 65 mg/L. În general s-a constatat că sodiul apare în apă la sursele care exploatează nivelele mai profunde și mai ales la cele din șisturile cristaline, cu circulație mai îndelungată

În tabelul 1.4. este prezentat debitul și concentrația în CO<sub>2</sub> a apelor carbogazoase de la Vatra Dornei.

Tabelul 1.4. Debitul și concentrația în CO<sub>2</sub> a apelor carbogazoase de la Vatra Dornei

Nr. crt.	Sursa de apă minerală	Debite optime		Concentrația de CO <sub>2</sub> (mg/L)
		L/s	m <sup>3</sup> /24h	
1.	Sonda 2	0,8	69,120	1000-2800
2.	Foraj 1	0,8	69,120	1000-2100
3.	Izvorul de Est	0,8	69,120	100-1300
4.	Izvorul de Vest	1,0	86,400	600-1300
5.	Izvorul 11 Iunie	0,5	43,200	600-1300
6.	Foraj 5	0,4	34,560	700-2300
7.	Sonda 1	0,2	17,280	300-1500
8.	Foraj nr. 7	0,8	69,120	800
9.	Foraj nr. 10	0,8	69,120	1000-2300
10.	Foraj nr. 19	0,5	43,200	1000-1800
11.	Foraj nr. 4	0,6	51,840	500-1500
12.	Foraj nr. 20	0,25	21,600	500-1100

#### **Bazinul Bistriței.**

Zăcămintul Bilbor a fost pus în evidență în localitatea cu același nume din jud. Harghita, fiind situat în partea central-vestică a zonei cristalino-mezozoice a Carpaților Orientali, în nordul Munților Giurgeului, într-o largă depresiune intramontană post tectonică. În acest larg bazin intramontan, cu altitudini cuprinse între 950 și 1000 m, își are cursul Bistricioara, care printr-o rețea de pâraie având forma dentritică își colectează apele afluenților de pe culmile cu înălțimi de 1300-1587 m, care închid depresiunea. Bazinul hidrografic superior al acestui râu a modelat Depresiunea Bilbor, având aspect unic în țară, cu versanți domoli acoperiți de finețe înflorite trei anotimpuri și tirnoave formate din zecile de izvoare carbogazoase.

Așezarea geografică a Bilborului, altitudinea sa, imprimă climei un caracter subalpin temperat-continental, cu amplitudini mici ale variației presiunii atmosferice și a temperaturii medii anuale și cu o intensitate accentuată a radiației solare. Culmile din jur atenuează vânturile dominante. Temperatura medie anuală este de numai 5 °C, iar media maximă este de 15 °C.

În figura 1.26. este prezentată o secțiune hidrogeologică prin-zăcămintul Bilbor

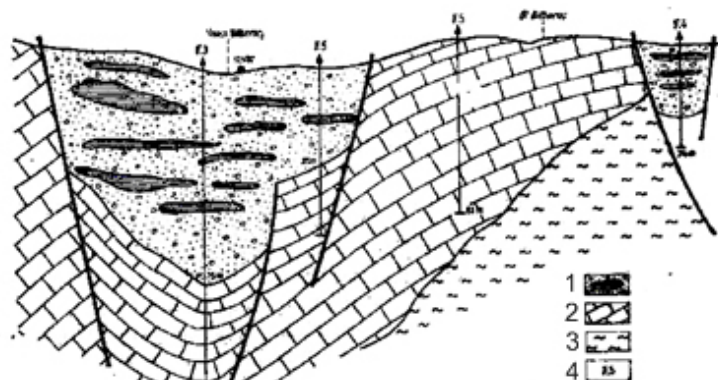


Figura 1.26. Secțiune hidrogeologică prin-zăcământul Bilbor  
(după V. B. Mikloş).

1 - Psamo-psefite cu lentile pelitice; 2 - Calcare cristaline; 3 - Șisturi cristaline; 4 - Foraj.

Bazinul Bilbor, tipic intramontan, scufundat la sfârșitul neogenului sub influența mișcărilor tectonice generate de fazele inițiale ale erupțiilor vulcanice Harghita-Căliman, prezintă geologic formațiuni metamorfice, sedimentare și eruptive (figura. 1.26.).

Depresiunea intramontană post tectonică Bilbor prezintă manifestări de ape minerale de tip carbogazos, atât în zona de extensiune a formațiunilor cristaline, cât și în a celor sedimentare fluvio-lacustre de bazin. Apa minerală este acumulată în complexe acvifere de adâncime, cantonată în orizonturile depozitelor cuaternare și pliocene, care constituie umplutura bazinului Bilbor, dar, mai ales, în calcarele dolomitice alterate puternic, fisurate și carstificate. Accidentele tectonice, reprezentate prin falii orientate E-V și care afectează atât formațiunile carbonatate, cât și cele de colmatare a bazinului (faliile Vlăcănești, Fundoaia și Bilboraș), constituie căile de acces spre suprafață al CO<sub>2</sub> mofetic, care, prin pătrunderea în complexele acvifere, contribuie la formarea apei minerale carbogazoase și creează presiunea de zăcământ. Complexul acvifer de adâncime, acumulat în depozitele fluvio-lacustre pliocene și cuaternare, cu dezvoltare în partea centrală a bazinului Bilbor a fost interceptat prin forajele, care au debitat artezian 0,68-4,2 l/s, iar cel acumulat în carstul calcarelor dolomitice, dezvoltat în vestul bazinului Bilbor, a fost deschis prin foraje care, au debitat artezian 0,125 - 5 L/s.

Specific acestor ape, pe lângă o bună stabilitate hidrochimică, sunt și cantitatea redusă de fier, ceea ce le apropie de apa minerală Borsec, precum și o importantă cantitate de CO<sub>2</sub> asociată apei minerale.

### **Zăcământul Borsec**

Este situat în cuveta nordică a depresiunii intramontane tectono-erozivă cu același nume din Carpații Orientali. Aceasta este alcătuită dintr-un fundament cristalin cutat, peste al cărui paleorelief se dispun în benzi o serie de calcare dolomitice carstificate. Părțile joase ale depresiunii, închisă de culmi constituite din formațiuni cristaline, sunt umplute cu depozite pliocuaternare. Modelarea reliefului aparține Văii Vinului - afluent al Bistricioarei, care colectează, în zona stațiunii, pâraiele Usturoi, Nadeș și Haneș.

Așezarea fizico-geografică a localității, altitudinea de 800 - 1000 m, imprimă stațiunii un climat subalpin, temperat-continental, ce se caracterizează prin scăderea treptată a presiunii atmosferice și a temperaturii medii anuale în raport cu

altitudinea, prin scăderea umidității relative și creșterea cantității de radiații luminoase și ultraviolete. Variațiile de temperatură sunt lente, datorită protecției exercitată de lanțul de munți față de vântul dominant din vest. Media anuală a temperaturii este de 5 °C; media minimă de - 6 °C; minima absolută de - 30 °C în luna ianuarie, media maximă de 15° C, iar maxima absolută se atinge în august și este de cea 30 °C. Umiditatea aerului din depresiune este de 79-86%, vara și de 88-90%, iarna. Vara, cerul este mai mult senin.

Formațiunile geologice predominante ale depresiunii sunt șisturile cristaline sericito-cloritoase, filitice, grafitice uneori cuarțitice peste care urmează o serie de roci carbonatate reprezentate prin calcare dolomitice și calcare albicioase cristaline cu aspect zaharoid.

Depresiunea este colmatată cu depozite lacustre pliocen-cuaternare, cu nivele de cărbuni brunii, în cuveta din Borsecul de Jos și alternanțe argiloase-nisipoase pleietalonene în Borsecul de Sus. Acestea suportă alternanța de tufuri calcaroase cu turbă în zonele joase, iar în zonele morfologic ridicate depozite de tufuri calcaroase ce se dezvoltă pe o grosime de 30-100 m.

Cartografierea geologică și datele obținute prin foraje evidențiază un aspect tectonic ruptural datorat diferitelor faze tectonice, care au dat naștere la două sisteme principale de falii: un sistem mezozoic, orientat NNE-SSV și unul terțiar, orientat ENE-VSV. Sistemul de falii mezozoic a produs o compartimentare a fundamentului cristalin împreună cu calcarele dolomitice. Amplitudinea acestor rupturi nu depășește, probabil, 200-300 m, având planuri aproape verticale cu înclinări spre N. Pe două dintre aceste falii s-a produs o coborâre a unui compartiment din centrul stațiunii (interfluviul Haneș-Nadeș), imprimând acestei zone aspectul unui graben în care calcarele dolomitice ating grosimi de 150-200 m.

În general, toate forajele după ce au traversat o pătură subțire de depozite cuaternare, reprezentate de sol vegetal, sol fosil, deluvii, turbe și niveluri de tufuri calcaroase alterate, au străbătut compartimentul sudic ridicat al structurii, au traversat zona de ruptură și apoi au fost oprite în calcarele dolomitice, la diferite adâncimi, deci în compartimentul coborât. S-a evitat pătrunderea forajelor în șisturile cristaline.

Din analiza surselor hidrominerale se constată existența la Borsec a două acvifere, unul acumulat în șisturile cristaline, iar al doilea, cel principal, în calcarele cristaline-dolomitice.

Apele subterane din cristalin au o circulație redusă prin fisurile și zonele de alterare. Când apa se acumulează pe fracturile profunde, aceasta apare la suprafață sub forma unor izvoare minerale cu debite mici și conținut ridicat al ionului fier. Acestui acvifer îi aparțin izvoarele Caprelor, Bălcescu și Pierre Curie.

Sistemul acvifer din calcarele dolomitice este caracterizat prin acumularea apei în fisuri și goluri carstice. Zonele de fracturi favorizează migrarea spre suprafață a dioxidului de carbon din profunzime. Acviferul are o mare capacitate de înmagazinare și de debitare. Din acest sistem apar izvoarele cu debit mare: Principal cu 4 L/s, forajul nr. 4921 cu 7,3 l/s, F3 cu 6,6 L/s, toate situate în zona de scufundare axială.

Alimentarea complexului acvifer se face, în mod continuu, din precipitații prin infiltrație directă din apele freatice ale deluviilor și cristalinului, la contactul cu calcarele, cât și din scurgerile de suprafață ale pâraielor Nadeș, Saraș și Usturoi.

Din punct de vedere chimic, apele minerale de la Borsec sunt de tip bicarbonat, calcic, sodic, magnezian, carbogazos.

Reziduu fix variază între 1300 mg/L (Izvorul nr. 9) și 3505 mg/L (Izvorul 10). Conținutul în bicarbonați variază între 1153 - 4416 mg/L și astfel apa are

caracter hipercarbonat. Calciul este cuprins la diferitele surse între 191-673 mg/L, iar magneziul între 56,3-342 mg/L

Climatul de depresiune intramontană și izvoarele minerale de o mare stabilitate chimică au contribuit la dezvoltarea stațiunii Borsec, cunoscută atât pentru tratarea, în principal, a afecțiunilor cardio-vasculare, nevroze și afecțiuni ale tubului digestiv, cât și pentru apa minerală îmbuteliată.

#### ***Bazinul Mureșului. Zăcământul Stânceni***

A fost recent pus în exploatare pentru stația de îmbuteliere a apei minerale situată în sudul masivului Căliman, pe valea pârâului Mermezeu, afluent de dreapta a râului Mureș.

Formațiunile geologice predominante sunt andezitele și piroclastitele situate peste depozite miocene în general impermeabile.

Structura hidrogeologică, de pe cursul superior al văii Mermezeu, în amonte de confluența cu Valea Prelucii, situată în sectorul de aflorare a andezitelor și piroclastelor, a fost identificată inițial prin prezența a trei izvoare naturale carbogazoase însoțite de puternicele barbotări de CO<sub>2</sub>. Deoarece izvoarele prezentau debite foarte reduse, în scopul obținerii unor cantități sporite de ape minerale carbogazoase care să stea la baza construirii unei stații de îmbuteliere a fost executat un număr de patru foraje cu adâncimi cuprinse între 25 și 73 m (F4 cu 55 m, nu a întâlnit orizontul hidromineral).

Forajul nr. 1 (73 m) a interceptat trei orizonturi cu manifestări de ape minerale și CO<sub>2</sub> între adâncimile de: 6,47-7,60 m; 29-31 m și 44-46 m. După închiderea, prin cimentare, a primului orizont, sonda a debitat la nivelul solului 0,3 L/s, la +1 m, un debit de 0,15 m/s, iar la +1,5 m numai 0,10 L/s. A fost pusă în producție prin pompare la un debit de 0,84 L/s (2 m<sup>3</sup>/oră).

Datorită caracterului intermitent, precum și existenței în cantități apreciabile a CO<sub>2</sub> la cele două sonde, prin acestea nu se exploatează apa minerală, ci gazul de origine mofetică.

Zăcământul hidromineral de la Stânceni se caracterizează prin ape minerale bicarbonatate, calcice, magneziene, carbogazoase cu un conținut de CO<sub>2</sub> liber, 756,80-2213 mg/L; Ca, 157,10-246,4 mg/L; Mg, 79,3-157 mg/L; HCO<sub>3</sub>, 12,44-1744 mg/L și Fe, 8,8-14 mg/L.

Zăcământul hidromineral acumulat în andezite alterate și piroclastite, evidențiate prin cele trei izvoare naturale și în cele trei sonde s-a format prin infiltrarea apelor meteorice la adâncimi mici (aprox. 200 m), unde se realizează amestecul cu CO<sub>2</sub> de origine mofetică.

Din analiza factorilor geologici și hidrogeologici se consideră că zăcământul hidromineral de la Stânceni este direct determinat de sub bazinul hidrografic al pârâului Mermezeu, alimentarea, înmagazinarea și circulația apelor subterane realizându-se pe suprafețe relativ limitate.

#### ***Bazinul Oltului. Zăcământul Sîncrăieni***

Se află într-o bogată zonă în ape minerale carbogazoase. Stațiile de îmbuteliere Sîncrăieni sunt situate în bazinul Ciucului inferior constituit dintr-o zonă depresionară post tectonică cu caracter de bazin intracarpatic, amplasat între Masivul eruptiv Harghita la vest și Munții Ciucului la est.

Zăcământul hidromineral este constituit dintr-un complex multistrat acumulat în formațiuni aparținând cretacului, plio-cuaternarului și eruptivul neogen.



Depozitele plio-cuaternare sunt reprezentate prin formațiuni de tip vulcanogen-sedimentare alcătuite din roci piroclastice în alternanță cu sedimente epiclastice și curgeri de lave, depuse subaerian sau subacvatic, având intercalații psamo-psefitice provenite din dezagregarea andezitelor, aglomeratelor, a gresiilor și marnelor cretacee.

Apa minerală se acumulează și circulă prin formațiunile vulcanogen-sedimentare, precum și în partea superioară, alterată, a Stratelor de Sinaia; permeabilitatea cea mai mare o au rocile vulcano-sedimentare, unde sunt înmagazinate importante cantități de ape subterane.

Direcția generală de drenare subterană a apelor este convergentă spre bazin (V-E și EV), iar descărcarea se produce parțial pe linia Oltului (pe un aliniament N-S). Alimentarea zăcământului este asigurată de precipitații, precum și de apele superficiale ale Oltului și afluenților acestuia. Dioxidul de carbon, de origine mofetică, factorul mineralizator al apelor vine din adâncime prin intermediul fracturilor active care au cauzat compartimentarea, în blocuri, a fundamentului.

Existența apei minerale carbogazoase era pusă în evidență de un important număr de izvoare naturale situate pe lunca Oltului (pe partea dreaptă) pe o suprafață de câțiva km<sup>2</sup>, în nordul și nord-vestul localității Sâncrăieni. Izvoarele se grupează mai ales la contactul terasei inferioare a Oltului cu lunca și în vecinătatea acestui contact.

Fabrica de îmbuteliere este alimentată de două foraje, amplasate la limita nordică a localității Sâncrăieni. Dintre aceste sonde se exploatează prin F1 complexul acvifer cuprins între 48 și 126 m, iar din F2 complexul 6-37 m, obținându-se un debit liber de 6 și, respectiv, 2 L/s.

Gazul asociat cantităților de apă extrasă, se recuperează la gura sondelor și este folosit la impregnarea produsului finit.

Apa este bicarbonată, calcică, magneziană, sodică, carbogazoasă, având o mineralizație totală de 3048,0 mg/L, din care CO<sub>2</sub> 1665,0 mg/L.

#### **Zăcământul hidromineral Biborțeni**

Se află în localitatea cu același nume (județul Covasna) dezvoltându-se mai ales în sud-estul acesteia și continuându-se spre vest în amonte râului Baraolt.

Morfologic, zăcământul hidromineral se înscrie în Depresiunea Baraolt pe terasa joasă și lunca râului Baraolt care atinge, în zonă, 600-1000 m lățime și care traversează Depresiunea Baraolt închisă la vest de Munții Perșani, la N-E de Munții Harghita și la S de Munții Baraolt.

Altitudinea absolută a depresiunii în zona zăcământului este de 485 m.

Climatologic, bazinul Baraolt se află sub influența maselor de aer rece din N-E.

Temperatura medie multianuală este dată de izoterma de 6°C. Cea mai ridicată temperatură medie multianuală este în luna iulie 18,0°C, iar cea mai scăzută în ianuarie 4,7°C.

Geologic, în zonă, subasamentul este constituit din marnocalcare, gresii și conglomerate în facies de fliș-Strate de Sinaia de vârstă cretacică, acoperit de marne, nisipuri și marnocalcare pliocene care la partea inferioară prezintă intercalații de lignit, precum și de andezite și aglomerate andezitice aparținând eruptivului neogen. Depozitele luncii Baraoltului sunt constituite, pe o grosime de 6-7 m, dintr-o alternanță lenticulară de nisipuri, pietrișuri, bolovănișuri și argile nisipoase.

Fundamentul cretacic este afectat de o linie de fractură orientată NNE-SSV, care fragmentează formațiunile din subasament în două compartimente, precum și o serie de falii secundare, căi de acces ale dioxidului de carbon din profunzime.

În zona Biborțeni, numeroasele foraje executate pentru cercetarea apelor minerale și a zăcămintului de cărbune au evidențiat trei complexe acvifere până la 108 m, toate influențate de emergentele de CO<sub>2</sub> din profunzime. Unul inferior din rețeaua de fisuri ale gresiilor, conglomeratelor și marnocalcarelor cretacice, altul mediu, acumulat în nisipurile inferioare ale pliocenului și, în sfârșit, complexul superior cantonat în nivelele permeabile ale părții superioare a pliocenului și celei inferioare a cuaternarului. Separarea complexelor superioare este făcută de stratele de cărbuni.

Zăcămintul hidromineral exploatat de unitatea de îmbuteliere Biborțeni aparține numai depozitelor superioare ale pliocenului și celor inferioare ale cuaternarului. Exploatarea apei minerale de tip bicarbonat, clorosodic, magnezian, feruginos, carbogazos cu o mineralizație totală cuprinsă între 4,975 și 5,544 g/L și o concentrație a dioxidului de carbon cuprinsă între 0,7 și 1,9 g/L se exploatează printr-un număr de patru foraje cu adâncimi cuprinse între 22 și 70 m.

Datorită conținutului ridicat al ionului de fier, apa se deferizează și se reimpregnează cu CO<sub>2</sub> până la valoarea de 2,5-2,7 g/L.

### **I.3. Normele legale pentru calitatea apelor minerale. [4, 45, 46, 47, 48, 49, 50]**

#### *Autorizare*

Apa minerală naturală trebuie recunoscută ca atare de autoritatea națională responsabilă.

#### *Tratare și manipulare*

Separarea componentelor instabile (compuși cu fier, mangan, sulf sau arsen), prin decantare și/sau filtrare, accelerată, dacă este cazul, de o oxidare prealabilă, precum și separarea componentelor indezirabile se efectuează prin metode aprobate de autoritățile competente.

Tratările prevăzute mai sus nu pot fi efectuate, decât dacă nu este modificată compoziția apei în componentele esențiale, care-i conferă proprietățile specifice.

Eliminarea totală sau parțială a dioxidului de carbon liber se efectuează prin procedee exclusiv fizice.

Nu se admite tratarea apei minerale naturale, în scopul dezinfectării, prin adaos de elemente bacteriostatice sau prin orice alt mijloc ce poate modifica microbismul original al acesteia.

Se interzice transportul apei minerale naturale în recipiente de mare capacitate (vrac), pentru îmbuteliere sau pentru orice alt tratament înainte de îmbuteliere.

#### *Proprietăți organoleptice*

Apa minerală naturală trebuie să aibă proprietăți organoleptice specifice și să nu prezinte nici un defect organoleptic.

#### *Condiții Igieno-Sanitare*

Sursa trebuie protejată împotriva riscurilor de poluare.

Instalațiile destinate exploatarea apelor minerale naturale trebuie realizate astfel încât să excludă orice posibilitate de poluare.

În acest scop se vor avea în vedere următoarele:

➤ instalațiile de captare, conductele de aducțiune a apei și rezervoarele trebuie construite din materiale adecvate și într-un mod care să împiedice impurificarea apei;

➤ condițiile de exploatare și instalațiile de spălare și îmbuteliere trebuie să satisfacă cerințele igienico-sanitare;

➤ dacă, în cursul exploatarea, se constată că apa este poluată, cel care exploatează sursa trebuie să întrerupă orice operațiune de exploatare, până la înlăturarea cauzei poluării;

➤ respectarea prevederilor de mai sus trebuie să facă obiectul unui control periodic, conform reglementărilor în vigoare.

#### *Reguli pentru verificarea calității*

Controlul calității apelor minerale naturale se face prin:

➤ verificări de lot;

➤ verificări periodice.

#### *Verificări de lot*

Prin lot se înțelege numărul de butelii sau alte ambalaje de desfacere de același fel și aceeași capacitate, care conțin același tip de apă minerală naturală.

La fiecare lot se verifică:

➤ ambalarea, marcarea și ermeticitatea;

➤ proprietățile organoleptice;

➤ conținutul de dioxid de carbon;

- proprietățile microbiologice, cu excepția microorganismelor patogene, de la examenul suplimentar.

Eșantionarea loturilor de apă minerală naturală, în vederea verificării caracteristicilor de lot, se face conform planului stabilit de fiecare producător, pentru a garanta calitatea produsului, iar în situațiile contractuale sau ale controalelor autorizate, pe un număr de eşantioane convenit între părți.

#### *Verificări periodice*

Verificările periodice constau în:

- verificarea concentrațiilor componentelor chimice majore, menționate în licența de fabricație;
- verificarea concentrațiilor componentelor cu efect nociv asupra sănătății;
- verificarea microorganismelor patogene de la examenul suplimentar;
- verificarea proprietăților biologice.

Verificarea microorganismelor patogene de la examenul suplimentar și a proprietăților biologice se efectuează trimestrial și ori de câte ori se consideră necesar, iar verificarea concentrațiilor componentelor chimice majore și a concentrațiilor componentelor cu efect nociv se efectuează ori de câte ori se consideră necesar.

La verificare, toate eşantioanele trebuie să corespundă condițiilor prevăzute în prezentul standard, pentru caracteristicile respective; în caz contrar, lotul se respinge și se iau măsurile necesare pentru asigurarea calității.

#### *Ambalarea, etichetarea și expedierea eşantioanelor*

Eşantioanele prelevate pentru laborator, sunt prevăzute cu etichete, atașate prin sigiliu, conținând următoarele mențiuni:

- datele de identificare ale: producătorului, produsului, sursei, lotului;
- data îmbutelierii (ziua, luna, anul);
- data eşantionării (ziua, luna, anul);
- numele și semnătura persoanelor care au efectuat eşantionarea.

#### *Îmbuteliere*

Apa minerală naturală trebuie îmbuteliată în recipiente pentru vânzarea cu amănuntul, închise ermetic, care să nu permită modificarea sau alterarea conținutului. Recipientele trebuie să fie avizate din punct de vedere sanitar.

#### *Etichetare*

Denumirea produsului trebuie să fie "apă minerală naturală".

Denumirile următoare:

- apă minerală naturală, natural carbogazoasă;
- apă minerală naturală, necarbogazoasă;
- apă minerală naturală, decarbogazificată (parțial sau total);
- apă minerală naturală, îmbogățită în dioxid de carbon din aceeași sursă;
- apă minerală naturală, carbogazificată (prin îmbogățire sau prin adăugare de dioxid de carbon alimentar) și pot fi însoțite de termeni descriptori corespunzători (plată sau efervescentă).

#### *Compoziție chimică*

Prezentarea principalelor componente caracteristice ale apei minerale naturale, cu menționarea laboratorului care a efectuat analiza și data la care a fost efectuată.

#### *Conținut net*

Conținutul net trebuie declarat în unități de volum aparținând sistemului metric (unități SI).

#### *Nume și adresă*

Amplasarea și denumirea sursei, precum și numele și adresa celui care o

îmbuteliază, trebuie specificate.

*Țară de origine*

Numele țării de origine trebuie declarat, deoarece omiterea sa ar fi susceptibilă să dezinformeze consumatorul.

*Identificarea lotului*

Fiecare recipient trebuie să poarte o inscripționare gravată sau o marcă care să permită identificarea producătorului și a lotului.

*Data îmbutelierii și termenul de valabilitate.*

Data îmbutelierii și termenul de valabilitate trebuie declarate pe eticheta produsului.

*Mențiuni de etichetare suplimentare*

Expresia de mai jos trebuie să figureze pe etichetă, fie ca parte integrantă a denumirii, fie plasată în imediata vecinătate a acesteia, fie situată în alt loc vizibil: "Poate avea efect laxativ", dacă produsul conține o cantitate de sulfat, altul decât sulfatul de calciu, corespunzătoare reglementărilor sanitare în vigoare.

Dacă o apă minerală naturală a suferit o tratare conform standard, aceasta trebuie declarată pe etichetă.

*Mențiuni de etichetare interzise*

Nici o mențiune referitoare la efectele medicale (preventive, terapeutice, curative) sau la alte acțiuni favorabile sănătății consumatorului nu trebuie să constituie subiectul proprietăților produsului vizat de acest standard.

Un nume - vestit nu poate face parte dintr-o marcă, dacă nu se referă la o apă minerală naturală exploatată chiar în locul desemnat de marcă.

Folosirea oricărei mențiuni sau a oricărui semn, susceptibil să creeze în mintea consumatorului o confuzie despre natura, originea, compoziția și proprietățile apelor minerale naturale, destinate comercializării, este interzisă.

*Depozitare și Transport*

Ambalajele cu apă minerală naturală se depozitează în locuri curate, răcoroase, la temperaturi sub 25°C, ferite de îngheț și de razele soarelui. Trebuie evitate variațiile bruște de temperatură.

Ambalajele cu apă minerală naturală se transportă în vehicule curate, în condiții care să asigure integritatea ambalajelor și păstrarea calității produsului.

### **I.3.1. Standarde internaționale și standarde române cuprinzând metodele de analiză a parametrilor apelor minerale naturale și corespondența dintre aceste standarde.**

- ISO 6595:1982 - Calitatea apei - Determinarea conținutului de arsen total Metoda spectrofotometrică cu dietilditiocarbamat de argint; [51]
  - SR ISO 6595 - Calitatea apei - Determinarea conținutului de arsen total - Metoda spectrofotometrică cu dietilditiocarbamat de argint;
  - STAS 11277/16-81 - Ape minerale. Determinarea arsenului;
- ISO 9390:1990 - Calitatea apei Determinarea ionului borat - Metoda spectrometrică cu azometin - H; [52]
- ISO 8288: 1986 - Calitatea apei - Determinarea cobaltului, nichelului cuprului, zincului, cadmiului și plumbului - Metoda prin spectrometrie de absorbție atomică în flacără; [53]
  - STAS 3224-69 - Apă potabilă. Determinarea cuprului;
  - STAS 11277/10-80 - Ape minerale. Determinarea ionului zinc ( $Zn^{2+}$ );
  - STAS 11184-78 - Apă potabilă. Determinarea cadmiului;
  - STAS 6362-85 - Apă potabilă. Determinarea plumbului;

#### 46 Stadiul actual al cunoașterii în domeniu - 1

---

- SR ISO 7280:1986 - Calitatea apei - Determinarea conținutului de calciu și de magneziu - Metoda prin spectrometrie de absorbție atomică; [54]
  - SR ISO 7980 - Calitatea apei - Determinarea conținutului de calciu și de magneziu - Metoda prin spectrometrie de absorbție atomică;
- ISO 7980:1986 - Calitatea apei - Determinarea conținutului de calciu și de magneziu - Metoda prin spectrometrie de absorbție atomică; [55]
  - STAS 11277/8-80 - Ape minerale. Determinarea ionului calciu ( $\text{Ca}^{2+}$ );
  - STAS 11277/9-80 - Ape minerale - Determinarea ionului magneziu ( $\text{Mg}^{2+}$ );
- ISO 9297:1989 - Calitatea apei - Determinarea conținutului de cloruri - Metoda prin titrare cu azotat de argint și indicator cromat (Metoda Mohr); [56]
  - STAS 11277/1-79 - Ape minerale. Determinarea ionului clor (Cl);
- ISO 9174:1990 - Calitatea apei - Determinarea conținutului de crom total - Metoda prin spectrometrie de absorbție atomică; [57]
  - STAS 7884-91 Ape de suprafață și ape uzate. Determinarea conținutului de crom;
- ISO 6332:1988 - Calitatea apei - Determinarea conținutului de fier - Metoda spectrometrică cu 1,10 - fenantrolină; [58]
  - SR ISO 6332 - Calitatea apei - Determinarea conținutului de fier total - Metoda spectrometrică cu 1,10 - fenantrolină;
- ISO 10359-1:1992 - Calitatea apei - Determinarea conținutului de floruri - Partea 1: Metoda cu sondă electrochimică, pentru apa potabilă și apa ușor poluată; [59]
  - ISO 10359 - 2: 1994 - Calitatea apei - Determinarea conținutului de floruri - Partea 2: Determinarea conținutului de floruri totale, legate prin legături anorganice, după dizolvare și distilare; [60]
    - STAS 11277/17-81 - Ape minerale. Determinarea florului;
  - ISO 6333: 1986 - Calitatea apei - Determinarea conținutului de mangan. Metoda spectrometrică cu formaldoxină; [61]
    - SR ISO 6333:1995 - Calitatea apei - Determinarea conținutului de mangan - Metoda spectrometrică cu formaldoxină;
    - STAS 11277/7-80 - Ape minerale, Determinarea ionului mangan ( $\text{Mn}^{2+}$ );
  - ISO 5666-3:1984 - Calitatea apei - Determinarea conținutului de mercur total, prin spectrometrie de absorbție atomică fără flacără - Partea 3: Metoda după mineralizare în brom; [62]
    - STAS 10267-89 Apa potabilă. Determinarea conținutului de mercur;
- ISO 7890-2:1986 - Calitatea apei - Determinarea conținutului de azotați - Partea 2: Metoda spectrometrică cu 4-flor-fenol, după distilare; [63]
  - STAS 3048/1-77 - Apă potabila. Determinarea azotaților;
  - ISO 6777:1984 - Calitatea apei - Determinarea conținutului de nitriți. Metoda prin spectrometrie de absorbție moleculară; [64]
    - SR ISO 6777:1995 Calitatea apei - Determinarea conținutului de nitriți - Metoda prin spectrometrie de absorbție moleculară;
    - ISO 9308-1:1990 - Calitatea apei - Identificarea și numărarea bacteriilor coliforme, a bacteriilor coliforme termotolerante și a *Escherichie coli* prezumtivă - Partea 1: Metoda prin filtrare pe membrană; [65]
      - STAS 3001-91 - Apă potabilă. Analiza bacteriologică;
      - ISO 6439:1990 - Calitatea apei - Determinarea indicelui de fenol - Metoda spectrometrică cu 4-amino-antipirină, după distilare; [66]
        - STAS 10266-87 - Apă potabilă. Determinarea conținutului de compuși fenolici;

- ISO 9964-2:1993 – Calitatea apei - Determinarea conținutului de sodiu și de potasiu - Partea 2: Determinarea conținutului de potasiu, prin spectrometrie de absorbție atomică; [67]
  - STAS 11277/4-79 - Ape minerale. Determinarea ionului potasiu ( $K^+$ );
- ISO 9964-1:1993 - Calitatea apei - Determinarea conținutului de sodiu și de potasiu - Partea 1: Determinarea conținutului de sodiu, prin spectrometrie de absorbție atomică; [68]
  - STAS 11 277/6-79 - Ape minerale. Determinarea sodiului ( $Na^+$ );
- ISO 6461-2: 1986 - Calitatea apei - Determinarea și numărarea sporilor de microorganisme aerobe sulfito-reducătoare (clostridia). Partea 2: Metode prin filtrare pe membrană; [69]
  - SR ISO 6461: Calitatea apei - Determinarea și numărarea sporilor de microorganisme aerobe sulfito - roducătoare (clostridia). Partea 2: Metode prin filtrare pe membrană;
- ISO 7899-2:1984 - Calitatea apei - Identificarea și numărarea streptococilor fecali - Partea 2: Metoda prin filtrare pe membrană; [70]
  - ISO 9280:1990 - Calitatea apei - Determinarea conținutului de sulfati - Metoda gravimetrică cu clorură de bariu; [71]
    - STAS 11277/11-80 - Ape minerale. Determinarea ionului sulfat ( $SO_4^{2-}$ )
  - ISO 10530:1992 - Calitatea apei - Determinarea conținutului de sulfuri dizolvate - Metoda fotometrică cu albastru de metilen; [72]
    - SR ISO 10530: Calitatea apei - Determinarea conținutului de sulfuri dizolvate - Metoda fotometrică cu albastru de metilen;
  - ISO 7875-1:1984 - Calitatea apei - Determinarea agenților activi de suprafață. Partea 1: Determinarea agenților activi de suprafață anionici, prin metoda spectrometrică cu albastru de metilen; [73]
    - SR ISO 7875-1:1995 - Calitatea apei - Determinarea agenților activi de suprafață. Partea 1: Determinarea agenților activi de suprafață anionici, prin metoda spectrometrică cu albastru de metilen;
    - SR 13295:1995 - Bere, băuturi slab alcoolice și nealcoolice. Determinarea reziduurilor de pesticide organoclorurate;
    - STAS 12998-91 - Apă potabilă. Determinarea conținutului de pesticide triazinice;
    - STAS 12997-91 - Apă potabilă. Determinarea conținutului de trihalometani;
  - ISO 10304-1:1992 - Calitatea apei - Determinarea ionilor fluorură, clorură, azotiți, ortofosfat, bromură, azotat și sulfat dizolvați. prin cromatografie de ioni, în fază lichidă - Partea 1: Metodă aplicabilă apelor ușor contaminate; [74]
    - STAS 3265-86 - Apă potabilă. Determinarea fosfaților;
  - ISO 8467:1993 - Calitatea apei - Determinarea indicelui de permanganat; [75]
    - ISO 8245:1987 - Calitatea apei - Ghid pentru determinarea carbonului organic total (COT); [76]
      - SR ISO 8245 - Calitatea apei- Ghid pentru determinarea carbonului organic total (COT);
      - STAS 7587-66 - Calitatea apei. Determinarea conținutului de substanța extractibile în eter de petrol;
      - STAS 6329-90 - Apă potabilă. Analiza biologică;
      - STAS 10258-75 - Apă potabilă. Determinarea bariului;
      - STAS 11139-78 - Apă potabilă. Determinarea fenil-betanaftilaminei;
      - STAS 10847-77 - Apă potabilă. Determinarea cianurilor libere;

- SR ISO 6340 - Calitatea apei - Determinarea și numărarea salmonellei;
- STAS ISO 6888-92 - Microbiologie. Directive generale pentru stabilirea numărului de Staphylococcus aureus. Metoda prin numărarea coloniilor;
- SR ISO 7402 - Microbiologie. Directive generale pentru numărarea Entrobacteriaceae, fără revifiere Tehnica NCP și metoda prin numărarea coloniilor;
  - ISO 6340:1994 - Calitatea apei. Determinarea și numărarea salmonellei; [77]
  - ISO 6888:1983 - Microbiologie. Directive generale pentru stabilirea numărului de Staphylococcus aureus. Metoda prin numărarea coloniilor; [78]
  - ISO 7402:1993 - Microbiologie. Directive generale pentru numărarea Enterobacteriaceae, fără revifiere. Tehnica NCP și metoda prin numărarea coloniilor; [79]
  - ISO 8360-1:1988 - Calitatea apei. Identificarea și numărarea Psoudomonas aeruginosa. Partea 1: Metoda prin îmbogățire în mediu lichid; [80]
  - ISO 8360-2:1988 - Calitatea apei. Identificarea și numărarea Pseudomonas aeruginosa. Partea 2: Metoda prin filtrare pe membrană; [81]
- STAS 3263-61 - Apă potabilă. Determinarea conținutului de bioxid de carbon;
- STAS 6322-61 - Apă potabilă. Determinarea culorii;
- STAS 6324-61 - Apă potabilă. Determinarea temperaturii, mirosului și gustului;
  - ISO 2859-1:1989 - Reguli de eșantionare pentru controlul prin atribute. Partea 1: Planuri de eșantionare pentru controlul lot cu lot, indexate după nivelul de calitate acceptabil (NQA); [82]
- SR ISO 2859 - 1 - Reguli de eșantionare pentru controlul prin atribute. Partea 1: Planuri de eșantionare pentru controlul lot cu lot, indexate după nivelul de calitate acceptabil (NQA).

### **I.3.2. Implementarea sistemelor de siguranță și calitate în industria alimentară [3, 11, 39, 83, 84, 85, 86, 87]**

Cerințele Uniunii Europene referitoare la calitate și siguranța alimentară trebuie să îi alarmeze pe producătorii de produse în industria alimentară să implementeze un sistem de management pentru securitate alimentară și calitatea produselor finite. Aceste sisteme au la bază metoda americană de analiză a riscurilor și identificarea Punctelor Critice de Control cunoscută sub denumirea abreviată **HACCP (Hazard Analysis and Critical Control Points)**.

Cu peste 40 de ani în urmă, SUA testau un sistem de asigurare a inocuității alimentelor bazat pe o metodă simplă de analiză a riscurilor ce pot apărea în procesul de fabricație, datorate materiei prime, oamenilor, mediului modului de procesare și utilajelor folosite, pe evaluarea impactului major asupra produsului finit și pe ținerea sub control a riscului major, prin diferite mijloace, constant, astfel încât produsul final să fie sigur pentru consumator, să nu-i afecteze starea de sănătate. Testată ani la rând în diferite domenii de activitate, metoda a fost îmbunătățită, iar eficiența ei evaluată și a fost propusă ca element esențial în procesarea alimentelor, pentru siguranța acestora, din punct de vedere igienic și toxicologic.

Ea a fost adoptată de Codex Alimentarius dar și de UE și inclusă în Carta Albă pentru siguranța alimentară a Comisiei Comunității Europene elaborată la Bruxelles.

HACCP reprezintă parte integrată a sistemului de asigurare a calității produselor alimentare și se referă la aspectul igienico-sanitar al calității.



Este foarte important de precizat ca dacă nivelul calitativ al produselor alimentare obținute este la libera alegere a producătorului sau se poate negocia, **inocuitatea produselor este absolut obligatorie.**

Sistemele moderne de asigurare a calității care fac obiectul standardelor din seria **ISO 9000**, realizarea calității totale în industria alimentară sunt obiective care nu pot fi atinse fără a fi total rezolvată problema producției igienice. În prezent pentru o mai strictă igienă în industria alimentară și pentru armonizarea cu legislația europeană, a apărut un nou standard IFS-Internațional Food Standard-standard dezvoltat și implementat de germani.

În condițiile în care industria alimentară românească tinde să se alinieze la cerințele producției moderne sub toate aspectele, se impune ca toate întreprinderile, indiferent de mărime, să își revizuiască atitudinea în privința producției igienice.

Acest lucru presupune aplicarea unor standarde de producție igienică, acodurilor de bune practici de lucru (GMP), a sistemului HACCP și în final realizarea și acreditarea sistemului propriu de calitate conform standardelor din seria ISO 9000 adoptate și de țara noastră.

Întreaga activitate în industria alimentară are la bază cele 7 principii HACCP:

**I. Identificarea și analiza riscurilor potențiale (principiul 1)**

- *Riscuri biologice:*
  - Contaminarea posibilă cu microorganismele.
- *Riscuri fizice:*
  - Contaminarea posibilă cu corpuri străine, de proveniență diversă.
- *Riscuri chimice:*
  - Contaminarea posibilă cu substanțe chimice de proveniență diversă, în mod accidental sau intenționat.

**II. Determinarea punctelor critice de control (PCC) (principiul 2).**

**III. Stabilirea limitelor critice pentru parametrii ce trebuie ținuți sub control în PCC (principiul 3).**

Limitele critice pentru fiecare sunt stabilite printr-un plan HACCP în conformitate cu reglementările în vigoare.

**IV. Stabilirea unui sistem de monitorizare pentru fiecare PCC (principiul 4).**

Monitorizare se referă la tipul de control ce se efectuează, frecvența și metodele de control.

**V. Stabilirea unor acțiuni corective de aplicat în caz de neconformitate (principiul 5).**

**VI. Stabilirea procedurilor de verificare, pentru a confirma că sistemul funcționează efectiv și eficient (principiul 6).**

**VII. Stabilirea documentațiilor specifice, înregistrare și păstrarea înregistrărilor (principiul 7).**

Implementarea unui sistem de management al siguranței alimentului presupune efectuarea unei analize diagnostic asupra stării igienico-sanitare și a performanțelor tehnice și tehnologice care sunt necesar a fi făcute cu profesionalism și realism pentru a inventaria „punctele slabe” dar și „punctele forte”, fiecare având rolul lor în construirea angrenajului sistemului.

Succesul implementării unui sistem HACCP este asigurat de o proiectare corectă și completă, făcută de o echipă pluri și multidisciplinară, competentă, care să se angajeze într-o muncă de coordonare desfășurată, la cote optime și fără riscuri în procesul de fabricație.

După îndeplinirea tuturor cerințelor și certificarea sistemului HACCP avem certitudinea că sistemul este corect, complet și eficient, siguranța produsului este

respectată.

În domeniul alimentelor, inocuitatea și calitatea sunt „magneți” care atrag și mențin consumatorii și implicit piața.

Orice producător își dorește longevitatea și apreciere de piață, trebuie să-și implementeze un sistem de management pentru siguranța alimentară și pentru managementul calității.

Analiza riscurilor constă în a pune o serie de întrebări corespunzătoare procesului tehnologic.

Sistemul de monitorizare trebuie să descrie tipul de control ce se efectuează, frecvența controlului, metodele de control, persoanele responsabile, sistemul de comunicare în cazul deviațiilor de la limitele impuse pentru PCC.

Monitorizarea punctelor critice de control se realizează prin:

- observare vizuala;
- apreciere senzorială;
- măsurători fizice;
- analize chimice;
- analize microbiologice.

Fiecare punct critic de control sau punct de control se monitorizează, se cuantifică iar înregistrările se mențin o durată de timp determinată, cel puțin până la expirarea produsului sau lotului respectiv.

*Standarde de calitate*

Adoptarea unui sistem de management al calității ar trebui să fie o decizie strategică a unei organizații. Proiectarea și implementarea unui sistem de management al calității al unei organizații este influențată de necesități variabile, de obiective particulare, de produsele furnizate și de mărimea și structura organizației. Cerințele pentru sistemul de management al calității specificate sunt complementare pentru produse.

Standardele de calitate sunt utilizate pentru a evalua capacitatea organizației de a satisface cerințele clienților, cerințele de reglementare și propriile cerințe ale organizației.

Pentru ca o organizație să funcționeze în mod eficace, ea trebuie să identifice și să conducă numeroase procese legate între ele. O activitate care utilizează resurse și este condusă astfel încât să permită transformarea elementelor de intrare în elemente de ieșire poate fi considerată ca un proces. Elementul de ieșire al unui proces constituie adesea elementul de intrare al procesului următor.

“Abordarea prin proces” înseamnă aplicarea unui sistem de procese în cadrul unei organizații, împreună cu identificarea, interacțiunile și managementul acestor procese.

Unul din avantajele abordării prin proces este controlul permanent pe care îl permite asupra relațiilor dintre procesele individuale în cadrul sistemelor de procese, precum și asupra combinației și interacțiunii acestora.

Atunci când este utilizată în cadrul unui sistem de management al calității, o astfel de abordare subliniază importanța:

- a) înțelegerii și satisfacerii cerințelor;
- b) necesității de a lua în considerare procesele în termeni de valoare adăugată;
- c) obținerii de rezultate ale performanței și eficacității proceselor;
- d) îmbunătățirii continue a proceselor pe baza măsurărilor obiective.

Modelul de sistem de management al calității bazat pe procese, ilustrează relațiile între procesele descrise. Această figură arată rolul semnificativ jucat de clienți în definirea cerințelor ca elemente de intrare. Monitorizarea satisfacției

clienților necesită evaluarea informațiilor referitoare la percepția clienților privind nivelul de răspuns al organizației la cerințele lor.

În plus, metodologia cunoscută ca "**Plan - Do - Check - Act**" (**PDCA**) poate fi aplicată tuturor proceselor. PDCA poate fi descris pe scurt după cum urmează:

**Plan (a planifica)** - a stabili procesele și obiectivele necesare pentru a furniza rezultate în concordanță cu cerințele clienților și cu politicile organizației;

**Check (a verifica)** - a implementa procesele;

**Do (a face)** - a monitoriza, a măsura procesele comparativ cu politicile, obiectivele și cerințele pentru produs și a raporta rezultatele;

**Act (a acționa)** - a întreprinde acțiuni pentru îmbunătățirea permanentă a performanței proceselor.

Standardele de calitate definesc cerințe pentru un sistem de management al calității atunci când organizația dorește să furnizeze cu regularitate un produs care îndeplinește cerințele clienților și cerințele de reglementare legale și aplicabile.

În cadrul organizației procesele se elaborează astfel încât acestea să fie capabile să creeze acele caracteristici ale produselor care satisfac nevoile clientului.

Abordarea sistemică a proceselor în cadrul organizației, înseamnă identificarea, înțelegerea și conducerea unui sistem de procese înlănțuite, pentru un obiectiv dat, care contribuie la eficiența și eficacitatea **Sistemului de management al calității**.

Capabilitatea **proceselor** înseamnă că rezultatele finale ale planificării sunt procese apte să atingă obiectivele privind calitatea în condițiile de operare existente.

Legitimitatea înseamnă că **procesele** sunt elaborate pe căi autorizate și dețin aprobarea celor cărora le-a fost delegată răspunderea în legătură cu ele fiind în același timp și proprietari de proces. Toate procesele companiei sunt identificate și dezvoltate în conformitate cu modelul **SISTEMIC** plecând de la obiectivele stabilite prin politici și strategii, în scopul atingerii indicatorilor de performanță cheie.

Criteriile pentru identificarea proceselor cheie sunt astfel stabilite încât să fie asigurate toate acele procese care:

- sunt esențiale pentru atingerea politicii și strategiei;
- sunt fundamentale pentru obținerea rezultatelor cheie;
- contribuie la angajarea echilibrată și eficientă a resurselor companiei.

**BEST PRACTICES** care cuprind metode, tehnologii, criterii, pregătire profesională, software, echipamente, măsuri necesare transformării sistematice și performante a intrărilor și identificate prin BENCHMARKING la competitori și parteneri.

**FEEDBACK**, reprezintă modalitatea de comparare a indicatorilor de performanță proprii cu cei impuși (target) sau identificate prin BENCHMARKING.

Proprietățile proceselor specifice sunt:

➤ **OBSERVABILITATEA** - proprietatea ca procesele să poată fi observabile (vizibil, accesibil) la nivel macro/micro de către persoanele stabilite.

Observabilitatea devine operațională prin proprietăți cum ar fi măsurabilitatea, testabilitatea, diagnosticabilitatea, concretizate prin definirea vectorului  $Y$ , prin mărimi de ieșire măsurabile (indicatori de performanță măsurabili) și/sau prevederea unor puncte de test în interiorul procesului respectiv.

➤ **CONTROLABILITATEA** este proprietatea care reflectă capacitatea sistemului (procesului) de a reacționa într-un mod definit, în sensul modificării pozitive a performanțelor sale, la comanda vectorului  $U_c$ . Procesele pot fi comandate, în funcție de natura lor, ON-LINE sau OFF-LINE.

➤ **STABILITATEA** este proprietatea procesului de a-și menține în timp

performanțele sale sau de a reveni la un comportament normal după acțiunea perturbațiilor într-un timp determinat.

➤ **INVARIABILITATEA** este descrisă în cadrul proceselor companiei prin obținerea unui număr cât mai mic de neconformități.

Toate activitățile importante: aprovizionare, producție, vânzări, instruire și perfecționare, management, sunt identificate sub formă de procese și descrise prin intrări **U**, ieșiri **Y** perturbații **P** și reacție **R** de feed-back de la ieșiri la intrări.

În figura 1.27. este prezentată structura sistemică a proceselor.

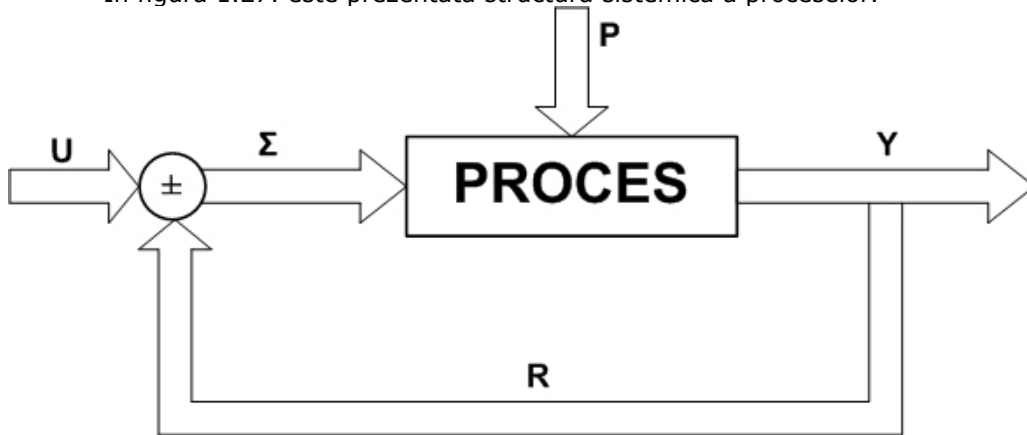


Figura 1.27. Structura sistemică a proceselor

Vectorul mărimilor de ieșire este prevăzut cu indicatori de performanță măsurabili, care sunt impuși de obiectivele proprii, de performanțele concurenților sau de cerințele clienților.

Compararea permanentă, on line sau off line, a mărimilor de ieșire **Y** cu cele de intrare **U** conduc la identificarea neconformităților sau abaterilor de la performanțele impuse care generează măsuri de îmbunătățire continuă. Procesele sunt descrise în sens sistemic sub forma unui complex de activități bazate pe cunoașterea celor mai bune practici în domeniu.

Pentru a funcționa în mod eficace, organizația identifică și conduce procesele, nu ca entități diferite, corelate. Activitățile realizate în cadrul organizației utilizează resurse și sunt conduse astfel încât să permită transformarea elementelor de intrare în elemente de ieșire care sunt considerate procese.

Implementarea standardelor de calitate au la baza:

- manual de calitate;
- proceduri de sistem;
- proceduri de lucru sau instrucțiuni de lucru.

Toate înregistrările dovedesc ca produsul este controlat în orice faza a procesului de fabricație pornind de la recepția materiei prime și a materialelor care concură la realizarea produsului finit până la livrare și destinația finală consumatorului.

În figura 1.28 sunt prezentate toate punctele de inspecție asupra produsului în fluxul tehnologic de procesare al apei minerale naturale comerciale.

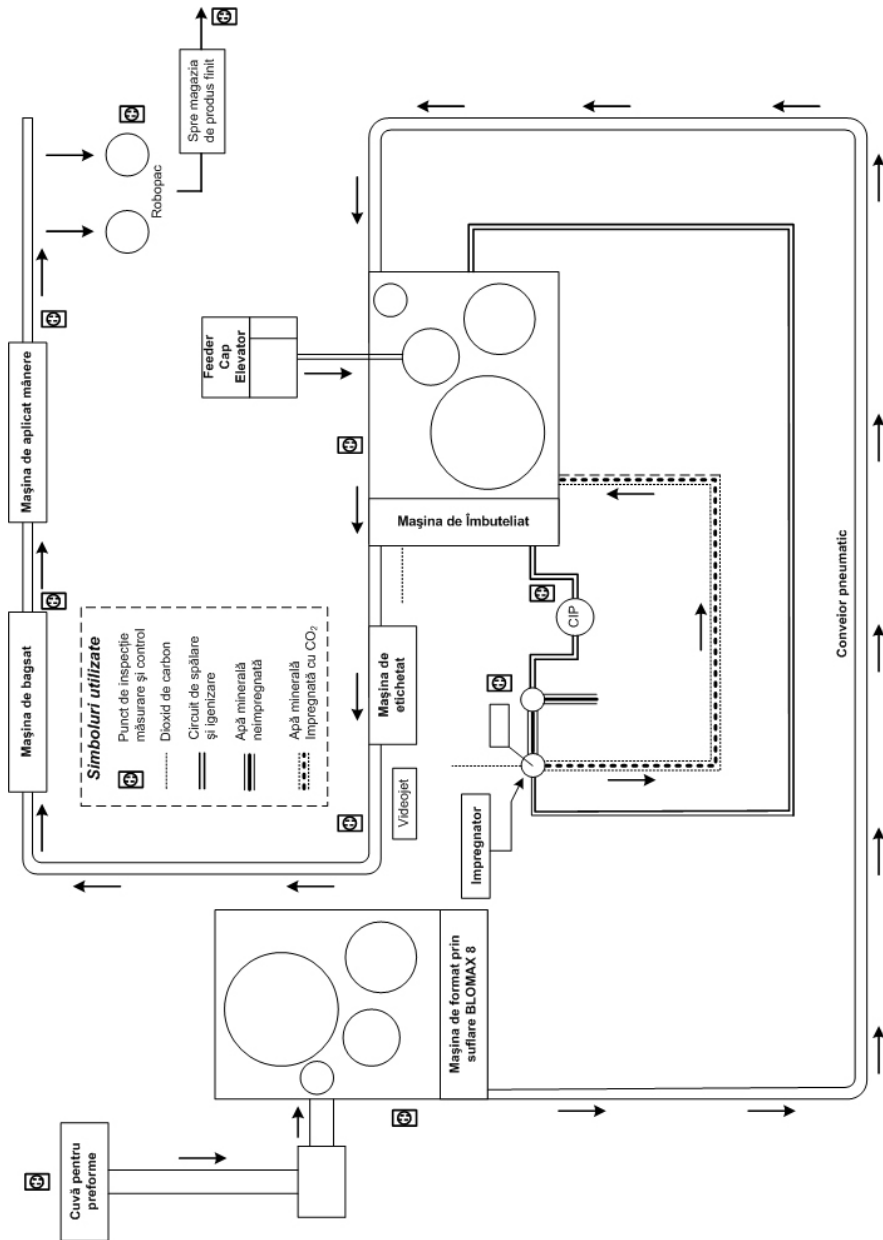


Figura 1.28. Punctele critice de control în procesul de fabricație al apei minerale naturale comerciale

**Optimizarea producției se poate face prin:**

➤ **Optimizarea stocurilor**

Existența unui program de producție, respectiv al unui plan de mentenanță al echipamentelor tehnice și experiența organizației acumulată în decursul anilor privind aprovizionarea de materiale și piese de schimb a făcut posibil realizarea unei baze de date prin care sunt evitate suprastocurile de materiale sau piese de schimb, implicit se reduce blocarea banilor.

În concluzie stocurile de materiale sunt gestionate în condiții optime, fiind asigurate toate condițiile de a avea întotdeauna acele materiale care sunt necesare unei funcționări continue, fără perturbații în activitatea organizației.

În viitor tendința organizației este de a realiza o aprovizionare „just in time”.

➤ **Optimizarea consumurilor de materiale**

Tehnologia nouă și performantă a echipamentelor tehnice este o garanție în ceea ce privește consumurile scăzute de materiale, există bineanțeles și pierderi de natura tehnologică la care nu se poate interveni în sensul micșorării acestora.

Există o monitorizare strictă în ceea ce privește consumurile de materiale în vederea menținerii în parametrii prescriși, echipamentele tehnice.

Din nou se face referire la întreținerea, care se aplică corect și la timp, echipamentelor fapt care duce implicit la perfectă funcționare a acestora și implicit la consumurile optime de materiale directe, fără a fi afectată în vreun fel calitatea produsului.

Au existat utilaje perimate, care au fost schimbate cu unele mult mai performante, caz care a condus la economii financiare.

Utilizarea materialelor, recomandate de cărțile tehnice, sunt de asemenea o siguranță în vederea consumurilor normate.

Reducerea consumului de energie se realizează în principal prin reducerea timpului de mers în gol al utilajelor din secții, respectiv conștientizarea angajaților în ceea ce privește utilizarea rațională a iluminatului artificial (surse de iluminat incandescente, fluorescente, mici consumatori de energie electrică etc.).

➤ **Reducerea deșeurilor și reciclarea acestora**

Gunoiul menajer rezultat în urma activității este colectat de firme specializate în acest scop.

Alte tipuri de deșeuri rezultate în urma aprovizionării procesului de producție și activităților auxiliare sunt revalorificate prin vânzarea lor către firme specializate în reciclarea deșeurilor.

➤ **Introducerea de tehnologii noi**

Sunt incurajate și luate în considerare propunerile de inovație ale salariaților privind utilajele și echipamentele la care au fost aduse îmbunătățiri constructive și care au condus la creșterea gradului de fiabilitate și implicit la optimizarea productivității.

➤ **Inlesnirea accesului la informații și cunoștințe necesare, pentru utilizatorii interni și externi.**

Compania este bazată integral pe utilizarea informaticii, atât în producție cât și în gestiune, luarea deciziilor precum și în comunicare. Existența în cadrul companiei, în toate locațiile și la toate nivelele a conexiunii salariaților la **INTERNET/INTRANET** contribuie la o comunicare rapidă și eficace în activitățile

profesionale și de management.

➤ **Alocarea de bunuri pentru susținerea producției**

Investițiile și resursele financiare importante alocate achiziționării de echipamente tehnice în infrastructura organizației sunt decizia managementului de la cel mai înalt nivel care au fost luate pentru susținerea pe termen lung a obiectivelor și strategiei organizației și sunt privite ca valoare adăugată în realizarea lor la termenele prevăzute.

➤ **Stimularea angajaților**

Implică, de exemplu, premii pentru motivarea salariaților.

#### **I.4. Indicatori de calitate [45, 46, 47, 48, 50, 88, 89, 90]**

Caracteristicile apei pure și ale apelor naturale obișnuite sunt bine cunoscute, fiind folosite cu succes în aplicațiile hidrotehnice.

Ca urmare a condițiilor în care se formează, apele minerale și termale sunt soluții naturale complexe cu o foarte largă gamă de temperaturi, în alcătuirea cărora se găsesc substanțe disociate, nedisociate și gaze, în concentrații, combinații chimice și stări fizico-chimice de o mare diversitate, astfel încât caracteristicile lor diferă uneori în mod substanțial față de caracteristicile apei pure și chiar față de cele ale apelor naturale obișnuite.

Cunoașterea acestor diferențe, care vor fi reliefate în cele ce urmează, este deosebit de importantă întrucât unele din ele au efecte majore în modul în care apa minerală se comportă în sistemele de valorificare.

De regulă caracteristicile apei se clasifică în: *organoleptice*, *fizico – chimice*, *microbiologice și biologice*.

*Caracteristicile organoleptice* ale apelor minerale și anume gustul și mirosul, deși în majoritatea cazurilor mult diferite de cele ale apelor obișnuite, nu influențează comportamentul în instalațiile tehnice specifice, astfel că nu se insistă asupra lor, cu atât mai mult cu cât în fapt, gustul și mirosul apar ca efect al prezenței în apă a unor substanțe chimice.

*Culoarea* apei se datorează prezenței unor substanțe dizolvate, în special de origine organică, și se măsoară în scara platino-colbat, prin comparație cu soluții etalon. Apele minerale conțin foarte rar substanțe organice, deci sunt colorate numai în cazuri cu totul excepționale.

*Radioactivitatea naturală* a apelor minerale este produsă de izotopii radioactivi dizolvați din rocile cu care au venit în contact în bazinul geologic hidromineral sau prin dizolvarea gazului rezultat din dezintegrarea radiului, denumit radon care, datorită fenomenelor de difuzie, poate circula prin fisurile sau zonele de porozitate chiar ale unor roci neradioactive.

Pentru apele minerale radioactivitatea se exprimă în mod obișnuit în submultiplii unității de bază denumită *Curie* și notată Ci, cu mențiunea că  $1 \text{ Ci} = 3,7 \times 10^{10}$  dezintegrări pe secundă, sau în *unități Mache*, notate uM, cu mențiunea că  $1 \text{ uM} = 3,64 \times 10^{-10} \text{ Ci}$ .

În continuare sunt prezentați indicatorii de calitate fizico – chimici, microbiologici și biologici ai apelor minerale conform HG 760/2001.

##### **Indicatorii fizico-chimici**

1. Temperatura °C - Conform stării naturale a apei;
2. Concentrația ionilor de hidrogen, unități pH - Conform stării naturale a apei;
3. Conductivitate  $\mu\text{S}/\text{cm}$  la 20°C - Corespunzător mineralizației apei minerale;
4. Cloruri,  $\text{Cl}^-$  mg/L - Conform cu caracteristicile specifice apei minerale analizate;
5. Sulfați,  $\text{SO}_4^{2-}$  mg/L - Conform cu caracteristicile specifice apei minerale analizate;
6. Hidrogenocarbonat,  $\text{HCO}_3^-$  mg/L - Conform cu caracteristicile specifice apei minerale analizate;
7. Calciu,  $\text{Ca}^{2+}$  mg/L - Conform cu caracteristicile specifice apei minerale analizate;
8. Magneziu,  $\text{Mg}^{2+}$  mg/L - Conform cu caracteristicile specifice apei minerale analizate;
9. Sodiu,  $\text{Na}^+$  mg/L - Conform cu caracteristicile specifice apei minerale analizate;
10. Potasiu,  $\text{K}^+$  mg/L - Conform cu caracteristicile specifice apei minerale analizate;
11. Duritate totală grade germane - Conform cu caracteristicile specifice apei minerale analizate;



12. Reziduu sec mg/L după - Conform cu caracteristicile specifice uscare a apei minerale analizate la 180 °C sau 240 °C;
13. Oxigen dizolvat, O<sub>2</sub> mg/L - Conform cu caracteristicile specifice apei minerale analizate;
14. Dioxid de carbon, CO<sub>2</sub> mg/L - Conform cu caracteristicile specifice apei minerale analizate;

#### **Indicatorii considerați substanțe indezirabile**

##### **Concentrația maximă admisibilă**

1. Nitrați, NO<sub>3</sub> 50 mg/L respectiv 10 mg/L pentru apa destinată alimentației sugarilor;
2. Nitriți, NO<sub>2</sub> 0,02 mg/L;
3. Amoniu, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 0,5 mg/L;
4. Oxidabilitate 3 mg/L măsurată la cald, în mediu acid;
5. Hidrogen sulfurat, H<sub>2</sub>S μg/L - conform stării naturale a apei;
6. Fenoli (indice de fenol) 0,5 μg/L;
7. Fier, Fe<sup>2+</sup> și Fe<sup>3+</sup> mg/L - conform stării naturale a apei;
8. Mangan, Mn<sup>2+</sup> mg/L - conform stării naturale a apei;
9. Cupru, Cu<sup>2+</sup> 1.000 μg/L;
10. Zinc, Zn<sup>2+</sup> 100 μg/L;
11. Fosfați, PO<sub>4</sub> 0,5 mg/L;
12. Fluor, F 13 mg/L;
13. Bariu, Ba<sup>2+</sup> mg/L - valoare recomandată: 1 mg/L.

#### **Indicatorii considerați substanțe toxice**

##### **Concentrația maximă admisibilă**

1. Arsen, As μg/L - valoare recomandată: 10 μg/L;
2. Cadmiu, Cd 3 μg/L;
3. Cianuri, CN 50 μg/L;
4. Crom, Cr 50 μg/L;
5. Mercur, Hg 1 μg/L;
6. Nichel, Ni 20 μg/L;
7. Plumb, Pb 25 μg/L;
8. Seleniu, Se 20 μg/L;
9. Stibiu, Sb 10 μg/L;
10. Pesticide și produse asemănătoare:
  - pe fiecare component în parte 0,1 μg/L;
  - suma tuturor componentelor din fiecare clasă 0,5 μg/L.

#### **Indicatori microbiologici**

1. *Escherichia coli* și alți coliformi la 37°C și 44,5 °C /250 mL probă – absent;
2. Streptococi fecali /250 mL probă – absent;
3. Clostridii sulfito-reductoare 250 mL probă – absent;
3. *Pseudomonas aeruginosa* 250 mL probă – absent;
4. Număr total de germeni (NTG) la sursă:
  - la 37°C 1 mL 51 - admis;
  - la 22°C 1 mL 201 – admis.

#### **Indicatori biologici**

1. Organisme animale, vegetale și particule vizibile cu ochiul liber – absent;
2. Organisme indicatoare de poluare (ouă sau larve de paraziți sau alte organisme

indicatoare de impurificare) – absent.

### Indicatori particulari

În tabelul 1.5 sunt prezentați indicatorii particulari ai apei minerale naturale conform HG 760/2001. [88]

Tabelul 1.5. Indicatori particulari ai apelor minerale naturale conform HG 760/2001 [88]

Mențiuni	Criterii
Oligominerală sau slab mineralizată	Conținutul de săruri minerale, calculate ca reziduu sec solubil, total, nu este mai mare de 500 mg/L
Foarte slab mineralizată	Conținutul de săruri minerale, calculate ca reziduu sec solubil, total, nu este mai mare de 50mg/L
Hidrogenocarbonată	Conținutul de hidrogenocarbonat ( $\text{HCO}_3$ ) este mai mare de 600mg/L
Sulfată	Conținutul de sulfați este mai mare de 200mg/L
Clorurată	Conținutul de clor este mai mare de 200mg/L
Calcică	Conținutul de calciu este mai mare de 150mg/L
Magneziană	Conținutul de magneziu este mai mare de 50mg/L
Fluorurată sau conține fluor	Conținutul de fluor este mai mare de 1mg/L. Acest produs nu corespunde pentru alimentația sugarilor nici a copiilor cu vârsta sub 7 ani
Acidulată	Conținutul de dioxid de carbon este mai mare de 250mg/L
Sodică	Conținutul de sodiu este mai mare de 200mg/L
Corespunde pentru prepararea alimentelor destinate sugarilor	-
Corespunde pentru un regim sărac în sodiu	Conținutul de sodiu este mai mic de 20mg/L
Poate avea efect laxativ	-

### I.5 Generalități asupra tehnicilor de modelare, automatizare și optimizare cu particularizare pentru tehnologiile de obținere a apelor minerale [91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102]

#### Identificare proceselor

Schema bloc a unui sistem automat de reglare este prezentată în figura 2.1

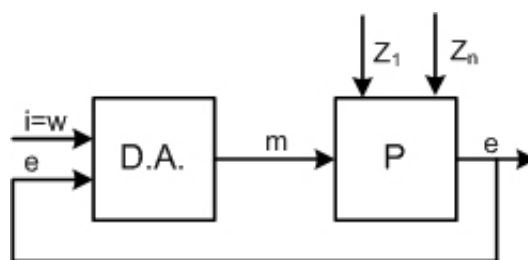


Figura 1.30 Sistem automat de reglare

Procesul (P) este instalația sau utilajul asupra căruia se realizează operația de automatizare. Procesul se poate afla într-o stare staționară când variabila de ieșire are o valoare constantă sau într-o stare dinamică, tranzitorie, când variabila de ieșire se modifică datorită unor perturbații externe.

Dispozitivul de automatizare (DA) sau de conducere (DC) intră în acțiune atunci când procesul este în regim dinamic, cu scopul de a-l readuce într-o nouă stare staționară, cât mai aproape de starea dorită. De foarte multe ori se suprapun două sau mai multe stări dinamice datorate mai multor mărimi de perturbație respectiv și datorită acțiunii proprii a procesului de automatizare.

Comportarea dinamică generată de acțiunea dispozitivului de automatizare (DA) trebuie să anihileze sub un anumit aspect comportarea dinamică generată și de mărimea de perturbație. Doar în acest fel se poate realiza conducerea procesului la performanțele dorite.

Comportarea dinamică a sistemelor de reglare automată depinde în egală măsură de comportarea dinamică a procesului și a dispozitivului de automatizare. Comportările dinamice ale celor două elemente componente depind de comportarea dinamică a elementelor de reglare care intră în componența acestora. De aceea când se realizează o operație de automatizare este foarte importantă identificarea procesului, care este exprimarea cantitativă a fenomenelor dinamice din interiorul procesului cu ajutorul modelelor matematice.

Identificarea proceselor este ansamblul de metode și procedee prin care se urmărește obținerea unor modele matematice cât mai reprezentative pentru procesul investigat.

Teoria identificării proceselor este un domeniu important al automatizării având în vedere că dispozitivele de conducere se aleg funcție de comportarea dinamică și statică a procesului.

Identificarea poate fi:

- > globală, caz în care se determină atât forma modelului cât și parametrii și constantele ce intervin în ecuațiile acestora;
- > parametrică, caz în care se cunoaște forma modelului matematic și se determină domeniul real de valori pentru parametrii sau constantele ce apar în model.

➤ În funcție de tipul procesului investigat, de tipul identificării adoptate precum și de gradul de precizie impus modelelor matematice, există trei clase de metode de identificare:

➤ metode analitice, au la bază ecuațiile matematice ce caracterizează legile care determină funcționarea procesului.

➤ metode experimentale, la care modelul matematic se determină pe baza măsurărilor directe ale valorilor variabilelor de intrare și ieșire.

➤ metode analitico-experimentale, utilizează atât calcule matematice cât și studii experimentale.

#### *Fazele identificării proceselor*

Indiferent de metoda adoptată, identificarea are următoarele faze :

➤ Precizarea scopului identificării.

În această etapă trebuie exprimată opțiunea pentru tipul de conducere ales în procesul investigat. Complexitatea modelului matematic depinde și de structura dispozitivului de automatizare (DA) avut la dispoziție, treptele fiind automatizarea, optimizarea, conducerea cu calculatorul.

➤ Determinarea propriu-zisă a modelului matematic.

Modelul matematic este un ansamblu de relații care redau dependențele existente între parametrii constructivi și funcționali ai unui proces investigat precum și relații care exprimă restricții sau limitări pentru parametrii reprezentativi.

În acțiunea de determinare a modelelor matematice, o importanță deosebită se acordă ipotezelor simplificatoare care se fac asupra procesului investigat.

Un model matematic care ține seama de fenomene care au loc la detalii microscopice va fi greu de soluționat, ar cere timp îndelungat sau nu s-ar putea efectua. Aceasta explică prezența ipotezelor simplificatoare, mai ales dacă ele se apropie de situația reală din proces.

Există trei sub etape:

#### *1. Determinarea modelului fizic corespunzător procesului tehnologic.*

Se prezintă ipotezele simplificatoare care duc la posibilitatea evidențierii în structura procesului tehnologic a unor elemente de reglare ideale în care au loc fenomene de acumulare, disipare sau transformare de energie sau masă. Aceste elemente ideale pot fi caracterizate pe

baza principiilor legilor din mecanică, fizică, chimie.

Se ține cont de criteriile de similitudine dintre model și proces, se stabilește scara de similitudine dintre cele două elemente.

#### *2. Elaborarea propriu-zisă a modelului matematic.*

Se determină forma modelului matematic scriind ecuațiile ce caracterizează elementele ideale componente. Forma modelelor matematice depinde mult și de tipul de conducere adoptat.

Dacă se optează pentru conducere cu regulatoare convenționale rezultă modele matematice simpliste, alcătuite din ecuații diferențiale, algebrice, integrale.

Dacă se optează pentru conducere optimală sau ierarhizată, se utilizează modele matematice vectoriale sau matriciale.

După structura lor, modelele matematice se împart în două clase mari:

➤ modele de tip intrare-ieșire (I.E.)

➤ modele de tip intrare-stare-ieșire (I.S.E.)

Modelele matematice se mai pot clasifica și în funcție de starea sistemului la un anumit moment:

➤ stare staționară, rezultând modele matematice statice.

- stare dinamică, rezultând modele matematice dinamice.

Indiferent din ce categorie fac parte, modelele matematice conțin și relații de restricție, limitare, pentru valorile unor parametri mai reprezentativi. Ele se pot scrie numai pe baza unor date de proiectare.

3. Verificarea gradului de aproximare a modelului în raport cu procesul investigat.

Se realizează printr-o metodă analitico-experimentală. Analitic se imaginează un sistem ipotetic de conectare în paralel a procesului investigat cu modelul matematic elaborat și la ieșire se amplasează un punct de însumare (figura 2.2). Se ia în discuție o singură relație din model, care se poate verifica și experimental. Cel mai des se utilizează ecuația răspunsului la semnal treaptă.

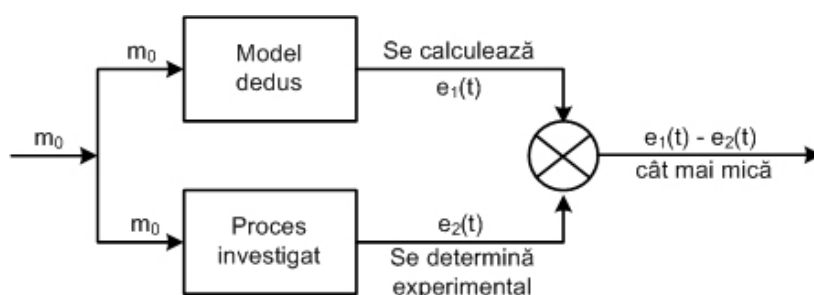


Figura 1.31 Conectare în paralel

Diferența  $e_1(t) - e_2(t)$  se numește criteriu de eroare sau de performanță al modelului și acesta trebuie să aibă valoare cât mai mică.

- Elaborarea concluziilor rezultate în urma operației de identificare.

În etapa a III a de identificare, pe baza modelului matematic determinat, se stabilește numărul de elemente de reglare în proces, tipul elementelor de reglare și modul în care sunt conectate între ele. Se ține cont de criteriile de similitudine alese și de scara de similitudine. Un model este viabil în raport cu un proces investigat dacă criteriul de eroare este sub 40%.

### I.5.1. Conceptul de modelare

#### Considerații generale. Clasificarea modelelor

Tendența actuală în cercetare se caracterizează printr-o utilizare mai mare a calculatorului în studierea fenomenelor din ingineria chimică. Domeniul de utilizare îl reprezintă analiza de date, respectiv simularea de fenomene chimice, fizice, biologice, etc.

Modelul reprezintă o simplificare, o reflectare parțială a fenomenului sau obiectului original, neglijându-se anumite laturi neesențiale pentru studiul căruia îi este destinat, cu scopul de a oferi un material mai accesibil investigației teoretice sau experimentale.

Modelul matematic al unui sistem este un ansamblu de relații matematice, ecuații și inecuații, ce caracterizează și descriu interdependențele dintre parametrii constructivi și funcționali ai sistemului. Prezența inecuațiilor în model se datorează unor restricții cu caracter fizico-chimic, tehnologic sau constructiv. [96, 98, 99, 103]

Elaborarea unui model corect și eficient al unui sistem original reprezintă o sinteză a ceea ce se cunoaște despre acel sistem. Paradoxal este faptul că, pentru a

modela corect un fenomen, este necesară cunoașterea cât mai cuprinzătoare a acestuia, ceea ce este în opoziție cu nevoia de a-1 cerceta. De asemenea, modelul trebuie să fie adecvat scopului propus. Astfel, un model excesiv de complicat, care își propune să aibă în vedere toate aspectele și detaliile posibile ale fenomenului original, poate deveni costisitor, greoi sau chiar inoperant, iar un model simplist, prea sumar, poate fi incorect, ca urmare a neglijării unor aspecte importante ale sistemului investigat.

Modelarea sistemelor poate fi abordată și prin optica teoriei sistemelor, care, prin domeniile de modelare, conducere și reglare a sistemelor își găsește multe aplicații în experimentele chimice, monitorizare, etc.

Conceptul de model matematic este cunoscut și definit în știința denumită teoria sistemelor.

Modelele se pot referi la indivizi, la sisteme chimice și vizează comportarea acestora în regim staționar sau regim dinamic.

Modelarea matematică este utilă în toate fazele de dezvoltare ale unei teorii în cercetări științifice sau tehnice, ea aducând cu sine o serie de avantaje certe. [104, 105, 106]

- aprofundarea cunoașterii și înțelegerii fenomenului sau procesului (trebuie luate în considerare secvențe complexe cauze - efect, interdependențele dintre variabile);

- proiectarea optimă a instalațiilor de cercetare sau producție (dimensionarea utilajelor și evaluări ale parametrilor pe baza datelor obținute pe instalații pilot, studiul efectelor modificărilor în dimensiuni, structura optimă a fluxului tehnologic, etc.);

- optimizarea exploatarei instalațiilor în funcțiune;

- controlul optimă, etc.

În construcția modelului se adoptă, în general, o linie de compromis între cerințele legate de o descriere riguroasă a fenomenului sau procesului (ecuații complexe) și posibilitățile de simulare numerică. Nu este necesar ca modelul să constituie o descriere extrem de amănunțită a mecanismelor reale din sistem. El trebuie să aibă gradul de complexitate minim cerut de scopul pentru care a fost construit.

În ceea ce privește clasificarea, există mai multe criterii utilizabile:

- forma ecuațiilor (liniare - neliniare, parametri concentrați - parametri distribuiți);

- gradul de cunoaștere al parametrilor modelului (determinate - când fiecărui parametru sau variabile independente  $i$  se poate atribui o valoare bine definită; stohastice - parametrii sau variabilele procesului au valori care se pot exprima doar probabilistic).

Din punct de vedere al modului de deducere al relațiilor dintre variabile, se deosebesc următoarele tipuri de modele. [84, 105, 107]

- *modele analitice* - bazate pe cunoașterea legilor fizicii și chimiei care guvernează

starea și evoluția sistemului studiat. La determinarea acestor tipuri de modele se pornește de la adoptarea unor ipoteze, logic justificate, prin care se particularizează și se simplifică sistemul analizat. În continuare, se scriu ecuațiile diferențiale, care descriu fenomenologia proceselor de transformare specifice sistemului, după care se integrează aceste ecuații pentru câteva cazuri particulare idealizate, considerate ca stări limită. Verificarea experimentală a modelelor propuse este foarte importantă;

- *modele statistice* (numite și *empirice* sau *experimentale*) - bazate pe

corelarea datelor experimentale. În cazul modelării empirice, se renunță în mod deliberat la analiza detaliată a fenomenelor care au loc în sistem și a interacțiunii dintre ele, urmărindu-se exclusiv stabilirea, pe principiile statisticii matematice și analizei regresionale, a legăturii dintre variabilele de ieșire și variabilele independente ale sistemului într-o formă matematică cât mai simplă (cel mai des, polinomială), adaptabilă calculului automat și utilizabilă nemijlocit în aplicații practice. Domeniul de valabilitate al acestor modele se rezumă la domeniul în care au fost modificate variabilele.

➤ *modele analitico-experimentale (mixte)* - deducerea modelului se realizează mixt: pe baza relațiilor dintre variabile se stabilește structura modelului, iar prin prelucrarea statistică a datelor experimentale se obțin coeficienții din ecuații. [108]

Experiența acumulată arată că eficiența de ansamblu a modelării analitice scade, iar a modelării empirice crește pe măsură ce complexitatea și caracterul difuz al sistemelor analizate se accentuează. De aici, rezultă importanța cercetărilor experimentale în inginerie și implicit în perfecționarea sistemelor tehnologice.

Interesul pentru modelarea sistemelor a crescut considerabil. Motivații ale acestui fapt trebuie căutate în numeroase aplicații pe care modelarea sistemelor le are în foarte multe domenii. Modelarea proceselor industriale în scopul ameliorării cunoașterii acestora sau/și al conducerii lor este în continuă dezvoltare, propulsată fiind de explozia din domeniul informaticii, care a dus la apariția de noi limbaje care oferă facilități reale în simularea comportării proceselor pe baza modelelor matematice. Aplicarea modelării matematice și a simulării are priză tot mai mare, fiind de un real ajutor mai ales în domeniile de automatizare și optimizare a proceselor chimice. [109]

Modelarea experimentală constă în determinarea unui model pentru un proces sau sistem cunoscând variabilele de intrare și ieșire. Experiența a arătat că o astfel de abordare conduce la modele simple, însă proiectarea experimentului pentru culegerea datelor nu este în nici un caz o problemă simplistă. În figura este prezentată schema logică de desfășurare a modelării unui proces.

În figura 2.3 este prezentată schema logică de desfășurare a modelării unui proces.

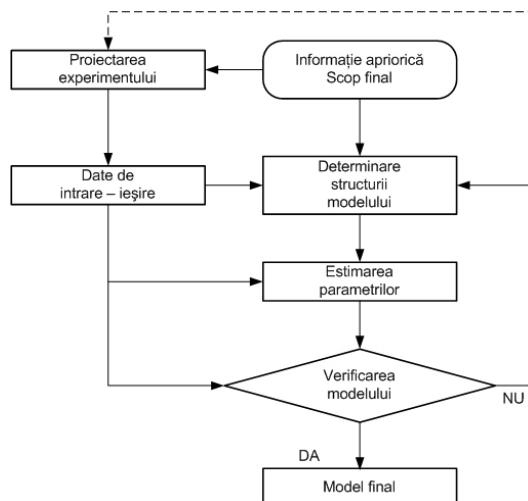


Figura 1.32 Schema logică de desfășurare a modelării unui proces

De cele mai multe ori este avantajoasă cuplarea modelării analitice cu cea experimentală. Ori de câte ori este posibil, identificarea mixtă este de preferat datorită posibilităților practic nelimitate de utilizare a programelor de calcul automat. Determinarea analitică a parametrilor este în general foarte dificilă, în consecință parametrii vor fi estimați utilizând date experimentale. Într-o astfel de abordare, modelarea analitică furnizează informații apriorice procedurii de modelare experimentală. Etapa efectivă de modelare a procesului este cea experimentală. [107]

Pe baza legilor fizico-chimice care guvernează fenomenul sau procesul, se stabilește structura modelului (forma ecuațiilor care descriu relațiile dintre variabilele procesului). În cazul în care structura este prea complexă pentru scopul pentru care a fost construit modelul, se trece la liniarizarea și reducerea ecuațiilor cu derivate parțiale. O astfel de necesitate poate apărea în cazul conducerii procesului cu calculatorul: dacă se utilizează un model prea complex, calculatorul ar pierde prea mult timp cu soluționarea ecuațiilor, soluția fiind obținută prea târziu, în proces putând avea loc între timp alte evoluții.

Liniarizarea se poate face prin dezvoltarea ecuațiilor în serie Taylor - Lagrange în jurul punctului de funcționare normală. Reducerea se poate realiza prin utilizarea unor ecuații de bilanț pe zone, de exemplu ale unui utilaj (în lungul coordonatei axiale), fiecare ecuație cu derivate parțiale fiind transformată într-un sistem de ecuații diferențiale ordinare.

Figura 2.4. relevă corelarea dintre cunoștințele analitice și cele obținute pe bază de experiment în elaborarea modelului matematic.

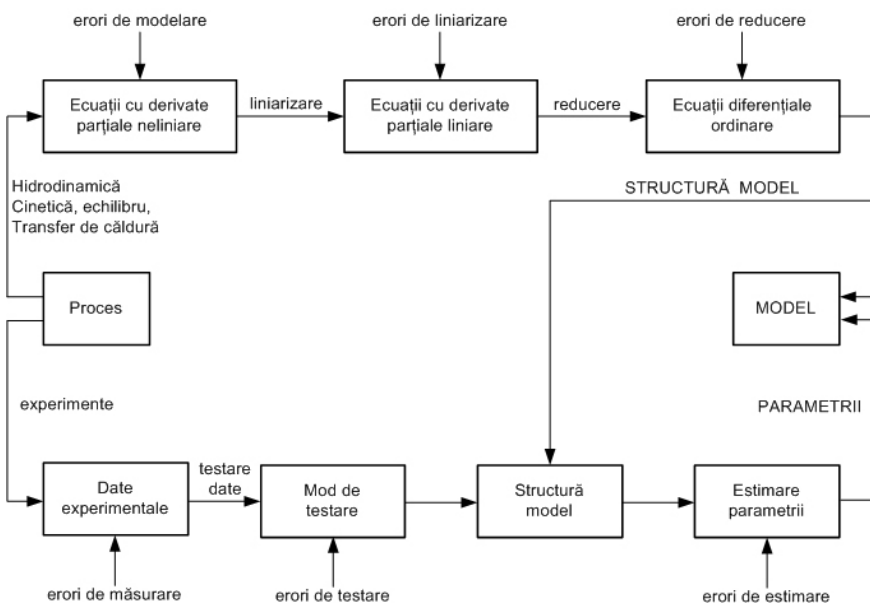


Figura 1.33. Corelarea dintre cunoștințele teoretice și cele experimentale în elaborarea modelului matematic.

Coeficienții ecuațiilor se vor determina prin prelucrarea datelor obținute experimental. Datele experimentale trebuie supuse mai întâi unui proces de validare în vederea eliminării seturilor care au fost afectate de erori (determinarea bilanșurilor de materiale și termice - în cazul în care este vorba de regim staționar,



teste statistice). Pe baza structurii stabilite pentru ecuațiile modelului și pe baza datelor experimentale validate, se trece la determinarea parametrilor modelului: prin estimare se urmărește ca diferența între valorile mărimilor de ieșire în cazul procesului și modelului să fie cât mai mică.

Se folosesc criteriile de eroare cum ar fi eroarea medie pătratică. Un astfel de model este valabil doar în limitele în care au fost modificați parametrii.

Modelarea matematică a proceselor chimice presupune următoarele etape mai importante: [110]

1. Colectarea, analiza și interpretarea datelor experimentale.
2. Formularea legilor empirice care descriu procesul.
3. Elaborarea modelului matematic.
4. Testarea modelului matematic.
5. Utilizarea modelului obținut.

Problemele care se pun în prima etapă țin mai ales de domeniul statisticii. O strategie de analiză a fenomenului sau a procesului cuprinde formularea problemei, a obiectivelor și criteriilor de apreciere.

A doua etapă a procesului de modelare urmărește de fapt obținerea unui rezumat convenabil prezentat al cercetării experimentale. Această etapă presupune determinarea preliminară a relațiilor între elemente, analiza variabilelor, etc.

Cea mai esențială este etapa a treia elaborarea propriu-zisă a modelului matematic.

Analiza unui anumit tip de model depinde de profunzimea cunoașterii sistemului studiat, de obiectivele propuse, de mijloacele de calcul și de instalațiile experimentale.

În etapa a patra se trece la testarea și validarea modelului matematic.

Valoarea unui model este dată de măsura în care predicțiile sale concordă cu realitatea.

Dar stabilirea adecvanței unui model la realitate este deosebit de complexă. Încă din etapele de elaborare a modelului este necesar să se mențină un echilibru rațional între precizia cerută modelului și cea a informațiilor primare de care se dispune. Se caută ca rezultatul modelului să aibă gradul de precizie al datelor care se introduc în model. La nivelul de cunoaștere atins astăzi în studiul sistemelor există posibilitatea dezvoltării mult mai riguroase decât precizia datelor care se utilizează și care provin din experiențe sau din formule aproximative. Modelul ridică de multe ori probleme interesante din punct de vedere strict matematic, dar lipsite de semnificație pentru procesul concret studiat. Orice model conține un anumit număr de parametri ce trebuie estimați pentru a compara predicțiile cu datele empirice. Este important ca parametrii modelelor să fie studiați în condiții apropiate de cele existente în natură sau în sistemele reale. Precizia cu care trebuie determinați parametrii depinde și de influența lor în model. Dacă un model conține parametrii care nu pot fi estimați, el trebuie modificat astfel încât să devină verificabil.

A cincea etapă se referă la utilizarea modelelor obținute pentru progresul științific și tehnologic. Dincolo de simpla confirmare a modelului se pune problema utilizării pentru descoperirea unor aspecte încă necunoscute ale procesului studiat.

#### *Modele statistice*

În contextul continuu evolutiv al cercetării statistice se remarcă un aspect general. Acesta se referă la faptul că rezultatele fundamentale ale statisticii își găsesc aplicații aproape universale. Limbajul statisticii devine în prezent familiar oricărui cercetător, indiferent de domeniul specific al activității sale. Explicația acestui fenomen rezidă în faptul că în procesul de matematizare al științelor,

statistica matematică, ca ramură a matematicii, prezintă cea mai mare pondere. [111]

Modelul statistic al unui proces înlocuiește un model ipotetic, real ( $\equiv$ adevărat). Acesta ar putea fi obținut numai prin efectuarea unui număr infinit de experiențe. Dar statistica matematică este știința care urmărește explicarea fenomenelor de masă dintr-un număr relativ redus de observații. Limitând experiențele la numai o selecție din întreaga populație, problema devine una de inducție de la parte la întreg, metodă de inferență statistică. Ea folosește deci metode inductive de cercetare, plecând de la particular la general. Deoarece modelul adevărat nu poate fi atins, se preferă să se găsească două limite, una inferioară - alta superioară, în care să se încadreze răspunsul exact. De aceea se afirmă că limitele încadrează răspunsul exact cu probabilitatea respectivă care poate fi deliberat aleasă. Limitele respective definesc intervalul de încredere [112].

Firește, concluziile obținute prin inducție statistică nu sunt legități absolut sigure, însă gradul de incertitudine se poate calcula. Cunoscând gradul de incertitudine al concluziilor trase, metoda statistică de cercetare poate fi considerată o metodă matematică exactă. [113]

Deci, cercetarea statistică pornește de la observarea unităților colectivității statistice după diferite caracteristici, materializată în strângerea datelor de bază și se continuă cu prelucrări și analize succesive care legitimează concluziile statistice.

Aplicarea ecuațiilor statistice asupra rezultatelor experimentale obținute permite definirea legilor statistice.

Aceste legi acționează numai la nivelul colectivității, exprimând comportamentul ansamblului de unități și nu a fiecărei unități în parte. [114]

Elaborarea experimentală a modelului matematic se impune fie când fenomenul sau procesul este insuficient cunoscut, fie când el este prea complex și se dorește un model mai simplu, bazat pe prelucrarea datelor experimentale.

Zadeh definește identificarea ca fiind determinarea, pe baza unor seturi de valori ale mărimilor de intrare și a celor de ieșire, a încadrării unui sistem într-o clasă de sisteme față de care acesta este echivalent. [107, 115, 116]

#### *Elemente matematice ale modelării statistice*

Elaborarea modelelor statistice se bazează pe corelarea statistică a datelor experimentale. Valabilitatea acestor modele este limitată de domeniul în care au fost modificate variabilele. Funcția de eroare  $E$  depinde de mărimile de ieșire ale procesului și modelului ( $y$  și respectiv  $y_m$ ):

$$E = E(y, y_m) \quad (1.1.)$$

În general, etapele de desfășurare a identificării sunt următoarele:

- stabilirea structurii modelului;
- organizarea și realizarea experimentărilor pe instalația reală;
- interpretarea și prelucrarea rezultatelor;

deducerea formei finale a ecuațiilor modelului și calculul coeficienților din ecuații (parametrii modelului);

- verificarea modelului.

În cazul în care cunoștințele disponibile despre proces nu permit stabilirea structurii modelului, această operație se face în cadrul etapei de deducere a modelului.

Informații cu privire la structură pot fi obținute prin examinarea unui model analitic al procesului. Întrucât obținerea datelor este afectată de erori, în modelul experimental este introdusă o anumită incertitudine, fapt ce îi conferă un caracter probabilistic.

În continuare se va aborda problematica modelării statistice în regim

staționar recurgând la următoarele etape [107]:

1. *Inventarierea variabilelor.*
2. *Alegerea formei modelului.*
3. *Obținerea și testarea datelor.*
4. *Determinarea coeficienților modelului.*
5. *Testarea modelului.*

1. *Inventarierea variabilelor*

Întrucât variabilele nesemnificative se elimină de la sine în cadrul analizei de regresie, este recomandabilă o oarecare larghețe în stabilirea lor. Creșterea numărului de variabile face necesară, pentru același nivel de încredere în model, creșterea numărului de date experimentale. Cel mai sigur mod de a nu greși este examinarea unui model bazat pe ecuații de conservare (a unui model analitic).

2. *Alegerea formei modelului*

În cazul elaborării unui model matematic pentru regim staționar, forma de bază a modelului este cea a unui sistem de ecuații algebrice.

Obișnuit, stabilirea numărului de ecuații se face pe baza împărțirii variabilelor în dependente (de ieșire) și independente (de intrare). Această împărțire este adesea o chestiune de experiență și de bun simț tehnic. Împărțirea se poate face și pe baza unui model dedus analitic.

Dacă  $u_1, u_2, \dots, u_m$  sunt variabile independente (de intrare) și  $y_1, \dots, y_k$  sunt variabilele dependente (de ieșire), pentru forma relațiilor de tipul:

$$y_j = f_j(u_1, u_2, \dots, u_m); \quad j = 1, \dots, k \quad (1.2.)$$

nu se pot indica reguli fixe (aceste relații constituie modelul matematic).

În cazul în care există o singură variabilă independentă, reprezentarea grafică a datelor experimentale poate să sugereze o anumită formă a ecuației.

Stabilirea formei ecuațiilor se mai poate face și prin analiza dimensională. În mod arbitrar, se poate alege pentru exprimarea dependenței o formă polinomială:

$$y(u_1, u_2, \dots, u_m) = a_0 + a_1 \cdot u_1 + \dots + a_m \cdot u_m + a_{11} \cdot u_1^2 + a_{12} \cdot u_1 \cdot u_2 + \dots + a_{1m} \cdot u_1 \cdot u_m + \dots + a_{mm} \cdot u_m^2 + \dots \quad (1.3)$$

Alegerea unei forme de tipul ecuației (2.3) este justificată de faptul că, în principiu, ea corespunde unei dezvoltări în serie trunchiată (de exemplu serie Taylor) a dependenței reale  $y(u_1, u_2, \dots, u_m)$ .

Avantajul principal al formei (1.3) îl constituie liniaritatea în raport cu coeficienții modelului ( $a_1, \dots, a_m, a_{11}, \dots, a_{1m}, \dots, a_{mm}$ ).

3. *Obținerea și testarea datelor*

Experimentele trebuie să se desfășoare astfel încât:

- numărul datelor experimentale să fie suficient de mare pentru a putea determina coeficienții modelului;
- experimentele să fie astfel distribuite încât să acopere în mod uniform domeniul de variație al variabilelor;
- precizia determinărilor să fie corespunzătoare cerințelor impuse modelului.

Testarea și interpretarea datelor experimentale poate include aspecte referitoare la testarea reproductibilității datelor, verificarea omogenității dispersiilor și a normalității distribuțiilor, respectarea ecuațiilor de conservare (bilanț de materiale, termic) în cadrul fiecărui experiment, reconcilierea datelor de operare, reconciliere ce poate implica corectarea datelor preluate din instalație minimizând

erorile în raport cu clasa de precizie a sistemelor de măsurare și evaluarea valorilor mărimilor nemăsurate. [116]

#### 4. Determinarea coeficienților modelului

##### 5. Estimatorul celor mai mici pătrate (metoda celor mai mici pătrate)

Aplicarea estimatorului celor mai mici pătrate impune variabilelor de intrare și celor de ieșire o serie de condiții (regim staționar, mărimile de intrare nu sunt variabile aleatoare și sunt reciproc independente, iar cele de ieșire sunt variabile aleatoare de repartiție normală și cu dispersie constantă) a căror îndeplinire trebuie testată. O utilizare corectă a metodei celor mai mici pătrate implică de asemenea o repartizare uniformă a valorilor variabilelor independente în domeniul lor de definiție și un număr însemnat de date experimentale. [86]

a) *Analiza de regresie cu o singură variabilă independentă - cazul dependenței liniare*

Pentru un proces cu o intrare  $u$  și o ieșire  $y$  informații preliminare (fie un model analitic, fie reprezentarea grafică a datelor experimentale) au dus la concluzia că dependența dintre  $y$  și  $u$  este liniară:

$$y = a_0 + a_1 \quad (1.4)$$

Se presupune că măsurând concomitent intrarea și ieșirea s-a obținut următorul set de date:  $(u_1, \hat{y}_1), \dots, (u_n, \hat{y}_n)$ .

Conform metodei celor mai mici pătrate, suma pătratelor abaterii valorilor măsurate  $y_t$  de la valorile  $y_t$  calculate pe baza relației (1.4) trebuie să fie minimă:

$$\begin{aligned} F(a_0, a_1) &= [\hat{y}_1 - (a_0 + a_1 \cdot u_1)]^2 + \dots + [\hat{y}_n - (a_0 + a_1 \cdot u_n)]^2 = \\ &= \sum_{i=1}^n [\hat{y}_i - (a_0 + a_1 \cdot u_i)]^2 = \min. \end{aligned} \quad (1.5)$$

Estimarea coeficienților se realizează punând condiția de minim pentru funcția  $F$ : derivatele parțiale în raport cu coeficienții  $a_0$ ,  $a_1$  se egalează cu zero.

$$\begin{aligned} \frac{\partial F(a_0, a_1)}{\partial(a_0)} &= -2 \cdot \left[ n \cdot a_0 + a_1 \cdot \sum_{i=1}^n u_i - \sum_{i=1}^n \hat{y}_i \right] = 0 \\ \frac{\partial F(a_0, a_1)}{\partial(a_1)} &= -2 \cdot \left[ a_0 \cdot \sum_{i=1}^n u_i + a_1 \cdot \sum_{i=1}^n u_i^2 - \sum_{i=1}^n u_i \cdot \hat{y}_i \right] = 0 \end{aligned} \quad (1.6)$$

Rezultă următorul sistem

$$\begin{bmatrix} n & \sum u_i \\ \sum u_i & \sum u_i^2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum \hat{y}_i \\ \sum u_i \cdot \hat{y}_i \end{bmatrix} \quad (1.7)$$

Prin rezolvarea relației (1.7) se obțin coeficienții  $a_0$  și  $a_1$ .

b) *Analiza de regresie cu o singură variabilă independentă - cazul dependenței neliniare*

Aici se pot întâlni două situații:

- dependența nu este liniară, dar este liniarizabilă.

Exemplu:

$$y = k \cdot e^{a \cdot u} \quad (1.8)$$

Prin logaritmare, relația (1.27) devine liniară, iar coeficienții se obțin prin rezolvarea sistemului (2.7), unde  $a_0 = \ln(k)$ , iar  $a_1 = a$ .

- dependența dintre  $y$  și  $u$  nu este liniarizabilă.

Exemplu:

$$y = a_0 + a_1 \cdot u + a_2 \cdot u^2 \quad (1.9)$$

Pentru calculul coeficienților modelului se poate aplica tot metoda celor mai mici pătrate:

$$F(a_0, a_1, a_2) = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2 = \sum_{i=1}^n \left[ \hat{y}_i - (a_0 + a_1 \cdot u_i + a_2 \cdot u_i^2) \right]^2 = \min \quad (1.10)$$

Egalând cu zero derivatele parțiale în raport cu coeficienții  $a_0$ ,  $a_1$  și  $a_2$  după aranjarea termenilor, se obține următorul sistem matricial:

$$\begin{bmatrix} n & \sum u_i & \sum u_i^2 \\ \sum u_i & \sum u_i^2 & \sum u_i^3 \\ \sum u_i^2 & \sum u_i^3 & \sum u_i^4 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum \hat{y}_i \\ \sum u_i \cdot \hat{y}_i \\ \sum u_i^2 \cdot \hat{y}_i \end{bmatrix} \quad (1.11)$$

a cărei rezolvare conduce la obținerea coeficienților modelului  $a_0$ ,  $a_1$  și  $a_2$ .

### c) Analiza de regresie multiplă

Cazul cel mai general al modelării statice este cazul procesului cu mai multe intrări  $u_1, \dots, u_m$  și o singură ieșire  $y$ . Problema determinării modelului pentru procesele cu mai multe intrări și mai multe ieșiri se reduce la acest caz (fiecare ieșire se exprimă în funcție de mărimile de intrare).

Dacă:

$$y = a_0 + a_1 \cdot u_1 + \dots + a_m \cdot u_m \quad (1.12.)$$

este forma modelului matematic ( $o$  ieșire și  $m$  intrări), determinarea coeficienților  $a_0, \dots, a_m$  se efectuează minimizând suma abaterilor pătratice ale valorilor măsurate ale ieșirii  $\hat{y}_i$  față de cele calculate pe baza relației (1.12).

$$F(a_0, \dots, a_m) = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2 = \min \quad (1.13)$$

Dacă  $U$  este matricea valorilor măsurate ale variabilelor de intrare și  $Y$  este vectorul valorilor măsurate ale variabilei de ieșire

$$U = \begin{bmatrix} 1 & u_{11} & u_{21} & \dots & u_{m1} \\ 1 & u_{12} & u_{22} & \dots & u_{m2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & u_{1n} & u_{2n} & \dots & u_{mn} \end{bmatrix}; \quad Y = \begin{bmatrix} \hat{y}_1 \\ \hat{y}_2 \\ \dots \\ \hat{y}_n \end{bmatrix} \quad (1.14)$$

atunci vectorul parametrilor modelului se calculează pe baza relației

$$A = (U^T \cdot U)^{-1} \cdot U^T \cdot Y \quad (1.15)$$

O utilizare corectă a estimatorului celor mai mici pătrate implică o repartizare uniformă a valorilor variabilelor independente în domeniul lor de definiție și un număr însemnat de date experimentale.

În cazul în care structura modelului este neliniară în raport cu parametrii, punând din nou condiția de minim a sumei abaterilor pătratice ale valorilor măsurate față de cele calculate pe baza ecuației de regresie, se obține un sistem de ecuații algebrice neliniare. Rezolvarea unor astfel de sisteme este posibilă numeric utilizând tehnici specifice: algoritmul Newton-Raphson, algoritmul Broyden, etc. [85, 118]

*Estimatorul celor mai mici pătrate generalizate. Alți estimatori*

Între premisele care stau la baza estimatorului celor mai mici pătrate este și aceea că dispersia  $\sigma^2$  este constantă (eroarea în determinarea variabilei dependente  $y$  nu depinde de valoarea ei absolută).

Dacă dispersia lui  $y$  depinde de valoarea sa absolută, pentru a lua în considerare acest lucru, se poate introduce o mărime  $w$  care să cuantifice „importanța” punctelor luate în calcul.

Cu cât dispersia măsurătorii este mai mare, cu atât „importanța” sa trebuie să fie mai mică. Pentru calculul parametrilor modelului, în cazul unui sistem liniar monovariabil, trebuie minimizată funcția.

$$F(a_0, a_1) = \sum_{i=1}^n [\hat{y}_i - (a_0 + a_1 \cdot u_i)]^2 \cdot w_i = \min. \quad (1.16)$$

Se ajunge astfel la estimatorul celor mai mici pătrate generalizate. În cazul regresiei multiple, valoarea parametrilor modelului se obține din următoarea ecuație matriceală ( $W$  este matricea „importanțelor”):

$$A = [U^T \cdot W \cdot U]^{-1} \cdot U^T \cdot W \cdot Y \quad (1.17)$$

Estimatorul celor mai mici pătrate recursiv este un estimator secvențial: vectorul parametrilor modelului se obține ca o combinație liniară între estimăția anterioară și un termen de corecție care depinde de eroarea dintre ultima măsurătoare și valoarea estimată a acesteia (se pornește fie cu un set de valori de start, fie primele seturi de date sunt utilizate pentru a obține vectorul start - de exemplu cu ajutorul estimatorului celor mai mici pătrate generalizate - după care estimarea decurge secvențial)

Alți estimatori, cum ar fi cel al verosimilității maxime și Bayes, impun definirea densității de probabilitate a lui  $y$  condiționată de parametrii modelului și respectiv densitatea de probabilitate a parametrilor înșiși. [85, 118]

*5. Testarea modelului*

După calcularea parametrilor modelului, este necesar să se efectueze o comparație între prezicerile modelului și datele furnizate de procesul real.

Adecvanța globală a modelului reprezintă capacitatea modelului identificat (cu structură precizată și parametri identificați) de a reprezenta datele experimentale cu o suficientă precizie în raport cu precizia (eroarea) experimentală. [119]

Dacă modelul este adecvat, el poate fi acceptat cu condiția să nu poată fi simplificat, de pildă prin eliminarea unor termeni sau variabile (este necesară testarea semnificației coeficienților).

Drept indicatori ai adecvantei modelului se pot folosi:

*a) Testul F (Fisher)*

În limbajul statisticii matematice testul F sau criteriul F arată că pe baza unui număr mic de observații trebuie comparate dispersiile a două probe.

Criteriul Fisher ( $F_C$ ) se calculează cu expresia:

$$F_C = \frac{S_i^2 \max}{S_i^2 \min}, \quad (1.18)$$

dintre cea mai mare (maximă) și cea mai mică (minimă) dispersie.

În funcție de gradele de libertate  $v_1$  și  $v_2$ , ale celor două teste, în cazul unui nivel de  $P=95\%$  din tabelele existente în literatura de specialitate se află valoarea criteriului *Fischer* ( $F_T$ ).

Se compară criteriul Fisher calculat  $F_C$  cu criteriul Fisher tabelat  $F_T$ :

Dacă  $F_C < F_T$  – dispersiile sunt omogene, nu diferă semnificativ;

$F_C > F_T$  – dispersiile sunt neomogene, se consideră că dispersia maximă corespunde unui test eronat și acesta se reface. Se testează dispersia imediat inferioară celei maxime ș.a.m.d., până se obține  $F_C < F_T$ .

Testul Fischer se utilizează pentru modele matematice cu o singură variabilă dependentă ( $y$ ) și mai multe independente ( $x$ ), dacă eroarea experimentală  $\sigma^2$  (considerată constantă) este necunoscută dar evaluabilă din  $n_e$  experiențe replicate:

$$\sigma^2 \approx E\{S_e^2\} \quad S_e^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_e} (y_i - \bar{y})^2}{n_e - 1} \quad (1.19)$$

unde:  $E$  reprezintă media variabilei repartizate statistic.

b) Dispersia de adecvanță  $\sigma^2$  :

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_{i\text{calc}})^2}{n - m - 1} \quad (1.20)$$

c) Deviația standard (deviația medie pătratică)  $\sigma$ :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_{i\text{calc}})^2}{n - 1}} \quad (1.21)$$

d) Indicatorul preciziei modelului,  $R^2$

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i\text{calc}} - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (\bar{y}_i - \bar{y})^2} \quad (1.22)$$

e) Coeficientul de corelare multiplă  $R$ . Coeficientul de corelare multiplă reprezintă o măsură a capacității „globale” a modelului de a reprezenta datele experimentale, chiar dacă pe porțiuni modelul este mai puțin adecvat.

Coeficientul de corelare multiplă trebuie să fie mai mare de 90%, fiind recomandabilă utilizarea numai împreună cu alte teste de adecvanță pentru model și calitatea estimatului:

$$R = \sqrt{1 - \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_{i\text{calc}})^2}{\sum_{i=1}^n (\bar{y}_i - \bar{y})^2}} \quad (1.23)$$

unde:

$n$  - numărul de seturi de date,  
 $m$  - numărul variabilelor independente,  
 $y$  - variabila dependentă,

$y_{icaic}$  - valoarea rezultată pentru  $y$  pe baza ecuației de regresie,

$\hat{y}$  - valoarea experimentală,

$y$  - valoarea medie.

Dacă modelul nu este adecvat, se pot lua următoarele decizii:

➤ care nu implică schimbarea formei modelului (completarea datelor experimentale, modificarea intervalului de variație al factorilor, etc);

➤ care implică schimbarea formei modelului și reluări ale determinărilor experimentale.

### **I.5.2. Conceptul de automatizare** [94, 95, 96, 98, 99, 100, 103, 120, 121, 122]

Automatizarea unui proces tehnologic constă în dotarea instalației tehnologice cu anumite echipamente tehnice speciale în vederea efectuării automate a operației de conducere a acestuia în condiții prestabilite. Cu alte cuvinte, automatica este o știință inginerască care se referă la conducerea proceselor și are drept studiu automatizarea acestora.

Principalele operații impuse de automatizare sunt:

➤ măsurarea sau determinarea prin calcul a principalelor variabile ale procesului condus;

➤ semnalizarea depășirii anumitor limite de către anumite variabile ale procesului;

➤ reglarea la o anumită valoare constantă sau modificabilă a uneia sau a mai multor variabile supuse influenței perturbațiilor;

➤ modificarea programată a unor variabile;

➤ modificarea sau menținerea unor rapoarte determinate între anumite variabile ale procesului;

➤ menținerea unor variabile sau funcții de variabile la o valoare extremă maximă sau minimă;

➤ protecția instalației în caz de avarie sau pericol.

Automatizarea poate fi implementată în numeroase variante de realizare, funcție de următorii parametri:

➤ natura procesului automatizat;

➤ gradul de cunoaștere respectiv cantitatea de informație avută la dispoziție referitoare la procesele tehnologice respective;

➤ echipamentele tehnice puse la dispoziție de firmele producătoare;

➤ gradul de pregătire profesională a personalului de proiectare și de exploatare.

Indiferent de varianta de realizare, întotdeauna automatizarea este și o problemă de optimizare. Când se implementează o operație de automatizare trebuie să fie aleasă soluția optimă de automatizare, trebuie să fie alese echipamentele tehnice optime pentru procesul tehnologic respectiv și trebuie să se aleagă operarea optimă a echipamentelor tehnice alese.

Automatizarea reprezintă în ultimă instanță cea mai ridicată treaptă de conducere care poate să asigure performanțe ridicate pentru procesul condus.

Performanțele procesului condus sunt apreciate cu un anumit criteriu, numit criteriu de performanță.

Criteriul de performanță trebuie întotdeauna să respecte o serie de restricții privind calitatea producției și securitatea instalațiilor tehnologice.

Automatizarea se definește ca operația de introducere într-un flux



tehnologic a unor echipamente speciale cu scopul de a realiza conducerea procesului respectiv.

Procesul (P) este instalația tehnologică sau utilajul asupra căruia se realizează operația de automatizare.

Procesul este caracterizat prin una sau mai multe variabile măsurabile care trebuie menținute la o anumită valoare, modificabilă după anumite legi prestabilite.

În literatura de specialitate germană procesul este denumit obiect reglat iar în literatura engleză și rusă element automatizat.

Dispozitivul de automatizare (DA) sau de conducere (DC) este ansamblul echipamentelor tehnice care se atașează procesului în vederea realizării operației de automatizare.

Sistemul automat (SA) este ansamblul alcătuit din proces și dispozitivul de automatizare:

$$SA = P + DA \quad (1.24)$$

Elementul de reglare (ER) este orice element component din cadrul sistemului automat în interiorul căruia se transmite o anumită informație. Elementul de reglare prezintă o variabilă de intrare (i) care este de obicei o variabilă independentă și o variabilă de ieșire (e) care este o variabilă dependentă. Elementul de reglare stabilește o anumită dependență în regim static și dinamic între cele două variabile de intrare și de ieșire.

Schema bloc este o schemă simplificată a unui sistem automat în care elementele de reglare sunt reprezentate prin mici dreptunghiuri legate între ele prin linii cu săgeți în vârf.

Sensul săgeții indică sensul de propagare a informației în interiorul sistemului automat, ca în figura 1.34:

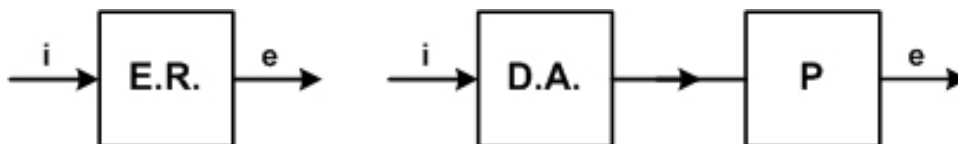


Figura 1.34. Sensul de propagare a informației în interiorul sistemului automat

Dacă procesul prezintă o singură variabilă de ieșire se mai numește și proces univariabil sau univariant.

Dacă procesul prezintă mai multe variabile de ieșire se mai numește și proces multivariabil sau multivariant.

Dezvoltarea investigațiilor științifice de-a lungul timpului a permis evidențierea unor trăsături comune pentru clase întregi de fenomene, fapt ce a permis ulterior tratarea unitară a acestora. S-a elaborat astfel teoria sistemelor în cadrul căreia un rol important îl are noțiunea de sistem. Deși începuturile cercetării sistemelor datează din antichitate, crearea teoriei moderne a sistemelor aparține secolului XX.

Sistemul se definește ca un ansamblu de elemente aflate în interacțiune, căruia îi sunt specifice o anumită organizare și un anumit scop. Efectiv interacțiunile din interiorul unui sistem reprezintă fluxuri de masă, energie sau informații.

Scopul asociat fiecărui sistem este dependent de destinația acestuia. Orice proces tehnologic chimic reprezintă un macrosistem alcătuit din microsisteme cum ar fi utilajele componente, fluxurile de masă, energie, informație, comportarea cinetică a diferitelor utilaje, etc, și echipamentele de automatizare care împreună formează sisteme automate. Sistemele automate sunt microsisteme înglobate în

macrosistemul care este procesul tehnologic.

În cadrul teoriei sistemelor, problemele se tratează atât pentru caracterizarea microsistemelor cât și pentru extrapolarea acestor caracteristici la macrosisteme. Acesta este motivul pentru care din punct de vedere matematic sistemele automate se tratează la fel ca și sistemele chimice.

Ceea ce nu aparține unui sistem este numit mediu înconjurător sau mediu exterior. Între sistem și mediul exterior există de regulă schimburi permanente de masă, energie sau informație.

Unele fluxuri de masă, energie sau informație care intră sau ies din sistem sunt utilizate drept comenzi.

În urma modificării acestor comenzi după anumite strategii se asigură evoluții convenabile ale sistemelor, proprietate numită contrabilitate.

Alte mărimi care pot influența sistemul într-un sens nefavorabil cum ar fi impuritățile din materiile prime, anumite debite care se modifică aleator, temperatura și presiunea mediului ambiant, etc, sunt denumite mărimi de perturbație sau perturbații ( $z$ ).

Comenzile și perturbațiile asociate unui sistem reprezintă mulțimea variabilelor independente numite și variabile de intrare ( $i$ ).

Mărimile asociate calității produselor și uneori cantității acestora reprezintă mulțimea variabilelor dependente respectiv variabile de ieșire ( $e$ ).

O primă clasificare a sistemelor chimice se face dacă considerăm într-un sistem un punct  $M$  și  $P$  una din proprietățile sale cum ar fi: temperatura, presiunea, concentrația, etc. în acel punct.

Dacă funcția  $P(M)$  este continuă, inclusiv când  $P(M)$  este constant, sistemul este omogen (echivalent că este alcătuit dintr-o singură fază).

Dacă funcția  $P(M)$  prezintă discontinuitate, sistemul este eterogen (este constituit din două sau mai multe faze). De exemplu densitatea, indicele de refracție se modifică brusc ca valoare la trecerea de la propan lichid la propan vapori.

Așadar faza reprezintă acea parte dintr-un sistem în interiorul căreia proprietăți diferite sunt funcții continue de poziție.

Procesele sunt caracterizate prin faptul că pot fi incluse în teoria sistemelor, deci pot fi privite ca și sisteme.

Dacă variabilele de intrare și ieșire sunt invariante în raport cu timpul, starea permanentă în care se află procesul este o stare staționară sau statică.

Dacă în proces au loc fenomene de acumulare de energie sau masă, variabilele de ieșire sau de intrare devin funcții de timp.

Caracterizarea sistemului sau a procesului în această situație este denumită caracterizare dinamică.

Procesele automatizate și sistemele automate se clasifică și ele la rândul lor în:

- sisteme cu parametri concentrați (SPC) - sunt acele sisteme la care funcția  $P(M)$  este constantă;

- sisteme cu parametri distribuiți (SPD) - funcția  $P(M)$  nu este constantă, dar obligatoriu ea trebuie să facă parte din clasa funcțiilor continue.

Organismele vii și multe alte sisteme din societate, economie, poartă numele de sisteme care funcționează cu autoreglare.

Autoreglarea este proprietatea internă a sistemului respectiv de a-și menține starea curentă egală cu o anumită stare de referință fără nici o intervenție din afara sistemului.

Sistemele tehnice care fac parte din această clasă sunt alcătuite din două

părți componente: procesul și dispozitivul de automatizare.

Ele se mai numesc și sisteme de reglare automată (SRA). Schema bloc este prezentată în figura 1.35. Variabila de intrare  $i$  este uneori denumită și valoare prescrisă sau valoare dorită  $x_p$ , iar variabila de ieșire  $e$ , mărime reglată sau parametru reglat  $x$ .

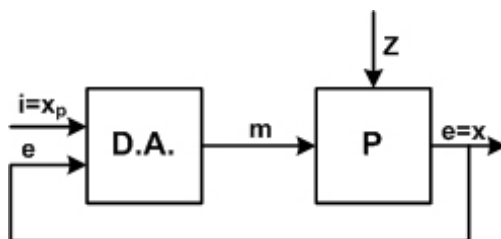


Figura 1.35. Schema bloc a unui sistem de reglare automată (SRA)

La modificarea valorii efective a mărimii de perturbație  $Z$  se modifică în timp și valoarea variabilei de ieșire după o anumită funcție  $e(t)$ . La intrarea dispozitivului de automatizare este sesizată diferența între valoarea efectivă a variabilei de intrare și valoarea efectivă a variabilei de ieșire. Dispozitivul de automatizare prelucrează această diferență după o anumită lege prestabilită și acționează direct asupra procesului în vederea readucerii valorii efective a variabilei de ieșire la valoarea efectivă a variabilei de intrare. Mărimea fizică prin intermediul căreia dispozitivul de automatizare acționează asupra procesului poartă numele de mărime de execuție ( $m$ ). În industria chimică mărimea de execuție cea mai des utilizată este debitul. Drept element de acționare asupra debitelor se utilizează robinetele de reglare cu ventil.

Principial, dispozitivul de automatizare a cărui schemă bloc este prezentată în figura 1.36., este alcătuit din trei părți:

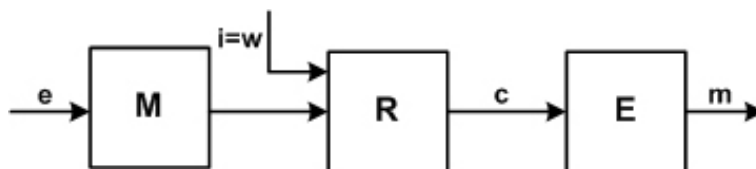


Figura 1.36 Schema bloc a dispozitivului de automatizare

➤ elementul de măsurare ( $M$ ) este partea dispozitivului de automatizare care vine în contact direct cu procesul, urmărind în mod continuu variația variabilei de ieșire;

➤ regulatorul sau elementul calculator ( $R$ ) este un microcalculator, care calculează abaterea ( $i-e$ ) și prelucrează matematic această abatere după o anumită ecuație de dependență;

➤ elementul de execuție ( $E$ ) este partea dispozitivului de automatizare care acționează direct asupra procesului (prin modificarea mărimii de execuție).

Variabila de ieșire a elementului de măsurare poartă numele de mărime de reacție ( $r$ ).

Variabila de ieșire a regulatorului este mărimea de comandă ( $c$ ).

Variabila de intrare pentru întregul sistem (pentru regulator) poartă numele de mărime de referință ( $w$ ).

Variabila de ieșire a elementului de execuție, care acționează direct asupra

procesului poartă numele de mărime de execuție (m).

### I.5.3. Conceptul de optimizare [94, 95, 97, 100, 103, 123]

A optimiza înseamnă a găsi într-o problemă sau o situație de decizie, soluția care, dintr-un anumit punct de vedere prestabilit, este cea mai bună dintre toate soluțiile posibile. Astfel, optimizarea poate fi definită ca modalitatea de determinare și realizare a unei stări speciale a unui sistem dat, stare care este cea mai favorabilă dintr-un anumit punct de vedere. Practic, obiectivul optimizării constă în determinarea modului de acțiune și tipul acțiunii asupra unui sistem dat, cu scopul obținerii rezultatului cel mai favorabil.

Din această definiție rezultă următoarele:

Pentru realizarea optimizării este necesar ca în problema analizată să existe mai multe soluții posibile, dintre care va fi aleasă cea mai bună. Dacă se pune problema proiectării sau exploatării unui sistem tehnic, condiția de mai sus presupune că în sistemul respectiv există niște variabile disponibile, care pot lua după dorință una sau mai multe valori posibile. Acestea poartă numele de variabile de decizie. Numărul variabilelor de decizie, într-o problemă de optimizare, dă dimensiunea problemei respective.

Este necesar să se definească riguros un anumit punct de vedere din care se realizează optimizarea. Acest punct de vedere, trebuie să poată lua forma unei variabile, funcție sau funcționale pentru a putea aprecia eficiența diferitelor soluții posibile, respectiv a diferitelor seturi de valori date variabilelor de decizie.

Punctul de vedere care permite aprecierea și chiar măsurarea eficienței diferitelor soluții poartă numele de criteriu de optimizare. El este exprimat sub forma unei variabile, funcții sau funcționale și poartă numele de funcție scop sau funcție obiectiv.

În orice problemă de optimizare se cere stabilirea acelor valori ale variabilelor de decizie care asigură, după caz, valoarea cea mai mare sau cea mai mică a criteriului de optimizare. Deci, orice problemă de optimizare este o problemă de extrem.

Ansamblul acelor valori ale variabilelor de decizie care asigură valoarea optimă (cea mai mare sau cea mai mică cu putință) a criteriului de optimizare poartă numele de **politică optimă** sau **soluție optimă**.

Optimizarea este un caz particular al perfecționării sau îmbunătățirii unui sistem și anume îmbunătățirea sau perfecționarea maxim posibilă.

În probleme de optimizare intervin întotdeauna restricții care fac ca soluția optimă să se poată găsi numai într-o anumită porțiune din spațiul n-dimensional al variabilelor de decizie, numit domeniu admisibil sau domeniu de căutare.

Variatatea și complexitatea funcțiilor scop și a restricțiilor care pot interveni au dus la elaborarea unui număr mare de metode sau tehnici de optimizare. Aceste metode se împart în patru mari clase:

- metoda explorării exhaustive: constă în calcularea funcției scop pentru un număr mare de valori ale vectorului de decizie  $x(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n)$  unde  $x_i$  sunt variabilele de decizie. Este o metodă care, datorită volumului mare de calcule, se utilizează destul de rar.

- metodele clasice de optimizare: sunt aplicabile în principiu, la funcții scop definite, continue și derivabile. Metodele se lovesc de dificultăți crescânde pe măsură ce crește numărul variabilelor de decizie și al restricțiilor.

- metodele numerice numite și de căutare directă sau de "cățărare pe deal". Aceste metode reprezintă experimente numerice planificate prin care se

înaintează pas cu pas, prin îmbunătățiri succesive, spre extremul căutat.

- metode de programare: sunt metode de mare eficiență care presupun, de regulă, utilizarea calculatoarelor numerice.

În general, se poate spune că optimizarea constă din două faze:

- punerea și rezolvarea problemei de optimizare;
- aplicarea soluției pe sistem și verificarea rezultatului obținut.

La rândul ei, punerea și rezolvarea problemei de optimizare se efectuează

în trei etape:

- elaborarea modelului matematic al sistemului (identificarea procesului);
- construirea funcției scop. Aceasta este expresie analitică a criteriului de optimizare ales și arată dependența dintre mărimea a cărei valoare trebuie adusă la optim și variabilele modelului matematic;
- efectuarea calculelor necesare pentru determinarea efectivă a optimului.

## II. Cercetări experimentale

### II.1. Analiza microbiologică a apelor minerale din zona de vest, centru și nord a României [4, 49, 90, 124, 125, 126]

Producătorul trebuie să vină în întâmpinarea creșterii constante a cerințelor consumatorilor cu privire la calitatea și siguranța pe termen mai lung a alimentelor și băuturilor.

El nu poate limita încrederea calității controlului produsului finit, cum ar fi băuturile îmbuteliate sau produsele alimentare preparate. În schimb, în mod constant, trebuie să controleze materiile prime și să efectueze controale de calitate de-a lungul fluxului de producție dacă dorește să evite pierderile ulterioare și eventualele plângeri ale consumatorilor. Testele microbiologice și în condiții aseptice joacă un rol important în câștigarea încrederii asupra calității.

În industria băuturilor nealcoolice, calitatea microbiologică și igienică, incluzând stabilitatea biologică a produselor sunt un criteriu important pentru valoarea și prețul produsului.

Motivul: doar câțiva microbi sunt deseori de ajuns pentru a distruge cantități mari de băuturi.

Cu toate că dezvoltarea explozivă a tehnologiei a redus riscul contaminării cu microorganisme de alterare, problema duratei proprii de valabilitate a luat noi dimensiuni ca rezultat a capacității mari de producție posibilă acum. Controlul de calitate asupra îmbutelierii și umplerii în termeni chimici și, mai ales, ai stabilității biologice, trebuie adaptat la această dezvoltare prin metodele de ultimă oră.

**Cerințele pentru metoda practică a testului microbiologic sunt cele care permit determinări cantitative și reproductibile a urmelor de contaminare și care poate fi efectuată eficient și economic în condiții obișnuite. Aceste cerințe sunt îndeplinite optim prin metoda filtrării cu membrană.**

Principiul acestei metode este bazat pe concentrația microorganismelor de la probe relativ mari de pe suprafața membranei filtrului și culturi ale acestor microorganisme pe un mediu nutrient sau un mediu de cultură agar.

În figura 2.1 sunt prezentate metodele de analiză microbiologică a produselor alimentare.

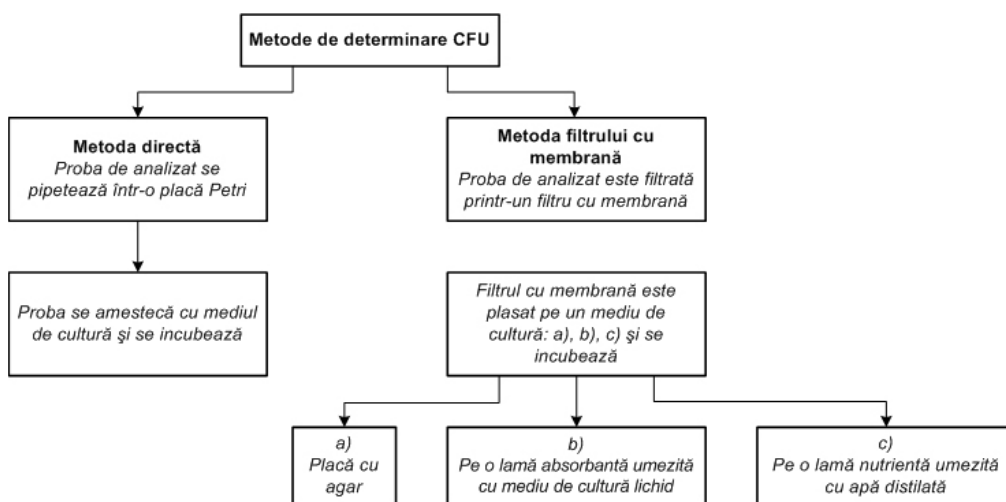


Figura 2.1 Metode de analiză microbiologică

### II.1.1. Metoda filtrării prin membrană [4, 49, 90]

O membrană de filtru cu mărimea porilor potrivită este plasată pe suportul unui filtru, iar proba de analizat este filtrată. În timpul procesului, microorganismele din proba de analizat sunt reținute pe suprafața filtrului prin acțiunea de selecție a membranei filtrante. Inhibitorii de creștere pot fi îndepărtați prin spălarea suportului cu apă distilată după filtrare. După această etapă, membrana filtrantă este plasată pe un mediu de cultură și incubată. Schimbul de produse nutritive și metabolice are loc printr-un sistem poros al filtrului membrană. Coloniile, care s-au dezvoltat pe suprafața membranei filtrante în timpul incubării sunt numărate și raportate la volumul probei.

*Avantaje:*

- comparativ cu metoda directă, pot fi analizate volume considerabil mai mari de probă.
- acest efect de concentrare crește precizia determinării microbiologice.
- membrana filtrantă cu coloniile dezvoltate poate fi păstrată ca o dovadă permanentă a testului.
- coloniile vizibile pot fi raportate direct la volumul probei. Se pot da rezultate cantitative.

*Mediul de cultură [4, 49, 90]*

Microorganismele pot fi detectate prin metode diferite.

Metodele care implică tehnici de cultură și microscopie sunt folosite pentru determinarea microorganismelor, în timp ce tehnicile biochimice și serologice sunt aplicate cu mare ușurință pentru diferențierea microorganismelor.

Pentru determinarea microorganismelor în culturi sunt necesare medii de cultură lichide sau solide. Microorganismele se concentrează prin dezvoltare în sau pe aceste medii de cultură.

Determinarea cantitativă este posibilă numai pentru culturile pe medii solide deoarece coloniile dezvoltate individual pot fi analizate și numărate pe suprafața mediului.

Următoarele medii de cultură pot fi folosite pentru determinarea microorganismelor:

➤ Seturi de discuri nutriente

Seturile de discuri nutriente îmbunătățesc metoda filtrării prin membrană. Ele standardizează procedurile testului microbiologic, făcându-le mult mai eficiente. Simplifică munca de laborator.

➤ Discuri absorbante care urmează a fi umezite cu medii de cultură.

Discurile absorbante subțiri de 1,4 mm sunt umezite cu un mediu de cultură lichid potrivit înainte ca membrana filtrantă să fie pusă pe ele. Ele sunt presterilizate în tuburi din plastic, care se potrivesc pe dispozitivul de distribuție și sunt disponibile în două diametre:

➤ 47 mm: aproximativ 3 mL capacitate de absorbție;

➤ 50 mm: aproximativ 3,5 mL capacitate de absorbție.

*Mediu de cultură agar pentru utilizare în metoda filtrării cu membrană*

Mediile de cultură agar în formă finală pentru utilizare sunt folosite în multe teste microbiologice în combinație cu metoda filtrării prin membrană, cum ar fi procesare microbiologică și controlul calității alimentelor, băuturilor și în industria farmaceutică, inclusiv alte sectoare industriale. Ele joacă un rol foarte important în medicină, în special pentru testele de diagnosticare.

*Sisteme de filtrare [90]*

Filtrele cu vacum și suport sau cu diferite ramificații cu vacum, toate fabricate din oțel inoxidabil și sunt cele mai potrivite pentru testele microbiologice obișnuite deoarece ele pot fi trecute prin flacăra după filtrarea unei probe, evitându-se astfel contaminarea altor probe cu microorganisme.

Construcția lor include robinete de oțel inoxidabil care permit controlul simplu al vacumului și în special, clame de închidere rapidă pentru montarea și îndepărtarea cu ușurință a plăniilor de oțel inoxidabil.

*Modul de lucru [90]*

Pentru a obține rezultate relevante în controlul microbiologic, este necesară respectarea unor condiții de lucru care să asigure eliminarea de microorganisme străine, care influențează negativ rezultatele.

Se va lucra într-un spațiu lipsit de curenți de aer. Înainte de începerea analizelor locul de muncă va fi stropit sau șters cu soluție dezinfectantă (alcool 70%).

Aparatele de filtrare, pensete și foarfecele vor fi sterilizate înainte de utilizare printr-o metodă uzuală (flambare).

### **II.1.2. Identificarea *Escherichiei Coli* și a numărului de *Bacterii Coliforme***

Mod de incubare 24 de ore la 36°C ± 2°C.

Mediul de cultură folosit – Tergitol – TTC.

S-au folosit cartonașe impregnate cu mediu nutritiv (*conform normelor ISO 9308*). Filtrul are culoarea verde cu caroiaj verde. Volumul probei filtrate este de 250 mL.

Rezultatele obținute sunt comparate cu seturile de medii etalon Sortarius.

Pentru *E. Coli* și bacteriile coliforme s-au folosit mediile etalon prezentate în figura 2.2.



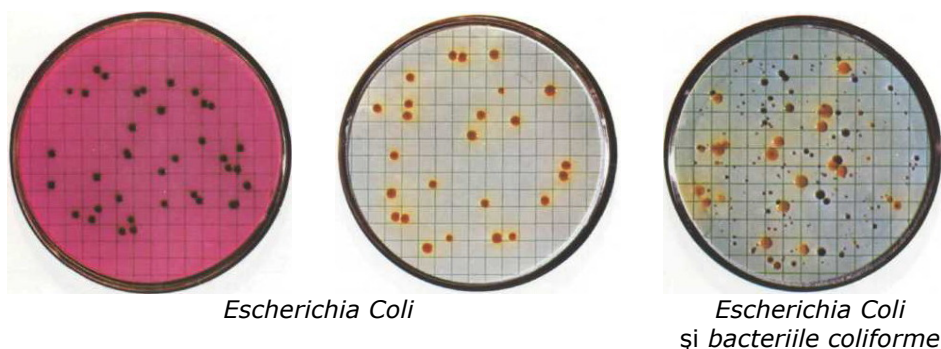


Figura 2.2. Medii de cultură etalon pentru *Escherichia Coli* și bacteriile coliforme

Bacteriile coliforme generează colonii roșii: [90, 127, 128, 129]

**Determinarea *Escherichiei Coli* și bacteriilor coliforme pentru apele minerale din zona de vest**

În figura 2.3 sunt prezentate rezultatele analizei microbiologice a apei minerale pentru determinarea *Escherichiei Coli* și bacteriilor coliforme pentru cele trei probe de apă minerală din zona de vest (A1, B1 și C1).

- Apă minerală sursa 1 (A1) – nu s-a identificat nimic;
- Apă minerală sursa 2 (B1) – nu s-a identificat nimic;
- Apă minerală sursa 3 (C1) – nu s-a identificat nimic. [5, 9, 90, 127, 130, 131, 132]

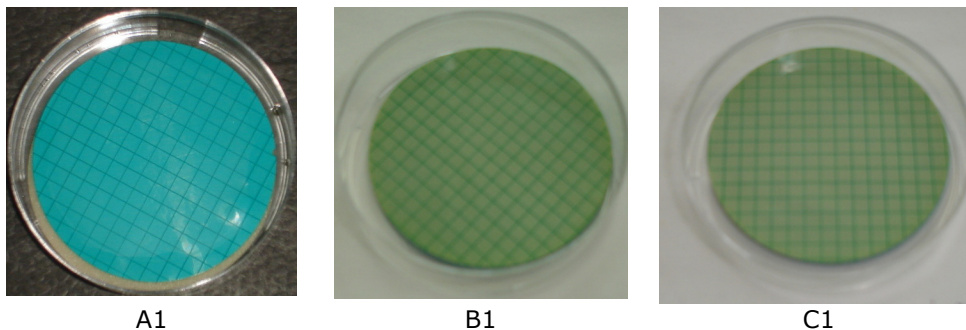


Figura 3.3 Cartonaje impregnate cu mediu nutritiv pentru determinarea *Escherichiei Coli* și bacteriilor coliforme în cazul zonei de vest

**Determinarea *Escherichiei Coli* și bacteriilor coliforme pentru apele minerale din zona de centru**

În figura 2.4 sunt prezentate rezultatele analizei microbiologice a apei minerale pentru determinarea *Escherichiei Coli* și bacteriilor coliforme pentru cele trei probe de apă minerală din zona de centru (A2, B2 și C2).

- Apă minerală sursa 1 (A2) – nu s-a identificat nimic;
- Apă minerală sursa 2 (B2) – s-a identificat o creștere de opt colonii *Enterobacter aerogenes*;
- Apă minerală sursa 3 (C2) – nu s-a identificat nimic. [5, 9, 90, 127, 130, 131]

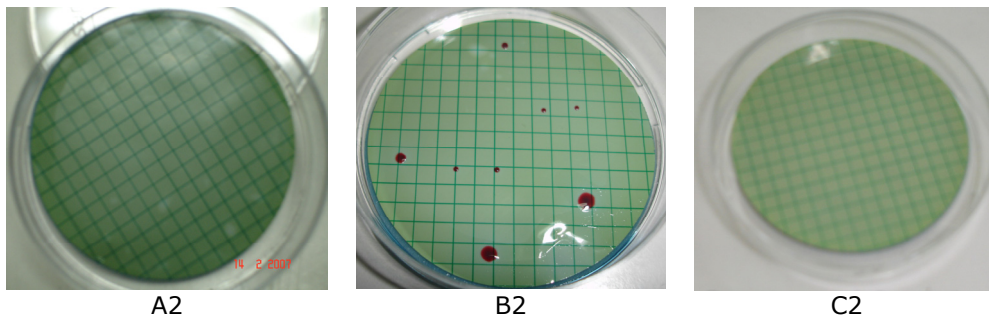


Figura 2.4. Cartonase impregnate cu mediu nutritiv pentru determinarea *Escherichiei Coli* și bacteriilor coliforme în cazul zonei de centru

### **Determinarea *Escherichiei Coli* și bacteriilor coliforme pentru apele minerale din zona de nord**

În figura 2.5. sunt prezentate rezultatele analizei microbiologice a apei minerale pentru determinarea *Escherichiei Coli* și bacteriilor coliforme pentru cele trei probe de apă minerală din zona de nord (A3, B3 și C3).

- Apă minerală sursa 1 (A3) – nu s-a identificat nimic;
- Apă minerală sursa 2 (B3) – nu s-a identificat nimic;
- Apă minerală sursa 3 (C3) – nu s-a identificat nimic. [5, 9, 90, 127, 130, 131, 133]

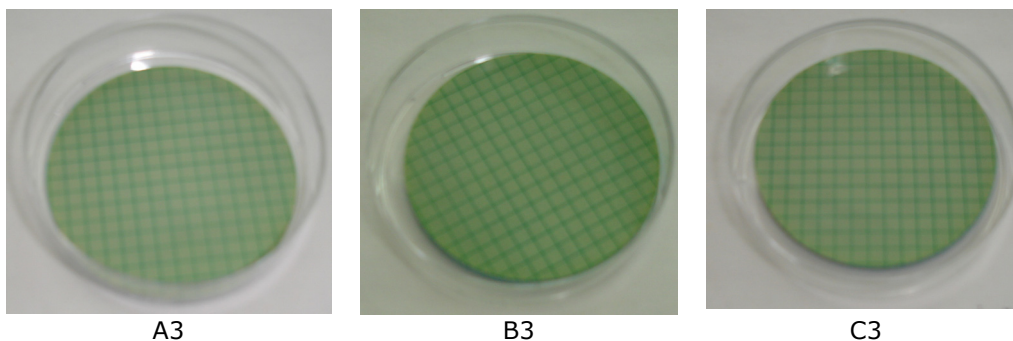


Figura 2.5. Cartonase impregnate cu mediu nutritiv pentru determinarea *Escherichiei Coli* și bacteriilor coliforme în cazul zonei de nord

### **II.1.3. Determinarea streptococilor fecali (*Streptococcus Fecalis*)**

Mod de incubare la 48 de ore la  $36^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , identificare și număr de streptococi fecali (*Streptococcus Fecalis*).

Mediul de cultură folosit este după Stonetz și Bartley (Azide).

S-a lucrat cu cartonase impregnate cu mediu nutritiv conform normelor ISO 7899.

Metoda folosită – filtrare pe membrană, filtru – steril de culoare verde cu caroiaj verde și porozitate de  $0.45 \mu\text{m}$ .

Streptococii servesc ca germeni indicatori pentru infestări fecale. Sunt mai puțin sensibili la efecte chimice decât E. Coli și de aceea sunt detectabili o perioadă mai lungă de timp, de exemplu în apa reziduală și în apa clorinată.

Pentru streptococii fecali (*Streptococcus Fecalis*) sau folosit mediile etalon prezentate în figura 2.6.

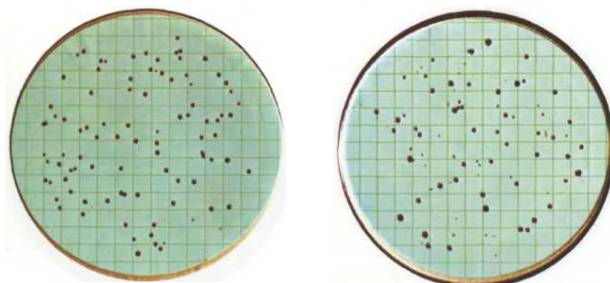


Figura 2.6. Medii de cultură etalon pentru streptococii fecali (*Streptococcus Fecalis*)

Enterococii formează colonii mici cu diametru de circa 1mm colorată cu roșu până la maro cu margini netede. [5, 9, 70, 83, 90, 130, 131]

**Determinarea streptococilor fecali (*Streptococcus Fecalis*) pentru apele minerale din zona de vest**

În figura 2.7. sunt prezentate rezultatele analizei microbiologice a apei minerale pentru determinarea streptococilor fecali (*Streptococcus Fecalis*) pentru cele trei probe de apă minerală din zona de vest (A1, B1 și C1).

- Apă minerală sursa 1 (A1) – (nici o colonie pe 250 mL probă filtrată);
- Apă minerală sursa 2 (B1) – (nici o colonie pe 250 mL probă filtrată);
- Apă minerală sursa 3 (C1) – (nici o colonie pe 250 mL probă filtrată). [5, 9, 70, 90, 130, 131, 132]

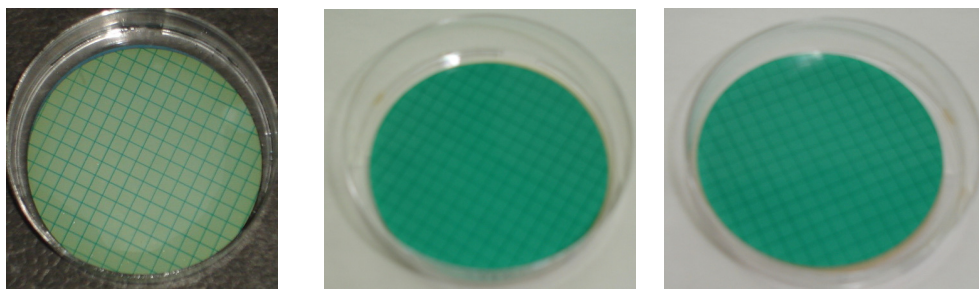


Figura 2.7. Cartonaje impregnate cu mediu nutritiv pentru determinarea streptococilor fecali (*Streptococcus Fecalis*) în cazul zonei de vest

**Determinarea streptococilor fecali (*Streptococcus Fecalis*) pentru apele minerale din zona de centru**

În figura 2.8. sunt prezentate rezultatele analizei microbiologice a apei minerale pentru determinarea streptococilor fecali (*Streptococcus Fecalis*) pentru cele trei probe de apă minerală din zona de centru (A2, B2 și C2).

- Apă minerală sursa 1 (A2) – (nici o colonie pe 250 mL probă filtrată);

- Apă minerală sursa 2 (B2) – (nici o colonie pe 250 mL probă filtrată);
- Apă minerală sursa 3 (C2) – (nici o colonie pe 250 mL probă filtrată). [5, 9, 70, 90, 132, 133]

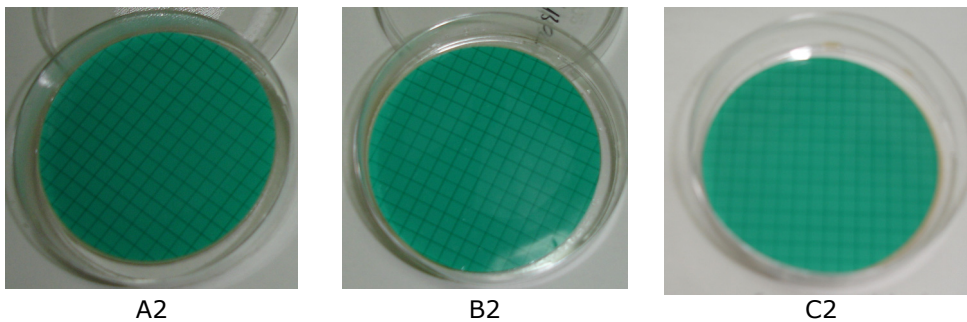


Figura 2.8. Cartonaje impregnate cu mediu nutritiv pentru determinarea streptococilor fecali (*Streptococcus Fecalis*) în cazul zonei de centru

#### **Determinarea streptococilor fecali (*Streptococcus Fecalis*) pentru apele minerale din zona de nord**

În figura 2.9. sunt prezentate rezultatele analizei microbiologice a apei minerale pentru determinarea streptococilor fecali (*Streptococcus Fecalis*) pentru cele trei probe de apă minerală din zona de nord (A3, B3 și C3).

- Apă minerală sursa 1 (A3) – (nici o colonie pe 250 mL probă filtrată);
- Apă minerală sursa 2 (B3) – (nici o colonie pe 250 mL probă filtrată);
- Apă minerală sursa 3 (C3) – (nici o colonie pe 250 mL probă filtrată). [5, 9, 70, 83, 90, 129, 130, 131]

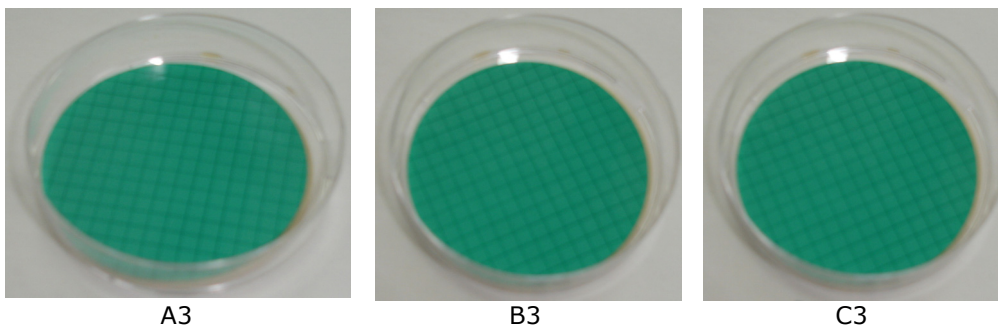


Figura 2.9. Cartonaje impregnate cu mediu nutritiv pentru determinarea streptococilor fecali (*Streptococcus Fecalis*) în cazul zonei de nord

#### **II.1.4. Determinarea numărului de *Pseudomonas Aeruginosa***

Mod de incubare la 48 de ore la 36 °C ± 2°C, mediul de cultură folosit *Pseudomonas* Agar bază/CN-Agar, conform LOWBURY [159, 160, 161].

Acest mediu de cultură este în conformitate cu recomandările USP și APHA.

S-a lucrat cu cartonaje impregnate cu mediu nutritiv conform normelor ISO 12780 (Cetrimide).

Metoda folosită – filtrare pe membrană filtru steril de culoare albă cu carioaj verde și porozitate de 0.45 μm.

Pentru *Pseudomonas Aeruginosa* sau folosit mediile etalon prezentate în figura 2.10.

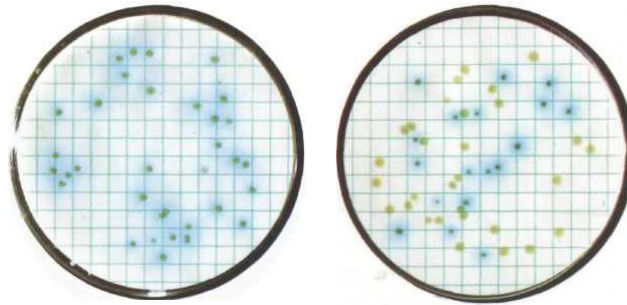


Figura 2.10 Medii de cultură etalon pentru *Pseudomonas Aeruginosa*

*Pseudomonas Aeruginosa* formează colonii albastre cu diametrul 1-2 mm cu aură albastră și miros de flori de tei.

În unele cazuri coloniile devin albastre-verzui, galben-verzui sau incolore. Alte *pseudomonas* dezvoltă colonii albicioase. [80, 81, 90, 117, 134, 135]

**Determinarea numărului de *Pseudomonas Aeruginosa* pentru apele minerale din zona de vest**

În figura 2.11. sunt prezentate rezultatele analizei microbiologice a apei minerale pentru determinarea numărului de *Pseudomonas Aeruginosa* pentru cele trei probe de apă minerală din zona de vest (A1, B1 și C1).

- Apă minerală sursa 1 (A1) – nu s-a identificat nimic;
- Apă minerală sursa 2 (B1) – nu s-a identificat nimic;
- Apă minerală sursa 3 (C1) – nu s-a identificat nimic. [5, 9, 80, 81, 90, 117, 134, 135]

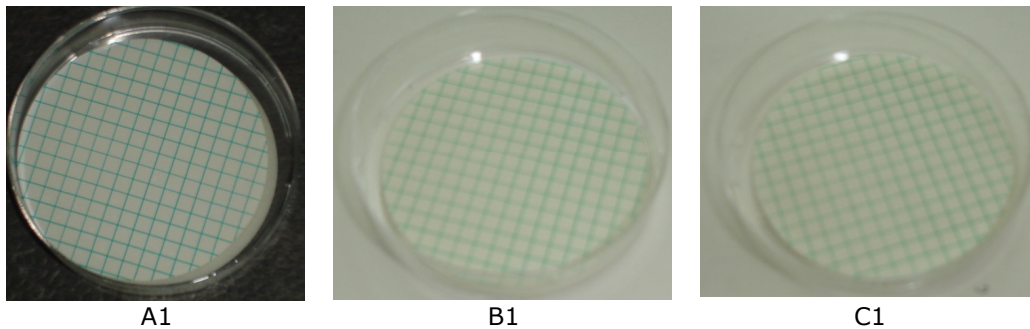


Figura 2.11 Cartonaje impregnate cu mediu nutritiv pentru determinarea numărului de *Pseudomonas Aeruginosa* în cazul zonei de vest

**Determinarea numărului de *Pseudomonas Aeruginosa* pentru apele minerale din zona de centru**

În figura 2.12. sunt prezentate rezultatele analizei microbiologice a apei minerale pentru determinarea numărului de *Pseudomonas Aeruginosa* pentru cele trei probe de apă minerală din zona de centru (A2, B2 și C2).

- Apă minerală sursa 1 (A2) – nu s-a identificat nimic;
- Apă minerală sursa 2 (B2) – nu s-a identificat nimic;
- Apă minerală sursa 3 (C2); - nu s-a identificat nimic. [5, 9, 80, 81, 90, 117, 132, 134, 135]

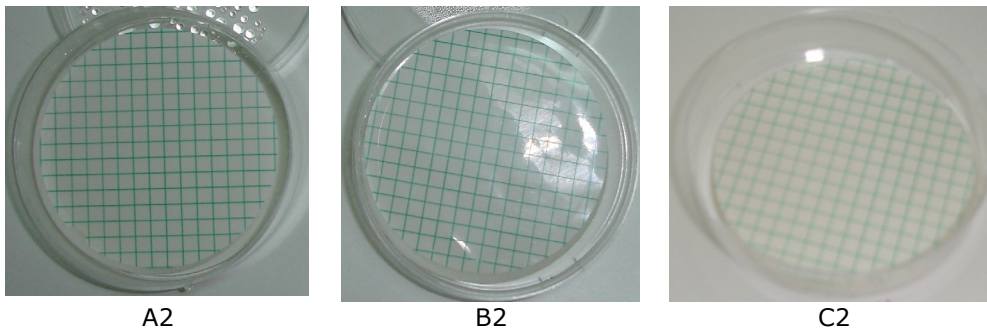


Figura 2.12 Cartonaje impregnate cu mediu nutritiv pentru determinarea numărului de *Pseudomonas Aeruginosa* în cazul zonei de centru

**Determinarea numărului de *Pseudomonas Aeruginosa* pentru apele minerale din zona de nord.**

În figura 2.13 sunt prezentate rezultatele analizei microbiologice a apei minerale pentru determinarea numărului de *Pseudomonas Aeruginosa* pentru cele trei probe de apă minerală din zona de nord (A3, B3 și C3).

- Apă minerală sursa 1 (A3) – nu s-a identificat nimic;
- Apă minerală sursa 2 (B3) – nu s-a identificat nimic;
- Apă minerală sursa 3 (C3) – nu s-a identificat nimic. [5, 9, 80, 81, 90, 117, 130, 131, 134, 135]

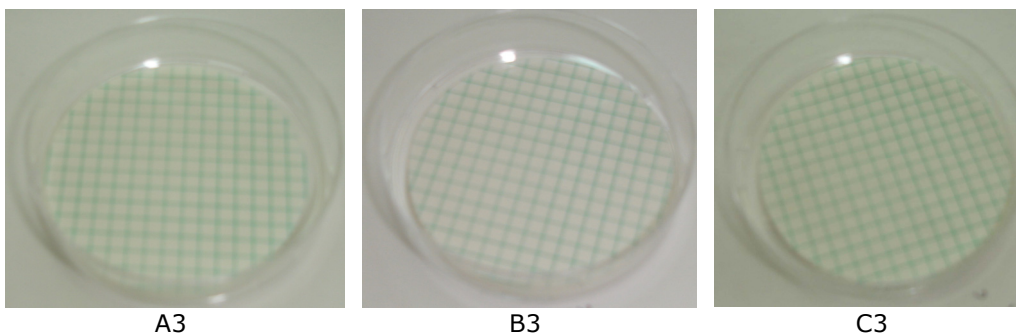


Figura 2.13 Cartonaje impregnate cu mediu nutritiv pentru determinarea numărului de *Pseudomonas Aeruginosa* în cazul zonei de nord

### II.1.5. Determinarea numărului total de germeni (NTG)

Mod de incubare la 48 de ore la 36 °C ± 2°C, și 72 de ore la 22°C ± 2°C;

Mediul de cultură folosit – Agar cu extract de drojdie.

Metode folosite – încorporări în mediu nutritiv solid. Un set de plăci Petri se incubează la 36 °C la 48 de ore, și un alt set este incubat la 22°C la 72 de ore. Se numără toate coloniile dezvoltate.

Determinarea se realizează pe un eșantion de 1mL.

Interpretarea rezultatelor obținute după 48 de ore

Se exprimă prin numărul de colonii raportat la volumul de 1mL, la temperatura de incubare (36 – 22°C) se numără toate coloniile ce s-au dezvoltat raportându-se la volumul de 1mL. [5, 9, 83, 90, 128, 130, 131]

#### **Determinarea numărului total de germeni (NTG) pentru apele minerale din zona de vest – 48 de ore la 36 °C**

În figura 2.14. sunt prezentate rezultatele analizei microbiologice a apei minerale pentru determinarea numărului total de germeni (NTG) pentru cele trei probe de apă minerală din zona de vest (A1, B1 și C1).

- Apă minerală sursa 1 (A1) – sau identificat 2 colonii mari și mai multe mici;
- Apă minerală sursa 2 (B1) – nu s-a identificat nimic;
- Apă minerală sursa 3 (C1) – nu s-a identificat nimic. [5, 9, 83, 90, 128, 130, 131, 132]

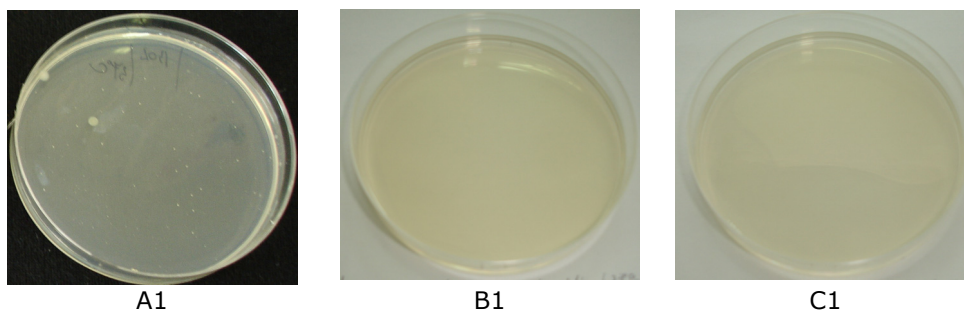


Figura 2.14. Probele analizate în cadrul zonei de vest - 48 de ore la 36 °C

#### **Determinarea numărului total de germeni (NTG) pentru apele minerale din zona de centru – 48 de ore la 36 °C**

În figura 2.15. sunt prezentate rezultatele analizei microbiologice a apei minerale pentru determinarea numărului total de germeni (NTG) pentru cele trei probe de apă minerală din zona de centru (A2, B2 și C2).

- Apă minerală sursa 1 (A2) – nu s-a identificat nimic;
- Apă minerală sursa 2 (B2) – nu s-a identificat nimic;
- Apă minerală sursa 3 (C2); - nu s-a identificat nimic. [5, 9, 83, 90, 128, 130, 131, 132]

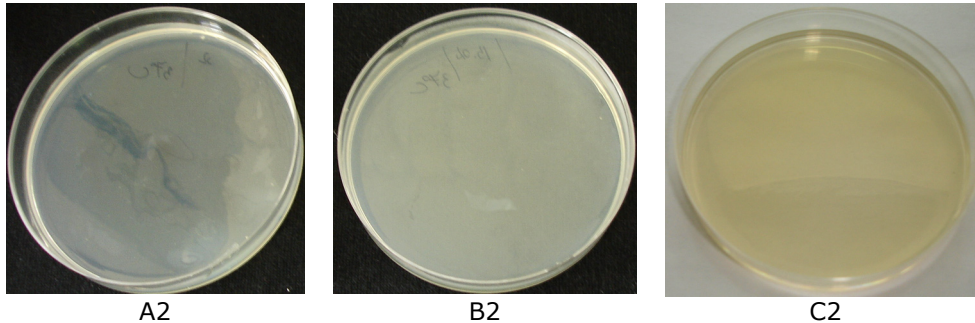


Figura 2.15 Probele analizate în cadrul zonei de centru – 48 de ore la 36 °C

**Determinarea numărului total de germeni (NTG) pentru apele minerale din zona de nord – 48 de ore la 36 °C**

În figura 2.16. sunt prezentate rezultatele analizei microbiologice a apei minerale pentru determinarea numărului total de germeni (NTG) pentru cele trei probe de apă minerală din zona de nord (A3, B3 și C3).

- Apă minerală sursa 1 (A3) – nu s-a identificat nimic;
- Apă minerală sursa 2 (B3) – nu s-a identificat nimic;
- Apă minerală sursa 3 (C3) – nu s-a identificat nimic. [5, 9, 83, 90, 128, 130, 131, 132]

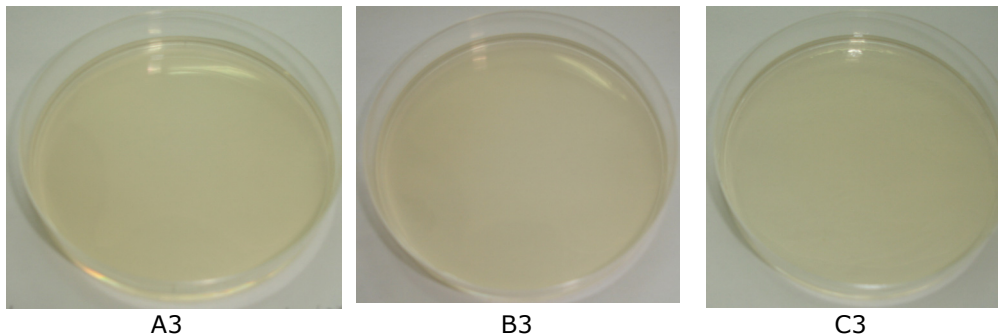


Figura 2.16. Probele analizate în cadrul zonei de nord – 48 de ore la 36 °C

**II.1.6. Determinarea numărului total de germeni (NTG) pentru apele minerale din zona de vest – 72 de ore la 22°C**

În figura 2.17. sunt prezentate rezultatele analizei microbiologice a apei minerale pentru determinarea numărului total de germeni (NTG) pentru cele trei probe de apă minerală din zona de vest (A1, B1 și C1).

- Apă minerală sursa 1 (A1) – sau identificat 5 colonii mari și mai multe mici;
- Apă minerală sursa 2 (B1) – nu s-a identificat nimic;
- Apă minerală sursa 3 (C1) – nu s-a identificat nimic. [5, 9, 83, 90, 128, 130, 131, 132]



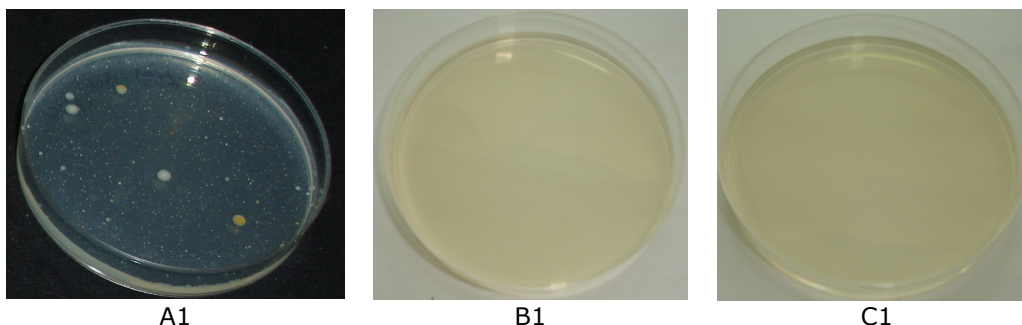


Figura 2.17. Probele analizate în cadrul zonei de vest – 72 de ore la 22°C

**Determinarea numărului total de germeni (NTG) pentru apele minerale din zona de centru – 72 de ore la 22°C**

În figura 2.18. sunt prezentate rezultatele analizei microbiologice a apei minerale pentru determinarea numărului total de germeni (NTG) pentru cele trei probe de apă minerală din zona de centru (A2, B2 și C2).

- Apă minerală sursa 1 (A2) – nu s-a identificat nimic;
- Apă minerală sursa 2 (B2) – nu s-a identificat nimic;
- Apă minerală sursa 3 (C2); - nu s-a identificat nimic. [5, 9, 83, 90, 128, 129, 130, 131, 132]

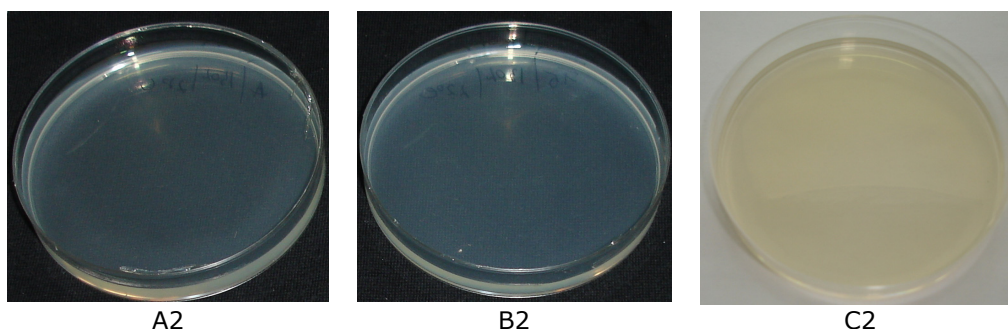


Figura 2.18. Probele analizate în cadrul zonei de centru – 72 de ore la 22°C

**Determinarea numărului total de germeni (NTG) pentru apele minerale din zona de nord – 72 de ore la 22°C**

În figura 2.19. sunt prezentate rezultatele analizei microbiologice a apei minerale pentru determinarea numărului total de germeni (NTG) pentru cele trei probe de apă minerală din zona de nord (A3, B3 și C3).

- Apă minerală sursa 1 (A3) – nu s-a identificat nimic;
- Apă minerală sursa 2 (B3) – nu s-a identificat nimic;
- Apă minerală sursa 3 (C3) – nu s-a identificat nimic. [5, 9, 83, 90, 128, 129, 130, 131]

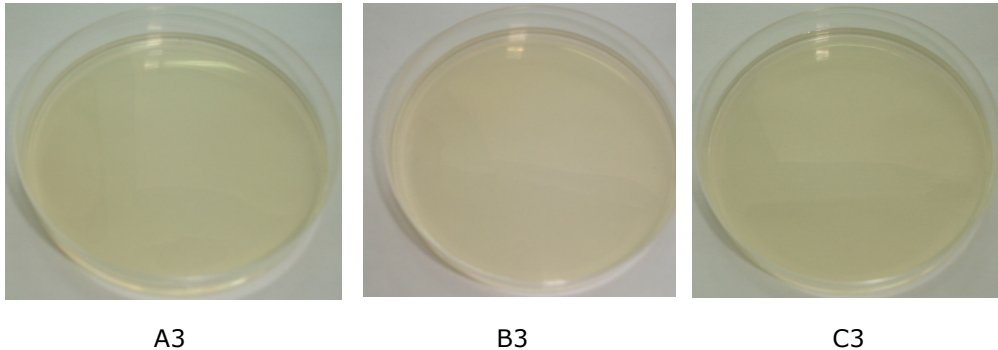


Figura 2.19. Probele analizate în cadrul zonei de nord – 72 de ore la 22°C

### **II.1.7. Detectarea și numărarea sporilor de bacterii anaerobe sulfito – reducătoare (*Clostridia*).**

Procedură specifică – detectarea și numărarea sporilor de bacterii anaerobe sulfito- reducătoare (*Clostridia*).

Mod de incubare – se realizează în condiții de anaerobioză la temperatura de 36°C ± 2°C timp de 48 de ore.

Mediul de cultură folosit – TSC agar – bază cu adăugare de cicloserină înainte de utilizare.

Metoda folosită – metoda filtrării prin membrană sterilă de culoare albă cu carioaj negru cu porozitate de 0.2 μm. Se lucrează pe un eșantion de 100 mL încălzit în prealabil într-o baie de apă timp de 15 minute (pentru selectarea sporilor).

Pentru detectarea și numărarea sporilor de bacterii anaerobe sulfito – reducătoare (*Clostridia*) sau folosit mediile etalon prezentate în figura 2.20.

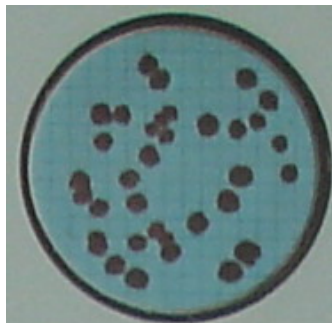


Figura 2.20. Medii de cultură etalon pentru *Clostridia*

În mediu de cultură solid, sporii bacteriilor sulfito-reducătoare formează colonii negre. [69, 90, 117, 134, 135]

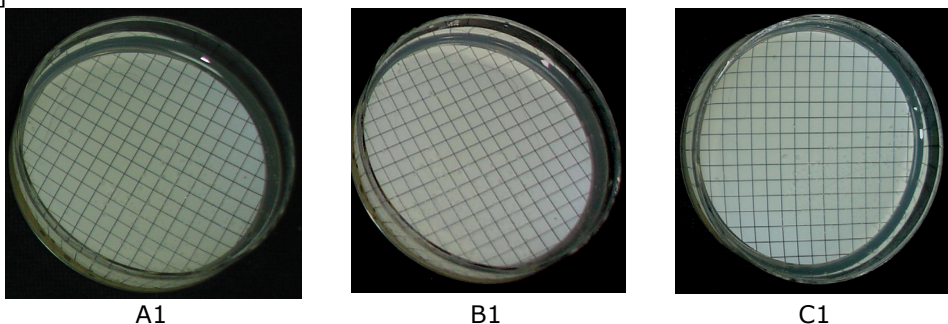
### **Detectarea și numărarea sporilor de bacterii anaerobe sulfito – reducătoare (*Clostridia*) pentru apele minerale din zona de vest.**

În figura 2.21. sunt prezentate rezultatele analizei microbiologice a apei minerale pentru detectarea și numărarea sporilor de bacterii anaerobe sulfito –

reducătoare (*Clostridia*) pentru cele trei probe de apă minerală din zona de vest (A1, B1 și C1).

- Apă minerală sursa 1 (A1) – nu s-a identificat nimic;
- Apă minerală sursa 2 (B1) – nu s-a identificat nimic;
- Apă minerală sursa 3 (C1) – nu s-a identificat nimic. [5, 9, 69, 83,

90]



A1

B1

C1

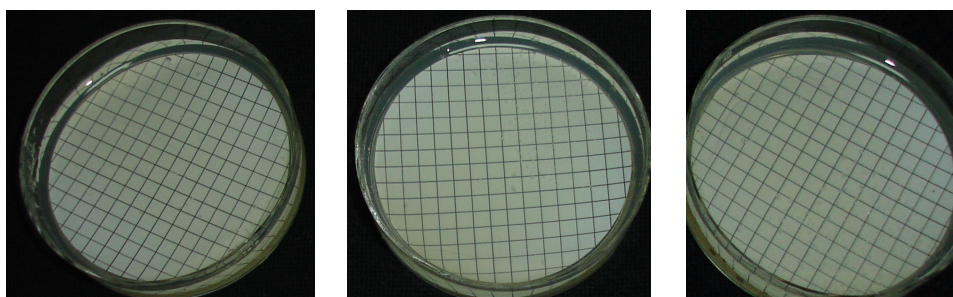
Figura 2.21. Cartonaje impregnate cu mediu nutritiv pentru determinarea sporilor de bacterii anaerobe sulfito – reducătoare (*Clostridia*) în cazul apelor din zona de vest

**Detectarea și numărarea sporilor de bacterii anaerobe sulfito – reducătoare (*Clostridia*) pentru apele minerale din zona de centru.**

În figura 2.22. sunt prezentate rezultatele analizei microbiologice a apei minerale pentru detectarea și numărarea sporilor de bacterii anaerobe sulfito – reducătoare (*Clostridia*) pentru cele trei probe de apă minerală din zona de centru (A2, B2 și C2).

- Apă minerală sursa 1 (A2) – nu s-a identificat nimic;
- Apă minerală sursa 2 (B2) – nu s-a identificat nimic;
- Apă minerală sursa 3 (C2); - nu s-a identificat nimic. [5, 9, 69, 90,

132]



A2

B2

C2

Figura 2.22 Cartonaje impregnate cu mediu nutritiv pentru determinarea sporilor de bacterii anaerobe sulfito – reducătoare (*Clostridia*) în cazul apelor din zona de centru

**Detectarea și numărarea sporilor de bacterii anaerobe sulfito – reducătoare (*Clostridia*) pentru apele minerale din zona de nord.**

În figura 2.23. sunt prezentate rezultatele analizei microbiologice a apei minerale pentru detectarea și numărarea sporilor de bacterii anaerobe sulfito – reducătoare (*Clostridia*) pentru cele trei probe de apă minerală din zona de nord (A3, B3 și C3).

- Apă minerală sursa 1 (A3) – nu s-a identificat nimic;

- Apă minerală sursa 2 (B3) – nu s-a identificat nimic;
- Apă minerală sursa 3 (C3) – nu s-a identificat nimic. [5, 9, 69, 90]

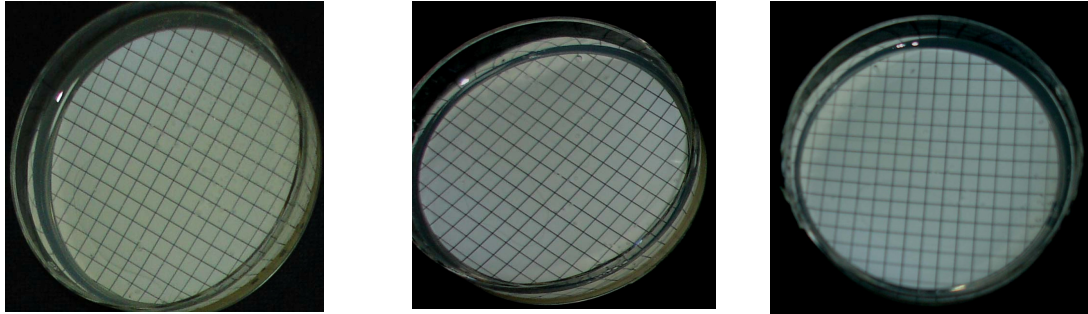


Figura 2.23. Cartonaje impregnate cu mediu nutritiv pentru determinarea sporilor de bacterii anaerobe sulfito – reducătoare (*Clostridia*) în cazul apelor din zona de nord

Analiza microbiologică a apelor minerale naturale, din cele trei zone studiate, bazată pe metoda filtrării prin membrană, a condus la următoarele:

- în cazul determinării *Escherichiei Coli* și bacteriilor coliforme toate testele efectuate s-au dovedit a fi negative în afară de proba B2 din zona de centru la care au fost identificate opt colonii;
- în cazul determinării streptococilor fecali (*Streptococcus Fecalis*) și *Pseudomonas Aeruginosa* toate testele s-au dovedit a fi negative;
- în cazul determinării numărului total de germeni (NTG) metoda – 48h, incubare la 36°C au fost înregistrate două colonii mari și mai multe colonii mici pentru proba A1 din zona de vest, testele efectuate la celelalte probe s-au dovedit a fi negative;
- în cazul determinării numărului total de germeni (NTG) metoda – 72h, incubare la 22°C, singura probă care prezintă activitate microbiană a fost A1 din zona de vest, cu un număr de cinci colonii mari și mai multe colonii mici, celelalte teste efectuate s-au dovedit a fi negative;
- în cazul analizei pentru detectarea și numărarea sporilor de bacterii anaerobe sulfito reducătoare (*Clostridia*), testele efectuate pentru cele nouă probe s-au dovedit a fi negative.

## II.2. Determinarea conținutului de elemente minerale din apele minerale studiate. [136, 137, 138, 139, 140, 141]

### II.2.1. Cromatografia ionică (IC)

#### *Separarea prin schimb ionic*

Utilizarea cromatografiei ionice a apărut datorită necesităților de a analiza amestecurile de anioni, cationi sau compuși polari – lucru dificil sau imposibil de realizat eficient prin celelalte variante ale cromatografiei de lichide. Această variantă a cromatografiei de lichide de înaltă presiune se bazează pe utilizarea coloanelor cu schimbători de ioni respectiv a materialelor rezistente la agresivitatea acizilor, bazelor sau sărurilor – substanțe a căror soluții apoase servesc drept eluenți.

Schimbătorii de ioni sunt materiale solide – derivați ai unor polimeri reticulați (poroși), obținuți prin legarea de catenele hidrocarbonate, ramificate, ale unor grupe funcționale așa cum sunt reprezentate schematic în figura 2.24.

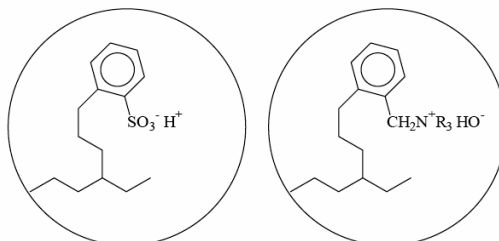


Figura 2.24 Cele două tipuri principale de rășini schimbătoare de ioni (cationit și anionit)

Granulele de rășină se solvatează cu apă tinzând spre un volum limită maxim. Prin spațiile dintre catenele unui cationit pot pătrunde prin difuziune în fază lichidă doar molecule neutre sau cationi, anionii fiind excluși. Pătrunderea în granule a ionilor de semn contrar este îngreunată și de un alt efect, numit efectul Donnan de membrană, care apare pe suprafața granulei și provoacă o selectivitate a acestuia la pătrunderea ionului, în funcție de dimensiunile acestuia. Mai există și un al treilea mecanism util în cazul substanțelor neionice sau a celor ionice dar cu gruparea ionică identică dar cu geometria moleculei diferită – difuzia prin granule. Analog stau lucrurile într-un anionit, cu deosebirea că de astă dată sunt excluși cationii.

Dacă pe o coloană umplută cu un cationit (figura 2.24. – stânga) se introduce un amestec de doi ioni, de exemplu cel format din sodiu și potasiu, aceștia vor fi fixați pe rășină, eliberând o cantitate echivalentă de ioni hidroniu. Fenomenul chimic care are loc se poate scrie:



Pompând un eluent prin coloană, de exemplu o soluție diluată de acid clorhidric, ionii  $H^+$  din acid, fiind în concentrație mai mare, vor deplasa ionii fixați, prin echilibre ionice similare spre o porțiune inferioară:

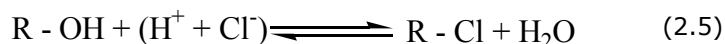


iar aceștia se vor putea fixa din nou, puțin mai jos, pe alte centre de schimb din coloană.

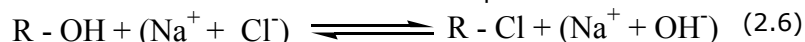
Procesul se repetă, ionii migrând de sus în jos prin coloană. Deoarece grupările funcționale  $-\text{SO}_3^-$  au o afinitate ceva mai mare pentru ionii de potasiu decât față de cei de sodiu, primul grup de ioni (sau prima zonă) care va ieși din coloană va fi cel format din ionii de sodiu și abia după un timp va ieși grupul conținând ionii de potasiu. Astfel se realizează separarea celor doi ioni. Similar stau lucrurile cu amestecuri mai complicate, uneori fiind necesare coloane mai lungi. Întrucât cu cât diametrul granulelor este mai mare zonele sunt mai largi și, totodată, separarea mai de durată iar granulele se deformează mecanic, în timp mai ușor, ulterior rășina a fost aplicată sub formă de peliculă subțire pe un miez de sticlă sferică, eficacitatea separării și fiabilitatea coloanelor crescând foarte mult.

Fazele mobile în IC sunt simple – soluții apoase diluate de acizi sau baze și doar când este necesar, se mai adaugă o concentrație coborâtă de metanol pentru a se facilita dizolvarea moleculelor puțin ionizate în apă. Pentru separarea cationilor se utilizează ca faze staționare cationiți (schimbători de cationi) și drept eluenți, soluții de acizi, iar pentru separarea bazelor se folosesc anioniți (schimbători de anioni) și ca eluenți soluții de baze, de exemplu, o soluție de hidrogenocarbonat de sodiu. Structura acestora este de cele mai multe ori diferită de a schimbătorilor de ioni obișnuiți (figura 2.24.) și va fi tratată mai detaliat în continuare.

La părăsirea coloanei ionii nu pot fi detectați suficient de sensibil, conductometric, în mod direct, deoarece au concentrații coborâte și sunt conținuți în eluentul format dintr-un electrolit – cu o concentrație comparabilă sau chiar mai mare. De aceea s-a recurs la supresorul ionic. Acesta a fost realizat pentru prima dată de un grup de cercetători americani, în 1975 (H. Small și colab.) iar inițial a constat dintr-o coloană-supresor, plasată în continuarea celei de separare, cu rolul de a transforma eluentul (un acid sau o bază tare) în apă. De exemplu, pentru eluentul amintit anterior – acidul clorhidric – coloana supresor este umplută cu o rășină schimbătoare de anioni, având o capacitate de schimb mare (figura 2.24 – dreapta) cu o formulă generală:  $\text{R-OH}$ . Părăsind coloana de separare eluentul, conținând acid clorhidric diluat, va pătrunde în coloana supresor unde se va petrece reacția:



prin care acidul utilizat drept eluent se transformă în apă – un neelectrolit. Între timp, sărurile se transformă în hidroxizii corespunzători:



Apa fiind practic neionizată va permite detecția sensibilă a hidroxizilor – total ionizați ce au apărut din zonele formate inițial din cele două săruri. [136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143]

**Prezentarea echipamentelor** [136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146]

Schema unui cromatograf ionic este reprezentată în figura 2.25a, iar în figura 2.25b este redată distribuția concentrațiilor speciilor ionice la ieșirea din prima coloană, în punctul A (figura 2.25a). Pe aceeași figură este prezentată conductanța și la ieșirea din supresorul ionic, în punctul B.

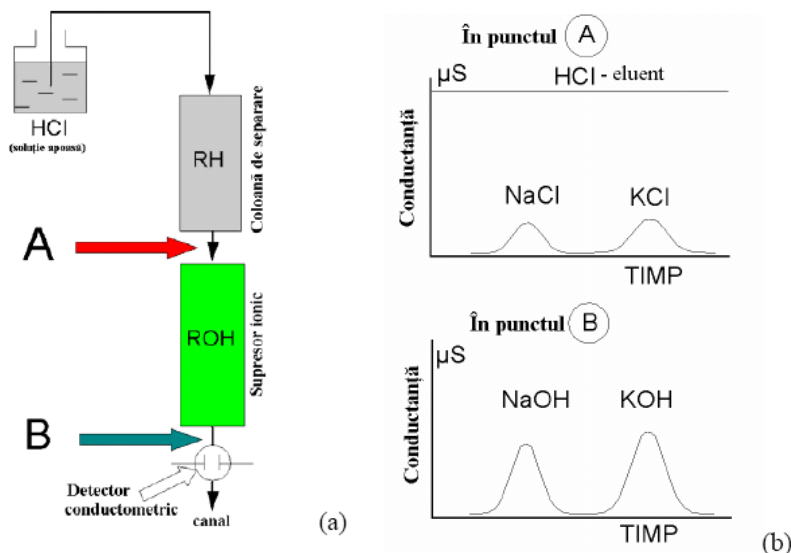
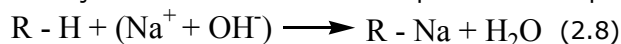


Figura 2.25 Schema de principiu a cromatografului (IC) –(a) și a modului de acțiune a supresorului ionic –(b). Aici RH este coloana de separare iar ROH, coloana supresor

Semnalul (în  $\mu\text{S}$  adică micro-Siemens) este cel care ar fi dat de către un detector conductometric dacă ar fi plasat în punctele A respectiv B. Deoarece și eluentul este format din ioni care conduc curentul, înainte de supresor semnalul va fi mai slab. Deci, cea de a doua cromatogramă (figura 2.25b) este chiar semnalul detectorului din IC.

Dacă se urmărește separarea a doi anioni, de exemplu  $\text{Cl}^-$  și  $\text{Br}^-$ , eluentul ar putea fi, nu un acid ci o bază diluată, de ex.  $\text{NaOH}$ , sau  $\text{NaHCO}_3$ . În cazul acesta separarea se va realiza pe coloane de anioniți și eluentul ar fi de exemplu  $\text{NaOH}$ , la ieșirea din coloana de separare avem în eluentul folosit zonele separate ale sărurilor anionilor supuși analizei, adică  $\text{NaCl}$  și  $\text{NaBr}$ . Supresorul utilizat în acest caz va fi format dintr-o rășină de forma  $\text{R-H}$  în exces pe care se va petrece reacția:



În afară de detectorul conductometric se mai pot utiliza și alte tipuri de detectori cum ar fi cei amperometrici sau voltametrici.

#### Supresorul electrochimic

Supresorul electrochimic (sau autosupresorul) din cromatografele ionice recente, a înlocuit mica coloană cu schimbători de ioni cu membrane schimbătoare (figura 2.26) având aceeași compoziție și, în plus, schimbul ionic este accelerat prin electrodiализă. În acest fel s-a mărit viteza procesului și s-a micșorat volumul mort.

Mai mult, a crescut durata de funcționare a detectorului. De exemplu în figura 2.26. se prezintă schematic principiul de funcționare a unui astfel de supresor electrochimic pentru cazul ieșirii din coloană a oricăror anioni, notați pentru simplitate cu X.

Eluentul care a ieșit din coloana de separare trece prin spațiul îngust dintre două membrane. După transformarea eluentului în apă în interiorul supresorului electrochimic, iar a componentilor ionici separați în acizi, datorită membranei care, de astă dată este una cationică (RH), soluția intră în detector iar ulterior alimentează

spațiul dintre membrane și cei doi electrozi: unul, pozitiv (+), respectiv celălalt, negativ (-).

În figura 2.26. este redată schema amplasamentului supresorului electrochimic la ieșirea din coloana de separare.

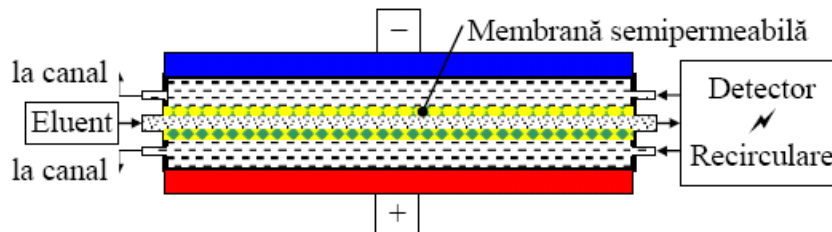


Figura 2.26. Amplasamentul supresorului electrochimic la ieșirea din coloana de separare

Fenomenul de electroodializă este redat detaliat în figura 2.27.

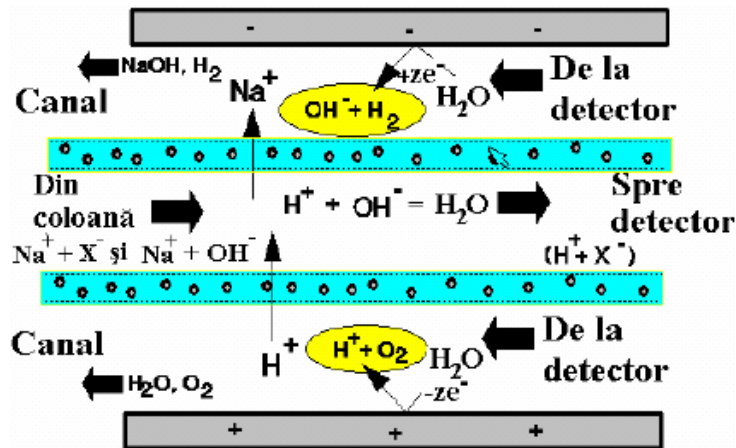


Figura 2.27. Principiul supresorului electrochimic bazat pe membrane schimbătoare de ioni în IC

Se poate observa cum membrana schimbătoare de cationi, R-H, permite transferul cationilor  $H^+$  (dinspre polul +) și  $Na^+$  (spre polul -) dar nu permite transferul anionului  $X^-$  datorită efectului Donnan. Tot datorită acestui efect nu traversează membrana nici ionul  $OH^-$ .

În detector intră, în cazul separării unui amestec de anioni  $X^-$ , respectiv  $Y^-$ , doar acizii  $HX$  respectiv  $HY$  total disociați în apă. În consecință în detectorul conductometric, din cauza lipsei de conducție a apei pure, raportul semnal/zgomot este mult îmbunătățit.

Una din cele mai importante utilizări a metodei cromatografiei ionice prezentată, este analiza speciilor anorganice, cum ar fi analiza cationilor și anionilor din ape, soluții sau fluide biologice dar și pentru analiza unor poluanți (cum ar fi ionul  $NH_4^+$  din apele naturale). Alte aplicații imediate sunt analiza băilor de galvanizare sau a lichidelor de natură apoasă conținând săruri: sucuri de fructe, fluide industriale, alimente etc. Metoda permite și analiza unor specii organice polare cum ar fi acizii sau aminele.



### 2.2.2. Determinarea concentrației anionilor la apele minerale din zona de vest, centru și nord a României, cu ajutorul cromatografiei ionice de înaltă performanță (HPIC). [6, 8, 35, 136, 137, 138, 139, 141, 143, 144, 147]

#### *Materiale și metode*

Pentru efectuarea determinărilor experimentale s-au utilizat următoarele echipamente: aparat – DIONEX – ICS 3000 cu pompă tip DP – 35 Mpa; coloană de tip AF12; faza mobilă, eluent: 3,5 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> / 1,0 mM NaHCO<sub>3</sub>; debit eluent: 1,2 mL/min; detector conductometric – CD 25; volum injectat 10 μL program de operare (HPIC) – Chromeleon Dionex –Versiune 6.80 SP1.

În figura 2.28 este prezentat aparatul Dionex – ICS 300



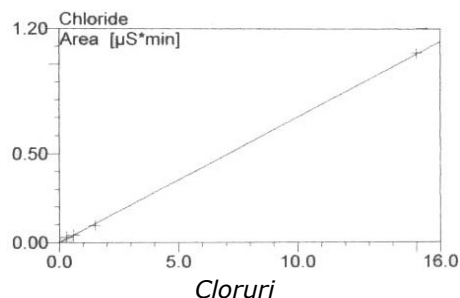
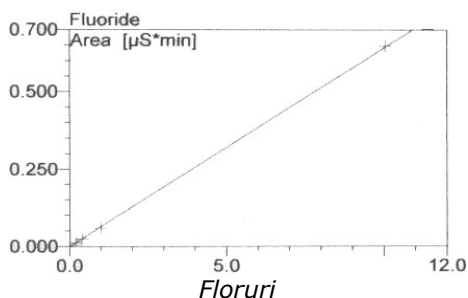
Figura 2.28. Aparat – Dionex – ICS 300

Recoltarea probelor de apă s-a realizat din trei zone ale României după cum urmează:

- *Zona de Vest:* Apă minerală sursa 1, 2 și 3 (A1, B1 și C1).
- *Zona de centru:* Apă minerală sursa 1, 2 și 3 (A2, B2 și C2).
- *Zona de Nord:* Apă minerală sursa 1, 2 și 3 (A3, B3 și C3).

#### *Condiții HPIC*

Curbele de calibrare obținute în vederea determinării concentrației anionilor precum și timpii de retenție corespunzători acestora sunt prezentați în figura 2.29. respectiv tabelul 2.1.



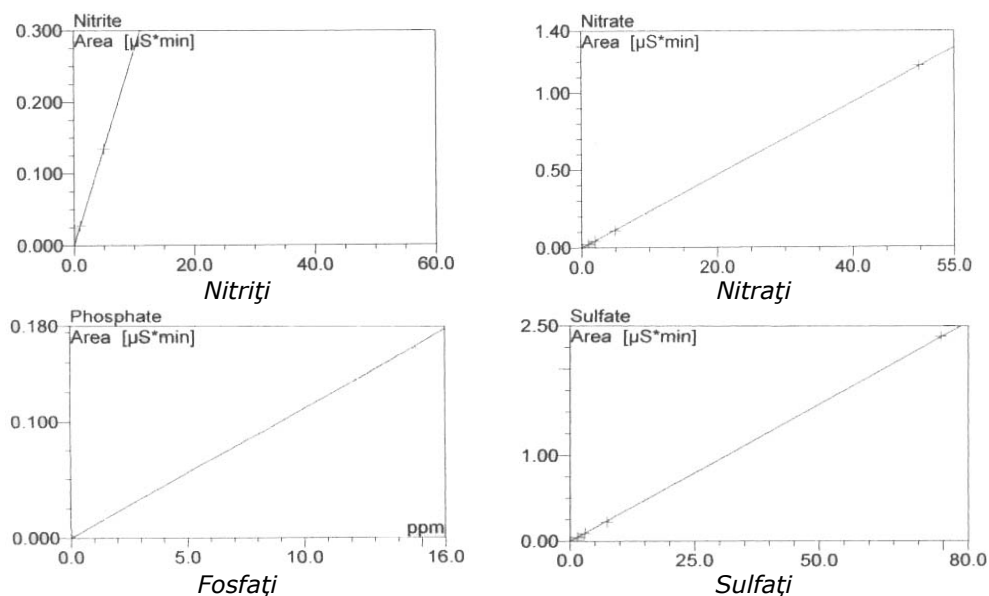


Figura 2.29. Curbele de calibrare pentru concentrația anionilor

Tabelul 2.1 Timpii de retenție, curbele de calibrare și punctele de calibrare pentru soluția etalon

Nr. Crt.	Anioni	Curba de calibrare	Puncte de calibrare	Timp de retenție (min)
1.	Floruri	Liniară	5	2,96
2.	Cloruri	Liniară	5	4,16
3.	Nitriți	Liniară	5	4,98
4.	Nitrați	Liniară	5	7,24
5.	Fosfați	Liniară	5	9,74
6.	Sulfați	Liniară	5	12,07

**Rezultate experimentale****Determinarea concentrației anionilor din zona de vest a României – probele A1, B1 și C1 [6, 8, 35, 136, 137, 138, 139, 141, 143, 144, 148, 149]**

Cromatograma obținută în urma analizei pentru proba de apă minerală A1 este prezentată în figura 2.30.

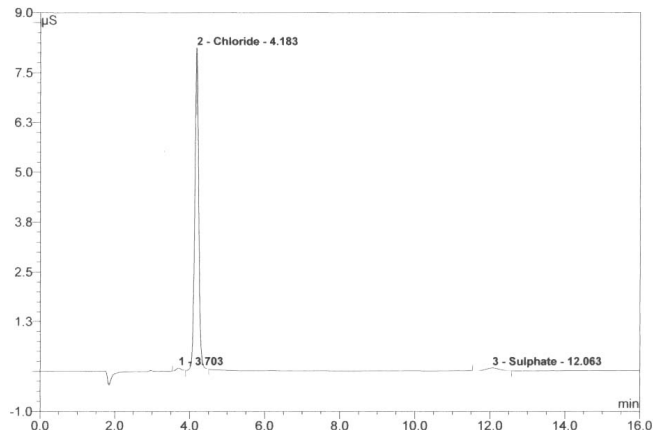


Figura 2.30. Cromatograma pentru proba A1

După cum se observă în figura 2.30 corelat cu datele din tabelul 2.1 și figura 2.29. corespunzătoare soluției etalon, s-a constatat că în proba de apă minerală A1 au fost prezenți următorii anioni:  $\text{Cl}^-$  și  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Analiza cantitativă, bazată pe metoda curbei de etalonare a condus la următoarele rezultate prezentate în tabelul 2.2.

Tabelul 2.2. Timpii de retenție corespunzători anionilor existenți în proba de apă minerală A1 analizată

Nr. Crt.	Timp retenție (min)	Anioni	Lungime pic ( $\mu\text{S}$ )	Aria ( $\mu\text{S} \times \text{min}$ )	Aria (%)	Concentrație (ppm)
1	3,70	Neidentificat	0,073	0,011	1,10	Neidentificat
2	4,18	Cloruri	8,039	0,959	96,14	126,659
3	12,06	Sulfati	0,070	0,028	2,76	22,823
Total			8,182	0,998	100	149,481

Cromatograma obținută în urma analizei pentru proba de apă minerală B1 este prezentată în figura 2.31.

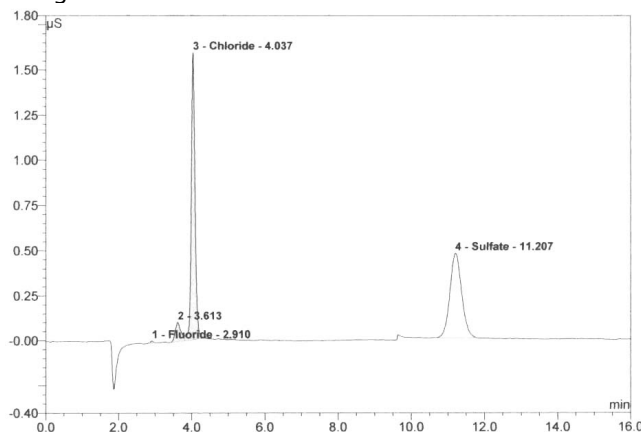


Figura 2.31. Cromatograma pentru proba B1

După cum se observă în figura 2.31 corelat cu datele din tabelul 2.1. și

figura 2.29. corespunzătoare soluției etalon, s-a constatat că în proba de apă minerală B1 au fost prezenți următorii anioni:  $F^-$ ,  $Cl^-$  și  $SO_4^{2-}$ .

Analiza cantitativă, bazată pe metoda curbei de etalonare a condus la următoarele rezultate prezentate în tabelul 2.3.

Tabelul 2.3. Timpii de retenție corespunzători anionilor existenți în proba de apă minerală B1 analizată

Nr. Crt.	Timp retenție (min)	Anioni	Lungime pic ( $\mu S$ )	Aria ( $\mu S \times min$ )	Aria (%)	Concentrație (ppm)
1	2,91	Floruri	0,009	0,001	0,20	0,099
2	3,61	Neidentificat	0,107	0,019	4,92	Neidentificat
3	4,04	Cloruri	1,591	0,197	50,24	34,454
4	11,21	Sulfatți	0,471	0,175	44,63	43,803
Total			2,178	0,392	100	78,356

Cromatograma obținută în urma analizei pentru proba de apă minerală C1 este prezentată în figura 2.32.

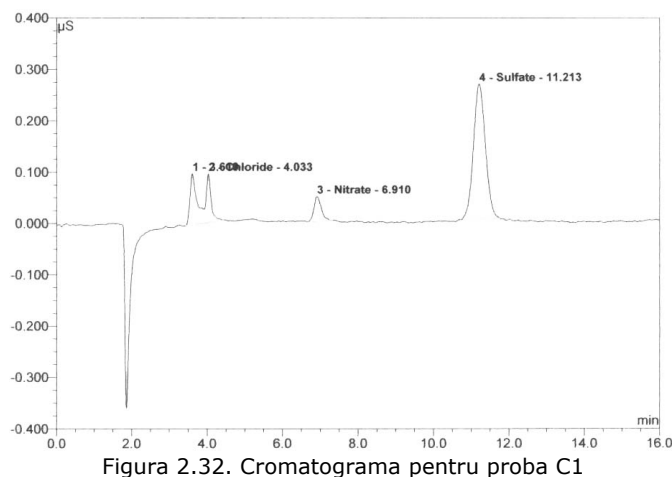


Figura 2.32. Cromatograma pentru proba C1

După cum se observă în figura 2.32 corelat cu datele din tabelul 2.1 și figura 2.29. corespunzătoare soluției, etalon s-a constatat că în proba de apă minerală C1 au fost prezenți următorii anioni:  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  și  $NO_3^-$ .

Analiza cantitativă, bazată pe metoda curbei de etalonare a condus la următoarele rezultate prezentate în tabelul 2.4.

Tabelul 2.4. Timpii de retenție corespunzători anionilor existenți în proba de apă minerală C1 analizată

Nr. Crt.	Timp retenție (min)	Anioni	Lungime pic ( $\mu S$ )	Aria ( $\mu S \times min$ )	Aria (%)	Concentrație (ppm)
1	3,61	Neidentificat	0,100	0,022	15,04	Neidentificat
2	4,03	Cloruri	0,095	0,015	10,33	0,450
3	6,91	Nitrați	0,048	0,010	7,32	3,511
4	11,21	Sulfatți	0,263	0,096	67,32	24,111
Total			0,505	0,143	100	28,072

**Determinarea concentrației anionilor din zona de centru a României – probele A2, B2 și C2** [6, 8, 74, 35, 136, 139, 141, 143, 144, 148, 149, 150, 151]

Cromatograma obținută în urma analizei pentru proba de apă minerală A2 este prezentată în figura 2.33.

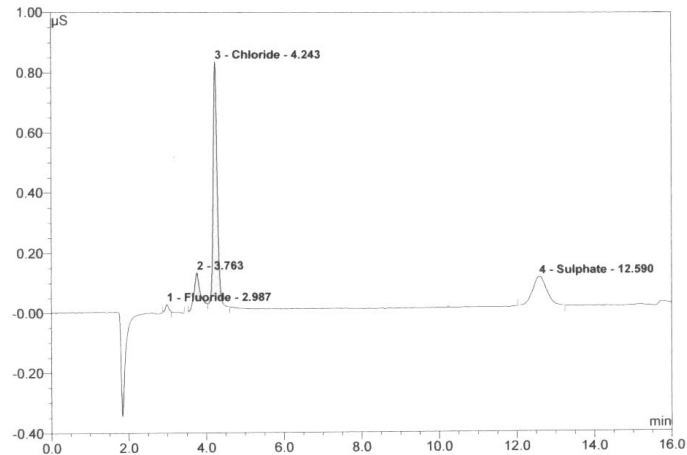


Figura 2.33. Cromatograma pentru proba A2

După cum se observă în figura 2.33 corelat cu datele din tabelul 2.1. și figura 2.29. corespunzătoare soluției etalon, s-a constatat că în proba de apă minerală A2 au fost prezenți următorii anioni:  $F^-$ ,  $Cl^-$  și  $SO_4^{2-}$ .

Analiza cantitativă, bazată pe metoda curbei de etalonare a condus la următoarele rezultate prezentate în tabelul 2.5.

Tabelul 2.5. Timpii de retenție corespunzători anionilor existenți în proba de apă minerală A2 analizată

Nr. Crt.	Timp retenție (min)	Anioni	Lungime pic ( $\mu S$ )	Aria ( $\mu S \times min$ )	Aria (%)	Concentrație (ppm)
1	2,99	Floruri	0,026	0,002	1,37	2,140
2	3,76	Neidentificat	0,120	0,021	11,78	Neidentificat
3	4,24	Cloruri	0,823	0,111	63,74	13,953
4	12,59	Sulfați	0,097	0,040	23,11	25,435
Total			1,066	0,175	100	41,528

Cromatograma obținută în urma analizei pentru proba de apă minerală B2 este prezentată în figura 2.34.

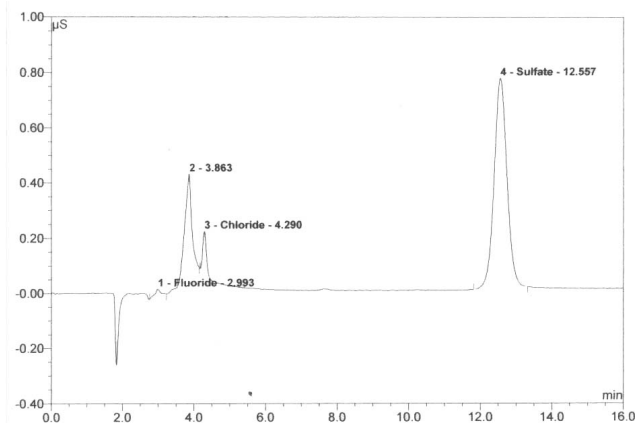


Figura 2.34. Cromatograma pentru proba B2

După cum se observă în figura 2.34. corelat cu datele din tabelul 2.1. și figura 2.29. corespunzătoare soluției etalon, s-a constatat că în proba de apă minerală B2 au fost prezenți următorii anioni:  $F^-$ ,  $Cl^-$  și  $SO_4^{2-}$ .

Analiza cantitativă, bazată pe metoda curbei de etalonare a condus la următoarele rezultate prezentate în tabelul 2.6.

Tabelul 2.6. Timpii de retenție corespunzători anionilor existenți în proba de apă minerală B2 analizată

Nr. Crt.	Timp retenție (min)	Anioni	Lungime pic ( $\mu S$ )	Aria ( $\mu S \times min$ )	Aria (%)	Concentrație (ppm)
1	2,99	Floruri	0,028	0,005	1,29	0,490
2	3,86	Neidentificat	0,371	0,084	19,82	Neidentificat
3	4,29	Cloruri	0,149	0,017	3,97	0,272
4	12,56	Sulfati	0,762	0,316	74,92	16,280
Total			1,310	0,422	100	17,042

Cromatograma obținută în urma analizei pentru proba de apă minerală C2 este prezentată în figura 2.35.

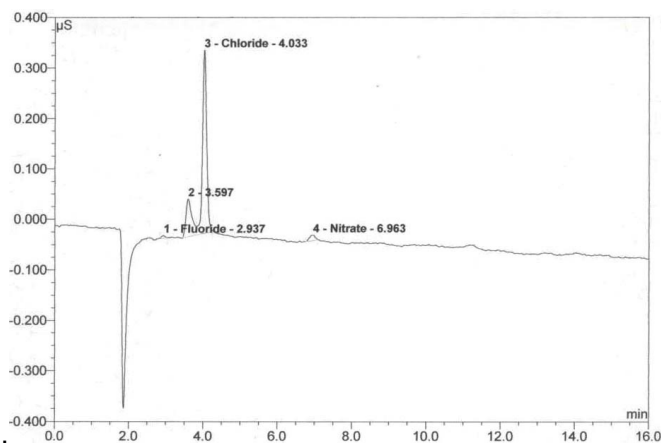


Figura 2.35. Cromatograma pentru proba C2

După cum se observă în figura 2.35 corelat cu datele din tabelul 2.1. și figura 2.29. corespunzătoare soluției etalon, s-a constatat că în proba de apă minerală C2 au fost prezenți următorii anioni:  $F^-$ ,  $Cl^-$  și  $NO_3^-$ .

Analiza cantitativă, bazată pe metoda curbei de etalonare a condus la următoarele rezultate prezentate în tabelul 2.7.

Tabelul 2.7. Timpii de retenție corespunzători anionilor existenți în proba de apă minerală C2 analizată

Nr. Crt.	Timp retenție (min)	Anioni	Lungime pic ( $\mu S$ )	Aria ( $\mu S \times min$ )	Aria (%)	Concentrație (ppm)
1	2,94	Floruri	0,004	0,000	0,71	0,126
2	3,60	Neidentificat	0,073	0,014	21,75	Neidentificat
3	4,03	Cloruri	0,362	0,047	74,73	14,439
4	6,96	Nitrați	0,010	0,002	2,81	1,328
Total			0,450	0,063	100	15,893

**Determinarea concentrației anionilor din zona de nord a României – probele A3, B3 și C3** [6, 8, 35, 136, 139, 141, 144, 148, 152, 153, 154]

Cromatograma obținută în urma analizei pentru proba de apă minerală A3 este prezentată în figura 2.36.

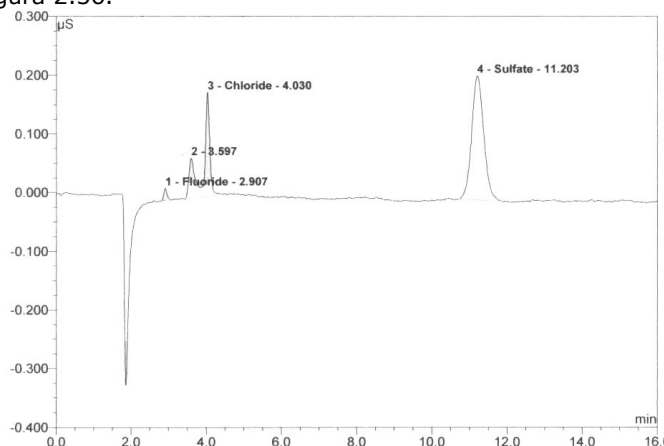


Figura 2.36. Cromatograma pentru proba A3

După cum se observă în figura 2.36 corelat cu datele din tabelul 2.1. și figura 2.29. corespunzătoare soluției etalon, s-a constatat că în proba de apă minerală A3 au fost prezenți următorii anioni:  $F^-$ ,  $Cl^-$  și  $SO_4^{2-}$ .

Analiza cantitativă, bazată pe metoda curbei de etalonare a condus la următoarele rezultate prezentate în tabelul 2.8.

Tabelul 2.8. Timpii de retenție corespunzători anionilor existenți în proba de apă minerală A3 analizată

Nr. Crt.	Timp retenție (min)	Anioni	Lungime pic ( $\mu S$ )	Aria ( $\mu S \times min$ )	Aria (%)	Concentrație (ppm)
1	2,91	Floruri	0,020	0,002	1,65	0,556
2	3,60	Neidentificat	0,068	0,013	10,98	Neidentificat
3	4,03	Cloruri	0,177	0,025	20,81	5,175
4	11,20	Sulfați	0,212	0,079	66,56	44,468
Total			0,477	0,119	100	50,196

Cromatograma obținută în urma analizei pentru proba de apă minerală B3 este prezentată în figura 2.37.

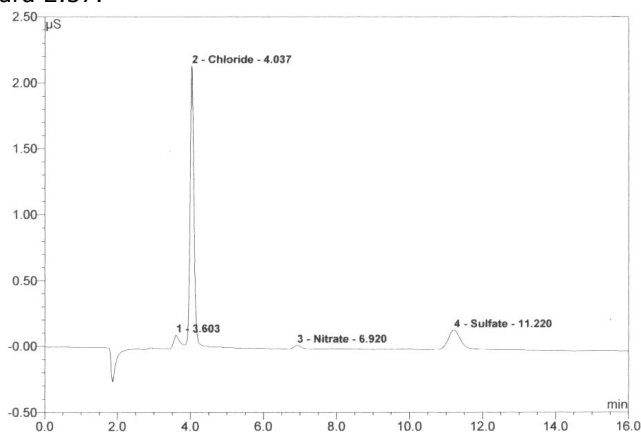


Figura 2.37. Cromatograma pentru proba B3

După cum se observă în figura 2.37. corelat cu datele din tabelul 2.1. și figura 2.29. corespunzătoare soluției etalon, s-a constatat că în proba de apă minerală B3 au fost prezenți următorii anioni:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  și  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Analiza cantitativă, bazată pe metoda curbei de etalonare a condus la următoarele rezultate prezentate în tabelul 2.9.

Tabelul 2.9. Timpii de retenție corespunzători anionilor existenți în proba de apă minerală B3 analizată

Nr. Crt.	Timp retenție (min)	Anioni	Lungime pic ( $\mu\text{S}$ )	Aria ( $\mu\text{S} \times \text{min}$ )	Aria (%)	Concentrație (ppm)
1	3,60	Neidentificat	0,099	0,018	5,20	Neidentificat
2	4,04	Cloruri	2,134	0,263	75,99	104,943
3	6,92	Nitrați	0,029	0,007	1,98	5,167
4	11,22	Sulfați	0,148	0,058	16,82	32,700
Total			2,410	0,345	100	142,811

Cromatograma obținută în urma analizei pentru proba de apă minerală C3 este prezentată în figura 2.38.

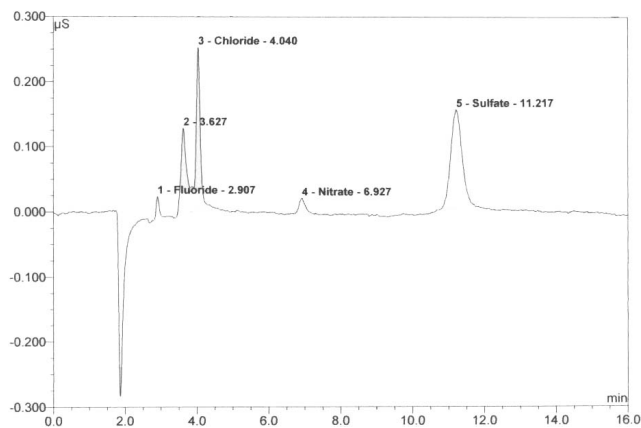


Figura 2.38. Cromatograma pentru proba C3



După cum se observă în figura 2.38. corelat cu datele din tabelul 2.1 și figura 2.29. corespunzătoare soluției etalon, s-a constatat că în proba de apă minerală C3 au fost prezenți următorii anioni:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ , și  $SO_4^{2-}$ .

Analiza cantitativă, bazată pe metoda curbei de etalonare a condus la următoarele rezultate prezentate în tabelul 2.10.

Tabelul 2.10. Timpii de retenție corespunzători anionilor existenți în proba de apă minerală C3 analizată

Nr. Crt.	Timp retenție (min)	Anioni	Lungime pic ( $\mu S$ )	Aria ( $\mu S \times min$ )	Aria (%)	Concentrație (ppm)
1	2,91	Floruri	0,033	0,003	2,42	0,377
2	3,63	Neidentificat	0,133	0,025	20,03	Neidentificat
3	4,04	Cloruri	0,248	0,036	29,10	4,397
4	6,93	Nitrați	0,024	0,005	3,93	1,629
5	11,22	Sulfați	0,152	0,055	44,51	13,754
Total			0,589	0,124	100	20,156

### Discuții

Analiza HPIC a apelor minerale a permis identificarea anionilor din cele trei regiuni studiate ale României după cum urmează [6, 8, 35, 136, 144]:

#### - Zona de vest – probele A1, B1 și C1

În cazul probei A1 s-au identificat doi anioni (cloruri și sulfați), la timpul de retenție de 4,18 minute s-a obținut un procent de 96,14% cloruri respectiv pentru timpul de retenție de 12,06 minute un procent de 2,76% sulfați. (figura 2.30.)

În cazul probei B1 s-au identificat trei anioni (floruri, cloruri și sulfați), la timpul de retenție de 2,91 minute s-a obținut un procent de 0,20% floruri, la timpul de retenție de 4,04 minute un procent de 50,24% cloruri, respectiv pentru timpul de retenție de 11,21 minute un procent de 44,63% sulfați. (figura 2.31.)

În cazul probei C1 s-au identificat trei anioni (cloruri, nitrați și sulfați), la timpul de retenție de 4,03 minute s-a obținut un procent de 10,33% cloruri, la timpul de retenție de 6,91 minute un procent de 7,32% nitrați, respectiv pentru timpul de retenție de 11,21 minute un procent de 67,32% sulfați. (figura 2.32.)

#### - Zona de centru – probele A2, B2 și C2

În cazul probei A2 s-au identificat trei anioni (floruri, cloruri și sulfați), la timpul de retenție de 2,99 minute s-a obținut un procent de 1,37% floruri, la timpul de retenție de 4,24 minute un procent de 63,74% cloruri, respectiv pentru timpul de retenție de 12,59 minute un procent de 23,11% sulfați. (figura 2.33.)

În cazul probei B2 s-au identificat trei anioni (floruri, cloruri și sulfați), la timpul de retenție de 2,99 minute s-a obținut un procent de 1,29% floruri, la timpul de retenție de 4,29 minute un procent de 3,97% cloruri, respectiv pentru timpul de retenție de 12,56 minute un procent de 74,92% sulfați. (figura 2.34.)

În cazul probei C2 s-au identificat trei anioni (floruri, cloruri și nitrați), la timpul de retenție de 2,94 minute s-a obținut un procent de 0,71% floruri, la timpul de retenție de 4,03 minute un procent de 74,73% cloruri, respectiv pentru timpul de retenție de 6,96 minute un procent de 2,81% nitrați. (figura 2.35.)

#### - Zona de nord – probele A3, B3 și C3

În cazul probei A3 s-au identificat trei anioni (floruri, cloruri și sulfați), la

timpul de retenție de 2,91 minute s-a obținut un procent de 1,65% fluoruri, la timpul de retenție de 4,03 minute un procent de 20,81% cloruri, respectiv pentru timpul de retenție de 11,20 minute un procent de 66,56% sulfatați. (figura 2.36.)

În cazul probei B3 s-au identificat trei anioni (cloruri, nitrați și sulfatați), la timpul de retenție de 4,04 minute s-a obținut un procent de 75,99% cloruri, la timpul de retenție de 6,92 minute un procent de 1,98% nitrați, respectiv pentru timpul de retenție de 11,22 minute un procent de 16,82% sulfatați. (figura 2.37.)

În cazul probei C3 s-au identificat patru anioni (fluoruri, cloruri, nitrați și sulfatați), la timpul de retenție de 2,91 minute s-a obținut un procent de 2,42% fluoruri, la timpul de retenție de 4,04 minute s-a obținut un procent de 29,10% cloruri, la timpul de retenție de 6,93 minute un procent de 3,93% nitrați, respectiv pentru timpul de retenție de 11,22 minute un procent de 44,51% sulfatați. (figura 2.38.)

Din figurile 2.39.-2.43 se observă distribuția anionilor în apele minerale din cele trei zone studiate ale României (zona de vest, zona de centru și zona de nord) după cum urmează:

În zona de vest s-au identificat fluoruri doar în proba B1 (0,099 mg/L), în celelalte două probe A1 și C1, nu au fost identificate fluoruri.

Conținutul cel mai ridicat de fluoruri s-a înregistrat în zona de centru la proba A2 (2,14 mg/L) celelalte două probe B2 și C2 având un conținut de fluoruri cuprins între (0,49-0,126 mg/L). Pentru zona de nord cantitatea maximă înregistrată a fost la proba A3 (0,556 mg/L), cantitatea minimă înregistrată fiind la proba C3 (0,377 mg/L) iar la proba B3 nu s-au identificat fluoruri.

După cum se observă din figura 2.39. cel mai ridicat conținut de fluoruri s-a înregistrat în zona de centru pentru proba A2 (2,14 mg/L), iar cel mai scăzut conținut de fluoruri a fost înregistrat în zona de vest pentru proba B1 (0,99 mg/L), în probele A1, C1 și B3 nu s-au identificat fluoruri.

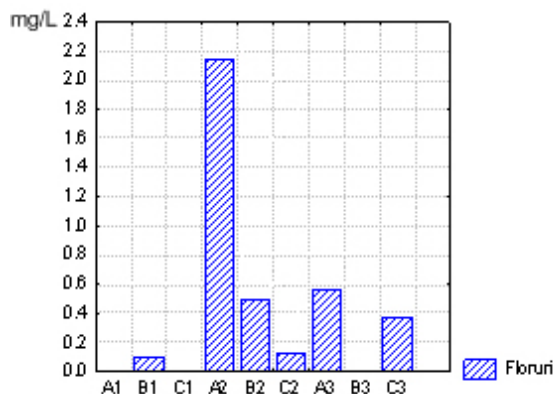


Figura 2.39. Variația conținutului de fluoruri în probele de apă minerală

Pentru anionul clor valorile înregistrate în zona de vest au fost cuprinse între 0,450-126,659 mg/L, cu maxim la proba A1 (126,659 mg/L), proba B1 (34,454 mg/L) și minimul înregistrat a fost la proba C1 (0,450 mg/L)

Cantitatea cea mai mare de clor identificată în zona de centru a fost înregistrată în cazul probei C2 (14,439 mg/L), proba A2 (13,953) și minimul înregistrat a fost la proba B2 (0,272 mg/L).

În cazul zonei de nord cantitatea maximă de clor a fost înregistrată în cazul

probei B3 (104,943 mg/L), proba A3 (5,175 mg/L) și minimul s-a înregistrat pentru proba C3 (4,397 mg/L).

După cum se observă din figura 2.40. cel mai ridicat conținut în cloruri a fost înregistrat în zona de vest pentru proba A1(126,659 mg/L) iar cel mai scăzut în zona de centru pentru proba B2 (0,272 mg/L).

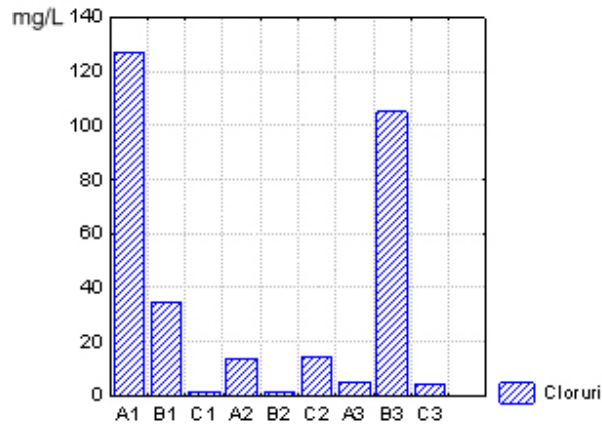


Figura 2.40. Variația conținutului de cloruri în probele de apă minerală

Singurele probe din zona de vest și zona de centru unde au fost identificați nitrați sunt C1 (3,511 mg/L) respectiv C2 (1,328 mg/L). Pentru zona de nord maximul de nitrați a fost înregistrat pentru proba B3 (5,167 mg/L), minimul fiind de 1,629 mg/L pentru proba C3. În proba A3 nu au fost identificați nitrați.

După cum se observă din figura 2.41. cel mai ridicat conținut în nitrați a fost determinat în zona de nord pentru proba B3 (5,167 mg/L), cel mai scăzut conținut fiind înregistrat în zona de centru pentru proba C2 (1,328 mg/L).

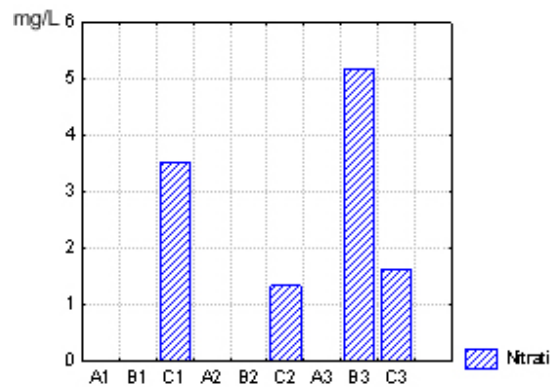


Figura 2.41. Variația conținutului de nitrați în probele de apă minerală

Sulfatii au fost identificați în zona de vest cu valori maxime pentru proba B1 (43,803 mg/L), proba C1 având o valoare de 24,111 mg/L, valoarea cea mai mică fiind înregistrată pentru proba A1 (22,823 mg/L). Pentru zona de centru valoarea maximă de sulfatii a fost identificată în proba A2 (25,435 mg/L) iar valoarea minimă în cazul probei B2 (16,280 mg/L). În proba C2 nu au fost identificați sulfatii.

Valoarea maximă de sulfatați pentru zona de nord a fost obținută în cazul probei A3 (44,468 mg/L), valoarea probei B3 fiind de 32,7mg/L iar valoarea minimă apare în cazul probei C3 (13,754 mg/L).

După cum se observă din figura 2.42. cel mai ridicat conținut în sulfatați a fost înregistrat în zona de nord în cazul probei A3 (44,468 mg/L) iar cel mai scăzut în cazul probei C3 (13,754 mg/L).

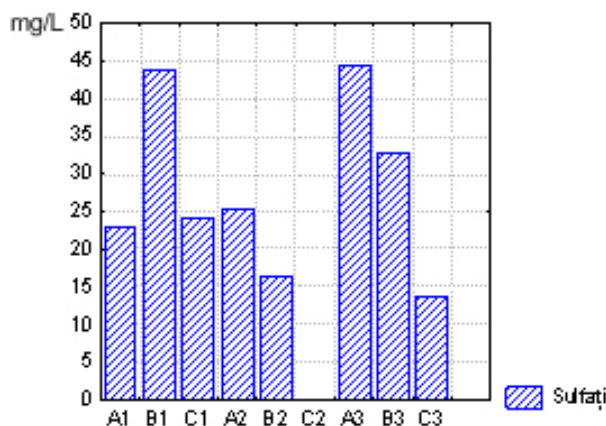


Figura 2.42. Variația conținutului de sulfatați în probele de apă minerală

În apele minerale analizate nu au fost identificați anionii nitriți sau fosfați.

Apele minerale analizate nu prezintă riscuri asupra sănătății din punct de vedere al conținutului de elemente minerale (anioni) și se încadrează în limitele legale prevăzute în standarde. În figura 2.43. se observă distribuția conținutului de anioni funcție de regiune.

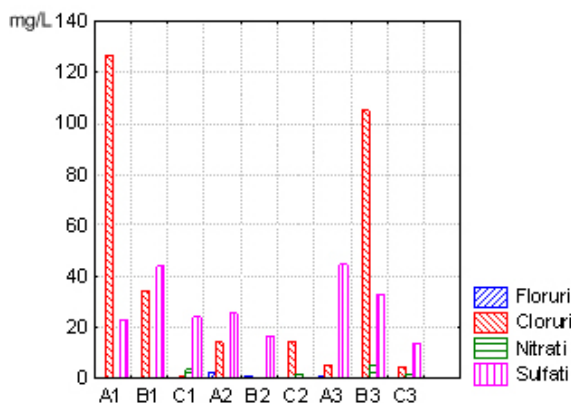


Figura 2.43. Distribuția conținutului de anioni funcție de probă

Proba cu cantitatea cea mai mare de anioni înregistrată se încadrează în zona de vest A1 (149,481 mg/L) iar proba cu cantitatea cea mai mică de anioni este încadrată în zona de centru C2 (15,893 mg/L). (figura 2.44.)

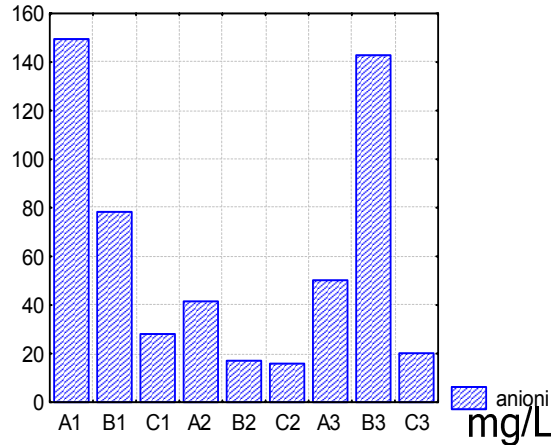


Figura 2.44. Variația conținutului total de anioni funcție de probă

### II.2.3. Determinarea concentrației cationilor la apele minerale din zona de vest, centru și nord a României, cu ajutorul cromatografiei ionice de înaltă performanță (HPIC). [6, 8, 35, 136, 139, 144, 149, 155, 156, 157]

#### **Materiale și metode**

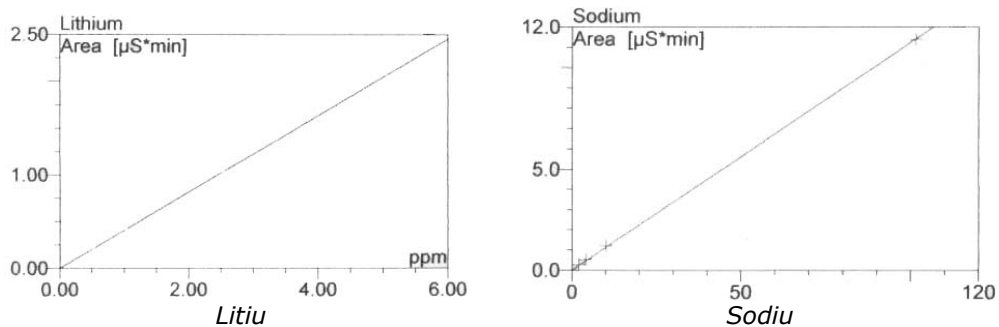
Pentru efectuarea determinărilor experimentale s-au utilizat următoarele echipamente: aparat – DIONEX – ICS 3000 (figura 2.28.) cu pompă tip DP – 35 Mpa; coloană de tip CF14; faza mobilă, eluent: 20 mM acid metansulfonic; debit eluent: 1 mL/min; detector conductometric – CD 25; volum injectat 25  $\mu$ L program de operare (HPIC) – Chromeleon Dionex – Versiune 6.80 SP1.

Recoltarea probelor de apă s-a realizat din trei zone ale României după cum urmează:

- *Zona de Vest:* Apă minerală sursa 1, 2 și 3 (A1, B1 și C1).
- *Zona de centru:* Apă minerală sursa 1, 2 și 3 (A2, B2 și C2).
- *Zona de Nord:* Apă minerală sursa 1, 2 și 3 (A3, B3 și C3).

#### **Condiții HPIC**

Curbele de calibrare obținute în vederea determinării concentrației cationilor precum și timpii de retenție corespunzători acestora sunt prezentați în figura 2.45. respectiv tabelul 2.11.



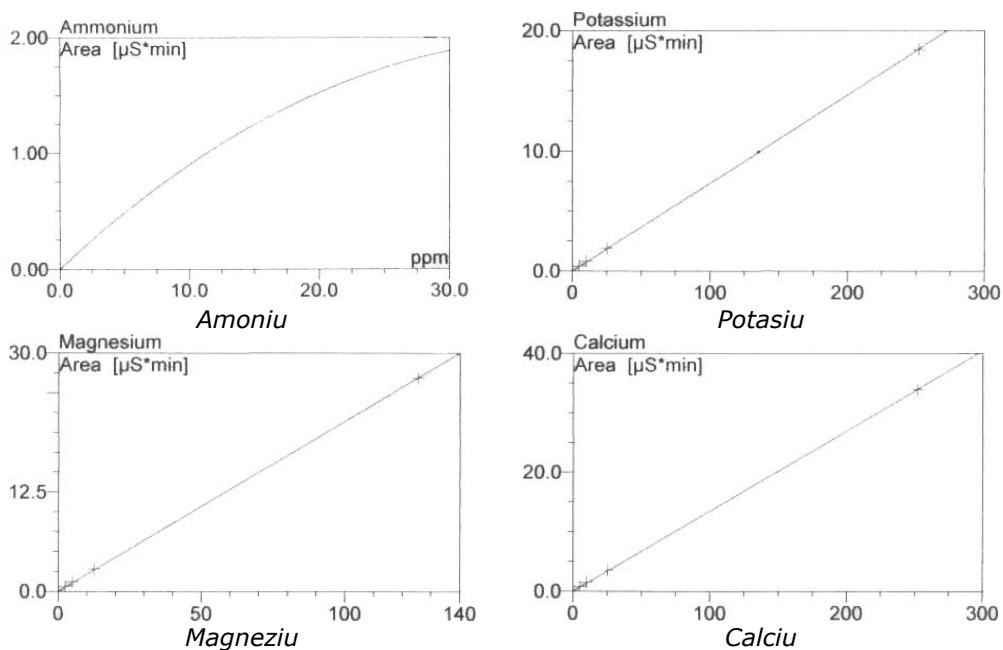


Figura 2.45. Curbele de calibrare pentru concentrația cationilor

Tabelul 2.11. Timpii de retenție, curbele de calibrare și punctele de calibrare pentru soluția etalon

Nr. Crt.	Cationi	Curba de calibrare	Puncte de calibrare	Timp de retenție (min)
1.	Litiu	Liniară	5	3,44
2.	Sodiu	Liniară	5	408
3.	Amoniu	Nelinară	5	4,63
4.	Potasiu	Liniară	5	5,71
5.	Magneziu	Liniară	5	9,14
6.	Calciu	Liniară	5	11,30

### Rezultate experimentale

#### **Determinarea concentrației cationilor din zona de vest a României – probele A1, B1 și C1 [6, 8, 35, 136, 139, 141, 144, 155, 158, 159]**

Cromatograma obținută în urma analizei pentru proba de apă minerală A1 este prezentată în figura 2.46.

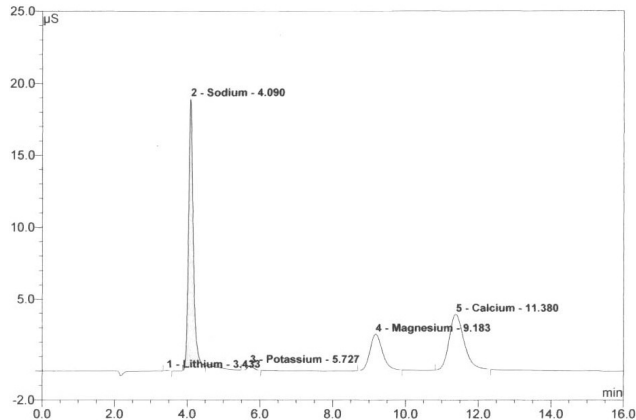


Figura 2.46. Cromatograma pentru proba A1

După cum se observă în figura 2.46. corelat cu datele din tabelul 2.11. și figura 2.45. corespunzătoare soluției etalon, s-a constatat că în proba de apă minerală A1 au fost prezenți următorii cationi:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  și  $\text{Ca}^{2+}$ .

Analiza cantitativă, bazată pe metoda curbei de etalonare a condus la următoarele rezultate prezentate în tabelul 2.12.

Tabelul 2.12. Timpii de retenție corespunzători cationilor existenți în proba de apă minerală A1 analizată

Nr. Crt.	Timp retenție (min)	Cationi	Lungime pic ( $\mu\text{S}$ )	Aria ( $\mu\text{S} \times \text{min}$ )	Aria (%)	Concentrație (ppm)
1	3,43	Litiu	0,037	0,004	0,08	0,097
2	4,09	Sodiu	18,787	2,955	50,47	235,849
3	5,73	Potasiu	0,333	0,062	1,07	11,199
4	9,18	Magneziu	2,528	0,998	17,05	33,125
5	11,38	Calciu	3,862	1,835	31,33	118,214
Total			25,547	5,855	100	398,483

Cromatograma obținută în urma analizei pentru proba de apă minerală B1 este prezentată în figura 2.47.

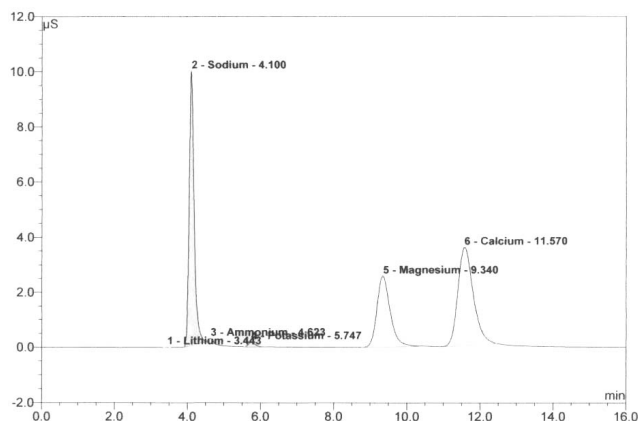


Figura 2.47 Cromatograma pentru proba B1

După cum se observă în figura 2.47. corelat cu datele din tabelul 2.11. și figura 2.45. corespunzătoare soluției etalon, s-a constatat că în proba de apă minerală B1 au fost prezenți următorii cationi:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  și  $\text{Ca}^{2+}$ .

Analiza cantitativă, bazată pe metoda curbei de etalonare a condus la următoarele rezultate prezentate în tabelul 2.13.

Tabelul 2.13. Timpii de retenție corespunzători cationilor existenți în proba de apă minerală B1 analizată

Nr. Crt.	Timp retenție (min)	Cationi	Lungime pic ( $\mu\text{S}$ )	Aria ( $\mu\text{S}\times\text{min}$ )	Aria (%)	Concentrație (ppm)
1	3,44	Litiu	0,008	0,001	0,02	0,019
2	4,10	Sodiu	9,953	1,619	36,07	118,86
3	4,62	Amoniu	0,157	0,021	0,47	1,628
4	5,75	Potasiu	0,176	0,035	0,78	4,051
5	9,34	Magneziu	2,576	1,075	23,95	40,681
6	11,57	Calciu	3,561	1,738	38,72	106,076
Total			16,432	4,488	100	271,316

Cromatograma obținută în urma analizei pentru proba de apă minerală C1 este prezentată în figura 2.48.

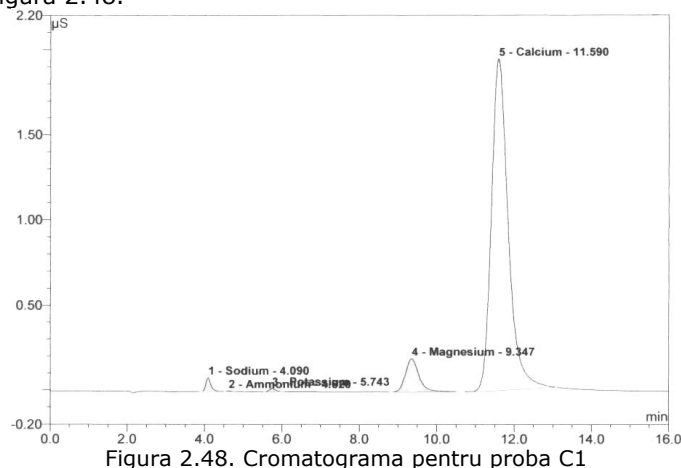


Figura 2.48. Cromatograma pentru proba C1

După cum se observă în figura 2.48. corelat cu datele din tabelul 2.11. și figura 2.45. corespunzătoare soluției etalon, s-a constatat că în proba de apă minerală C1 au fost prezenți următorii cationi:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  și  $\text{Ca}^{2+}$ .

Analiza cantitativă, bazată pe metoda curbei de etalonare a condus la următoarele rezultate prezentate în tabelul 2.14.

Tabelul 2.14. Timpii de retenție corespunzători cationilor existenți în proba de apă minerală C1 analizată

Nr. Crt.	Timp retenție (min)	Cationi	Lungime pic ( $\mu\text{S}$ )	Aria ( $\mu\text{S}\times\text{min}$ )	Aria (%)	Concentrație (ppm)
1	4,09	Sodiu	0,082	0,013	1,20	0,95
2	4,62	Amoniu	0,003	0,000	0,04	0,035
3	5,74	Potasiu	0,019	0,004	0,35	0,437
4	9,35	Magneziu	0,197	0,082	7,54	3,087
5	11,59	Calciu	1,946	0,983	90,87	60,003
Total			2,247	1,082	100	64,511



**Determinarea concentrației cationilor din zona de centru a României – probele A2, B2 și C2** [6, 8, 35, 136, 139, 141, 144, 153, 159]

Cromatograma obținută în urma analizei pentru proba de apă minerală A2 este prezentată în figura 2.49.

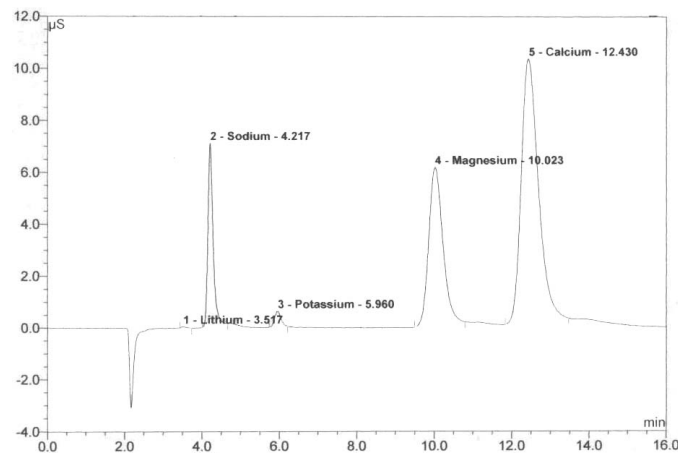


Figura 2.49. Cromatograma pentru proba A2

După cum se observă în figura 2.49. corelat cu datele din tabelul 2.11. și figura 2.45. corespunzătoare soluției etalon, s-a constatat că în proba de apă minerală A2 au fost prezenți următorii cationi:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  și  $\text{Ca}^{2+}$ .

Analiza cantitativă, bazată pe metoda curbei de etalonare a condus la următoarele rezultate prezentate în tabelul 2.15.

Tabelul 2.15. Timpii de retenție corespunzători cationilor existenți în proba de apă minerală A2 analizată

Nr. Crt.	Timp retenție (min)	Cationi	Lungime pic ( $\mu\text{S}$ )	Aria ( $\mu\text{S}\times\text{min}$ )	Aria (%)	Concentrație (ppm)
1	3,52	Litiu	0,066	0,01	0,11	0,213
2	4,22	Sodiu	7,07	1,136	12,6	86,269
3	5,96	Potasiu	0,619	0,12	1,33	18,445
4	10,02	magneziu	6,097	2,556	28,36	101,723
5	12,43	Calciu	10,186	5,192	57,61	349,629
Total			24,038	9,013	100	556,279

Cromatograma obținută în urma analizei pentru proba de apă minerală B2 este prezentată în figura 2.50.

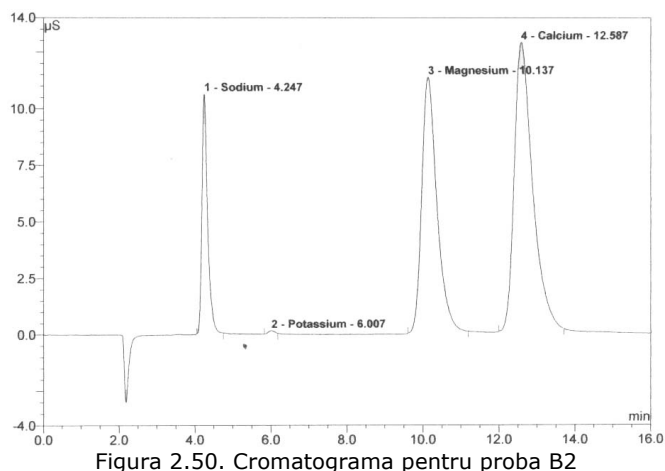


Figura 2.50. Cromatograma pentru proba B2

După cum se observă în figura 2.50. corelat cu datele din tabelul 2.11. și figura 2.45. corespunzătoare soluției etalon, s-a constatat că în proba de apă minerală B2 au fost prezenți următorii cationi:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  și  $\text{Ca}^{2+}$ .

Analiza cantitativă, bazată pe metoda curbei de etalonare a condus la următoarele rezultate prezentate în tabelul 2.16.

Tabelul 2.16. Timpii de retenție corespunzători cationilor existenți în proba de apă minerală B2 analizată

Nr. Crt.	Timp retenție (min)	Cationi	Lungime pic ( $\mu\text{S}$ )	Aria ( $\mu\text{S} \times \text{min}$ )	Aria (%)	Concentrație (ppm)
1	4,25	Sodiu	10,610	1,839	12,93	30,02
2	6,01	Potasiu	0,151	0,028	0,2	1,377
3	10,14	Magneziu	11,311	5,227	36,77	45,798
4	12,59	Calciu	12,751	7,124	50,10	97,994
Total			34,823	14,218	100	175,189

Cromatograma obținută în urma analizei pentru proba de apă minerală C2 este prezentată în figura 2.51.

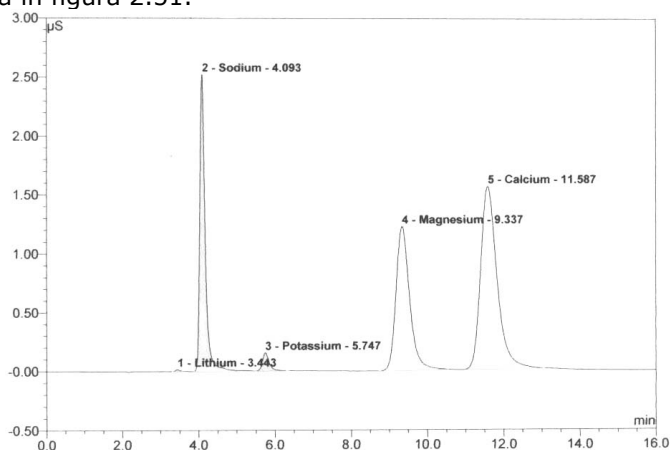


Figura 2.51. Cromatograma pentru proba C2

După cum se observă în figura 2.51. corelat cu datele din tabelul 2.11. și figura 2.45. corespunzătoare soluției etalon, s-a constatat că în proba de apă minerală C2 au fost prezenți următorii cationi:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  și  $\text{Ca}^{2+}$ .

Analiza cantitativă, bazată pe metoda curbei de etalonare a condus la următoarele rezultate prezentate în tabelul 2.17.

Tabelul 2.17. Timpii de retenție corespunzători cationilor existenți în proba de apă minerală C2 analizată

Nr. Crt.	Timp retenție (min)	Cationi	Lungime pic ( $\mu\text{S}$ )	Aria ( $\mu\text{S} \times \text{min}$ )	Aria (%)	Concentrație (ppm)
1	3,44	Litiu	0,015	0,002	0,11	0,084
2	4,09	Sodiu	2,524	0,427	24,41	70,549
3	5,75	Potasiu	0,155	0,032	1,85	8,398
4	9,34	Magneziu	1,227	0,508	29,06	43,289
5	11,59	Calciu	1,559	0,78	44,58	107,104
Total			5,48	1,749	100	229,425

**Determinarea concentrației cationilor din zona de nord a României – probele A3, B3 și C3** [6, 8, 35, 136, 139, 141, 144, 148, 149, 160, 161]

Cromatograma obținută în urma analizei pentru proba de apă minerală A3 este prezentată în figura 2.52.

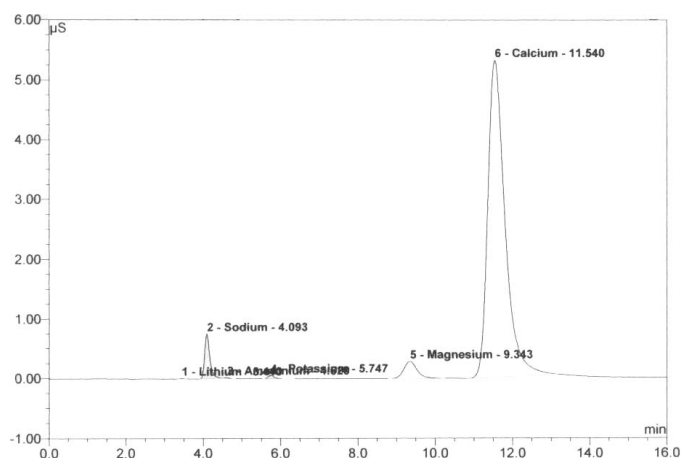


Figura 2.52. Cromatograma pentru proba A3

După cum se observă în figura 2.52. corelat cu datele din tabelul 2.11. și figura 2.45. corespunzătoare soluției etalon, s-a constatat că în proba de apă minerală A3 au fost prezenți următorii cationi:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  și  $\text{Ca}^{2+}$ .

Analiza cantitativă, bazată pe metoda curbei de etalonare a condus la următoarele rezultate prezentate în tabelul 2.18.

Tabelul 2.18. Timpii de retenție corespunzători cationilor existenți în proba de apă minerală A3 analizată

Nr. Crt.	Timp retenție (min)	Cationi	Lungime pic ( $\mu\text{S}$ )	Aria ( $\mu\text{S}\times\text{min}$ )	Aria (%)	Concentrație (ppm)
1	3,44	Litiu	0,006	0,001	0,03	0,033
2	4,09	Sodiu	0,752	0,119	3,98	19,639
3	4,62	Amoniu	0,009	0,001	0,04	0,23
4	5,75	Potasiu	0,053	0,011	0,37	2,877
5	9,34	Magneziu	0,287	0,115	3,85	9,776
6	11,54	Calciu	5,312	2,738	91,73	376,095
Total			6,42	2,985	100	408,651

Cromatograma obținută în urma analizei pentru proba de apă minerală B3 este prezentată în figura 2.53.

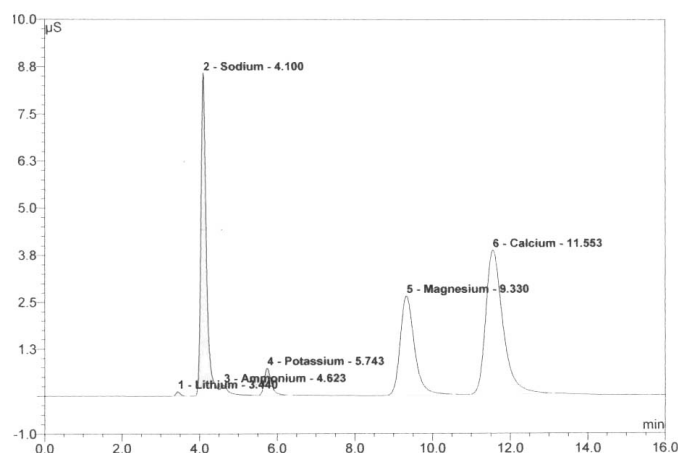


Figura 2.53. Cromatograma pentru proba B3

După cum se observă în figura 2.53. corelat cu datele din tabelul 2.11. și figura 2.45. corespunzătoare soluției etalon, s-a constatat că în proba de apă minerală B3 au fost prezenți următorii cationi:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  și  $\text{Ca}^{2+}$ .

Analiza cantitativă, bazată pe metoda curbei de etalonare a condus la următoarele rezultate prezentate în tabelul 2.19.

Tabelul 2.19. Timpii de retenție corespunzători cationilor existenți în proba de apă minerală B3 analizată

Nr. Crt.	Timp retenție (min)	Cationi	Lungime pic ( $\mu\text{S}$ )	Aria ( $\mu\text{S}\times\text{min}$ )	Aria (%)	Concentrație (ppm)
1	3,44	Litiu	0,119	0,016	0,34	0,719
2	4,1	Sodiu	8,569	1,434	30,23	236,881
3	4,62	Amoniu	0,273	0,069	1,45	12,108
4	5,74	Potasiu	0,723	0,152	3,2	39,48
5	9,33	Magneziu	2,642	1,113	23,47	94,802
6	11,55	Calciu	3,834	1,958	41,29	268,946
Total			16,161	4,742	100	652,936

Cromatograma obținută în urma analizei pentru proba de apă minerală C3 este prezentată în figura 2.54.

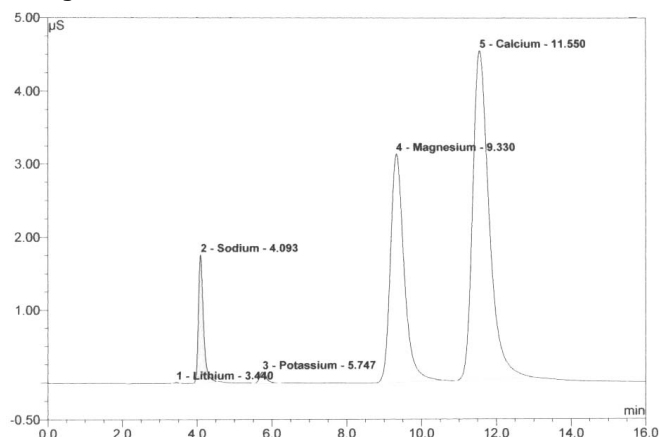


Figura 2.54. Cromatograma pentru proba C3

După cum se observă în figura 2.54 corelat cu datele din tabelul 2.11. și figura 2.45. corespunzătoare soluției etalon, s-a constatat că în proba de apă minerală C3 au fost prezenți următorii cationi:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  și  $\text{Ca}^{2+}$ .

Analiza cantitativă, bazată pe metoda curbei de etalonare a condus la următoarele rezultate prezentate în tabelul 2.20.

Tabelul 2.20. Timpii de retenție corespunzători cationilor existenți în proba de apă minerală C3 analizată

Nr. Crt.	Timp retenție (min)	Cationi	Lungime pic ( $\mu\text{S}$ )	Aria ( $\mu\text{S}\times\text{min}$ )	Aria (%)	Concentrație (ppm)
1	3,44	Litiu	0,012	0,001	0,04	0,029
2	4,09	Sodiu	1,758	0,284	7,19	20,866
3	5,75	Potasiu	0,151	0,031	0,78	3,552
4	9,33	Magneziu	3,132	1,327	33,57	50,22
5	11,55	Calciu	4,517	2,309	58,42	140,939
Total			9,57	3,952	100	215,606

### Discuții

Analiza HPIC a apelor minerale a permis identificarea cationilor din cele trei regiuni studiate ale României după cum urmează [6, 8, 35, 136, 144]:

#### - Zona de vest – probele (A1, B1, C1)

Pentru proba A1 s-au identificat cationii (litiu, sodiu, potasiu, magneziu și calciu), litiul a fost determinat în procent de 0,08% la timpul de retenție 3,43 minute, sodiul în procent de 50,47% la timpul de retenție 4,09 minute, potasiu în procent de 1,07% la timpul de retenție 5,73 minute, magneziu în procent de 17,05 % la timpul de retenție 9,18 minute și calciu în procent de 31,33 % la timpul de retenție 11,38 minute. (figura 2.46.)

Pentru proba B1 s-au identificat cationii (litiu, sodiu, amoniu, potasiu, magneziu și calciu), litiul a fost determinat în procent de 0,02% la timpul de retenție 3,44 minute, sodiul în procent de 36,07% la timpul de retenție 4,10 minute, amoniu

în procent de 0,47% la timpul de retenție 4,62 minute, potasiu în procent de 0,78% la timpul de retenție 5,75 minute, magneziu în procent de 23,95 % la timpul de retenție 9,34 minute și calciu în procent de 38,72 % la timpul de retenție 11,57 minute. (figura 2.47.)

Pentru proba C1 s-au identificat cationii (sodiu, amoniu, potasiu, magneziu și calciu), sodiul a fost determinat în procent de 1,20% la timpul de retenție 4,09 minute, amoniu în procent de 0,04% la timpul de retenție 4,62 minute, potasiu în procent de 0,35% la timpul de retenție 5,74 minute, magneziu în procent de 7,54 % la timpul de retenție 9,35 minute și calciu în procent de 90,87 % la timpul de retenție 11,59 minute. (figura 2.48.)

#### **- Zona de centru – probele (A2, B2, C2)**

Pentru proba A2 s-au identificat cationii (litium, sodiu, potasiu, magneziu și calciu), litiu a fost determinat în procent de 0,11% la timpul de retenție 3,52 minute, sodiul în procent de 12,60% la timpul de retenție 4,22 minute, potasiu în procent de 1,33% la timpul de retenție 5,96 minute, magneziu în procent de 28,36 % la timpul de retenție 10,02 minute și calciu în procent de 57,61 % la timpul de retenție 12,43 minute. (figura 2.49.)

Pentru proba B2 s-au identificat cationii (sodiu, potasiu, magneziu și calciu), sodiu a fost determinat în procent de 12,93% la timpul de retenție 4,25 minute, potasiu în procent de 0,2% la timpul de retenție 6,01 minute, magneziu în procent de 36,77 % la timpul de retenție 10,14 minute și calciu în procent de 50,1 % la timpul de retenție 12,59 minute. (figura 2.50.)

Pentru proba C2 s-au identificat cationii (litium, sodiu, potasiu, magneziu și calciu), litiu a fost determinat în procent de 0,11% la timpul de retenție 3,44 minute, sodiul în procent de 24,41% la timpul de retenție 4,09 minute, potasiu în procent de 1,85% la timpul de retenție 5,75 minute, magneziu în procent de 29,06 % la timpul de retenție 9,34 minute și calciu în procent de 44,58 % la timpul de retenție 11,59 minute. (figura 2.51.)

#### **- Zona de nord – probele (A3, B3, C3)**

Pentru proba A3 s-au identificat cationii (litium, sodiu, amoniu, potasiu, magneziu și calciu), litiu a fost determinat în procent de 0,03% la timpul de retenție 3,44 minute, sodiul în procent de 3,98% la timpul de retenție 4,09 minute, amoniu în procent de 0,04% la timpul de retenție 4,62 minute, potasiu în procent de 0,37% la timpul de retenție 5,75 minute, magneziu în procent de 3,85 % la timpul de retenție 9,34 minute și calciu în procent de 91,73 % la timpul de retenție 11,57 minute. (figura 2.52.)

Pentru proba B3 s-au identificat cationii (litium, sodiu, amoniu, potasiu, magneziu și calciu), litiu a fost determinat în procent de 0,34% la timpul de retenție 3,44 minute, sodiul în procent de 30,23% la timpul de retenție 4,1 minute, amoniu în procent de 1,45% la timpul de retenție 4,62 minute, potasiu în procent de 3,2% la timpul de retenție 5,74 minute, magneziu în procent de 23,47 % la timpul de retenție 9,33 minute și calciu în procent de 41,29 % la timpul de retenție 11,55 minute. (figura 2.53.)

Pentru proba C3 s-au identificat cationii (litium, sodiu, potasiu, magneziu și calciu), litiu a fost determinat în procent de 0,04% la timpul de retenție 3,44 minute, sodiul în procent de 7,19% la timpul de retenție 4,09 minute, potasiu în procent de 0,78% la timpul de retenție 5,75 minute, magneziu în procent de 33,57 % la timpul de retenție 9,33 minute și calciu în procent de 58,42 % la timpul de retenție 11,55 minute. (figura 2.54.)

Din figurile 2.55-2.59. se observă distribuția cationilor în apele minerale din cele trei zone studiate ale României (zona de vest, zona de centru și zona de nord) după cum urmează:

Din figura 2.55. rezultă că în zona de vest cel mai ridicat conținut de litiu a fost determinat în cazul probei A1 (0,097 mg/L), pentru proba B1 cantitatea de litiu este de

0,019 mg/L iar proba C1 nu prezintă litium.

Cantitatea maximă de litium în cazul zonei de centru a fost înregistrată în cazul probei A2 (0,213 mg/L), 0,084 mg/L pentru proba C2 iar în proba B2 nu s-a identificat litium.

Cantitatea maximă de litium pentru zona de nord a fost înregistrată la proba B3 (0,719 mg/L), minimul s-a obținut în cazul probei C3 (0,029 mg/L) iar proba A3 a înregistrat o valoare de 0,033 mg/L.

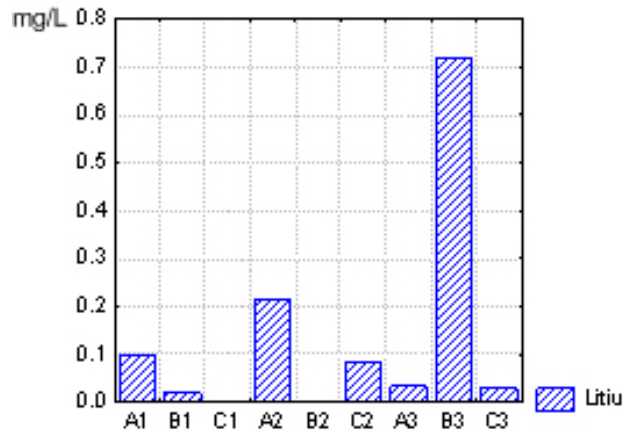


Figura 2.55. Variația conținutului de litium în probele de apă minerală

Din figura 2.56. se observă identificarea cationului sodiu în toate probele din zona de vest, cantitatea cea mai mare fiind obținută în cazul probei A1 (235,849 mg/L), pentru B1 s-a obținut o cantitate de 118,86 mg/L, cel mai scăzut conținut de sodiu îl prezintă proba C1 (0,95 mg/L).

Sodiu în zona de centru, înregistrează maximul în cazul probei A2 (86,269 mg/L) minimul a fost înregistrat în proba B2 (30,02 mg/L) iar pentru proba C2 s-a înregistrat o cantitate de 70,549 mg/L.

În zona de nord sodiu înregistrează valoare maximă în cazul probei B3 (236,881 mg/L), valoarea minimă fiind atinsă în cazul probei A3 (19,639 mg/L), iar pentru proba C3 s-a înregistrat o valoare de 20,866 mg/L.

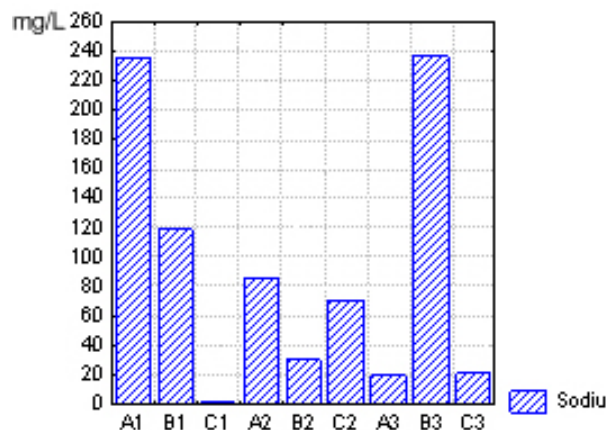


Figura 2.56. Variația conținutului de sodiu în probele de apă minerală

Pentru zona de vest amoniu înregistrează cantitatea maximă în cazul probei B1 (1,628 mg/L), pentru proba C1 s-a obținut o cantitate de 0,035 mg/L iar în proba A1 nu s-a identificat amoniu. (figura 2.57.).

În cazul zonei de centru cationul amoniu a fost absent.

Maximul pentru amoniu în zona de nord a fost înregistrat în cazul probei B3 (12,108 mg/L) iar minimul la proba A3 (0,230 mg/L). În cazul probei C3 amoniul este absent.

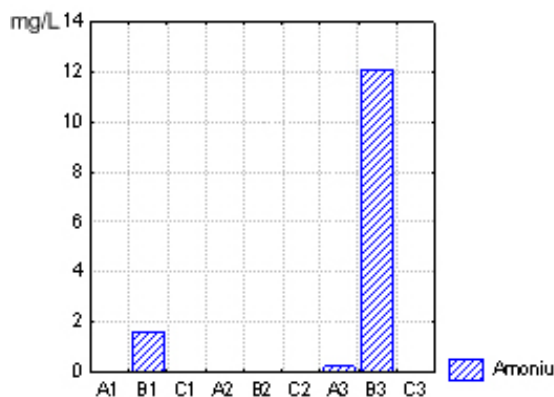


Figura 2.57. Variația conținutului de amoniu în probele de apă minerală

În figura 2.58. se observă identificarea cationului potasiu în toate cele trei probe din zona de vest, după cum urmează: proba A1 prezintă cantitatea maximă de potasiu pentru această zonă (11,199 mg/L), pentru proba B1 a fost obținută o cantitate de 4,051 mg/L iar în cazul probei C1 s-a înregistrat valoarea minimă a zonei de 0,437 mg/L.

Pentru zona de centru, în cazul potasiului valoarea maximă a fost înregistrată la proba A2 (18,445 mg/L), 8,398 mg/L pentru proba C2, iar minimul înregistrat a fost de 1,377 mg/L pentru proba B2.

În cazul zonei de nord potasiul a înregistrat maximul la proba B3 (39,480 mg/L), iar minimul la proba A3 (2,877 mg/L), pentru proba C3 s-a înregistrat o cantitate de 3,552 mg/L.

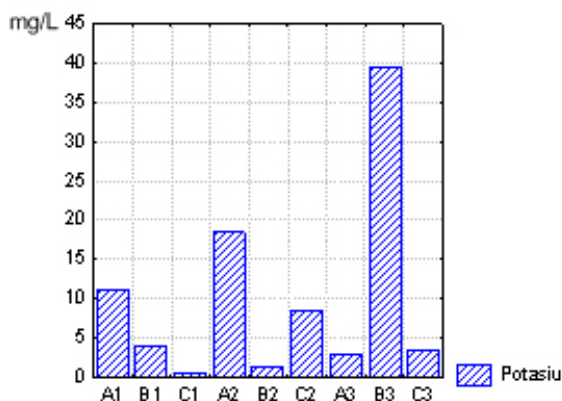


Figura 2.58. Variația conținutului de potasiu în probele de apă minerală



Valoarea maximă pentru magneziu în zona de vest, a fost înregistrată în cazul probei B1 (40,681 mg/L), 33,125 mg/L pentru proba A1 iar minimul a fost identificat în proba C1 (3,087 mg/L). (figura 2.59.)

În zona de centru, magneziu înregistrează valoarea maximă în cazul probei A2 (101,723 mg/L), minimul fiind de 43,289 mg/L în cazul probei C2 iar pentru proba B2 s-a înregistrat o cantitate de 45,798 mg/L.

Pentru magneziu valoarea maximă s-a înregistrat în zona de nord la proba B3 (94,802 mg/L), pentru proba C3 a fost obținută o valoare de 50,22 mg/L iar minimul a fost atins în cazul probei A3 (9,776 mg/L).

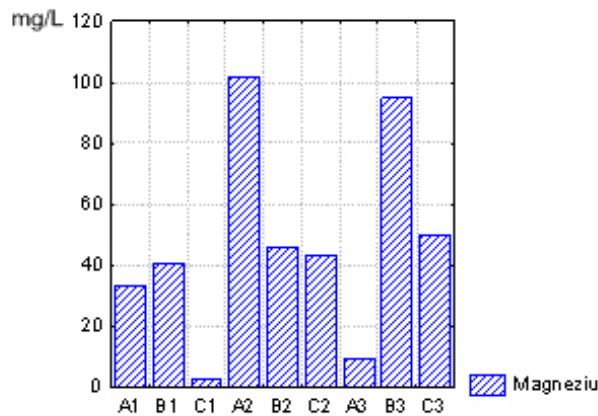


Figura 2.59. Variația conținutului de magneziu în probele de apă minerală

În cazul zonei de vest, calciul prezintă valoarea maximă pentru proba A1 (118,214 mg/L), 106,076 mg/L pentru proba B1 iar valoarea minimă a fost identificată în proba C1 (60,003 mg/L). (figura 2.60.)

Pentru zona de centru calciul prezintă valoarea maximă la proba A2 (349,629 mg/L), pentru proba C2 s-a obținut o cantitate de 107,104 mg/L iar minimul identificat a fost pentru proba B2 (97,994 mg/L).

Pentru calciu valoarea maximă în zona de nord s-a înregistrat la proba A3 (376,095 mg/L), minimul la proba C3 (140,939 mg/L) iar valoarea obținută pentru proba B3 a fost de 268,946 mg/L.

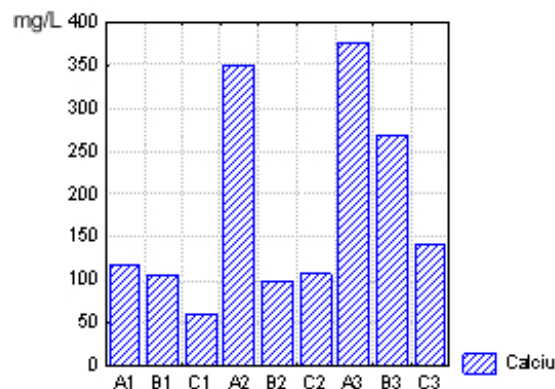


Figura 2.60. Variația conținutului de calciu în probele de apă minerală

În figura 2.61. se prezintă distribuția cationilor în probele de apă minerală. În concluzie cationii litiu, sodiu, amoniu, potasiu, înregistrează valoarea cea mai mare la proba B3. În cazul magneziului valoarea maximă înregistrată a fost pentru proba A2 iar calciu ia valoare maximă la proba A3.

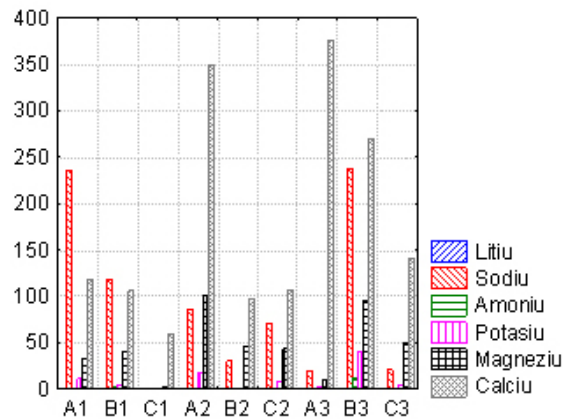


Figura 2.61. Variația conținutului de cationi în probele de apă minerală

În figura 2.62. este reprezentată variația conținutului total de cationi funcție de probă. Proba cu cantitatea cea mai mare de cationi a fost înregistrată în zona de nord B3 (652,936 mg/L) iar proba cu cantitatea cea mai mică de cationi s-a înregistrat în zona de vest C1 (64,511 mg/L).

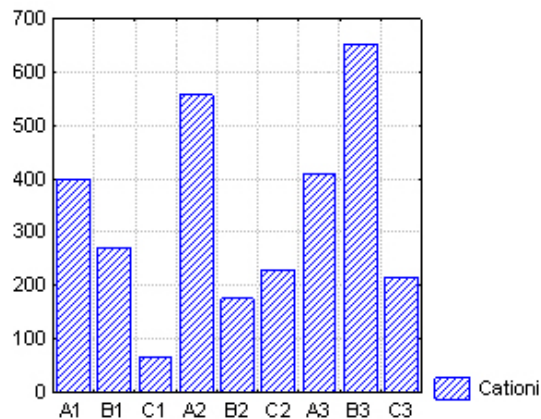


Figura 2.62. Variația conținutului total de cationi în probele de apă minerală

Apele minerale analizate nu prezintă riscuri asupra sănătății din punct de vedere al conținutului de elemente minerale (cationi) și se încadrează în limitele legale prevăzute în standard.

## II.3. Determinarea concentrației macroelementelor și microelementelor cu spectrometria de absorbție atomică.

### II.3.1. Spectrometria de absorbție atomică. Generalități

**Analiza prin absorbție atomică (AA)** [54, 55, 57, 58, 61, 67, 68, 136, 139, 162]

Metoda *analizei prin absorbție atomică (AA)*, introdusă în analiza chimică din anul 1952 de către australianul A. Walsh<sup>1</sup>, se bazează pe fenomenul cunoscut cu aproape o sută de ani înainte (1859) – descoperit de germanul G. R. Kirchhoff – și anume *inversia liniilor spectrale*. Principiul, stabilit pe baze experimentale, se poate enunța sub formă de lege fizică – *legea lui Kirchhoff* – astfel: *fiecare element chimic absoarbe acele radiații pe care le poate emite în aceleași condiții, bine determinate, de temperatură și presiune*. Primul instrument folosit a fost o improvizație pentru a se obține absorbția atomică în cadrul unui fotometru cu flacără (un spectrometru de emisie în care excitarea atomilor se realizează într-o flacără). Acesta, ca și celelalte instrumente care au urmat, măsoară concentrația unui element dintr-o probă, prin determinarea absorbției realizate de către atomii probei, aduși într-o flacără sau, mai general, în fază gazoasă (la o temperatură suficient de ridicată) asupra unei radiații monocromatice furnizate de o sursă externă.

Evident că radiația respectivă este astfel aleasă încât să fie caracteristică unui anumit atom.

**Spectrometrul de absorbție atomică** măsoară radiația absorbită de atomii care rămân în stare fundamentală (neexcitați) în stare gazoasă.

Numărul acestora fiind de obicei mult mai mare decât a celor excitați, spectrometria de absorbție atomică (AAS2) este o metodă caracterizată de o sensibilitate mult mai bună, cel puțin până la temperaturi de 5000 K. Remarcăm faptul că aparatura pentru absorbție atomică poate fi utilizată, la nevoie, și pentru lucrul în emisie.

**Principiul metodei** [57, 62, 67, 136, 163, 164, 165, 166, 167]

Ionii din soluția de analizat, prin pulverizare (sau nebulizare) pătrund o dată cu gazul purtător într-o zonă cu temperatura ridicată (de exemplu o flacără) și devin atomi. Aceștia trebuie aduși într-o stare energetică potrivită în vederea favorizării absorbției și reducerii la minim a emisiei. Acest lucru se realizează în flacără cu temperaturi din domeniul 2000-3000 K (obținându-se prin folosirea arzătoarelor cu aer-acetilenă).

Modul în care se produc atomii metalici în stare gazoasă este descris în figura 2.63. La aspirarea soluției într-o flacără au loc următoarele etape:

a) evaporarea solventului până la un reziduu solid;  
b) vaporizarea solidului și disocierea în atomii componenți, care dau, într-o primă etapă, atomi în stare fundamentală;

c) în final, o parte din atomii de la punctul b) pot fi aduși în stare excitată, preluând căldura din flacără și devenind atomi excitați, care constituie ei înșiși surse de radiații. Spectrul de emisie rezultat constă din linii caracteristice mai ales ale atomilor dar și ale ionilor excitați care pot apărea (procesul 4 din figura 2.63). O parte dintre atomi se pot transforma și în alte specii MO, MOH (procesul 5 pe figura 2.63) când nu mai iau parte la procesul de absorbție atomică.

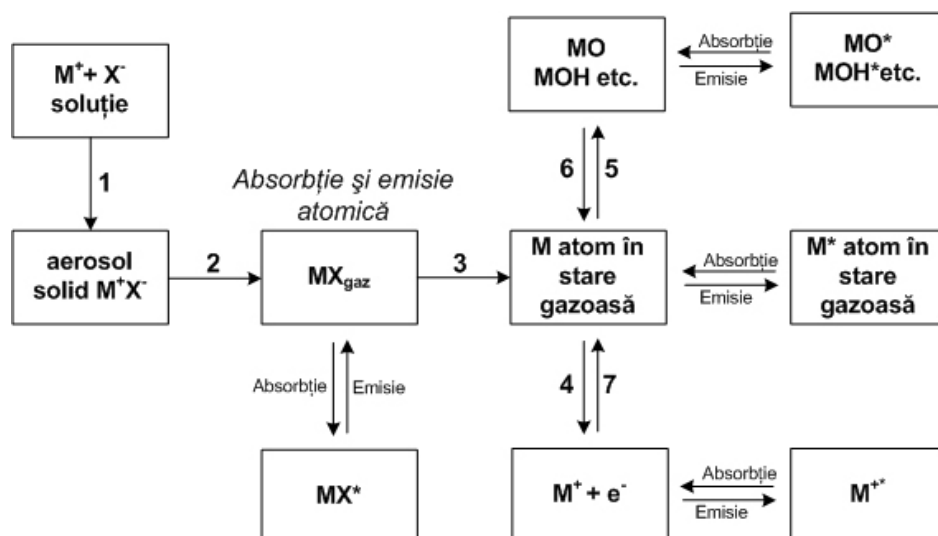


Figura 2.63. Transformări posibile ale analitului în dispozitivul de atomizare (flacăra) – zona cenușie

Pentru realizarea unei selectivități bune, sursa de radiații ce emite fasciculul care urmează să parcurgă celula, trebuie să fie o sursă monocromatică având o frecvență egală cu cea a *liniei de rezonanță* a atomilor din proba de analizat (figura 2.64).

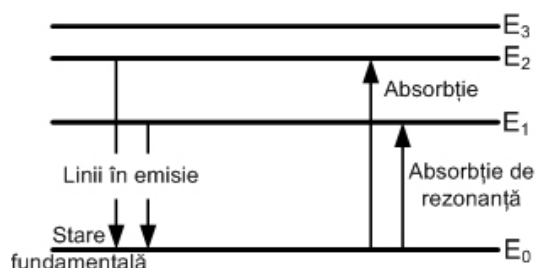


Figura 2.64. Absorbția de rezonanță în analiza chimică prin absorbția atomică

O astfel de tranziție are loc la trecerea unui electron de pe stratul de valență, dintr-un atom în stare fundamentală, având o energie  $E_0$  (energie prin convenție luată egală cu 0) până la primul nivel accesibil, de deasupra sa,  $E_1$ . Această tranziție are loc ca urmare a absorbției de radiație electromagnetică monocromatică, adică corespunzătoare unei cuante  $h\nu = E_1 - E_0$ .

Absorbția, în urma căreia apare tranziția de pe starea fundamentală pe primul nivel de energie, se numește *absorbție de rezonanță* și îi corespunde o *linie de rezonanță*, aceeași atât în absorbție cât și în emisie.

Desigur, electronii pot trece prin absorbție și pe alte nivele de energie însă cu o probabilitate mai mică, adică dau linii mai puțin intense. În emisie, tranzițiile au loc în sens invers. Relația dintre numărul de atomi excitați,  $N_1$ , și cei aflați în stare fundamentală,  $N_0$ , este cunoscută din chimia fizică, sub denumirea: *ecuația lui Boltzmann* și se poate scrie:

$$N_1/N_0 = (g_1/g_0)\exp(-\Delta E/kT) \quad (2.9)$$

unde  $N_1$  este numărul de atomi în stare excitată pe nivelul 1,  $N_0$  – numărul de atomi aflați în stare fundamentală,  $g_1/g_0$  – reprezintă raportul ponderilor statistice pentru starea excitată respectiv fundamentală, mărimi ce depind de numerele cuantice ale nivelelor existente în fiecare atom în parte,

$$\Delta E = h\nu \text{ - variația de energie a tranziției,}$$

$k$  – constanta lui Boltzmann,

$T$  – temperatura absolută în K.

În figura 2.65. este prezentată o lampă cu catod cavitat

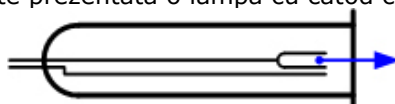


Figura 2.65. Lampa cu catod cavitat

În mod obișnuit raportul  $N_1/N_0$  este subunitar. Se poate observa că  $N_1/N_0$  depinde atât de  $\Delta E$  cât și de  $T$ . O creștere a temperaturii și o scădere a valorii intervalului energetic,  $\Delta E$ , va conduce implicit la o mărire a raportului  $N_1/N_0$ . Calculele demonstrează că, *în cele mai favorabile condiții, doar o mică parte din atomi se găsesc în stare excitată*, lucru vizibil și din datele prezentate în tabelul 2.21, pentru câteva linii de rezonanță tipice.

Walsh a fost cel care a propus primul, pentru această metodă, în calitate de surse de lumină, niște lămpi de construcție specială denumite *lămpi cu catod cavitat* (figura 2.65) care emit un spectru atomic, format din linii, caracteristice materialului (metalului) din care este confecționat catodul. Cu ajutorul monocromatorului se selectează doar linia dorită, de obicei linia de rezonanță a elementului respectiv.

Tabelul 2.21 Raportul dintre numărul de atomi din stările excitată,  $N_1$ , respectiv fundamentală,  $N_0$ , la două temperaturi, 2000, respectiv 4000 K

Element	$\Delta E$ (eV)	Lungimea de undă (nm)	$N_1/N_0$	
			2000K	4000K
Na	2,1	589,0	$9,86 \cdot 10^{-6}$	$4,44 \cdot 10^{-3}$
K	2,93	422,7	$1,91 \cdot 10^{-6}$	$6,03 \cdot 10^{-3}$
Zn	5,79	213,9	$7,31 \cdot 10^{-6}$	$1,48 \cdot 10^{-7}$

În afara sursei, deosebită de toate sursele utilizate în celelalte metode optice, schema bloc a acestei metode (figura 2.66.) este cu totul analogă spectrofotometriei de absorbție în general. Deosebirea este aceea că, în cazul absorbției atomice, în loc de soluții lichide, probele se afla în stare gazoasă într-o flacără și nu sunt constituite din molecule ci din atomi în stare fundamentală.



Figura 2.66. Schema bloc a spectrometrului de absorbție atomică

analogă spectrofotometriei de absorbție în general. Deosebirea este aceea că, în cazul absorbției atomice, în loc de soluții lichide, probele se afla în stare gazoasă într-o flacără și nu sunt constituite din molecule ci din atomi în stare fundamentală.

Legea absorbției radiațiilor [51, 53, 64, 66, 136, 139, 143, 171, 172, 173, 174, 175]

Analogia cu metoda spectrofotometriei de absorbție merge mai departe și anume legea absorbției radiațiilor în cazul unui fascicul incident, monocromatic este aceeași.

Dacă un fascicul incident, de intensitate  $I_0$ , în urma trecerii prin stratul absorbant, de grosime  $l$ , devine un fascicul de intensitate  $I$ , relația dintre  $I$  și  $I_0$  este dată tot de *legea Lambert-Beer* scrisă diferit:

$$I = I_0 e^{-KIN} \quad (2.10)$$

unde:  $K$  este coeficientul de absorbție atomică,  $l$  – lungimea flăcării,  $N$  – numărul de atomi, aflați în stare fundamentală, din unitatea de volum.

Analog cu cele învățate la spectrofotometria de absorbție, dacă notăm cu  $A$  absorbanța:

$$A = \ln(I_0/I) \quad (2.11)$$

ecuația de mai sus devine prin logaritmare a ambilor membri:

$$A = KIN \quad (2.12)$$

Deci  $A$ , pentru un atom dat, pentru parametri fizici ai sistemului optic constanți și o flăcăre fixă, este proporțional cu  $N$ . Cum numărul de atomi din unitatea de volum  $N$  depinde de mai mulți factori constanți (debit, vâscozitate etc.) dar mai ales de concentrația  $C$  a soluției pulverizate în flăcăre, introducând concentrația în locul numărului de atomi,  $N$ , ecuația devine:

$$A = kC \quad (2.13)$$

unde  $k$  este un coeficient constant, propriu fiecărui element la lungimea de undă aleasă și în condițiile unui instrument dat și ale unei flăcări stabile.

#### **Aparatura** [7, 139, 140, 141, 165, 176, 177, 178]

Schema de principiu, ilustrată anterior pentru spectrometrul de absorbție atomică (figura 2.66), poate fi completată cu mai multe amănunte (figura 2.67.). Între electrozii *lămpii cu catod cavităre* se aplică 400 V și un curent de 10 – 40 mA, foarte bine stabilizat, pentru a emite un flux luminos de intensitate constantă. Soluția conținând proba etalon, sau cea de analizat, este transformată într-un aerosol fin, în interiorul unei incinte numite *sistem de pulverizare*, sau pulverizator (*nebulizor*).

Aerosolul, amestecat intim cu amestecul de gaze, oxidant plus carburant, este condus apoi în flăcăre (figura 2.67.).

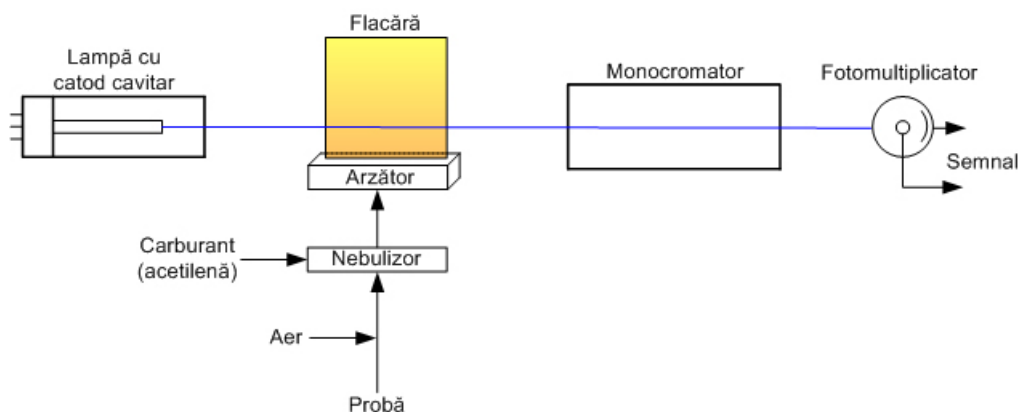


Figura 2.67. Schemă ilustrând principul funcționării analizorului prin AA

Flacăra sau cuptorul tubular din grafit – o variantă mai puțin frecvent folosită a metodei – în care se introduce proba, se extinde pe direcția sursei de lumină, respectiv a fantei *monocromatorului*. Acesta selectează un interval foarte îngust din spectrul luminos.

Atomii unui anumit element absorb doar lumina cu lungimea de undă specifică elementului respectiv. Tocmai aceste lungimi de undă caracteristice sunt emise de sursă și trecute prin flacăra iar diminuarea, exprimată în unități de absorbantă, este proporțională cu numărul de atomi ai elementului de analizat, prezenți în flacăra. Atomii celorlalte elemente însoțitoare nu absorb lumina la aceeași lungime de undă ci fiecare la alte valori ale acesteia. Acest lucru se asigură prin selectarea lungimii de undă și cunoașterea elementelor însoțitoare. *Detectorul*, de regulă un foto-multiplicator, măsoară intensitatea luminii monocromatice – obținută după parcurgerea unui monocromator.

Metoda descrisă este o *metodă relativă*, adică pentru etalonare se măsoară mai întâi cel puțin o probă cunoscută (numită probă etalon). Operația este denumită în mod curent *calibrare* sau *etalonare*. Se lucrează de cele mai multe ori prin *metoda curbei de etalonare* sau prin *metoda adaosului standard*. Analiza chimică prin absorbție atomică este extrem de specifică, lărgimea benzii de absorbție, fiind foarte îngustă – de ordinul a 10 – 3 nm – face aproape imposibile orice confuzii privind analitul. De aceea cu această metodă se pot analiza 66 elemente metalice sau semimetalice, fiind puțin recomandată pentru nemetale.

Se pot utiliza variate amestecuri carburant – comburant prezentate în tabelul alăturat (tabelul 2.22.).

**Tabelul 2.22. Tipuri de flăcără în funcție de carburantul și comburantul folosit**

Flăcără	Element de analizat
Aer + propan sau Aer + oxid de acetilenă	Li, Na, K, Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Mo, Ag, Au, Pb, Bi
Aer + acetilenă	Același ca amii sus dar Cr, Co, Au, Fe, Mg se determină mai bine în flăcără aer – acetilenă
Aer + hidrogen sau Oxigen + hidrogen	Ca, Sn
Oxigen + acetilenă (flăcără bogată în acetilenă)	Be, A, Al, Ti, V, Nb, Z, Sn, La și lantanide
Protoxid de azot –Acetilenă (N <sub>2</sub> O + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	Al, Si, B, Zr

Metoda analizei prin AA este principala metodă de analiză a elementelor metalice minore din materiale sau din mediu, inclusiv poluarea organismelor cu acestea.

*Liniiile specifice cad în domeniul 190 – 850 nm* permițând analize de ordinul microgramelor (μg) iar în anumite cazuri chiar a nanogramelor (10<sup>-9</sup> g) dintr-un mililitru de soluție.

Sensibilitatea practică diferă de la element la element și este cea concentrație ce dă o creștere de 0,00434 unități de absorbantă (aproximativ 1% din intensitatea luminii incidente). Aceasta se exprimă în μg/mL sau, ceea ce este același lucru, în ppm (părți per milion).

*Probleme speciale*

În practică apar totuși interferențe cu alte elemente din probă, de exemplu

are loc formarea unor *combinații greu dissociabile* ( $Mg_2P_2O_7$ ,  $ZrO_2$  sau  $Ca_3PO_4$  etc.) sau efecte legate de temperatura flăcării cu care se lucrează (prea mare sau prea mică) ceea ce afectează numărul atomilor în stare fundamentală. Acestea, indiferent de natura lor fizică, au căpătat denumirea de *efect de matrice*. De aceea trebuie luate contramăsuri.

Pentru a se asigura o limită de detecție cât mai joasă, este necesară neutralizarea fluctuațiilor fondului. Pentru acest scop s-au pus la punct instrumente cu dublu fascicul, ale căror detectoare primesc alternativ semnale de la raza incidentă care, odată traversează proba (flacăra sau cuptorul) și, alternativ, trece nemodificată sub formă de radiație de referință. În cazul atomizoarelor cu flăcără efectul de matrice este ceva mai redus. În cazul utilizării cuptoarelor tubulare efectul devine foarte important datorită concentrației mai ridicate a acesteia.

Cele mai importante mijloace de corecție a fondului sunt cele bazate pe lămpi cu deuteriu și cele care utilizează efectul Zeeman.

În figura 2.68. este prezentat un cuptor tubular cu grafit, încălzit electric

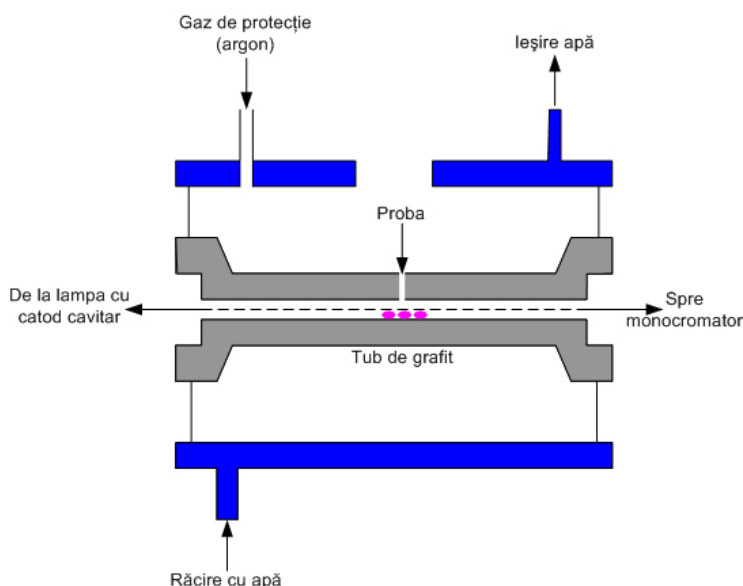


Figura 2.68. Cuptorul tubular din grafit, încălzit electric

În cazul dispozitivelor cu *lămpi cu deuteriu* (figura 2.69.) flacăra este traversată de lumina care iese din lampa cu catod cavitărilor „amestecată” cu raza emisă de o lampă cu arc de deuteriu (250 – 350 nm). Cu ajutorul unei oglinzi semitransparente și a unui chopper, amestecul celor două raze este trimis alternativ prin flăcără și pe un drum care ocolește flacăra, constituind raza de referință. Detectorul primește, cu frecvența dictată de chopper, atât semnalul de referință cât și cel de măsură, iar raportul celor două raze se înregistrează după corecția de fond, sub formă de absorbanță.

Un alt mare avantaj al metodei analizei prin AA îl constituie posibilitatea de a utiliza solvenți organici pentru concentrarea probei. Aceștia, prin posibilitatea lor de a extrage doar anumiți ioni din soluție apoasă, într-un volum mic, măresc și sensibilitatea și specificitatea metodei. Cei mai adecvați solvenți par a fi esterii și cetonele alifatiche.



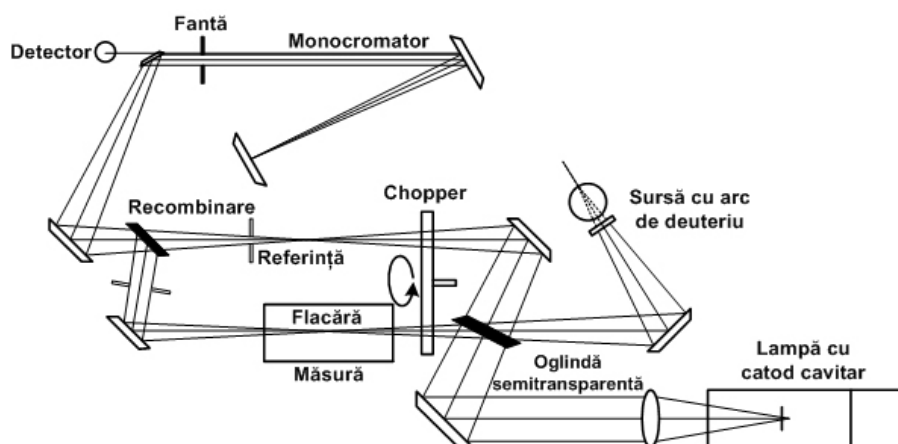


Figura 2.69. Schița unui aparat la care corecția fondului se face cu ajutorul unei lămpi cu arc de deuteriu

#### Metode evoluat

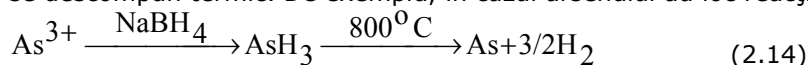
Varianta denumită *metoda cuptorului tubular* (sau spectrometria de absorbție atomică fără flacără) utilizează un cuptoraș tubular (figura 2.68.), din grafit, încălzit electric, menținut în azot sau altă atmosferă inertă la 2000 – 3000 K.

Această variantă prezintă avantajul de a se putea lucra și pe probe solide, fără o dizolvare chimică a probei. Proba, soluție sau solidă, se introduce în cuptor sau intră prin încălzire în drumul razelor din cuptor, utilizându-se seringi micrometrice (ce măsoară probe de ordinul  $\mu\text{l}$ ). Are loc consecutiv uscarea, calcinarea, evaporarea și măsurarea absorbției, obținându-se limite de detecție de  $10^{-10} - 10^{-13}$  g/probă.

În ultimul timp, în afară de achiziția datelor cu calculatorul, au apărut lămpile multielement, ce permit analize pe grupuri de elemente, ne mai fiind necesară schimbarea lămpii cu catod cavitărilor, ci doar a lungimii de undă din monocromator fiind mai ușor de automatizat. De asemenea au apărut instrumentele cu două drumuri optice, majoritatea instrumentelor având posibilitatea utilizării ambelor variante – cu flacără sau cu cuptor tubular (fără flacără). În sfârșit, utilizarea efectului Zeeman – despicierea liniilor spectrale atomice prin plasarea sursei în câmp magnetic – a mărit și mai mult selectivitatea metodei.

**Metoda vaporilor reci.** Elementele volatile, de mare interes în protecția mediului – mercur, arsen, staniu, stibiu, bismut, seleniu – au două proprietăți importante pentru analiza lor chimică. Se reduc cu dificultate la elemente în flacără în schimb dau ușor hidruri volatile. De aceea, înainte de introducerea în flacără a probelor conținând aceste elemente, proba se supune unui proces chimic necesar transformării elementelor chimice amintite în hidrurile volatile respective.

Acest lucru se realizează cu accesorii denumite *generatoare de hidruri*. În acestea, prin reacția cu borohidru de sodiu sau cu clorură stanoasă, în mediu acid, se petrece transformarea elementelor amintite în hidruri care, conduse în flacără, la încălzire, se descompun termic. De exemplu, în cazul arsenului au loc reacțiile:



Hidrua volatilă este antrenată de gazul purtător într-un cuptoraș din cuarț, plasat în flacără unde de fapt are loc și reacția de descompunere în atomi. În acest

fel s-au obținut sensibilități de 100 de ori mai bune, în cazul acestor elemente. În cazul particular al mercurului, care nu dă o hidrură stabilă, se utilizează niște celule speciale din care Hg nu mai are nevoie să fie transferat în flacără.

Metoda, denumită metoda vaporilor reci, se aplică în dispozitive specifice în care reducerea are loc cu  $\text{SnCl}_2$ .

#### **Metoda fluorescenței atomice**

Analog cu celelalte metode bazate pe fluorescență, lumina incidentă servește la excitarea probei în vederea obținerii radiației de fluorescență, reemisă în toate direcțiile. Aceasta este separată de un alt monocromator și măsurată. Fiind reemisă în toate direcțiile, există întotdeauna o pierdere de semnal prin măsurarea doar după o direcție.

Fluorescența, ca intensitate măsurată în fotodetector,  $I_F$ , va depinde în, afară de numărul de atomi în stare fundamentală din flacără, și de intensitatea sursei luminoase incidente. Așadar,

$$I_F = kI_0N \quad (2.15)$$

unde  $k$  este o constantă de proporționalitate,  $I_0$  – intensitatea sursei și  $N$  numărul de atomi din unitatea de volum (de flacără). Se preferă din acest motiv lămpile de descărcare cu vapori în cazul elementelor ușor volatilizabile (de exemplu Zn, Cd, Tl). Metoda dă rezultate bune mai ales la elementele cu linii de rezonanță în UV, după cum se poate constata din tabelul 2.23. radiația UV fiind mai bogată în energie decât cea din vizibil. Din datele tabelului 2.23. se poate constata că pentru calciu este mai sensibilă emisia, pentru magneziu sau mangan, absorbția atomică, iar pentru cadmiu sau zinc, fluorescența atomică.

Tabelul 2.23. Limite de detecție prezentate comparativ pentru AA, analiza prin fluorescență atomică și emisie atomică.

Element	$\lambda$ (nm)	Limite de detecție ( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )		
		Absorbție	Fluorescență	Emisie
Ag	328,1	0,0005	0,0001	0,002
Al	396,2	0,04	0,1	0,005
Ca	422,7	0,0005	0,02	0,0001
Cd	228,8	0,0006	0,000001	2
Hg	253,7	0,2	0,0002	40
Mg	285,2	0,0003	0,001	0,005
Mn	279,5	0,002	0,006	0,005
Zn	2138	0,002	0,00002	50

Se remarcă coborârea marcantă a limitei de detecție pentru unele metale (Cd, Zn, Hg) în cazul fluorescenței atomice.

### **II.3.2. Determinarea concentrației macroelementelor și microelementelor cu ajutorul spectrometriei de absorbție atomică din apele minerale din zona de vest, centru și nord a României**

#### **Echipamente** [136, 139, 141]

- Spectrometru de absorbție/emisie atomică în flacără VARIAN Spectr AA 110 prezentat în figura 2.81;
- Cuptor electrotermic cu tub de grafit VARIAN GTA 110
- Tip flacără: aer/acetilenă;
- Gaz de protecție: argon

- debit aer 3,50 L/min;
- debit acetilenă 1,50 L/min;



Figura 2.70. Spectrometru de absorbție/emisie atomică în flacără VARIAN Spectr AA 110

Determinarea concentrației elementelor Ca, K, Mg, Na prin spectrometrie de absorbție atomică s-a realizat cu ajutorul metodei în emisie atomică deoarece această metodă prezintă o sensibilitate la nivel de ppm (mg/L).

Determinarea concentrației elementelor Pb, Ni, Mn, Fe, Cu, Cr, Cd s-a realizat prin intermediul cuptorului electrotermic cu tub de grafit deoarece această metodă prezintă o sensibilitate mai mare la nivel de concentrație ppb ( $\mu\text{g/L}$ ).

**Calibrarea (condiții de lucru)** [136, 139, 141]

Parametrii de lucru obținuți în urma calibrării aparatului în vederea determinării concentrației elementelor Na, K, Ca, Mg sunt prezentați în tabelul 2.24. iar curbele de calibrare aferente acestora sunt prezentate în figura 2.71.

Tabelul 2.24. Parametrii de lucru la determinarea concentrației Na, K, Ca, Mg prin spectrometrie de absorbție atomică în flacără de aer acetilenă, folosind Spectr AA-110

Condiții experimentale	Element analizat			
	Na	K	Ca	Mg
Prelevarea probei	Manual			
Mod de calibrare	Concentrație			
Unități de măsură	mg/L			
Metoda folosită	Emisie în flacără			Absorbție în flacără
Precizia standard [%]	1	1	1	1
Precizia probei [%]	1	1	1	1
Factor de expansiune	1	1	1	1
Grad de mediere, puncte	5	5	5	5
Lungimea de undă, [nm]	589	766,5	422,7	202,6
Lățimea fantei, [nm]	0,2	0,2	0,2	1
Tensiunea pe lampă, [V]	53	72	82	75
Curentul pe lampă [mA]	5	6	6	8

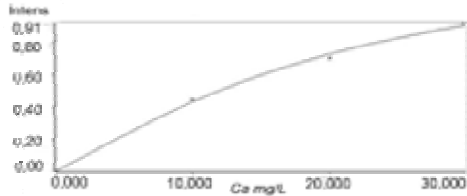
Standard 1, [mg/L]	10	5	10	5
Standard 2, [mg/L]	15	10	15	10
Standard 3, [mg/L]	20	15	20	15
Standard 4, [mg/L]	25	20	25	20
Standard 5, [mg/L]	30	-	30	-
Timp de măsurare, [s]	10	10	10	10
Timp de precizie, [s]	10	10	10	10
Debit aer, [L/min]	3,5	3,5	3,5	3,5
Debit acetilenă [L/min]	1,50	1,5	1,5	1,50
Înălțimea arzătorului, [mm]	13,5	13,5	13,5	13,5

Parametrii de lucru obținuți în urma calibrării aparatului în vederea determinării concentrației elementelor Pb, Ni, Mn, Fe, Cu, Cr, Cd sunt prezentați în tabelul 2.25. iar curbele de calibrare aferente acestora sunt prezentate în figura 2.71.

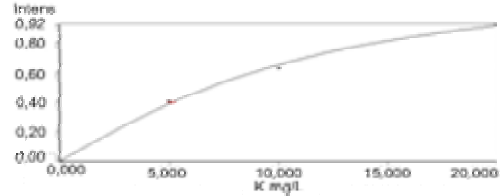
Tabelul 2.25. Parametrii de lucru la determinarea concentrațiilor Pb, Ni, Mn, Fe, Cu, Cr, Cd, prin spectrometrie de absorbție atomică folosind metoda cuptorului electrotermic cu tub de grafit VARIAN GTA 110

Condiții experimentale	Element analizat						
	Pb	Ni	Mn	Fe	Cu	Cr	Cd
Prelevarea probei	Automată						
Mod de calibrare	Concentrație						
Unități de măsură	μg/L						
Metoda folosită	Cuptorul electrotermic cu tub de grafit						
Gaz de protecție	Argon						
Metoda de măsurare	Înălțimea picului						
Precizia standard [%]	1	5	1	1	5	1	1
Precizia probei [%]	1	5	1	1	5	1	1
Factor de expansiune	1	1	1	1	1	1	1
Grad de mediere, puncte	5	5	5	5	5	5	5
Lungimea de undă, [nm]	283,3	232,0	403,1	372,0	327,4	429,0	228,8
Lățimea fantei, [nm]	0,5	0,2	0,2	0,2	0,5	0,5	0,5
Tensiunea pe lampă, [V]	38	32	40	45	39	23	50
Curentul pe lampă [mA]	10	4	5	5	4	7	4
Standard 1, [μg/L]	10	10	50	50	20	10	2
Standard 2, [μg /L]	20	20	75	75	40	20	4
Standard 3, [μg /L]	30	30	100	100	60	20	6
Standard 4, [μg /L]	40	40	-	-	75	40	8
Standard 5, [μg /L]	50	50	-	-	-	50	10
Timp de măsurare, [s]	68	68	68	68	68	68	68
Temperatura de lucru °C	85-2100	85-2400	85-2400	85-2300	85-2300	85-2600	85-1800
Volumul probei injectate [μL]	20	20	20	20	20	20	20

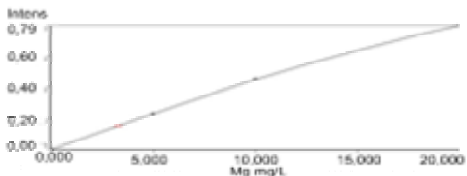
Curbele de calibrare sunt prezentate în figura 2.71.



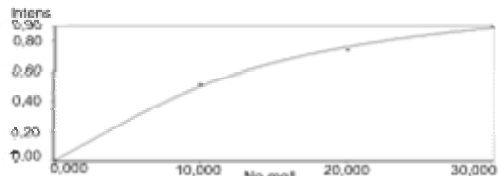
Curba de calibrare pentru elementul Ca



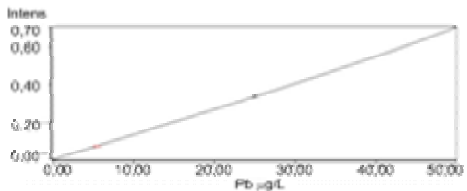
Curba de calibrare pentru elementul K



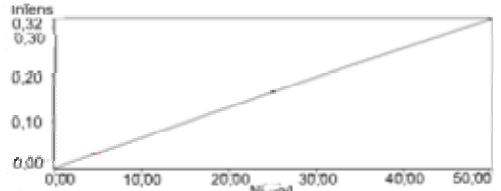
Curba de calibrare pentru elementul Mg



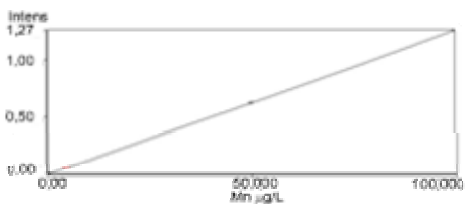
Curba de calibrare pentru elementul Na



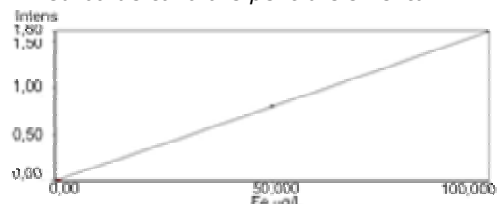
Curba de calibrare pentru elementul Pb



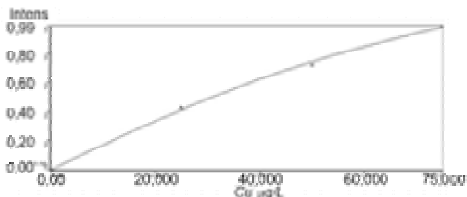
Curba de calibrare pentru elementul Ni



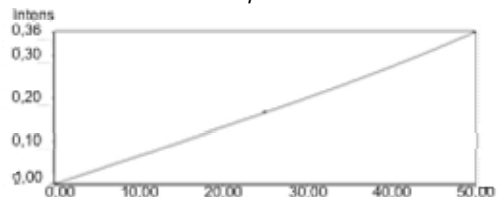
Curba de calibrare pentru elementul Mn



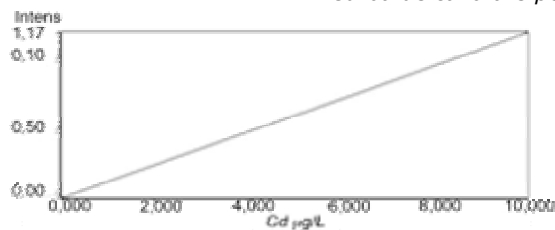
Curba de calibrare pentru elementul Fe



Curba de calibrare pentru elementul Cu



Curba de calibrare pentru elementul Cr



Curba de calibrare pentru elementul Cd

Figura 2.71. Curbele de calibrare obținute pentru elementele determinate

**Rezultate experimentale**

Analiza prin spectrometrie de absorbție atomică în flacără a probelor din cele trei zone studiate a condus la următoarele rezultate prezentate în tabelul 2.26. [7, 164, 165, 166, 171, 173, 174]

Tabelul 2.26. Determinarea prin spectrometrie de absorbție atomică în emisie a concentrației elementelor Na, K, Ca, Mg.

Element chimic (mg/L)	Probe de apă minerală								
	Zona de Vest			Zona de Centru			Zona de Nord		
	A1	B1	C1	A2	B2	C2	A3	B3	C3
<b>Na</b>	294	121	1,1	93	27,4	88	19,2	223	25,1
<b>K</b>	9,2	5,1	0,29	12,9	1,1	8,9	3,4	47,4	4,7
<b>Ca</b>	133	98	76	274	76	84	330	184	141
<b>Mg</b>	40,5	33,5	2,7	85	32	38,5	5,4	76	45

Determinarea concentrației elementelor Pb, Ni, Mn, Fe, Cu, Cr, Cd prin intermediul cuptorului electrotermic cu tub de grafit a condus la obținerea următoarelor rezultate prezentate în tabelul 2.27.

Tabelul 2.27. Determinarea prin spectrometrie de absorbție atomică a concentrației elementelor Pb, Ni, Mn, Fe, Cu, Cr, Cd.

Element chimic (µg/L)	Probe de apă minerală								
	Zona de Vest			Zona de Centru			Zona de Nord		
	A1	B1	C1	A2	B2	C2	A3	B3	C3
<b>Pb</b>	18,60	5,40	1,70	6,90	1,45	4,27	2,43	9,11	5,51
<b>Ni</b>	31,74	12,66	4,89	21,04	9,81	54,15	12,61	14,16	4,78
<b>Mn</b>	360	327	0,81	144	241	260	352	334	4,395
<b>Fe</b>	4,84	6,00	1,67	5,07	2,36	1,96	4,40	6,25	0,34
<b>Cu</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Cr</b>	4,10	-	-	1,35	-	1,55	-	6,13	-
<b>Cd</b>	8,18	6,05	3,07	-	-	-	1,91	1,13	-

Analiza prin absorbție atomică în flacără a apelor minerale a permis determinarea cantitativă a elementelor (Na, K, Ca, Mg) din cele trei regiuni studiate ale României după cum urmează [7, 55, 68, 136, 164, 165, 166, 171, 173, 174]:

**- Zona de Vest probele A1, B1 și C1 – Na, K, Ca, Mg**

Elementul sodiu prezintă valoarea maximă în cazul probei A1 (294 mg/L), proba B1 înregistrând valoarea de (121 mg/L), valoarea cea mai mică pentru elementul sodiu a fost înregistrată în cazul probei C1 (1,1 mg/L). Pentru elementul potasiu valoarea maximă înregistrată a fost obținută în cazul probei A1 (9,2 mg/L), proba B1 a înregistrat o valoare de 5,1 mg/L în cazul aceluiași element iar valoarea minimă de potasiu a fost înregistrată pentru proba C1 (0,29 mg/L). Valoarea maximă pentru calciu a fost înregistrată în cazul probei A1 (133 mg/L), proba B1 a înregistrat valoarea de 98 mg/L, iar valoarea minimă obținută, a fost în cazul probei C1 (76 mg/L). Elementul magneziu a înregistrat maximul în cazul probei A1 (40,5 mg/L), proba B1 înregistrând o valoare de 33,5 mg/L, minimul pentru elementul magneziu fiind înregistrat la proba C1 (2,7 mg/L).

**- Zona de Centru probele A2, B2 și C2 – Na, K, Ca, Mg**

Elementul sodiu pentru zona de centru a înregistrat valoarea maximă de 93 mg/L în cazul probei A2, valoarea minimă înregistrată fiind obținută în cazul probei

B2 (27,4 mg/L) iar pentru proba C2 a fost înregistrată o valoare de 88 mg/L. Potasiul pentru această zonă atinge valoarea maximă în cazul probei A2 (93 mg/L), proba B2 înregistrează valoarea minimă (1,1 mg/L), iar pentru proba C2 a fost obținută o valoare de 8,9 mg/L. Elementul calciu a înregistrat valoarea maximă în cazul probei A2 (274 mg/L), pentru proba C2 a fost obținută o valoare de 84 mg/L, minimul înregistrat pentru elementul calciu fiind obținut în cazul probei B2 (76 mg/L). În cazul elementului magneziu valoarea maximă înregistrată a fost de 85 mg/L pentru proba A2, minimul fiind înregistrat în cazul probei B2 (32 mg/L), iar pentru proba C2 s-a obținut o valoare de 38,5 mg/L.

**- Zona de Nord probele A3, B3 și C3 – Na, K, Ca, Mg**

În cazul zonei de nord valoarea maximă obținută pentru elementul sodiu a fost înregistrată la proba B3 (223 mg/L), proba C3 a înregistrat o valoare de 25,1 mg/L iar minimul înregistrat pentru această zonă fiind de 19,2 mg/L în cazul probei A3. Elementul potasiu atinge valoarea maximă în cazul probei B3 (47,4 mg/L), proba C3 înregistrează o valoare de 4,7 mg/L, minimul pentru acest element fiind obținut în cazul probei A3 (3,4 mg/L). Calciu înregistrează valoarea maximă la proba A3 (330 mg/L), minimul pentru acest element fiind înregistrat în cazul probei C3 (141 mg/L), iar proba B3 s-a înregistrat o valoare de 184 mg/L. În cazul elementului magneziu pentru zona de nord valoarea maximă înregistrată a fost la proba B3 (76 mg/L), pentru proba C3 s-au obținut 45 mg/L, minimul înregistrat fiind obținut la proba A3 (5,4 mg/L)

Analiza prin absorbție atomică utilizând cuptorul electrotermic cu tub de grafit a permis determinarea cantitativă a elementelor (Pb, Ni, Mn, Fe, Cu, Cr, Cd), din cele trei regiuni ale României după cum urmează [7, 53, 57, 61, 136, 164, 165, 166, 171, 173, 174]:

**- Zona de Vest probele A1, B1 și C1 – Pb, Ni, Mn, Fe, Cu, Cr, Cd**

În cazul zonei de vest elementul plumb înregistrează valoarea maximă la proba A1 (18,60 μg/L), pentru proba B1 valoarea înregistrată a fost de 5,40 μg/L, minimul obținut fiind de 1,70 μg/L în cazul probei C1. Elementul nichel atinge maximul în cazul probei A1 (31,74 μg/L), minimul pentru nichel fiind înregistrat la proba C1 (4,89 μg/L) iar pentru proba B1 s-au obținut 12,66 μg/L nichel. Pentru mangan maximul atins a fost înregistrat la proba A1 (360 μg/L), proba B1 atinge o valoare de 327 μg/L, iar minimul înregistrat pentru acest element a fost de 0,81 μg/L la proba C1.

Elementul fier în cazul zonei de vest înregistrează valoarea maximă la proba B1 (6,00 mg/L), minimul atins pentru fier fiind de 1,67 μg/L în cazul probei C1, pentru proba A1 a fost înregistrată o valoare de 4,84 μg/L. Analizele efectuate pentru această zonă în cazul elementului cupru au condus la rezultate negative. Elementul crom înregistrează o singură valoare în cazul probei A1 (4,10 μg/L), pentru probele B1 respectiv C1 elementul crom este absent. Cadmiu înregistrează valoarea maximă la proba A1 (8,18 μg/L), proba B1 a înregistrat valoarea de 6,05 mg/L, valoarea minimă obținută pentru acest element a fost înregistrată la proba C1 (3,07 μg/L).

**- Zona de Centru probele A2, B2 și C2 – Pb, Ni, Mn, Fe, Cu, Cr, Cd**

Elementul plumb atinge maximul acestei zone la proba A2 (6,90 μg/L), proba C2 înregistrează o valoare de 4,27 μg/L, minimul de plumb fiind identificat în cazul probei B2 (1,45 μg/L). Pentru elementul nichel valoarea maximă a fost înregistrată la proba C2 (54,15 μg/L), proba A2 prezintă o valoare de 21,04 μg/L, minimul înregistrat fiind de 9,81 μg/L pentru proba B2. Elementul mangan înregistrează valoarea maximă la proba C2 (260 μg/L), valoarea minimă fiind înregistrată la proba A2 (144 μg/L), iar pentru proba B2 s-a determinat o valoare de

241  $\mu\text{g/L}$ . Fierul în cadrul acestei zone atinge maximum la proba A2 (5,07  $\mu\text{g/L}$ ), proba B2 înregistrează o valoare de 2,36  $\mu\text{g/L}$ , iar minimum atins este înregistrat la proba C2 (1,96  $\mu\text{g/L}$ ).

Analizele efectuate pentru această zonă în cazul elementului cupru au condus la rezultate negative. Elementul crom înregistrează valoarea maximă la proba C2 (1,55  $\mu\text{g/L}$ ), valoarea minimă fiind de 1,35  $\mu\text{g/L}$ , iar pentru proba B2 rezultatele înregistrate au fost negative. Pentru cadmiu nu s-au înregistrat rezultate pozitive în cadrul acestei zone.

#### **- Zona de Nord probele A3, B3 și C3 – Pb, Ni, Mn, Fe, Cu, Cr, Cd**

Elementul plumb atinge valoarea maximă pentru această zonă la proba B3 (9,11  $\mu\text{g/L}$ ), valoarea minimă pentru acest element fiind înregistrată în cazul probei A3 (2,43  $\mu\text{g/L}$ ), proba C3 înregistrează valoarea de 5,51  $\mu\text{g/L}$ . Valoarea maximă înregistrată pentru elementul nichel a fost la proba B3 (14,16  $\mu\text{g/L}$ ), proba A3 înregistrează o valoare de 12,61  $\mu\text{g/L}$ , minimum pentru elementul nichel fiind determinat la proba C3 (4,78  $\mu\text{g/L}$ ). Manganul atinge valoarea maximă în cazul zonei de nord la proba A3 (352  $\mu\text{g/L}$ ), valoarea minimă fiind determinată la proba C3 (4,395  $\mu\text{g/L}$ ), iar pentru proba B3 s-a înregistrat o valoare de 334  $\mu\text{g/L}$ . În cazul fierului valoarea maximă a fost înregistrată la proba B3 (6,25  $\mu\text{g/L}$ ), proba A3 înregistrează o valoare de 4,40  $\mu\text{g/L}$  iar minimum înregistrat pentru acest element a fost la proba C3 (0,34  $\mu\text{g/L}$ ). Analizele efectuate pentru această zonă în cazul elementului cupru au condus la rezultate negative. Elementul crom înregistrează o singură valoare în cadrul acestei zone la proba B3 (6,13  $\mu\text{g/L}$ ), celelalte probe analizate au dat rezultate negative. Pentru elementul cadmiu valoarea maximă a fost înregistrată în cazul probei A3 (1,91  $\mu\text{g/L}$ ), minimum fiind de 1,13  $\mu\text{g/L}$  la proba B3, proba C3 nu prezintă rezultate pozitive în analiza cadmiului.

#### **Discuții**

Apele luate în studiu din zona de vest înregistrează valoarea maximă pentru sodiu la proba A1 (294 mg/L), pentru zona de centru valoarea maximă pentru sodiu a fost înregistrată în cazul probei C2 (88 mg/L), iar pentru zona de nord valoarea maximă a fost de 223 mg/L în cazul probei B3. În figura 2.72. se prezintă concentrația elementului sodiu în probele de apă minerală din cele trei regiuni geografice studiate. [7, 53, 55, 57, 61, 68, 136, 164, 165, 166, 171, 173, 174]

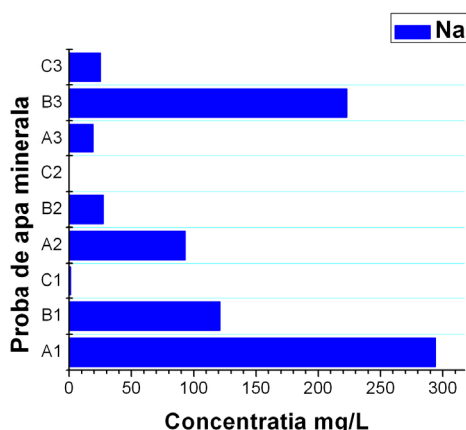


Figura 2.72. Concentrația elementului Na în probele de apă minerală studiate



În figura 2.73. se prezintă variația concentrației elementului potasiu în probele de apă minerală studiate. Pentru elementul potasiu valoarea maximă atinsă în cadrul apelor din zona de vest a fost de 9,2 mg/L înregistrată la proba A1, în cazul zonei de centru elementul potasiu înregistrează valoarea maximă pentru proba A2 (12,9 mg/L), iar pentru zona de nord valoarea maximă a fost de 47,4 mg/L înregistrată pentru proba B3.

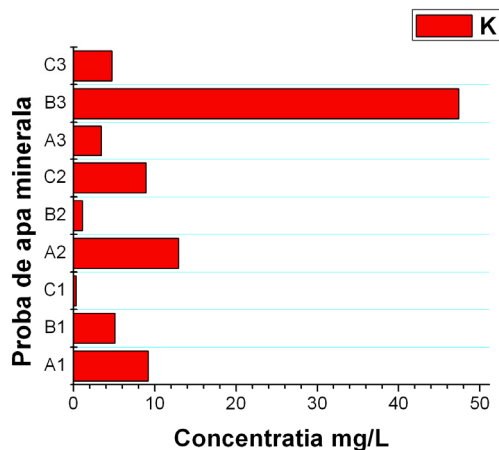


Figura 2.73. Concentrația elementului K în probele de apă minerală studiate

Elementul calciu în cadrul zonei de vest a înregistrat valoarea maximă de 133 mg/L pentru proba A1, valoarea maximă înregistrată pentru apele din zona de centru a fost de 274 mg/L. (figura 2.74.)

În cazul probei A2 iar pentru zona de nord calciu înregistrează valori maxime la proba A3 (330 mg/L).

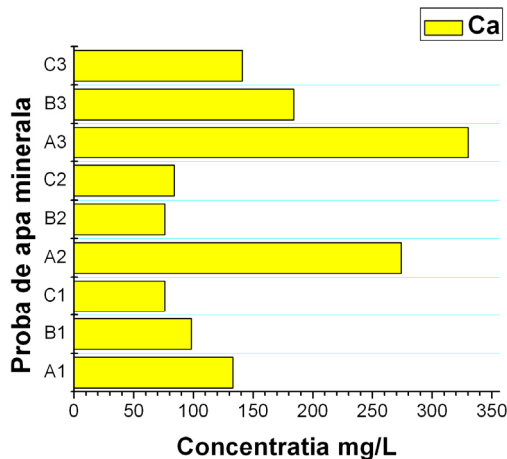


Figura 2.74. Concentrația elementului Ca în probele de apă minerală studiate

Magneziu înregistrează valoarea maximă în cadrul apelor din zona de vest la proba A1 (40,5 mg/L), zona de centru atinge maximul de magneziu la proba A2 (85

mg/L), iar maximul atins pentru zona de nord a fost înregistrat la proba B3 de 76 mg/L.

În figura 2.75. este reprezentată variația concentrației elementului magneziu din probele de apă studiate.

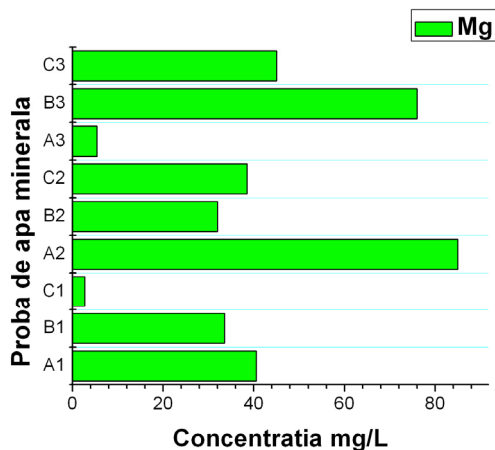


Figura 2.75. Concentrația elementului Mg în probele de apă minerală studiate

În concluzie pentru sodiu valoarea maximă înregistrată în cazul apelor minerale din cele trei zone studiate a fost determinată la proba A1 (294 mg/L) din cadrul zonei de vest, pentru elementul potasiu valoarea maximă înregistrată a fost de 47,4 mg/L la proba B3 din cadrul zonei de nord, pentru calciu s-a înregistrat valoarea maximă de 330 mg/L la proba A3 din cadrul zonei de nord iar elementul magneziu a înregistrat valoarea maximă de 76 mg/L pentru proba B3 din zona de nord.

În figura 2.76. este reprezentată variația concentrației elementelor sodiu, potasiu, calciu și magneziu, în probele de apă minerală studiate, din cele trei regiuni geografice ale României.

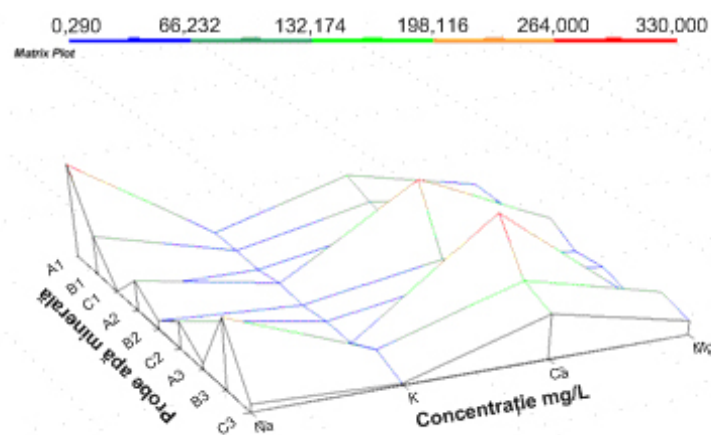


Figura 2.76. Concentrația elementelor Na, K, Ca, Mg în probele de apă minerală studiate din cele trei zone ale României

În figura 2.77. se prezintă variația concentrației elementului plumb din probele de apă minerală studiate. Elementul plumb atinge valoarea maximă în cazul apelor din zona de vest la proba A1 (18,60  $\mu\text{g/L}$ ), proba A2 (6,90  $\mu\text{g/L}$ ) prezintă valoarea maximă pentru zona de centru iar proba B3 înregistrează valoarea maximă de 9,11  $\mu\text{g/L}$  pentru zona de nord.

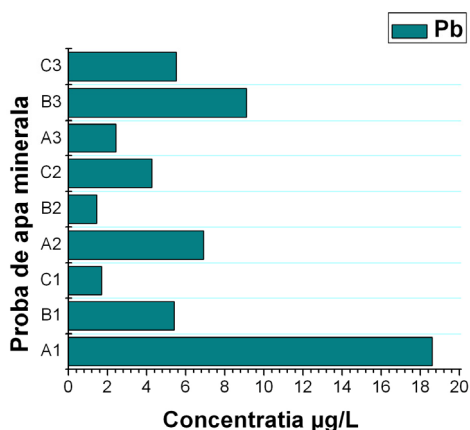


Figura 2.77. Concentrația elementului Pb în probele de apă minerală studiate

Pentru elementul nichel valoarea maximă înregistrată a concentrației în cadrul apelor zonei de vest a fost de 31,74  $\mu\text{g/L}$  la proba A1, zona de centru înregistrează maximul la proba C2 (54,15  $\mu\text{g/L}$ ), iar proba B3 înregistrează maximul de 14,16  $\mu\text{g/L}$  în cadrul zonei de nord.

În figura 2.78. se prezintă variația concentrației elementului nichel din probele de apă minerală studiate.

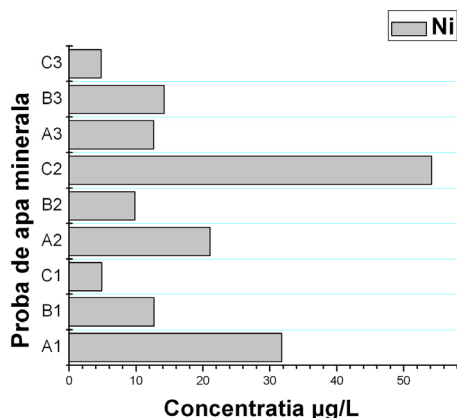


Figura 2.78. Concentrația elementului Ni în probele de apă minerală studiate

Concentrația elementului mangan atinge maximul pentru apele din zona de vest la proba A1 (360  $\mu\text{g/L}$ ), zona de centru înregistrează valoarea maximă pentru mangan la proba C2 (260  $\mu\text{g/L}$ ), iar pentru zona de nord valoarea maximă înregistrată a fost de 352  $\mu\text{g/L}$  în cazul probei A3.

În figura 2.79. se prezintă variația concentrației elementului mangan în cele trei regiuni geografice ale României, din probele de apă minerală luate în studiu. Se constată că în proba C1 nu există mangan.

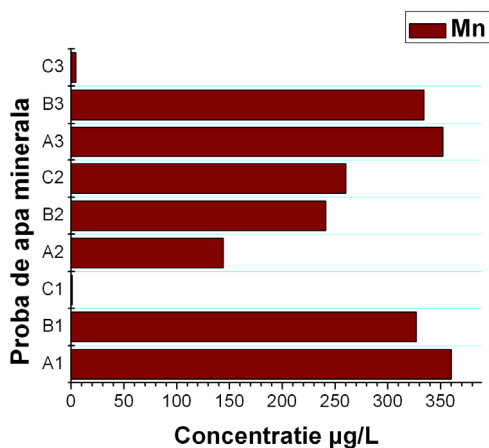


Figura 2.79. Concentrația elementului Mn în probele de apă minerală studiate

Fierul atinge valoarea maximă pentru apele din zona de vest la proba B1 (6 µg/L), zona de centru înregistrează maximum pentru acest element în cazul probei A2 (5,07 µg/L), iar valoarea maximă înregistrată pentru zona de nord a fost de 6,25 µg/L la proba B3.

În figura 2.80. se prezintă concentrația elementului fier în probele de apă minerală analizate.

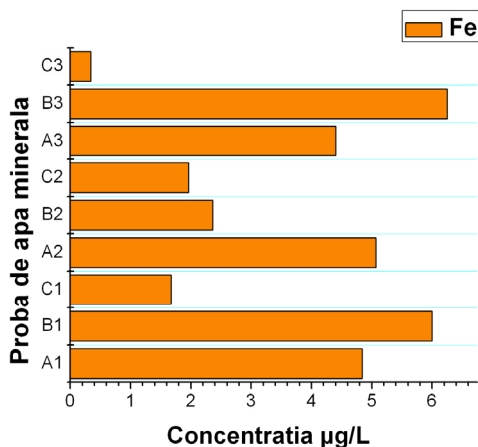


Figura 2.80. Concentrația elementului Fe în probele de apă minerală studiate

Elementul cupru nu a fost identificat în cazul apelor minerale analizate.

Elementul crom a fost identificat în cadrul apelor zonei de vest și de nord într-o singură probă A1 (4,1 µg/L) respectiv B3 (6,13 µg/L), în cadrul zonei de centru acesta înregistrează maximum la proba C2 (1,55 µg/L).

În figura 2.81. este reprezentată concentrația elementului crom în probele

de apă minerală analizate. S-a constatat că în probele B1, C1, B2, A3 și C3 nu s-a identificat elementul crom.

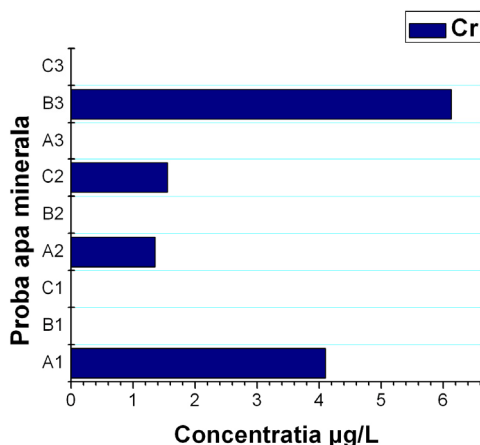


Figura 2.81. Concentrația elementului Cr în probele de apă minerală studiate

Cadmium a înregistrat valoarea maximă a concentrației pentru apele din zona de vest în cazul probei A1 (8,18 µg/L), în cadrul zonei de centru nu a fost identificat, iar pentru zona de nord valoarea maximă a fost de 1,91 la proba A3.

În figura 2.82. este reprezentată concentrația elementului cadmiu în probele de apă minerală studiate. S-a constatat ca din cele nouă probe de apă minerală analizate, elementul cadmiu a fost prezent în cinci probe.

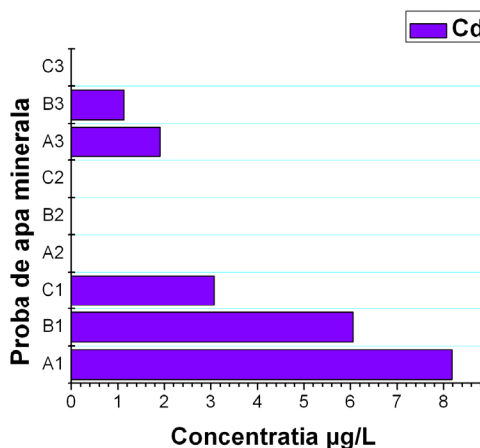


Figura 2.82. Concentrația elementului Cd în probele de apă minerală studiate

În concluzie pentru elementul plumb valoarea maximă înregistrată a concentrației pentru apele din cadrul zonei de vest a fost la proba A1 (18,6 µg/L), elementul nichel înregistrează valoarea maximă în cadrul zonei de centru proba C2 (54,15 µg/L), elementul Mn atinge maximum în cadrul zonei de vest proba A1 (360 µg/L), fierul înregistrează valoarea maximă la proba B3 (6,25 µg/L) din zona de nord, elementul crom înregistrează valoarea maximă de 6,13 µg/L pentru proba B3

din cadrul zonei de nord, iar pentru elementul cadmiu valoarea maximă a fost atinsă la proba A1 (8,18 µg/L) din zona de vest.

În figura 2.83. se prezintă distribuția concentrației elementelor plumb, nichel, mangan, fier cupru, crom și cadmiu, în probele de apă minerală din cele trei zone ale României

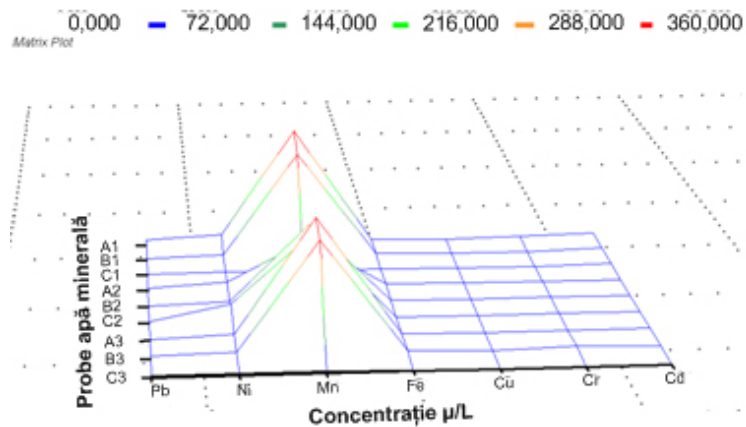


Figura 2.83. Concentrația elementelor Pb, Ni, Mn, Fe, Cu, Cr, Cd în probele de apă minerală din cele trei zone ale României

## II.4. Analiza multivariată (PCA) a datelor experimentale obținute în urma determinării concentrației cationilor și anionilor din apele minerale studiate. [110, 111, 179, 180, 181, 182, 183]

Analiza componentelor principale (PCA – **P**roduct **C**omponent **A**nalysis) formează baza pentru analiza multivariată a datelor.

PCA presupune o aproximare a tabelului de date, matricea de date  $X$ , printr-un produs de două matrici de dimensiuni mai reduse,  $T$  și  $P$ , ce rețin doar informația utilă din  $X$ . Reprezentarea grafică a coloanelor lui  $T$  dă o imagine privind "formele obiectului" pentru  $X$  și, în mod analog, reprezentarea liniilor matricii  $P$  conduce la "formele variabilelor".

Această metodă de analiză presupune următoarele etape:

- se caută o direcție în spațiul proprietăților după care datele au varianță maximă; direcția respectivă se numește prima componentă principală ( $PC1$ ) și fiecare formă se proiectează pe această direcție, rezultând astfel o reprezentare monodimensională a datelor (figura 2.84).

- se poate căuta și o a doua componentă principală ( $PC2$ ), a cărei direcție este perpendiculară pe prima și respectă condiția de varianță maximă.

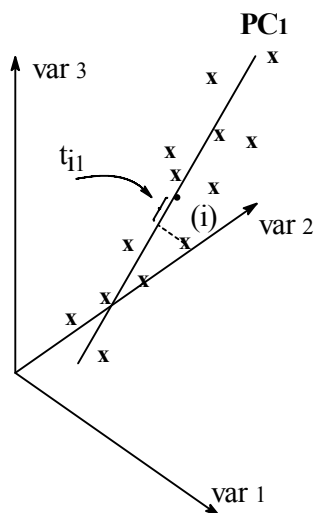


Figura 2.84. Matricea  $X(N,K)$  a datelor, cu  $N$  puncte în spațiul  $K$ -dimensional. În figură se prezintă un spațiu tridimensional și prima componentă principală ( $PC1$ ). "Scorul" unui obiect,  $(t_i)$ , este proiecția sa ortogonală pe această direcție, iar coeficienții direcționali ai liniei formează vectorul "loading",  $p_k$ .

Fundamentul matematic al analizei PCA pornește de la centrarea coloanelor matricii  $X$  față de medii:

$$x_{cent,ij} = x_{ij} - \bar{x}_j; \quad \bar{x}_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_{ij} \quad (2.16)$$

Găsirea noilor axe  $PC$  reprezintă, de fapt, rotirea axelor sistemului de coordonate original, astfel că:

$$T = X \cdot P \quad (2.17)$$

unde:  $X(N,K)$  - matricea variabilelor independente;

$P(K,K)$  - matricea de rotație (cosinusurile directe de rotație).

Determinarea matricii de rotație  $P$  se poate face prin mai multe metode: manipularea relației matriciale de mai sus pentru a obține o problemă de vectori proprii - valori proprii, metode iterative (*NIPALS*), descompunere în valori singulare (*SDV*).

Matricea  $T$  va conține coloanele  $t_{ij}$  cu varianță din ce în ce mai mică, la deplasarea  $1 \rightarrow K$ , astfel încât conținutul de informație se va modifica în același mod. Se poate scrie:

$$t_1^T \cdot t_1 > t_2^T \cdot t_2 > \dots \quad (2.18)$$

Matricea  $P$  conține coloane ortogonale (din principiul metodei), astfel că inversa și transpusa acesteia sunt identice. Prin calcule simple, relația matricială de mai sus devine:

$$X = T \cdot P^{-1} = T \cdot P^T \quad (2.19)$$

cu  $X$  conținând atât informație utilă, cât și zgomot. Din considerentele prezentate mai sus rezultă că se poate stabili un număr de componente principale,  $A$ , ce posedă informația utilă, restul fiind doar zgomot ce se acumulează în așa-numita matrice a erorilor,  $E$ . Ecuația de mai sus devine:

$$X(N,K) = {}^*T(N,A) \cdot {}^*P^T(A,K) + E(N,K) = {}^*X(N,K) + E(N,K) \quad (2.20)$$

unde matricea  ${}^*T$  reprezintă matricea înregistrărilor (scores), iar  ${}^*P^T$  este matricea încărcărilor (loadings). Ținând cont de centrarea valorilor  $x_{ij}$  în jurul valorilor medii, relația devine:

$$X(N,K) = I(N,I) \cdot \bar{x}^T(I,K) + {}^*T(N,A) \cdot {}^*P^T(A,K) + E(N,K) \quad (2.21)$$

unde  $I$  este un vector cu elemente 1, iar  $\bar{x}$  este vectorul având ca elemente valorile medii.

Există mai multe metode de stabilire a numărului de componente principale,  $A$ , cele mai utilizate fiind procedeele care folosesc valorile proprii ale acestora (descompunere în valori singulare), metodele de reprezentare grafică a varianțelor funcție de numărul de componente principale sau procedeele de validare încrucișată.

➤ Reprezentarea vectorilor  $t$  unul față de altul ( $t_p = f(t_q)$ ) poate da informații referitoare la similarități și posibila grupare a obiectelor studiate. În același mod, reprezentarea vectorilor  $p_r = f(p_s)$  scoate în evidență similaritățile dintre proprietățile studiate, dar și importanța relativă a anumitor variabile (proprietăți) în construirea modelului.

➤ **Analiza multivariată în general și analiza componentelor principale (PCA) în special sunt instrumente de analiză statistică foarte puternice, care permit extragerea informațiilor utile din cantități mari de date, care pot fi doar mărimi mai mult sau mai puțin independente. În domeniul alimentar, analiza multivariată este foarte mult utilizată în special în analiza senzorială (unde nu există variabile dependente bine definite), dar și în clasificarea și evidențierea importanței unor caracteristici în cazul falsificării unor alimente, a stabilirii zonelor de proveniență sau găsirea similarităților între diferite sorturi alimentare.**



**II.4.1. Rezultate statistice obținute în urma analizei componentelor principale (PCA). Analiza PCA a datelor obținute prin spectrometrie de absorbție atomică (AA)**

➤ Analiza multivariată PCA a datelor de spectrometrie atomică pentru probele de apă minerală au indicat o clasificare bună a probelor B și C (cu excepția B3), probele grupându-se în partea stânga-jos a graficului scorurilor (figura 2.85), varianța datelor fiind explicată în proporție de 100% de primele trei componente principale (47% PC<sub>1</sub>, 49% PC<sub>2</sub> și 4% PC<sub>3</sub>). Aceeași grupare se observă mai bine la reprezentarea tridimensională a dependenței PC<sub>3</sub> *versus* PC<sub>1</sub>, PC<sub>2</sub> (figura 2.86). Se poate observa că în reprezentarea PC<sub>3</sub> *versus* PC<sub>1</sub>, această grupare a probelor nu mai este evidentă (figura 2.87). Responsabile pentru această clasificare sunt variabilele independente date de concentrațiile de Na și Ca în principal, prima pentru PC<sub>1</sub>, iar cea de-a doua în special pentru PC<sub>2</sub> (figura 2.88). În figura 2.89 este reprezentată varianța reziduală a datelor pentru analiza PCA a datelor de concentrație de elemente minore și în urme obținute prin spectrometrie de absorbție atomică în cazul probelor de ape minerale. [110, 111, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185]

Tabelul 2.28. Datele de intrare pentru analiza multivariată PCA a concentrației elementelor Na, K, Ca, Mg. (mg/L)

Proba	Na	K	Ca	Mg
A1	294	9,2	133	40,5
B1	121	5,1	98	33,5
C1	1,1	0,29	76	2,7
A2	93	12,9	274	85
B2	27,4	1,1	76	32
C2	88	8,9	84	38,5
A3	19,2	3,4	330	5,4
B3	223	47,4	184	76
C3	25,1	4,7	141	45

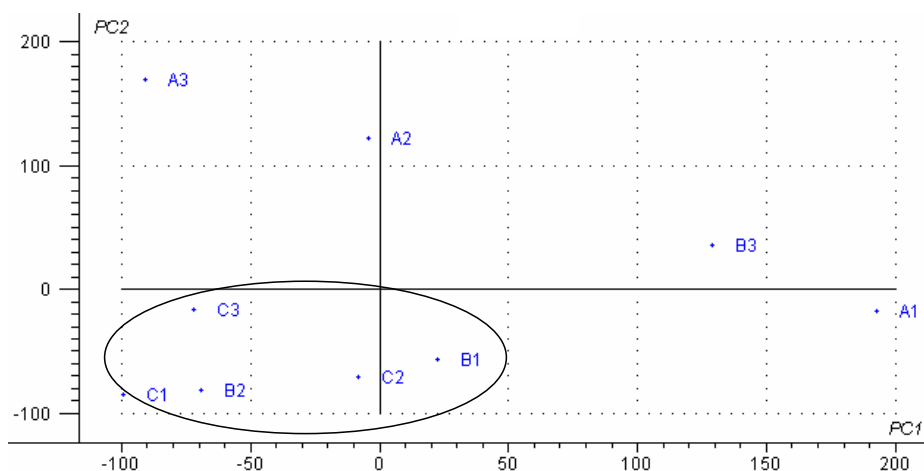


Figura 2.85. Graficul scorurilor PC<sub>2</sub> *versus* PC<sub>1</sub> în cazul analizei PCA utilizând toate datele obținute din analiza prin spectrometrie de absorbție atomică a probelor de apă minerală studiate

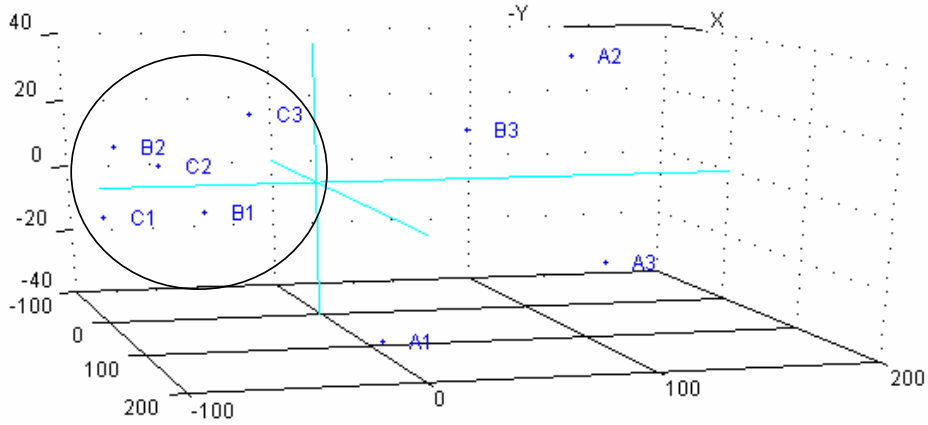


Figura 2.86. Graficul scorurilor  $PC_3$  versus  $PC_1, PC_2$  în cazul analizei PCA utilizând toate datele obținute din analiza prin spectrometrie de absorbție atomică a probelor de apă minerală studiate

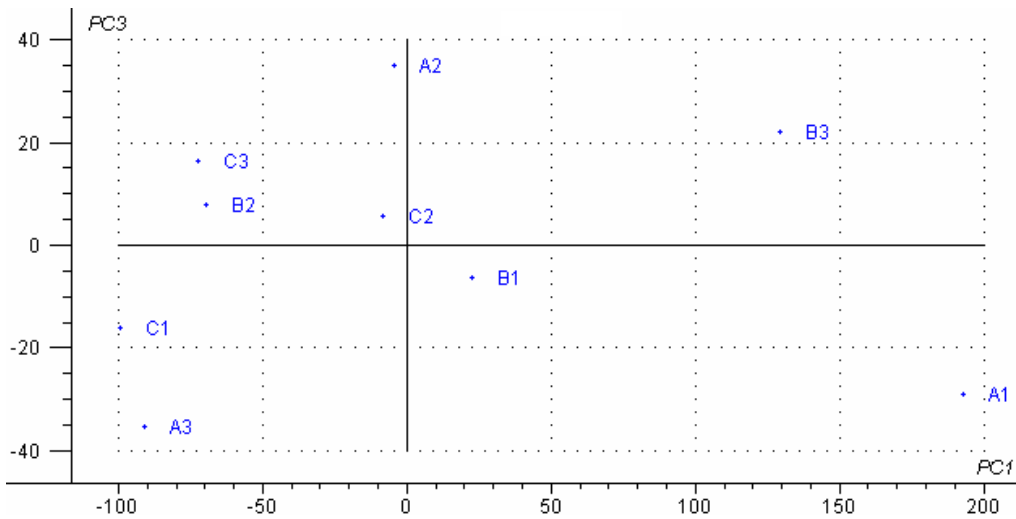


Figura 2.87. Graficul scorurilor  $PC_3$  versus  $PC_1$  în cazul analizei PCA utilizând toate datele obținute din spectrometria de absorbție atomică a probelor de apă minerală studiate

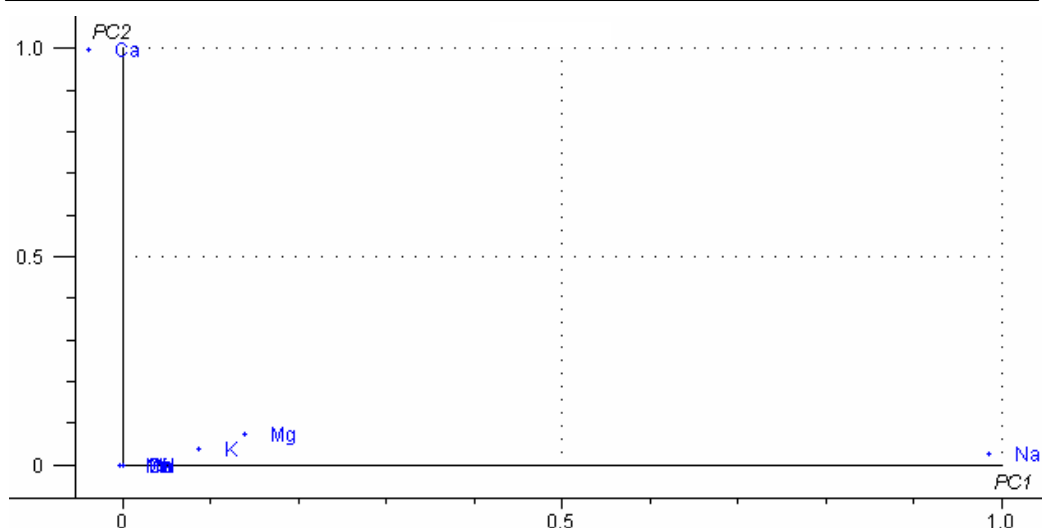


Figura 2.88. Graficul înregistrărilor PC<sub>2</sub> versus PC<sub>1</sub> în cazul analizei PCA utilizând toate datele obținute din spectrometria de absorbție atomică a probelor de apă minerală studiate

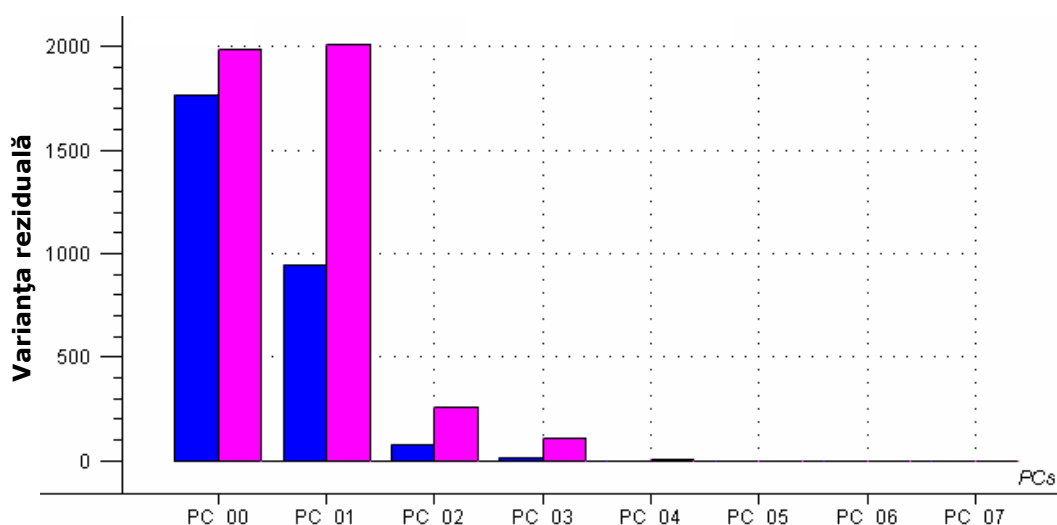


Figura 2.89. Varianța reziduală în cazul analizei PCA utilizând toate datele obținute din spectrometria de absorbție atomică a probelor de apă minerală studiate

S-a încercat utilizarea datelor de concentrație pentru elementele minore (Na, K, Ca, Mg) în analiza multivariată și s-a constatat o grupare a probelor B și C similară cazului precedent, aici varianțele explicate fiind în ordine: 38%, 56% și 5% (figura 2.90.), gruparea fiind datorată în principal concentrațiilor pentru Na și Ca (figura 2.91). [111, 151, 179, 180, 183, 184, 185, 186]

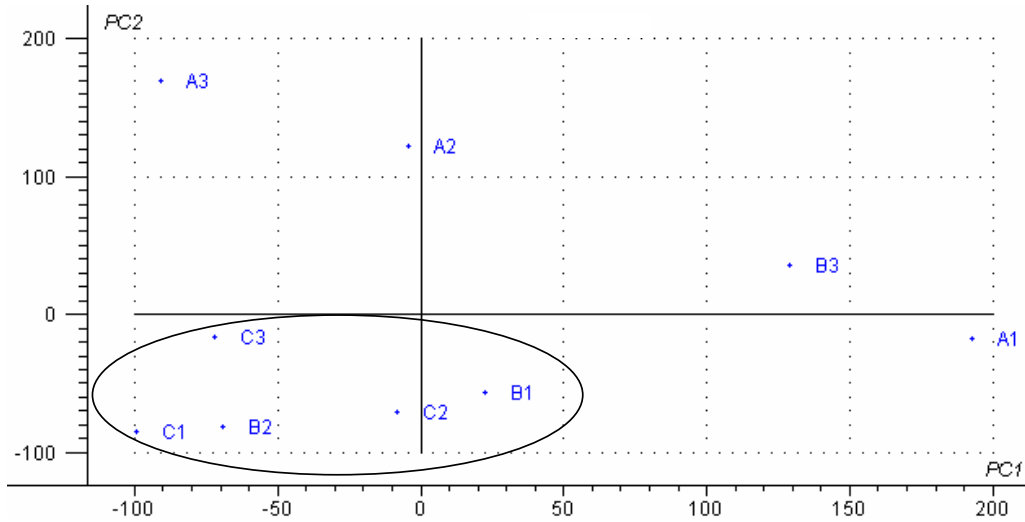


Figura 2.90. Graficul scorurilor  $PC_2$  versus  $PC_1$  în cazul analizei PCA utilizând datele din spectrometria de absorbție atomică pentru concentrația elementelor minore (Na, K, Ca, Mg) la probele de apă minerală studiate

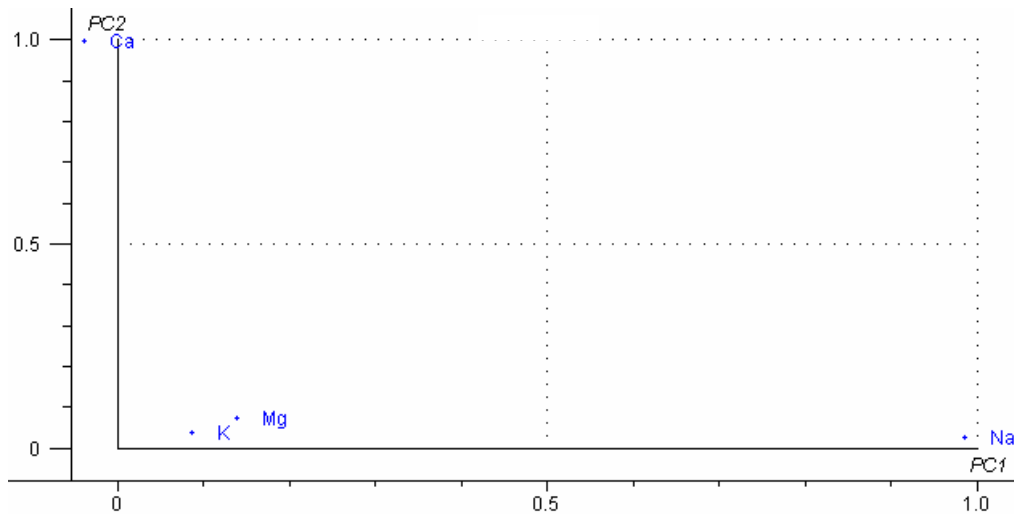


Figura 2.91 Graficul înregistrărilor  $PC_2$  versus  $PC_1$  în cazul analizei PCA utilizând datele din spectrometria de absorbție atomică pentru concentrația elementelor minore (Na, K, Ca, Mg) la probele de apă minerală studiate

Nu același lucru se întâmplă dacă se iau în analiză variabilele corespunzătoare concentrațiilor elementelor în urme (Pb, Ni, Mn, Fe, Cu, Cr, Cd). Această analiză a condus la o grupare foarte bună (în partea din stânga-centru a graficului scorurilor) a probelor A și B, probele C fiind răspândite neregulat (figura 2.92). Varianța explicată este de aproape 100% pentru prima componentă principală iar responsabile pentru clasificare sunt în principal concentrațiile pentru Mn, Ni și chiar Pb (figura 2.93). [111, 151, 179, 180, 183, 184, 185, 186]

Tabelul. 2.29. Datele de intrare pentru analiza multivariată PCA a concentrației elementelor Pb, Ni, Mn, Fe, Cu, Cr, Cd ( $\mu\text{g/L}$ )

Proba	Pb	Ni	Mn	Fe	Cu	Cr	Cd
A1	18,60	31,74	360	4,84	0,000	4,10	8,18
B1	5,40	12,66	327	6,00	0,000	0,000	6,05
C1	1,70	4,89	0,81	1,67	0,000	0,000	3,07
A2	6,90	21,04	144	5,07	0,000	1,35	0,000
B2	1,45	9,81	241	2,36	0,000	0,000	0,000
C2	4,27	54,15	260	1,96	0,000	1,55	0,000
A3	2,43	12,61	352	4,40	0,000	0,000	1,91
B3	9,11	14,16	334	6,25	0,000	6,13	1,13
C3	5,51	4,78	4,395	0,34	0,000	0,000	0,000

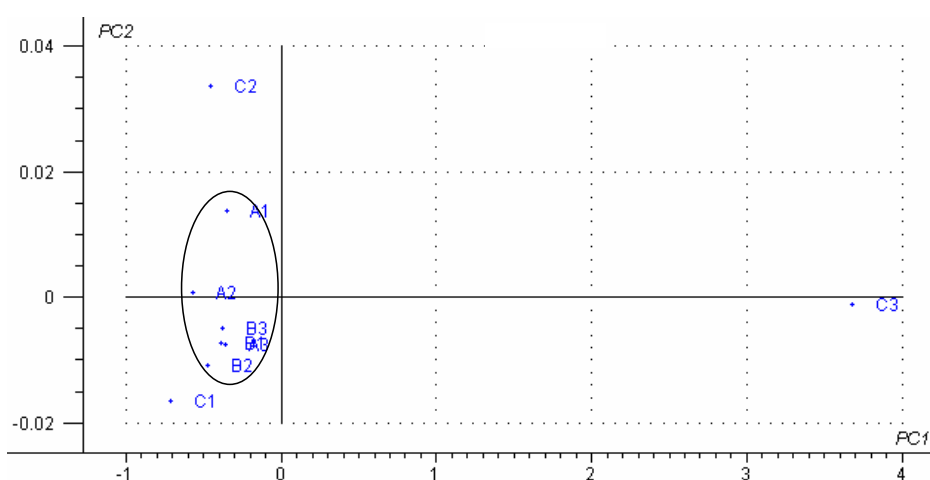


Figura 2.92. Graficul scorurilor  $PC_2$  versus  $PC_1$  în cazul analizei PCA utilizând datele din spectrometria de absorbție atomică pentru concentrația elementelor în urme (Pb, Ni, Mn, Fe, Cu, Cr, Cd) la probele de apă minerală studiate

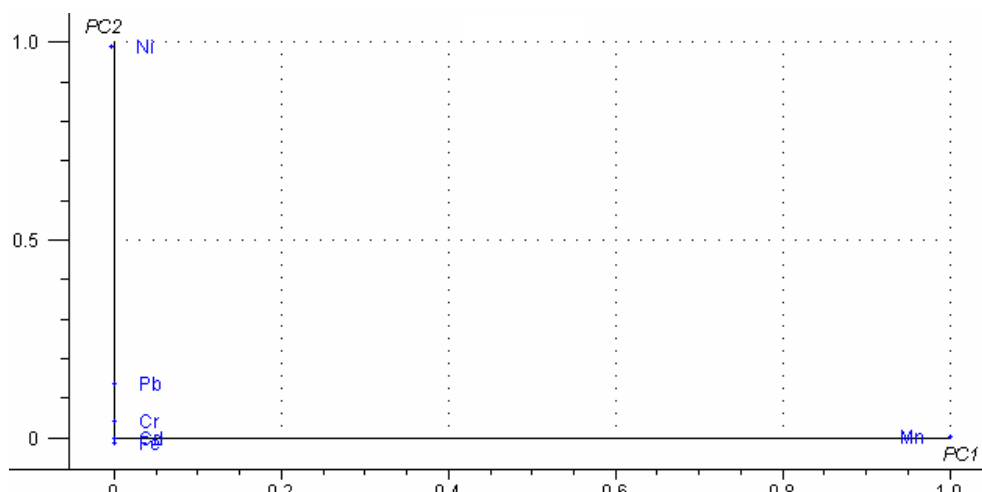


Figura 2.93. Graficul înregistrărilor  $PC_2$  versus  $PC_1$  în cazul analizei PCA utilizând datele din spectrometria de absorbție atomică pentru elementele în urme (Pb, Ni, Mn, Fe, Cu, Cr, Cd) la probele de apă minerală studiate

### II.4.2. Rezultate statistice obținute prin metoda analizei componentelor principale (PCA). Analiza PCA a datelor obținute în urma determinării concentrației anionilor și cationilor din apele minerale studiate prin metoda (HPIC)

#### Analiza PCA a datelor obținute în urma determinării concentrației anionilor din apele minerale studiate

În cazul analizei componentelor principale utilizând datele de concentrație a anionilor prezenți în apele minerale nu s-a constatat o grupare evidentă a probelor, acestea fiind relativ uniform distribuite pe graficul scorurilor (figura 2.94), părând totuși să aibă influența asupra distribuției în special ionii clorură și azotat (figura 2.95.). [110, 111, 151, 179, 180, 181, 183, 184, 185, 186]

Tabelul 2.30. Datele de intrare pentru analiza multivariată PCA a concentrației anionilor (mg/L)

Proba	F <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
A1	0.000	0.000	126.659	22.823
B1	0.099	0.000	34.454	43.803
C1	0.000	3,511	0,450	24.111
A2	2.140	0.000	13.953	25.435
B2	0.490	0.000	0.272	16.280
C2	0.126	1,328	14.439	0.000
A3	0.556	0.000	5.175	44.468
B3	0.000	5.167	104.943	32.700
C3	0.377	1.629.	4.397	13.754

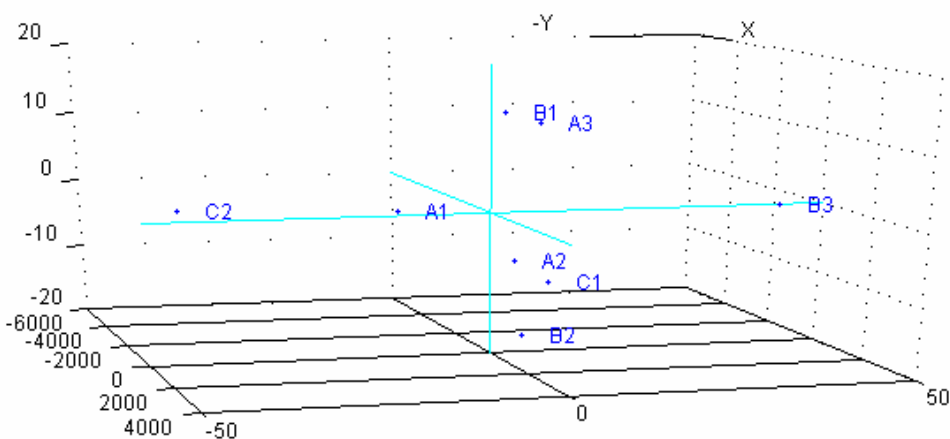


Figura 2.94. Graficul scorurilor PC<sub>3</sub> versus PC<sub>1</sub>, PC<sub>2</sub> în cazul analizei PCA utilizând datele de concentrație a anionilor din probele de apă minerală

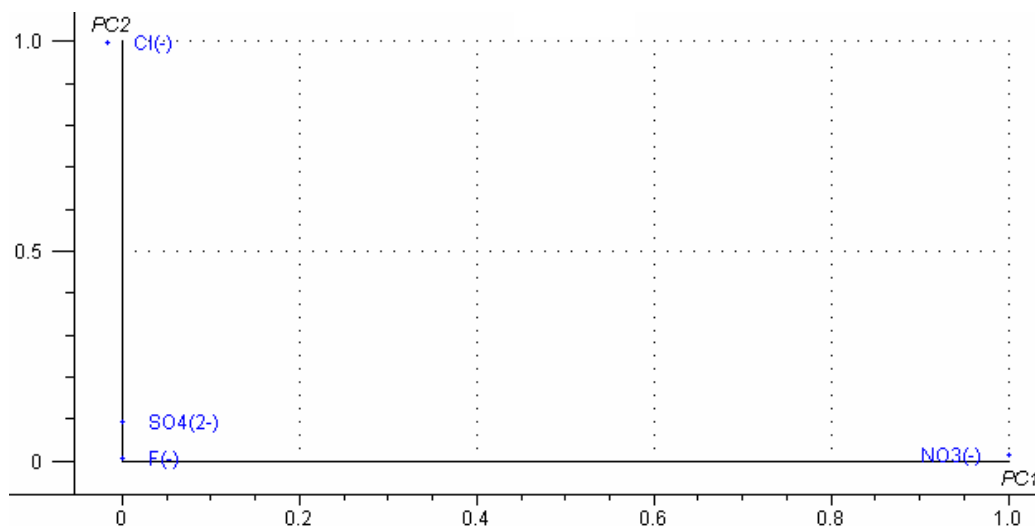


Figura 2.95. Graficul înregistrărilor PC<sub>3</sub> versus PC<sub>1</sub>, PC<sub>2</sub> în cazul analizei PCA utilizând datele de concentrație a anionilor din probele de apă minerală

#### Analiza PCA a datelor obținute în urma determinării concentrației cationilor din apele minerale studiate

Dacă se iau în analiza PCA datele de concentrație pentru cationi se obține o clasificare similară cazului datelor de spectrometrie de absorbție atomică, și anume o grupare bună a probelor B și C (cu excepția B3) în partea dreaptă a graficului scorurilor (figura 2.96) cu o varianță explicată a datelor de 54%, 41% și 4% pentru primele trei componente principale. Din graficul înregistrărilor (figura 2.97) se observă importanța variabilelor pentru această clasificare: concentrația Ca<sup>2+</sup> pentru prima componentă principală și Na<sup>+</sup> pentru cea de-a doua. Chiar și Mg<sup>2+</sup> pare să aibă importanță în această clasificare. De asemenea, există o bună corelare între varianța reziduală pentru probe (cu albastru în figura 2.98) și pentru variabile (cu roz în figura 2.98). [111, 151, 179, 180, 182, 183, 184, 185, 186]

Tabelul 2.31. Datele de intrare pentru analiza multivariată PCA a concentrației cationilor (mg/L)

Proba	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
A1	0.097	235.849	0.000	11.199	33.125	118.214
B1	0.019	118.86	1.628	4.051	40.681	106.076
C1	0.000	0.95	0.035	0.437	3.087	60.003
A2	0.213	86.269	0.000	18.445	101.723	349.629
B2	0.000	30.02	0.000	1.377	45.798	97.994
C2	0.084	70.549	0.000	43.289	43.289	107.104
A3	0.033	19.639	0.23	2.877	9.776	376.095
B3	0.719	236.881	12.108	39.48	94.802	268.946
C3	0.029	20.866	0.000	3.552	50.22	140.939

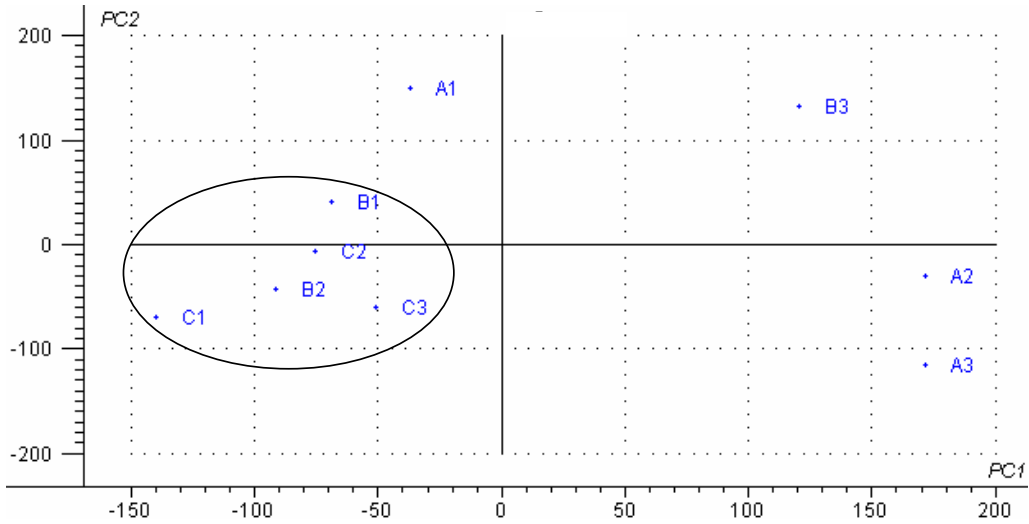


Figura 2.96. Graficul scorurilor  $PC_3$  versus  $PC_1$ ,  $PC_2$  în cazul analizei PCA utilizând datele de concentrație a cationilor din probele de apă minerală

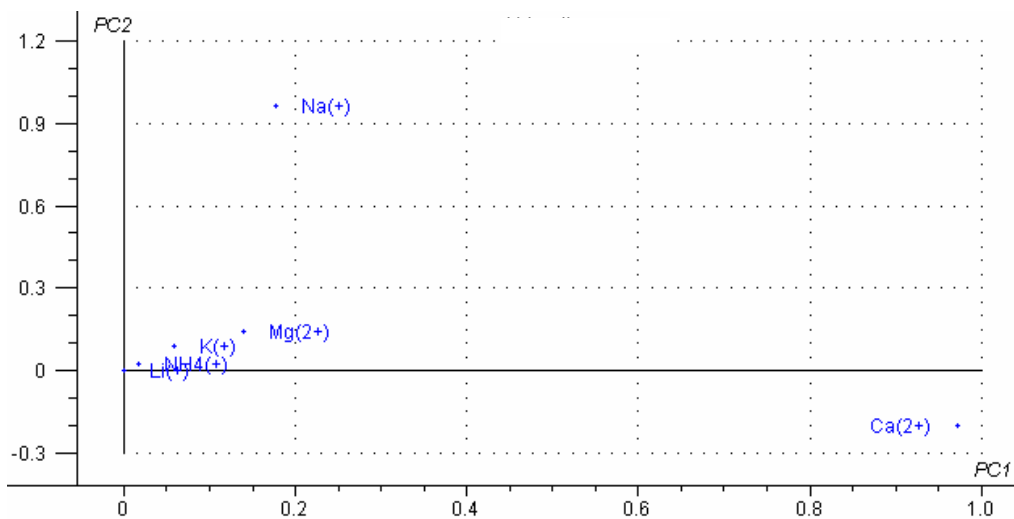


Figura 2.97. Graficul înregistrărilor  $PC_3$  versus  $PC_1$ ,  $PC_2$  în cazul analizei PCA utilizând datele de concentrație a cationilor din probele de apă minerală



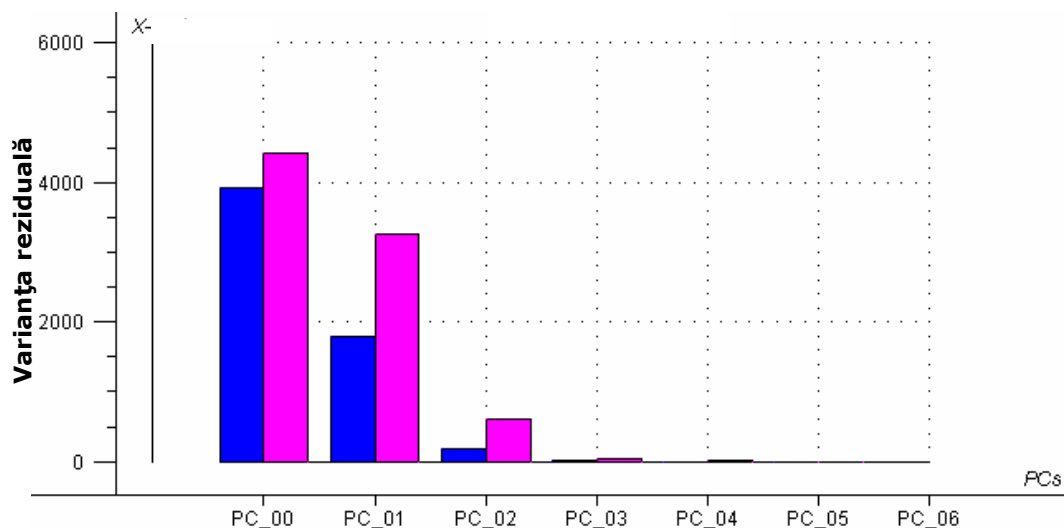


Figura 2.98. Varianța reziduală în cazul analizei PCA utilizând datele de concentrație a cationilor din probele de apă minerală

**Analiza multivariată (PCA) efectuată în acest capitol prin graficele reprezentate în trei dimensiuni, aduce o tratare mai evoluată și mai critică în prelucrarea datelor experimentale prezentate anterior.**

**Interpretarea acestor grafice conduce la o posibilitate de sistematizare și clasificare a apelor minerale din cele trei zone ale României (vest, centru și nord), după conținutul de anioni și cationi.**

**Pe baza acestor interpretări se poate efectua o simulare numerică în vederea predicției conținutului de minerale în surse noi de ape minerale.**

**Din acest motiv, consider că cel puțin la ora acuală, acest lucru reprezintă o noutate pentru studiul apelor minerale naturale din România.**

### **III PROCESSE ȘI TEHNOLOGII DE DEFERIZARE A APELOR MINERALE. MODELE MATEMATICE PENTRU FAZA DE DEFERIZARE**

În acest capitol sunt prezentate o serie de procese și tehnologii de deferizare a apelor minerale care la ora actuală se utilizează în țara noastră.

În cele ce urmează ca studiu de caz s-a considerat procesul de deferizare al unei ape minerale naturale.

S-a încercat să se elaboreze un model matematic teoretic pentru procesul de deferizare din tehnologia de obținere a apei minerale.

În vederea determinării structurii modelului general s-a utilizat metodologia clasică, respectiv determinarea modelelor matematice a fiecărui proces fizico-chimic în parte și apoi combinarea ecuațiilor obținute.

#### **III.1. Deferizarea (Demanganizarea) [14, 22, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198]**

Apele minerale care se îmbuteliază în vederea comercializării pot fi medicinale sau de masă. Folosirea în România a apelor minerale îmbuteliate în scopuri medicinale este încă foarte redusă, întrucât specialiștii nu sunt în unanimitate de acord în ceea ce privește conservarea integrală a proprietăților terapeutice în timpul operațiunilor de îmbuteliere, transport și depozitare. Pentru aceste ape minerale nu se pune desigur problema efectuării unor operațiuni de condiționare, apa se îmbuteliază la sursă în starea naturală chiar dacă după îmbuteliere se produc precipitări, floculări și sedimentări.

Pentru apa de masă situația este cu totul diferită, valoarea comercială a produsului depinzând în mare măsură și de aspectul pe care apa îl are în momentul în care ajunge la consumator. De aceea, se iau toate măsurile ca după îmbuteliere apa să rămână perfect limpede și să nu se producă nici un fel de sedimentări.

Întrucât multe din apele minerale de masă în stare naturală conțin săruri solubile de fier și de mangan, care după îmbuteliere pot precipita conferind apei un aspect tulbure, neplăcut, se impune în numeroase cazuri efectuarea prealabilă a deferizării, concomitent realizându-se și demanganizarea.

Procesul de deferizare privit în ansamblu constă în oxidarea sărurilor de fier și de mangan, în care fierul și manganul sunt divalente, pentru transformarea lor în săruri insolubile, în care fierul este trivalent și manganul heptavalent, după care urmează reținerea precipitatelor formate, prin filtrare. Pentru aceasta este necesar să se efectueze următoarele operațiuni:

➤ reducerea concentrației dioxidului de carbon liber până la o limită care să facă posibilă oxidarea ulterioară. Se menționează că în cazul apelor minerale cu alcalinitate ridicată nu este necesară pentru deferizare eliminarea totală a dioxidului de carbon dizolvat, ca în cazul apelor obișnuite;

➤ oxidarea sărurilor feroase și manganoase solubile și transformarea lor în săruri insolubile;

➤ coagularea cu reactivi chimici a dispersiilor coloidale în vederea îmbunătățirii procesului de reținere prin decantare și filtrare; această operațiune nu este admisă în cazul apelor, minerale;

➤ filtrarea prin medii poroase pentru reținerea suspensiilor cu sau fără decantare prealabilă; filtrarea prin nisip permite chiar reținerea parțială a fierului divalent în stare ionică prin acțiuni conjugate cum sunt reținerea în masa granulară, adsorbția, chemosorbția și oxidarea catalitică.

Pentru apele minerale reducerea concentrației dioxidului de carbon se face prin degazare, ne fiind admisă tratarea apei cu lapte de var, ca în cazul unor ape obișnuite de alimentare, deoarece de regulă este vorba de concentrații mari de gaz care trebuie să fie valorificat și pentru a evita reacții chimice nedorite.

Oxidarea se poate realiza folosind oxigenul din aerul atmosferic, sau diferiți reactivi chimici.

Oxidarea prin aerare este cea mai frecvent folosită în cazul apelor obișnuite de alimentare, fiind ieftină și ușor de realizat, prin pulverizare, insuflare de aer sau prin agitare mecanică. În cazul apelor minerale, deși se practică pe scară largă, prezintă dezavantaje majore care impun anumite restricții. Astfel contactul apei minerale cu aerul atmosferic este de nedorit, deoarece intensitatea oxidării este greu de controlat și de limitat la strictul necesar și totodată este posibilă infectarea apei cu microorganisme, uneori periculoase din punct de vedere sanitar.

Introducerea în apă a unei cantități de oxigen insuficientă are ca efect oxidarea parțială a sărurilor feroase și deferizarea incompletă a apei.

Introducerea în apă a unei cantități de oxigen în exces are ca efect eliminarea și pierderea unei cantități suplimentare de dioxid de carbon care în mod normal ar putea fi păstrată în apă și, ceea ce este mai grav, dezvoltarea în filtre a unor bacterii, care prin metabolismul lor fac să apară în apa filtrată azotați. De altfel în ultima vreme s-a constatat că o oxidare parțială a fierului divalent și realizarea unei anumite proporții între fierul divalent și fierul total este de natură să îmbunătățească procesul de reținere în filtrele cu nisip.

Se recomandă realizarea unei aerări moderate care are efecte favorabile datorită următorilor factori:

➤ filtrul asigură pe lângă rolul de reținere a flocoanelor formate și un efect de adsorbție și cataliză în care intervin forțe de interacțiune de natură, fizico-chimică și electrică între compușii de fier și granulele din stratul filtrant, cu valori mult superioare celor care acționează în cazul unei simple colmatări cu flocoane a interspațiilor dintre granule;

➤ folosirea mai bună a stratului filtrant în adâncime, decât în cazul aerării intensive, când majoritatea precipitatelor de hidroxid feric se rețin la suprafața stratului filtrant;

➤ posibilitatea de a mări vitezele de filtrare față de metoda tradițională, astfel încât să se ajungă la viteze de 13 - 14 m/h la filtrele cu nivel liber și de 20 - 30 m/h la filtrele sub presiune, datorită faptului că fixarea prin adsorbție și cataliză a sărurilor de fier pe particulele de nisip este mult mai stabilă.

Considerentele de mai sus pledează pentru o aerare moderată în turnuri de contact închise în care aerul să fie introdus sub un control riguros și cu debitul minim necesar, care va fi determinat teoretic și verificat experimental.

În plus, considerente de ordin igienic impun folosirea aerului cel puțin filtrat, dacă nu este posibil să fie și dezinfectat prin trecerea printr-un fascicul de raze ultraviolete sau printr-un scrubler cu o soluție oxidantă (apă de clor, apă oxigenată etc).

Pentru realizarea aerării moderate și reducerea pierderilor de dioxid de

carbon, se recomandă ca aerarea să se facă pentru un procent de 25 - 30% din apa care urmează să fie deferizată și amestecarea acesteia cu apa neaerată, astfel încât să se realizeze o concentrație de oxigen dizolvat de maxim 1 mg/L pentru 7 mg/L fier divalent. Această soluție contribuie la menținerea în apă a unei concentrații mai mari de dioxid de carbon dizolvat.

Este de menționat că indiferent dacă aerarea prin insuflare se face pentru toată apa care se deferizează sau numai pentru un procent din aceasta, aerul și gazele care se evacuează trebuie să fie captate și dioxidul de carbon să fie separat gravitațional pentru a fi reutilizat.

Deși sunt foarte rar folosite metodele de oxidare cu ajutorul reactivilor chimici, sunt de recomandat deoarece prin utilizarea lor se poate evita contactul apei minerale cu mediul exterior și totodată se poate ține sub control oxidarea, pentru a se realiza în mod strict la nivelul dorit. [22, 187, 189, 190, 191, 192, 193, 195]

Tratarea cu ozon care se folosește în cazul apelor obișnuite de alimentare, cu conținut de fier și mangan, se poate folosi pentru apele minerale feruginoase, doza de ozon variind liniar în funcție de concentrația ionilor de fier divalent. Teoretic sunt necesare 0,42 mg ozon pentru a oxida 1 mg de fier divalent, cu mențiunea că dacă se face filtrare prin nisip nu este necesară oxidarea întregii cantități de fier divalent.

Pentru ca operațiunea de ozonare să se realizeze în condiții mai eficiente, este posibil să se ozoneze numai un sfert din debitul de tratat care apoi să se amestece cu restul apei, astfel încât să se realizeze concentrația de ozon necesară.

Timpul de contact în bazinele de reacție este de 5 - 15 min. Desigur că datele de mai sus trebuie privite ca indicative, în fiecare caz în parte fiind necesară definitivarea tehnologiei pe baza unor experimentări la scară pilot.

În România oxidarea apelor minerale feruginoase cu ozon nu se folosește, datorită costului ridicat și consumului de energie care este de 50 Wh pentru producerea unui gram de ozon.

Tratarea cu permanganat de potasiu are avantajul că permite o oxidare strict controlată, dar reactivul folosit este relativ scump, astfel că tehnologia nu este utilizată la scară industrială.

Tratarea cu clor gazos este foarte economică, dar nu în toate cazurile eficientă, ca de exemplu în prezența substanțelor humice, astfel că aplicabilitatea ei trebuie să fie în prealabil testată. Doza de clor necesară pentru oxidare este de 1,6 mg/L clor pentru 1 mg/L fier divalent, ceea ce corespunde unui randament de utilizare a clorului de 40%.

Instalațiile sunt de tipul celor utilizate la dezinfectarea apei obișnuite de alimentare, dar trebuie preferate instalațiile închise, izolate față de aerul atmosferic.

### **III.1.1. Prezentarea tehnologiilor utilizate pentru deferizarea apelor minerale din România [14, 22, 87, 185, 190, 191, 192, 196, 199, 200, 201]**

Primele instalații de deferizare de tip industrial pentru ape minerale au fost realizate în România începând din a doua jumătate a secolului al XX-lea, odată cu dezvoltarea pe care a căpătat-o îmbutelierea apelor carbogazoase.

Cele mai multe din aceste instalații au fost concepute pe baza experienței ce exista în deferizarea apelor potabile și industriale, astfel că fiind vorba de ape cu proprietăți fizico-chimice specifice, în exploatare au apărut dificultăți și nu s-a

obținut întotdeauna eficiența scontată.

Apa minerală de la Buziaș este atermală, carbogazoasă, dicarbonată, clorurată, sodică, feruginoasă. Astfel, dioxidul de carbon liber dizolvat variază între 2000 și 2600 mg/L, bicarbonatul între 630 și 680 mg/L, clorul între 125 și 140 mg/L, sodiul între 135 și 160 mg/L, fierul divalent între 14 și 18 mg/L, manganul între 0,45 și 0,65 mg/L, iar pH - ul între 5,5 și 5,7.

Tehnologia de deferizare folosită cuprinde aerarea apei, reținerea fierului și aerare suplimentară în prefiltre percolatoare, decantare și filtrare finală (figura 3.1.), capacitatea instalației fiind de 14,5 m<sup>3</sup>/h.

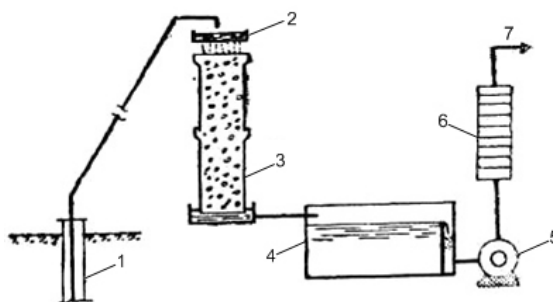


Figura 3.1. Schema tehnologică de deferizare a apei minerale Buziaș:  
1 - puț forat echipat cu pompă submersibilă; 2 - tavă cu fundul perforat; 3 - prefiltre percolatoare; 4 - decantor; 5 - pompă; 6 - filtru cu plăci de carton; 7 - către linia de îmbuteliere.

Aerarea se realizează prin simpla cădere a apei în prefiltre, de la înălțimea de 80 cm, distribuția făcându-se cu ajutorul unui dispozitiv metallic în formă de tavă cu fundul perforat.

Prin această operațiune dioxidul de carbon liber dizolvat se reduce la valori între 1200 și 1700 mg/L, 15% din fierul divalent se oxidează sub formă de fier trivalent și concentrația oxigenului dizolvat crește de la zero la valori cuprinse între 2 și 4,5 mg/L. Prefiltrele percolatoare sunt realizate în trei unități plasate în aer liber, formate fiecare din câte două tuburi de beton armat cu mufă, montate vertical în bazine de colectare a apei, tuburile având diametrul de 1,3 m și înălțimea totală de 3 m. Ca material de umplutură se folosește balast de râu sortat și spălat, cu dimensiuni între 30 și 120 mm.

Prin percolarea apei în prefiltre, dioxidul de carbon liber dizolvat se reduce în continuare la valori cuprinse între 800 și 1300 mg/L, oxigenul dizolvat crește la valori cuprinse între 4 și 7 mg/L, pH - ul crește până la 5,8, iar fierul total se reduce de la 3 până la 7 mg/L, din care 35 - 50% reprezintă fier trivalent. Datorită prefiltrelor percolatoare care sunt amplasate în aer liber, temperatura apei variază foarte mult în funcție de temperatura exterioară.

Materialul de umplutură se scoate din prefiltre de 2 - 3 ori pe an și se spală cu soluție de acid clorhidric. Operațiunea durează 4 - 5 zile pentru fiecare prefiltre. După repunerea în funcțiune, reamorsarea reținerii fierului necesită 10 zile, timp în care apa prefiltrată se evacuează la canalizare, deoarece are un conținut ridicat de fier.

Decantarea apei prefiltrate se face într-un bazin din beton armat, deschis, în care apa circulă orizontal, timpul total de parcurgere fiind de 100 min. La trecerea prin decantor se mai pierde o parte din dioxidul de carbon liber dizolvat, concentrația acestuia reducându-se la valori de 500 la 800 mg/L, se oxidează

aproape tot fierul divalent, oxigenul dizolvat rămânând la concentrații de 4 - 7 mg/L, iar pH - ul crește până la 6.

Cantitatea de fier trivalent care se reține prin sedimentare în decantor este mică în perioadele în care prefiltrele funcționează normal.

Rezultă că decantorul favorizează oxidarea în continuare a apei, dar eficiența de reținere a flocoanelor de hidroxid feric este limitată. În perioadele în care prefiltrele nu funcționează corespunzător, oxidarea fierului divalent și reținerea fierului trivalent se face în procente mai reduse. Deci decantorul își dovedește în parte utilitatea, prin reținerea unei cantități sporite de flocoane de hidroxid feric, fără însă ca oxidarea suplimentară pe care o realizează, să poată compensa ineficiența prefiltrelor, astfel nu se obține calitatea optimă pentru apa care se îmbuteliază.

Filtrarea finală se realizează într-o singură treaptă, cu ajutorul a două filtre, cu câte 40 plăci din carton filtrant, de tipul celor frecvent folosite în industria alimentară.

Apa filtrată conține în continuare 500 - 800 mg/L dioxid de carbon liber dizolvat, fier total sub 0,3 mg/L, în perioadele în care treptele de tratare anterioare funcționează corect, oxigen dizolvat între 4 și 7 mg/L, indicele pH menținându-se la valoarea maximă 6. Se constată că la trecerea apei prin filtrele cu plăci filtrante se reține numai fierul trivalent, deci oxidat, fierul divalent nefiind reținut.

Tehnologia de deferizare folosită la secția de îmbuteliere Buziaș, în forma descrisă mai sus, prezintă o serie de deficiențe. Astfel, lipsa unor trepte de degazare prealabilă a apei face să se piardă o cantitate importantă de dioxid de carbon, care în mod normal ar putea fi recuperat și folosit la reimpregnarea apei.

Oxidarea apei prin aerare și contactul prelungit cu aerul atmosferic, atât în prefiltre cât și în decantorul deschis, prezintă mai multe efecte negative și anume:

- face posibilă infectarea apei cu diverși germeni care se găsesc în aer;
- contribuie la pierderea de dioxid de carbon prin degajare în atmosferă;
- nu permite controlul strict al oxidării, de regulă realizându-se o supraoxidare, care are ca efect dezechilibrarea chimică cu depunere de carbonați și un consum suplimentar de dioxid de carbon pentru reimpregnare;
- apa își modifică mult temperatura în funcție de temperatura aerului, vara încălzirea fiind accentuată se complică procesul de reimpregnare cu dioxid de carbon;
- operațiunea propriu-zisă de aerare prin dispersare și căderea firelor de lichid de la 80 cm, deși realizează o îmbogățire a apei cu oxigen, nu asigură oxidarea unui procent satisfăcător de fier divalent, datorită duratei de timp foarte scurtă în care are loc. Procesul de oxidare se continuă în treptele următoare de tratare.

Filtrele percolatoare au dezavantaje multiple, întrucât sunt deschise, amplasate în aer liber și nu permit spălarea materialului de umplură decât prin operațiuni care necesită multă manoperă. Operațiunea de spălare cu soluție de acid clorhidric, care nu ar fi necesară dacă s-ar evita depunerea de carbonați printr-o oxidare controlată, conduce la îndepărtarea peliculei de oxid de mangan de pe granulele materialului de umplură, astfel că la repunerea în funcțiune este necesară o perioadă de 10 zile pentru refacerea ei și asigurarea capacității de reținere a fierului și manganului.

Decantarea apare ca nejustificată, cantitatea de hidroxid de fier reținută în perioadele în care prefiltrele funcționează normal fiind nesemnificativă.

Filtrarea finală prin filtre cu plăci de carton filtrant, ca unică treaptă de filtrare, este necorespunzătoare, deoarece pentru reținerea satisfăcătoare a fierului

se impune oxidarea completă a fierului divalent, deci dizolvarea unei cantități sporite de oxigen, ceea ce are ca efect și eliminarea nedorită a unui surplus de dioxid de carbon.

Tehnologia de deferizare utilizată la secția de îmbuteliere Buziaș demonstrează posibilitatea realizării procesului de oxidare a fierului trivalent în prezența unei concentrații ridicate de dioxid de carbon liber dizolvat (800 –1000 mg/L) și pH - ul mai mic de 6, datorită alcalinității ridicate a apei minerale.

Apa minerală de la Sâncrăieni este atermală, carbogazoasă, dicarbonată, calcică, magneziană, feruginoasă. Astfel dioxidul de carbon liber dizolvat variază între 2500 și 2650 mg/L, dicarbonatul între 800 și 900 mg/L, calciul între 130 și 150 mg/L, fierul divalent între 26 și 29 mg/L, manganul între 0,4 și 6,8 mg/L, iar pH - ul între 5,3 și 6.

Tehnologia de deferizare folosită inițial cuprindea: degazare, oxidare prin aerare, decantare, prefiltrare și filtrare prin nisip, și filtrare finală (figura 3.2.), capacitatea instalației fiind de 21,5 m<sup>3</sup>/h.

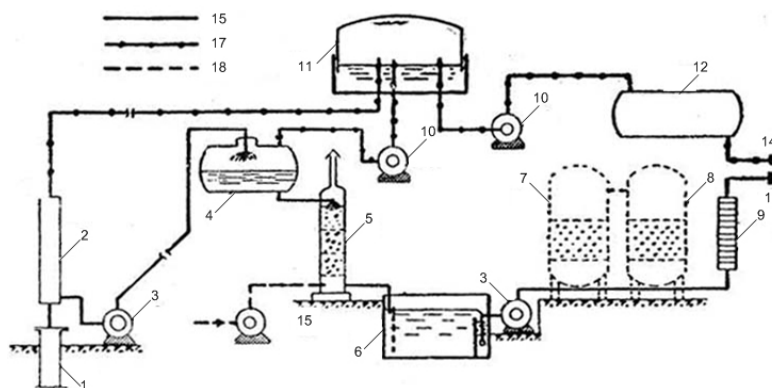


Figura 3.2. Schema tehnologică de deferizare a apei minerale de la Sâncrăieni:

1 - puț forat artezian; 2 - separator de gaze; 3 - pompă; 4 - degazor; 5 - turn de aerare; 6 - decantor; 7, 8, - prefiltre și filtre sub presiune în prezent scoase din funcțiune; 9 - filtru cu plăci de carton; 10 - compresor; 11 - gazometru; 12 - rezervor de gaz sub presiune; 13, 14, - către linia de îmbuteliere; 15 - suflantă; 16 - circuit de apă minerală; 17 - circuit de dioxid de carbon; 18 - circuit de aer.

După o separare a gazelor la sursă, se face degazarea la intrarea în stația de deferizare.

Separatoarele de gaze de la sursă sunt verticale, cu diametrul de 400 mm și 4 m înălțime, și sunt legate la gazometrul instalat la secția de îmbuteliere printr-o conductă de fontă cu diametrul de 150 mm și 1600 m lungime. Eficiența lor este nesemnificativă. De la sursă apa este pompată cu ajutorul unor pompe centrifuge orizontale la secția de îmbuteliere în degazoare, prin două conducte din policlorură de vinil cu diametrul de 160 mm.

Degazoarele sunt orizontale și funcționează la o presiune redusă, dioxidul de carbon fiind aspirat cu un compresor care îl refulează în gazometru. Eficiența lor este foarte bună, concentrația dioxidului de carbon liber dizolvat reducându-se la 600 până la 900 mg/L.

Oxidarea se face în două turnuri de aerare cilindrice din tablă de oțel, cauciucate la interior, care funcționează alternativ, având diametrul de 1100 mm și înălțimea de 5 m. La fiecare metru turnurile sunt compartimentate cu timpane din plăci de policlorură de vinil, cu găuri de 20 mm diametru și umplute cu inele

Raschig, cu diametre între 16 și 32 mm. Apa minerală se distribuie la partea superioară și se prelinge pe suprafața materialului de umplutură, în contracurent fiind insuflat pe la partea de jos un debit de aer de 6000 m<sup>3</sup>/h.

Aeratoarele sunt spălate lunar cu soluție de acid clorhidric, întrucât pe materialul de umplutură se depune carbonat de calciu.

Datorită aerării atât de intense, aproape întreaga cantitate de dioxid de carbon liber dizolvat este eliminată și este oxidat practic tot fierul divalent. Apa la ieșirea din aerator conține numai 10 până la 50 mg/L dioxid de carbon liber dizolvat, 20 până la 25 mg/L fier trivalent, 1 până la 5 mg/L fier divalent, 7 până la 9 mg/L oxigen dizolvat, iar indicele pH depășește valoarea 7.

Decantarea se face într-un decantor orizontal deschis, cu două compartimente, având fiecare volumul de 40 m<sup>3</sup>, asigurându-se un timp de decantare de 4 ore. În decantor se continuă oxidarea, la ieșirea din decantor apa nu mai conține deloc fier divalent. Eficiența de sedimentare este însă redusă, suspensiile reținute nedepășind 30% din cantitatea totală de fier existentă în apa brută.

Prefiltrarea și filtrarea se făcea inițial sub presiune, în câte două recipiente metalice închise, având diametrul de 1000 mm, înălțimea de 4,3 m și erau dotate cu plăci suport metalice și crepine din material plastic. Prefiltrele erau încărcate cu un strat de 50 cm din pietriș cu diametrul de la 4 la 32 mm și apoi un strat de 1,5 m nisip cu granulația de 0,5 la 3 mm, circulația apei realizându-se de jos în sus, iar filtrele erau încărcate cu un strat de nisip de 1 m grosime cu granulația de 0,5 la 3 mm, circulația apei realizându-se de sus în jos. Spălarea prefiltrelor și filtrelor se făcea cu apă și aer. Prefiltrele și filtrele au fost eliminate din fluxul tehnologic după scurt timp de la punerea în funcțiune, deoarece s-au constatat următoarele deficiențe:

- dezvoltarea de microorganisme în masa de pietriș și nisip și apariția nitriților în apa filtrată;
- pietrificarea masei filtrante și apariția unor canale de circulație preferențială, astfel că particulele de hidroxid feric nu mai erau reținute în totalitate;
- reentrenarea în apa filtrată a particulelor de hidroxid feric reținute, în situațiile în care regimul de funcționare era intermitent.

Filtrarea finală se face într-o baterie de filtre cu câte 100 de plăci din carton filtrant, în care se reține practic integral tot fierul trivalent, astfel că în funcționare normală apa filtrată conține numai urme de fier. Dioxidul de carbon liber dizolvat nu depășește 50 mg/L, oxigenul dizolvat se menține între 7 și 9 mg/L, iar pH - ul atinge valori de 7,3.

Se constată că în situațiile în care în treapta de aerare nu se realizează oxidarea completă a fierului divalent dizolvat, acesta nu este reținut la filtrarea finală și ajuns în apa îmbuteliată, se oxidează ulterior sub acțiunea excesului de oxigen dizolvat, astfel că în butelii apar suspensii supărătoare de hidroxid feric.

Din cele arătate mai sus se pot desprinde următoarele concluzii privind tehnologia folosită:

- treapta de degazare devine eficientă dacă operațiunea se realizează la presiuni sub presiunea atmosferică, aspirând dioxidul de carbon din degazor;
- procesul de oxidare prin aerare intensă elimină aproape complet dioxidul de carbon liber dizolvat și ridică mult conținutul de oxigen, ceea ce a avut ca efect favorizarea și dezvoltarea microorganismelor precum și formarea de depuneri de carbonați, prin dezechilibrarea chimică a apei. În mod eronat combaterea dificultăților constatate s-a făcut, nu prin reducerea intensității de aerare, ci dimpotrivă, prin amplificarea ei, ceea ce a condus în mod fatal la



scoaterea din funcțiune a instalațiilor de filtrare.

Aerarea prin insuflare de aer favorizează însămânțarea cu germeni a apei minerale, cu atât mai mult cu cât aerul nu este filtrat și debitul este foarte mare, provocând totodată și pierderea unei cantități importante de dioxid de carbon.

Eficiența treptei de decantare este redusă, cu toată durata mare de parcurgere a decantorului, datorită suspensiilor foarte fine și coloidale, care se formează prin oxidarea fierului divalent. În plus decantoarele deschise constituie un pericol suplimentar de ordin igienic și totodată favorizează îmbogățirea nedorită a apei cu oxigen, ceea ce mărește consumul de dioxid de carbon pentru reimpregnarea apei.

Folosirea filtrelor cu plăci de carton, ca singură treaptă de filtrare, nu conferă siguranța necesară, deoarece impune creșterea excesivă a conținutului de oxigen dizolvat pentru oxidarea integrală a fierului divalent, iar în momentele în care operațiunea nu reușește total, calitatea apei minerale îmbuteliată nu este corespunzătoare.

Instalația nefiind dotată cu aparataj de măsură și control, exploatarea era foarte dificilă, procesul tehnologic neputând să fie condus și corectat pe parcurs.

Apa minerală de la Poiana Negrii este atermală, carbogazoasă, dicarbonată, calcică, magneziană, clorurată, sodică, feruginoasă, manganoasă. Astfel, dioxidul de carbon liber dizolvat variază între 2700 și 3000 mg/L, dicarbonatul între 1400 și 1650 mg/L, calciul între 200 și 380 mg/L, magneziul între 50 și 60 mg/L, sodiul între 160 și 190 mg/L, fierul divalent între 9,5 și 11 mg/L, manganul între 1,5 și 2 mg/L, iar pH - ul între 5,5 și 5,8.

Instalația funcționează fără separator de gaze la sursă și într-o primă etapă a funcționat și fără degazor, astfel încât apa intra în stația de deferizare cu conținutul natural de dioxid de carbon.

Tehnologia de deferizare cuprinde aerarea apei, filtrarea în filtre deschise cu nisip și filtrare finală (figura 3.3.), capacitatea instalației fiind de 21,5 m<sup>3</sup>/h.

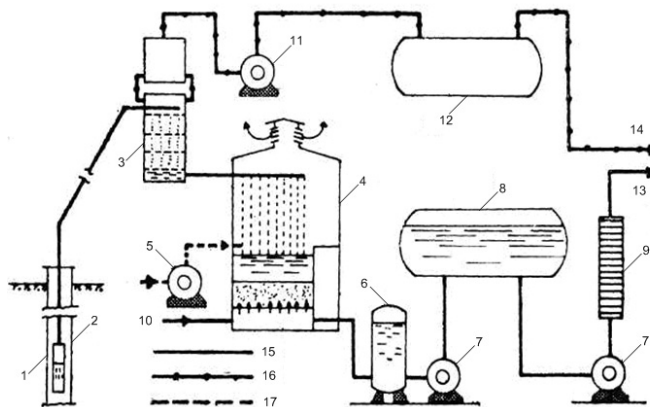


Figura 3.3. Schema tehnologică de deferizare a apei minerale la Poiana Negrii:

1- puț forat; 2 - pompă submersibilă; 3 - degazor; 4 - aerator și filtru de nisip; 5 - suflantă; 6 - recipient sub presiune; 7 - pompă; 8 - rezervor de acumulare; 9 - filtru cu plăci de carton; 10 - apă și aer de spălare; 11 - compresor; 12 - rezervor de gaz sub presiune; 13, 14 - către linia de îmbuteliere; 15 - circuit de apă minerală; 16 - circuit de dioxid de carbon; 17 - circuit de aer.

Aerarea se realizează prin pulverizarea apei deasupra celor trei celule de filtrare care formează spații separate, cu suprafața de 2,25 m<sup>2</sup> fiecare. Aerul se

insuflă pe la partea inferioară în fiecare celulă și circulă în contra-curent cu apă, fiind eliminat la partea superioară. În perioada în care nu se montase degazorul și apa intra în instalație cu 2900 mg/L dioxid de carbon liber dizolvat, s-a insuflat inițial un debit de aer de 200 m<sup>3</sup>/h în fiecare celulă, rezultatele obținute fiind nesatisfăcătoare, întrucât fierul divalent se oxida în proporție extrem de redusă, în apă rămânând 1600 mg/L dioxid de carbon. Mărind debitul de aer la 7000 m<sup>3</sup>/h rezultatul a fost în continuare nesatisfăcător, fierul divalent fiind oxidat în proporție de numai 30% și conținutul de dioxid de carbon rămânând de peste 1200 mg/L. [22, 187, 188, 191, 192, 196, 200, 201]

Filtrarea se face în filtre deschise, printr-un strat de nisip de 1,2 m grosime, având particule de 1 la 2,6 mm, viteza de filtrare fiind de 5 m<sup>3</sup>/h. Filtrele se spală cu apă și aer în contracurent, la interval de 4 zile. După spălare fiecare compartiment este menținut două zile în formare, timp în care se filtrează un debit redus, apa fiind evacuată la canalizare.

În condițiile de mai sus, în perioada 1979 - 1980, apa filtrată avea un conținut de dioxid de carbon liber dizolvat variind între 1000 și 1500 mg/L, fierul total varia între 0,05 și 1,5 mg/L, dar prezenta și valori întâmplătoare între 3 și 3,7 mg/L, din care 2,7 până la 3 mg/L era fier divalent, iar oxigenul dizolvat varia între 2 și 5,5 mg/L. Încercarea de a introduce în schema tehnologică o filtrare finală, prin filtre cu plăci filtrante de carton, nu a dat rezultate satisfăcătoare, deoarece acestea nu rețineau fierul divalent.

Analiza rezultatelor obținute prin aplicarea tehnologiei de mai sus arată că degazarea prealabilă a apei minerale în condiții care să asigure reducerea conținutului de dioxid de carbon liber dizolvat) la 900 până la maximum 1000 mg/L, se impune nu numai pentru a recupera gazul în vederea refolosirii ci și pentru că în anumite condiții de ventilare defectuoasă, ca cele arătate, eliminarea dioxidului de carbon nu se poate face prin simplă aerare. Se constată, de asemenea, că deși concentrația fierului în apa naturală este relativ ridicată, lipsa decantorului din schema tehnologică nu se face simțită și deferizarea se realizează satisfăcător în prezența unui conținut ridicat de dioxid de carbon liber dizolvat.

Pe de altă parte filtrarea prin nisip într-o singură treaptă, la o concentrație de fier de 10 mg/L, deși foarte eficientă, în special datorită faptului că se utilizează nisip format prin depunere prealabilă de oxid de mangan, nu prezintă siguranță totală în exploatare, o parte din fierul divalent nefiind reținut în momentele în care oxidarea este deficitară.

Ca și celelalte tehnologii folosite în trecut și în situația prezentată se remarcă deficiențe legate de pierderea unui procent important de dioxid de carbon, pericolul de infectare a apei minerale cu germeni din aerul atmosferic și realizarea unei concentrații excesiv de mare de oxigen dizolvat, care conduce la depuneri de carbonați și consum sporit de gaz pentru reimpregnarea apei. Evacuarea la canalizare a apei folosită pentru formarea nisipului filtrant, după spălare, reprezintă o risipă care ar putea fi evitată prin reintroducerea ei în circuitul tehnologic.

Apa minerală de la Biborțeni este atermală, carbogazoasă, dicarbonată, calcică, magneziană, clorurată, sodică, feruginoasă. Astfel, dioxidul de carbon liber dizolvat variază între 2050 și 2650 mg/L, dicarbonatul între 1850 și 2050 mg/L, calciul între 250 și 280 mg/L, magneziul între 80 și 90 mg/L, clorul între 70 și 80 mg/L, sodiul între 250 și 290 mg/L, fierul divalent între 7 și 8 mg/L, iar pH - ul între 5,5 și 6.

La prima stație de deferizare, cu capacitatea de 9 m<sup>3</sup>/h, realizată în 1971 pentru îmbutelierea apei minerale de masă (secția veche), s-a folosit o tehnologie care cuprindea degazare, filtrare de contact și filtrare finală, filtrele de contact au

fost transformate în bazine de aerare-decantare (figura 3.4.).

Degazarea se face într-un recipient metalic, cilindric, vertical, închis, cu volumul de 3 m<sup>3</sup>, cu patru timpane orizontale, perforate cu găuri de 5 mm, la distanțe de 10 mm una de alta. Apa este distribuită la partea superioară printr-o conductă cu orificii și se colectează la partea inferioară, după ce trece prin timpanele perforate. Dioxidul de carbon este aspirat cu ajutorul unui compresor, prin intermediul unui rezervor.

Degazorul are o eficiență foarte bună, fiind extrase în medie 1000 mg/L dioxid de carbon.

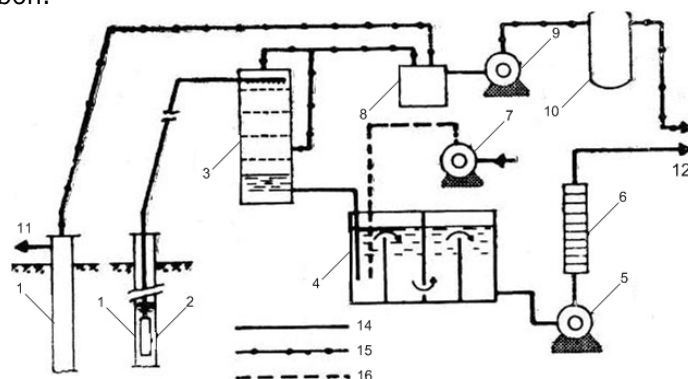


Figura 3.4. Schema tehnologică de deferizare a apei minerale la Biborțeni (secția veche): 1- puțuri forate; 2- pompă submersibilă; 3 - degazor; 4 - filtre de contact transformate în aerator - decantor; 5 - pompă; 6 - filtru cu plăci de carton; 7 - suflantă; 8 - rezervor de gaz; 9 - compresor; 10 - rezervor de gaz sub presiune; 11 - descărcare la canalizare; 12, 13 - către linia de îmbuteliere; 14 - circuit de apă minerală; 15 - circuit de dioxid de carbon; 16 - circuit de aer.

Filtrele de contact erau formate din 4 bazine, fiecare având 4 compartimente, primele 3 fiind umplute cu pietriș mărgăritar cu particule de 10 la 20 mm.

Apa degazată se descărca prin curgerea liberă în filtrele de contact, parcurgea compartimentele umplute cu pietriș mărgăritar, descendent, ascendent și din nou descendent, cu o viteză aparentă de 1,3 m<sup>3</sup>/h și se colecta în ultimul compartiment. Datorită oxidării exagerate, apa se dezechilibra chimic și forma depuneri încrustate de carbonat de calciu, pe granulele materialului filtrant, astfel încât curățirea se făcea o dată pe lună, prin descărcare manuală și spălare cu soluție de acid clorhidric. După repunerea în funcțiune, timp de 3 zile, apa filtrată conținea foarte mult fier și era descărcată la canalizare. [14, 22, 87, 187, 192, 196, 199, 200, 201]

Eficiența filtrelor de contact era variabilă în funcție de procentul în care se oxida fierul divalent prin aerarea ce se realiza la descărcarea apei în filtre și dizolvarea oxigenului la suprafața apei în bazinele respective, astfel că apa filtrată avea un conținut de fier cuprins între 0,1 și 4 mg/L, de oxigen dizolvat între 0,5 și 1 mg/L, concentrația dioxidului de carbon liber dizolvat rămânând practic neschimbată, adică între valorile de 1300 și 1600 mg/L.

Datorită nesiguranței obținerii permanente a apei de calitate cerută și complicațiilor de exploatare, filtrele au fost transformate în bazine de aerare-decantare, eliminându-se materialul de umplutură și introducându-se o insuflare de aer comprimat pe fundul primelor compartimente.

În aceste condiții apa aerată și decantată conține 700 până la 1200 mg/L

dioxid de carbon, 7 mg/L fier total din care 1 până la 2 mg/L este fier divalent, oxigenul dizolvat ajungând la 2 până la 4 mg/L.

După filtrarea finală în filtrele cu plăci de carton, apa conține 700 până la 1100 mg/L dioxid de carbon, 0 la 1,6 mg/L fier și 2 până la 4 mg/L oxigen dizolvat. De remarcat că timp de 4 până la 8 ore, la începutul fiecărui ciclu de filtrare finală, când cartonul filtrant este curat, apa filtrată conține 1,5 până la 2 mg/L fier, concentrația scăzând însă până la zero pe măsură ce se acumulează particule de hidroxid feric. La fiecare 5 zile cartoanele filtrante trebuie să fie înlocuite.

Analizând rezultatele obținute prin aplicarea tehnologiilor de mai sus, se constată aspecte pozitive dar și unele deficiențe. Astfel, lipsa unor separatoare a fazei gazoase la sursă face ca degazorul, cu toate că are o eficiență ridicată datorită funcționării prin depresiune, să nu poată coborî concentrația dioxidului de carbon liber dizolvat la valori sub 1000 mg/L, astfel că oxidarea fierului divalent se realizează, nesatisfăcător, chiar în condițiile în care s-au realizat bazinele de aerare-decantare.

Filtrul de contact deși reține o parte din fier, nu asigură oxidarea totală a fierului divalent, astfel încât acesta să poată fi reținut la filtrarea finală prin plăci de carton. În plus exploatarea era foarte dificilă și spălarea cu soluție de acid clorhidric a materialului de umplutură producea corodarea pieselor metalice.

Bazinele de aerare-decantare, care au înlocuit filtrele de contact, realizează, o oxidare prea intensă, în apă rămânând oxigen dizolvat în exces, care conduce la consum suplimentar de dioxid de carbon la reimpregnarea apei.

Decantorul nu are practic nici o eficiență, cantitatea de fier reținută prin sedimentare fiind nesemnificativă. În plus, atât filtrele de contact cât și bazinele de aerare-decantare prezintă pericolul de infectare a apei cu germeni din aerul atmosferic.

La filtrarea finală prin plăci filtrante de carton nu se poate reține fierul divalent decât în măsura în care prin reținerea prealabilă a hidroxidului feric acesta formează un material filtrant.

Reținerea integrală a fierului în filtrele de carton conduce la un consum exagerat de material filtrant. [14, 22, 87, 187, 190, 191, 192, 196, 200, 201, 202]

Stația de deferizare cu o capacitate de 15 m<sup>3</sup>/h de la noua secție de îmbuteliere dispune de o schemă tehnologică similară, care cuprinde degazare, decantare și filtrare finală prin filtre cu plăci de carton (figura 3.5.).

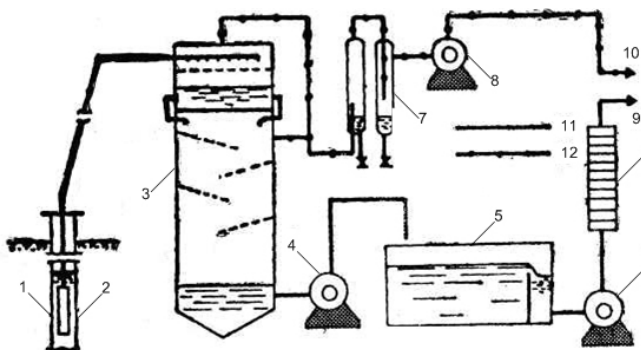


Figura 3.5. Schema tehnologică de deferizare a apei minerale la Biborțeni (secția nouă): 1- puț forat; 2 - pompă submersibilă; 3 - degazor; 4 - pompă; 5 - decantor; 6 - filtru cu plăci de carton; 7 - separator de apă; 8 - compresor; 9, 10 - către linia de îmbuteliere; 11 - circuit de apă minerală; 12 - circuit de dioxid de carbon.

Degazorul este un recipient metalic, cilindric, vertical, având diametrul de 1,3 m și înălțimea de 4 m, fiind împărțit în două compartimente printr-o placă orizontală plină.

Apa pompată de la surse este pulverizată la partea de sus a compartimentului superior, deasupra unei plăci cu orificii de 6 mm diametru, dispuse la 15 mm unul de altul, prin care picură și se colectează pe placa de separație dintre cele două compartimente. Trecerea în compartimentul de jos se face prin patru conducte ce ies în exteriorul degazorului și distribuie apa deasupra unor semitalere înclinate și perforate care creează o ploaie fină, favorizând degajarea dioxidului de carbon. Degazorul funcționează cu presiune, dioxidul de carbon fiind aspirat cu un compresor prin intermediul unui separator de apă.

La trecerea prin degazor concentrația dioxidului de carbon liber dizolvat se reduce cu 1000 mg/L, rămânând la valori de 1300 până la 1600 mg/L.

Decantorul este un bazin deschis de 15 m lungime, 4 m lățime și 2,2 m adâncime, durata de parcurgere fiind de 9 ore. Apa este adusă de la degazor printr-o conductă din care este lăsată să cadă în vină compactă de la 30 cm înălțime. Această cădere precum și suprafața mare a decantorului favorizează dizolvarea oxigenului din aerul atmosferic, concentrația acestuia ajunge la 3,5 până la 4,5 mg/L, astfel că întreaga cantitate de fier divalent este oxidat, deși concentrația dioxidului de carbon liber dizolvat nu coboară sub 1300 mg/L.

În decantor se reține prin sedimentare 30% din cantitatea totală de fier, restul fiind reținut cu ușurință în filtrele cu plăci filtrante de carton, deoarece este în totalitate fier trivalent.

Și în cazul acestei tehnologii se remarcă lipsa separatorului fazei gazoase de la sursă, ceea ce face ca după degazorul care funcționează foarte bine să rămână în apă dioxid de carbon în concentrație de până la 1600 mg/L. Prin procesul de aerare, deși moderată, se reușește să se introducă în apă o cantitate de oxigen mai mare decât cea necesară, concomitent cu o pierdere de dioxid de carbon de până la 1300 mg/L.

Capacitatea decantorului este excesiv de mare, o bună parte din volumul respectiv fiind nu numai inutil dar contribuind și la creșterea supărătoare a concentrației oxigenului dizolvat. În plus, decantorul fiind deschis, prezintă pericol din punct de vedere igienic. [14, 22, 200, 201]

În cele ce urmează sunt sintetizate principalele deficiențe și calități care rezultă din analiza instalațiilor prezentate mai sus și a altor instalații în funcțiune care nu au fost prezentate.

Cantitatea mare de săruri cu caracter pronunțat alcalin care se găsesc în apele minerale face ca procesul de deferizare să se poată realiza în condiții bune, chiar în prezența dioxidului de carbon la concentrații de 1000 mg/L și chiar mai mari și la indicatori pH cuprinși între 6 și 7.

Aceasta este o constatare foarte importantă, verificată prin cercetări experimentale și în instalații în funcțiune, de care nu se ține seama în unele cazuri.

Degazarea apei minerale în instalații care să permită recuperarea dioxidului de carbon se realizează, în cele mai multe cazuri, nesatisfăcător, în schimb eliminarea excesivă și pierderea dioxidului de carbon prin aerare intensă se face frecvent, cu consecințe supărătoare privind dezechilibrarea chimică a apei și precipitarea parțială a carbonaților, creșterea nedorită a concentrației oxigenului dizolvat și, ca urmare, creșterea consumului de gaz în operațiunea de reimpregnare a apei.

Aerarea intensă și, în general, contactul prelungit al apei minerale cu aerul atmosferic în bazine sau alte instalații deschise reprezintă un pericol real de

infectare cu diverși germeni, cu consecințe supărătoare, dacă se ține seama că de obicei nu se practică dezinfectarea finală a apei.

Chiar la concentrații mari, de ordinul a 30 mg/L fier în apa minerală, decantoarele folosite au eficiență redusă privind sedimentarea și reținerea suspensiilor de hidroxid feric, întrucât acestea sunt foarte fine și chiar în stare coloidală. În fapt decantoarele îndeplinesc funcția de bazine de reacție, asigurând timpul necesar producerii reacțiilor chimice de oxidare.

Prefiltrele percolatoare sau de contact utilizate au un rol limitat de reținere a fierului, în schimb contribuie la procesul de oxidare. Datorită destabilizării apei prin aerare excesivă, pe materialul de umplură se formează depuneri de carbonați care nu pot fi îndepărtate decât prin spălare cu soluție de acid clorhidric, ceea ce presupune un consum ridicat de manoperă și de reactivi chimici.

Filtrele de nisip folosite dau bune rezultate în special dacă se face filtrarea în două trepte, cu condiția ca apa să nu fie destabilizată chimic și să nu conțină oxigen în exces, pentru a nu se colmata și cimenta cu carbonați și a nu fi favorizată dezvoltarea microorganismelor nitrificatoare.

Eficiența prefiltrelor și filtrelor crește sensibil în cazul în care se folosește material de umplură format, adică acoperit cu oxid de mangan.

Filtrele de nisip rețin în bune condiții fierul divalent, prin procese de adsorbție și oxidare catalitică, dacă nu depășește 50% din fierul total și apa conține oxigen dizolvat în concentrație necesară.

Filtrele cu plăci filtrante de carton nu rețin fierul divalent la începutul ciclului de funcționare, decât în procente nesemnificative, dar procesul de reținere se îmbunătățește după ce în prealabil a fost reținută o cantitate suficientă de hidroxid feric, care formează un strat filtrant cu capacitate mărită de oxidare catalitică și adsorbție. Reținerea integrală a fierului în filtre cu plăci de carton nu este însă eficientă deoarece conduce la consum mare de material filtrant și manoperă și nici nu oferă siguranță privind obținerea continuă a calității cerute pentru apa filtrată.

Instalațiile folosite nu funcționează în flux continuu datorită lipsei sau capacității insuficiente a rezervoarelor de acumulare, pentru compensarea debitelor.

Oprirea și pornirea periodică a fluxului tehnologic are efecte nefavorabile asupra calității apei, întrucât provoacă reentrenarea particulelor de hidroxid feric reținute și chiar a materialului granular filtrant.

În paralel cu analiza critică a instalațiilor de deferizare în funcțiune, în ultima perioadă de timp s-au efectuat cercetări teoretice și experimentale în vederea optimizării tehnologiilor.

De la început trebuie să se precizeze că deși în funcție de calitatea medie a unei anumite ape minerale se poate indica tehnologia optimă, datorită complexității fenomenelor ce au loc în procesul de deferizare este absolut obligatorie testarea experimentală prealabilă la scară pilot a procesului tehnologic, pentru verificarea de detaliu, în situația concretă în care urmează să fie aplicat. Mai mult decât atât, instalațiile trebuie astfel realizate încât, pe baza urmăririi în exploatare a rezultatelor obținute în fiecare treaptă de tratare, să fie posibilă introducerea unor ameliorări prin corectarea anumitor parametri de funcționare.

#### *Oxidarea cu ozon*

Cantitatea de ozon necesară oxidării fierului divalent se stabilește prin calculul stoechiometric din relația (3.1)



rezultând 1 mg/L de ozon pentru fiecare 2,34 mg/L fier divalent (figura 3.6).

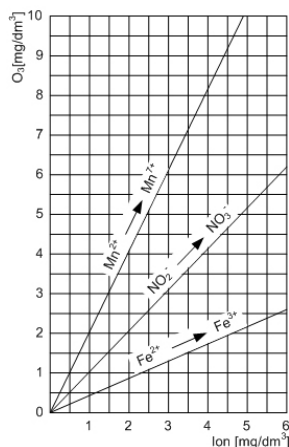


Figura 3.6. Necesarul de ozon pentru oxidare în funcție de concentrația în apă a diferiților ioni

La aceasta trebuie să se adauge și cantitatea de ozon necesară pentru oxidarea sărurilor de mangan divalent și eventual a azotaților.

În condiții medii ozonul se produce cu o concentrație de 20g ozon la normal metru cub de aer. Pentru a se obține concentrații mai ridicate, consumul specific de energie crește peste 40 - 50 W/g. [14, 22, 87, 187, 190, 191, 192, 196, 200, 201]

Dizolvarea ozonului în apă se realizează printr-o emulsionare cât mai fină a aerului ozonat în apă folosind un ejector (figura 3.7.), ca și în cazul apei obișnuite.

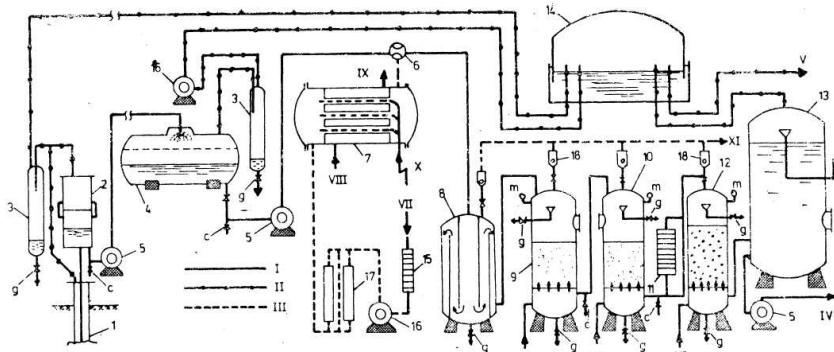


Figura 3.7. Schemă tehnologică de deferizare prin oxidare cu ozon a apei minerale cu conținut moderat de fier divalent și debite mici sau mijlocii:

I - circuit de apă minerală; II - circuit de dioxid de carbon; III - circuit de aer ozonat; IV - spre linia de îmbuteliere; V - spre instalația de valorificare; VI - apă și aer de spălare; VII - aer din atmosferă; VIII, IX - apă de răcire; X - curent de înaltă tensiune; XI - eliminare în exteriorul clădirii; 7 - puț forat artezian; 2 - separator de gaze cu nivel liber; 3 - separator de apă; 4 - degazor; 5 - pompă; 6 - ejector; 7 - generator de ozon; 8 - recipient de dizolvare și reacție; 9, 10 - filtre sub presiune, cu nisip, de treapta I și II; 11 - filtru cu plăci de carton; 12 - filtru cu cărbune activ; 13 - rezervor de compensare; 14 - gazometru; 15 - filtru de aer; 16 - compresor; 17 - uscător de aer; 18 - supapă automată de degazare; c - robinet de control; g - robinet de golire; m - manometru; p - preaplin cu gardă hidraulică.

Pentru reacția de oxidare a fierului divalent trebuie să se realizeze un timp de contact de 5 - 10 minute, ceea ce asigură concomitent și dezactivarea sau distrugerea eventualelor bacterii, pentru aceasta fiind suficiente câteva secunde.

După recipientul de contact se face dubla filtrare prin nisip, ca siguranță filtrarea prin plăci de carton și apoi apa este trecută prin filtru de cărbune activ pentru reținerea urmelor de ozon rezidual și eventual a permanganatului care se formează datorită prezenței manganului. Această schemă tehnologică are marele avantaj că apa minerală nu vine deloc în contact cu aerul atmosferic și tratarea cu ozon dă certitudine că apa este dezinfectată.

Dacă apa minerală are un conținut de fier divalent excesiv de mare, ajungându-se la un consum de ozon exagerat, se recomandă ca după operațiunea de degazare să se prevadă o deferizare parțială preliminară, prin aerare moderată și decantare (figura. 3.8).

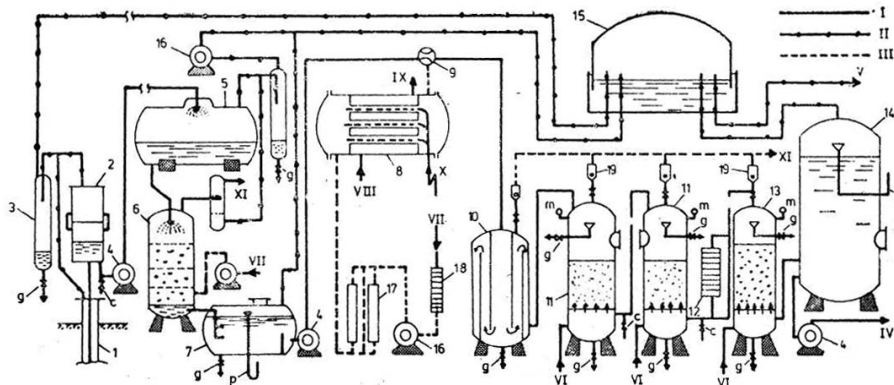


Figura 3.8. Schemă tehnologică de deferizare prin oxidare cu ozon a apei minerale cu conținut excesiv de fier divalent sau cu debit foarte mare:

I - circuit de apă minerală; II - circuit de dioxid de carbon; III - circuit de aer ozonat; IV - spre utilizator; V - spre instalația de valorificare; VI - apă și aer de spălare; VII - aer din atmosferă; VIII, IX - apă de răcire; X - curent de înaltă tensiune; XI - spre recipientul de oxidare; XII - evacuare în atmosferă; 1 - puț forat artezian; 2 - separator de gaze cu nivel liber; 3 - separator de apă; 4 - pompă; 5 - degazor; 6 - recipient de oxidare închis; 7 - recipient de contact și decantare; 8 - generator de ozon; 9 - ejector; 10 - recipient de dizolvare și reacție; 11 - filtre sub presiune cu nisip, de treapta I și II; 12 - filtru cu plăci de carton; 13 - filtru cu cărbune activ; 14 - rezervor de compensare; 15 - gazometru; 16 - compresor; 17 - uscătoare de aer; 18 - filtru de aer; 19 - supapă automată de degazare; c - robinet de control; g - robinet de golire; m - manometru; p - preaplin cu gardă hidraulică

Pentru a evita dubla filtrare prin nisip s-au utilizat filtre cu dublu strat de antracit și nisip, soluție recomandabilă în cazul în care se dispune de antracit granulat de bună calitate.

Filtrarea se realizează în filtre sub presiune pentru evitarea pierderii de dioxid de carbon. Spălarea se realizează în contracurent cu aer și apă sub presiune.

Instalația trebuie să fie astfel realizată încât ozonul care eventual se evacuează din filtrele sub presiune să fie eliminat la exteriorul clădirii, știind că limita maximă admisă în aer, în spațiile de lucru, nu trebuie să depășească  $0,2 \text{ mg/m}^3$ .

De asemenea, trebuie să se țină seama de faptul că apa care conține ozon este foarte agresivă, astfel încât recipientele se vor executa din oțel inoxidabil corespunzător, sau vor fi protejate la interior prin cauciucare sau altă protecție



rezistentă.

Deferizarea prin ozonare s-a folosit și pentru apa minerală utilizată la cura externă. Și în asemenea cazuri, datorită debitului mare, chiar dacă apa minerală are un conținut de fier divalent mijlociu, se ajunge la consum de ozon exagerat și ca atare se impune realizarea prealabilă a unei deferizări parțiale prin aerare moderată și decantare (figura. 3.8.).

**În urma studiului de literatură realizat asupra tehnologiilor de deferizare a apelor minerale din România s-au constatat următoarele:**

- **reducerea concentrației de  $\text{CO}_2$  în cazul apelor minerale naturale se realizează prin degazare, nefiind admisă tratarea apei minerale cu reactivi care pot produce modificări în structura chimică a acesteia;**
- **nu este admis contactul apei cu aerul atmosferic pentru că procesul de oxidare al  $\text{Fe}^{2+}$  este greu de controlat și poate produce cantaminarea apei minerale cu microorganisme;**
- **introducerea în apa minerală a unei cantități mici de oxigen are ca efect oxidarea parțială a  $\text{Fe}^{2+}$ , respectiv deferizarea incompletă a apei minerale;**
- **introducerea în apa minerală a unei cantități mari de oxigen are ca efect eliminarea unei cantități mari de  $\text{CO}_2$  precum și dezvoltarea în filtre a unor bacterii care prin metabolismul lor fac să apară în apă azotații;**
- **pentru obținerea unei aerări moderate și reducerea pierderilor de  $\text{CO}_2$ , se recomandă folosirea unei concentrații de 1mg/L oxigen pentru a oxida 7mg/L  $\text{Fe}^{2+}$ ;**
- **în cazul utilizării ozonului ca agent de oxidare se recomandă folosirea unei concentrații de 0,43 mg/L ozon pentru a oxida 1mg/L  $\text{Fe}^{2+}$ ;**
- **în România metoda de oxidare cu ozon în cazul apelor minerale naturale nu este folosită pentru că obținerea ozonului presupune costuri financiare ridicate.**

### **III.1.2. Deferizarea apei minerale naturale folosind oxigenul ca agent de oxidare. [22, 87, 120, 168, 203, 204, 205, 206, 207]**

Apa minerală este colectată de la trei izvoare după cum urmează:

Degazarea parțială este prima operație din procesul de deferizare al apei minerale naturale, operație în care se reduce concentrația bioxidului de carbon.

Degazarea parțială se realizează în recipiente închise pentru a nu permite contactul apei minerale cu aerul atmosferic.

Apa minerală degazată parțial cu o concentrație scăzută a dioxidului de carbon, păărăsește tancul de degazare și intră în filtrul celular cu diametrul porilor de 100  $\mu\text{m}$ .

De altfel realizarea oxidării fierului divalent și menținerea permanentă sub control la nivelul minim cerut a acestei operații constituie aspectul esențial în tehnologia de deferizare a apelor minerale.

După degazare și filtrare tehnologia propusă cuprinde o oxidare pentru dizolvarea în apă a oxigenului strict necesar transformării fierului divalent în fier trivalent, un volum de contact pentru asigurarea timpului cerut de reacțiile chimice de oxidare a 50 ... 60% din fierul divalent, filtrarea prin nisip într-o singură treaptă, în care se continuă oxidarea până la 100% și se reține fierul trivalent.

În figura 3.9. este prezentată schema tehnologică de deferizare a apei minerale

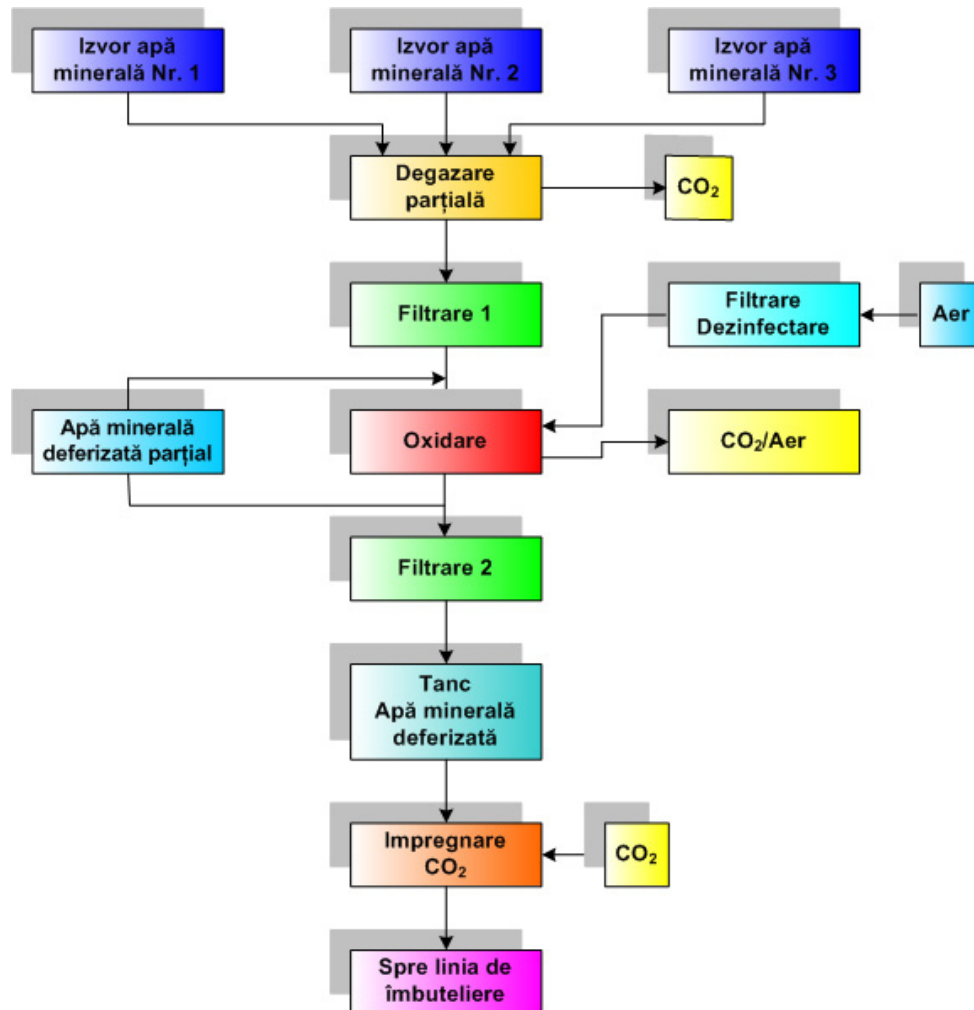
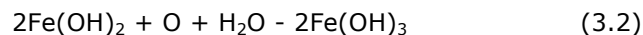


Figura 3.9. Schema tehnologică de deferizare a apei minerale naturale

Oxidarea trebuie să fie realizată astfel încât să se asigure cantitatea de oxigen strict necesară, care se poate calcula stoichiometric din relația (3.2)



cea ce conduce la 1 mg/dm<sup>3</sup> de oxigen pentru fiecare 7 mg/dm<sup>3</sup> fier divalent.

Procesul tehnologic urmărește să elimine pierderile posibile de dioxid de carbon și să evite contactul cu aerul atmosferic.

Este verificat faptul că se obțin rezultate superioare privind reducerea pierderilor de dioxid de carbon în cazul în care se oxidează mai intens numai un procent de 25 până la 30% din debitul de apă ce se deferizează, care se amestecă apoi cu restul de apă, astfel încât să se obțină concentrația dorită de oxigen dizolvat.

Oxidarea se realizează prin insuflare de aer, într-un recipient oxidator închis, în care se pulverizează apa ce urmează să fie oxidată.

Aerul folosit pentru oxidare este filtrat prin pâslă și carton filtrant pentru desprăfuire și dezinfectare urmată de difuzare într-un lichid oxidant ca: apa de clor, soluție clorigenă, apă oxigenată etc.

Astfel, în cazul oxidării prin insuflare de aer, în oxidator se utilizează un compartiment de inele Raschig sau un alt material inert de umplutură.

Volumul recipientului de contact și decantare trebuie să asigure un timp de parcurgere al apei minerale naturale de 100 min.

Debitul de aer respectiv debitul de apă care se aerează trebuie reglat astfel încât apa care urmează să fie filtrată va conține oxigenul necesar pentru oxidarea a 50% din fierul divalent și concentrația de oxigen dizolvat necesară oxidării în filtre a restului de 50%.

La prima treaptă de filtrare se va folosi nisip cu granulația cuprinsă între 1 și 2,5 mm, iar la a doua treaptă, de filtrare între 0,6 și 1,2 mm. Vitezele de filtrare ar putea fi diferite la cele două trepte de filtrare, dar din motive practice se folosesc recipiente de filtrare de aceleași dimensiuni și ca atare rezultă viteze egale, care se aleg între 6 și 8 m/h.

În timpul funcționării trebuie să se verifice dacă la ieșirea din tancul de oxidare apa conține fier divalent și trivalent în cantități aproximativ egale și oxigen dizolvat în concentrația necesară oxidării, la trecerea prin filtrul de nisip, a fierului divalent rămas.

Dacă procentul de fier divalent este mai mare, trebuie mărit timpul de contact, iar dacă oxigenul dizolvat este în concentrație necorespunzătoare, pentru oxidarea în continuare a fierului divalent trebuie intensificată sau redusă oxidarea apei.

Nu trebuie să se admită o valoare a concentrației oxigenului dizolvat prea mare și o reducere excesivă a concentrației de dioxid de carbon liber dizolvat, întrucât aceasta poate conduce la dificultăți în funcționarea decantorului și a filtrului, prin dezechilibrarea chimică a apei și depunere intensivă de carbonați.

Filtrarea trebuie să fie făcută în filtre sub presiune tot în scopul evitării contactului apei cu aerul atmosferic, dar și pentru a reduce degajarea dioxidului de carbon favorizată de trecerea apei prin mediul poros la presiune redusă.

Pentru obținerea unui randament bun al operației de filtrare trebuie să se folosească un strat de 0,8 ... 1,2 m de nisip cu granule având dimensiuni cuprinse între 0,8 și 1,5 mm,

Viteza de filtrare poate să ajungă până la 8m/h, dar pentru siguranță se recomandă să nu se depășească 6 m/h.

### III.2. Modelarea matematică a procesului de deferizare al apei minerale naturale. [201, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214]

#### III.2.1. Teoria îndepărtării fierului

În apă fierul există sub două forme diferite:

- > fierul feros – fierul II ( $\text{Fe}^{2+}$ )
- > fierul feric – fierul III ( $\text{Fe}^{3+}$ )

Fierul feros se transformă în fier feric prin oxidare.

Agentul de oxidare folosit în cazul tratamentului apei minerale naturale este oxigenul.

Fierul feros prezintă o solubilitate ridicată în apă, față de fierul feric care prezintă solubilitate scăzută.

Produsul de solubilitate al hidroxidului de fier (III) la  $25^\circ\text{C}$  este  $2,0 \cdot 10^{-39}$ .

Astfel fierul (III) formează cu ușurință flocoane de hidroxid de fier. Aceste flocoane formează particule vizibile în apă.

În figura 3.10. este prezentată simbolic o schemă privind transformarea fierului feros în fier feric în prezența oxigenului.

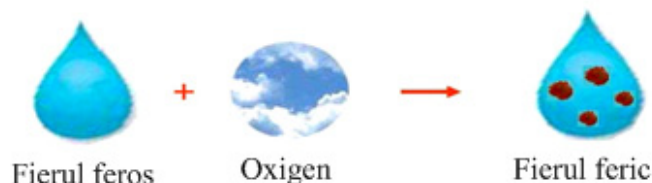


Figura 3.10. Transformarea fierului feros în fier feric în prezența oxigenului

**Procesele de îndepărtare a fierului în filtre** [132, 201, 206, 207, 215, 216, 217]

Metoda cea mai utilizată pentru îndepărtarea fierului din apa minerală naturală este aerarea, urmată de filtrarea rapidă cu nisip.

Există câteva mecanisme de îndepărtare a fierului care contribuie la îndepărtarea fierului în filtre:

- > filtrarea flocoanelor;
- > îndepărtarea fierului adsorbit.

*Oxidarea și formarea flocoanelor*

În figura 3.11. este prezentat schematic procesul de adsorbție – oxidare.



Figura 3.11. Procesul de adsorbție – oxidare

În figura 3.12. este prezentat schematic procesul de formare al flocoanelor.

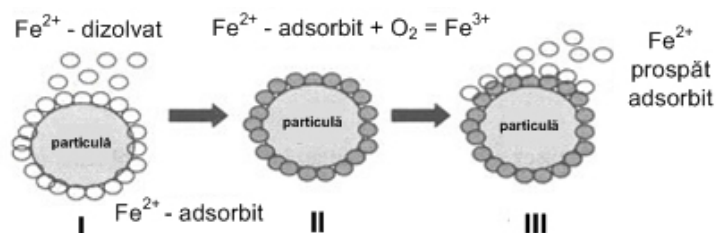
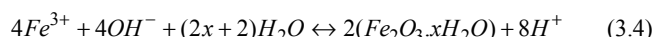
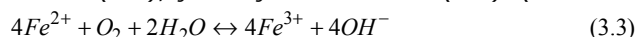


Figura 3.12. Procesul de formare al flocoanelor

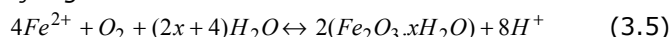
*Oxidarea și hidroliza Fierului*

Transformarea fierului are loc prin intermediul a două procese: oxidarea și hidroliza în prezența O<sub>2</sub>, Fe(II) va fi oxidat la Fe(III) [201, 218, 219]. Datorită solubilității scăzute a hidroxidului de Fe (III), acesta va hidroliza rapid pentru a forma flocoane de hidroxid de fier Fe (III). Reacțiile 3.3 - 3.5 prezintă oxidarea și hidroliza fierului în apa minerală.

Reacția de oxidare (3.1), și reacția de hidroliză (3.2). (Lerk 1965)



Ecuatia reacției generale devine:



Echilibrul de oxidare al fierului poate fi dedus din ecuația lui Nerst pentru sistemul Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> E(1) și oxigen/apă E(2):

Ecuatia lui Nerst:

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \log \frac{Ox}{Red} \quad (3.6), \text{ în care:}$$

- E<sub>o</sub> – potențial redox, [mV];
- R – constanta universală a gazelor, 8,314570 J/Kmol;
- T – temperatura absolută, [K];
- n – numărul de electroni;
- f – constanta Faraday, 96484,6 C/mol;
- E(1) – echilibrul de oxidare pentru sistemul Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>;
- E(2) – echilibrul oxigen/apă.

$$E(1) = 0,711 + 0,058 \log \left[ \frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} \right], \quad (3.7)$$

$$E(2) = 0,401 + \frac{0,058}{4} \log \left[ \frac{[O_2]}{[OH^-]^4} \right], \quad (3.8.)$$

Pe durata reacției este produs H<sup>+</sup> care reacționează cu HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> prezent în apă. Se formează CO<sub>2</sub>, rezultând o mică scădere a pH-ului. Reacția este limitată pentru că viteza de oxidare depinde de valoarea pH-ului.

Din ecuațiile 3.7 și 3.8 rezultă că aproximativ 0,14 mg O<sub>2</sub> sunt necesare pentru a oxida 1mg Fe (II). Reacția de oxidare este puternic dependentă de pH. O

valoare a pH-ului scăzută va scădea viteza de reacție, pe când o valoare ridicată a pH-ului va crește viteza de reacție.

În cazul în care valoarea pH-ului apei minerale naturale este scăzută, acesta trebuie mărită. În acest scop va fi introdusă o etapă de aerare care îndepărtează o cantitate mai mare de CO<sub>2</sub>, rezultatul fiind o valoare a pH-ului mai mare respectiv obținerea unei viteze de oxidare mai mari.

În figura 3.13 este prezentată dependența existentă între eficiența oxidării și timp la diferite valori ale pH-ului.

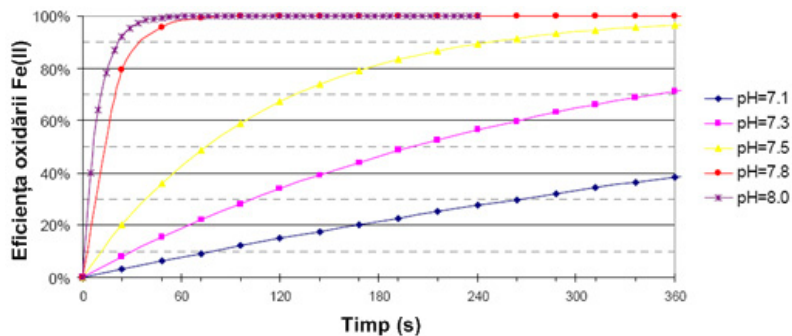


Figura 3.13. Eficiența oxidării fierului funcție de timp la diferite valori ale pH-ului

Oxidarea fierului (II) la fier (III) este descrisă după Lerk (1965) ca fiind [219]:

$$\frac{dFe^{3+}}{dt} = k \cdot [OH^-]^p \cdot P_{O_2} \cdot [Fe^{2+}]^n \quad (3.9), \text{ în care:}$$

k – coeficientul vitezei de reacție [m<sup>2</sup>/(s·atm)]

P<sub>O<sub>2</sub></sub> - presiunea parțială a O<sub>2</sub> [atm]

*Influența pH-ului* [38, 201, 219, 220, 221, 222]

Pentru procesul de oxidare și formare a flocoanelor, pH-ul este un parametru foarte important. Una din proprietățile cele mai importante ale apei este cea de amfoter prin care apa este capabilă de a fi atât un acid cât și o bază.

Datorită proprietății ei de amfoter apa suferă autoionizare, deci:



Constanta de echilibru pentru această reacție este:

$$K = \frac{\{H^+\} \{OH^-\}}{\{H_2O\}} \quad (3.11)$$

K poate fi scrisă ca (prin neglijarea puterii ionice): [223]

$$K = [H^+][OH^-] \quad (3.12)$$

pH-ul se definește ca fiind logaritmul negativ al concentrației H<sup>+</sup>:

$$pH = -\log[H^+] \quad (3.13)$$

Concentrația bicarbonatului determină capacitatea tampon a apei (mmol/L/pH) este o valoare a cantității de acid sau bază necesară obținerii unei modificări a pH-ului.

În figura 3.14. este reprezentată grafic relația dependenței dintre concentrațiile de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  și pH.

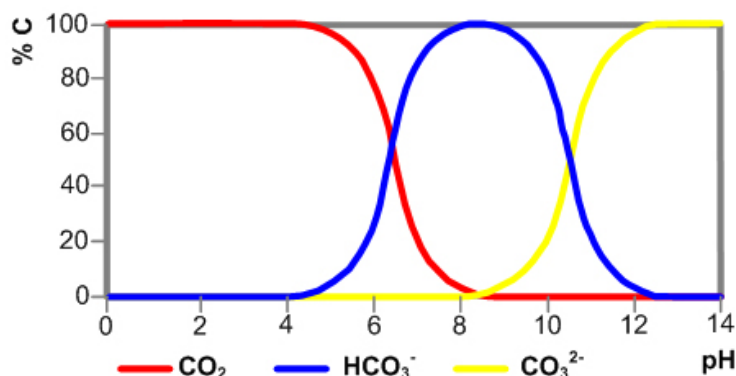
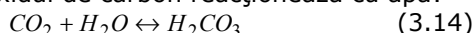


Figura 3.14. Relația dependenței dintre concentrațiile de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  și pH.

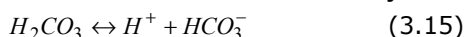
Cea mai importantă reacție acido – bazică din apă este disocierea dioxidului de carbon caracterizată de către următoarele reacții:

*Disocierea dioxidului de carbon.*[201, 220, 221, 222, 224, 225, 226, 227]

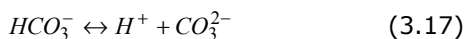
Prima dată dioxidul de carbon reacționează cu apa:



Disocierea continuă conform următoarelor reacții de echilibru:



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = pK_1 = \text{pH} + \log \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} = 6,64 \text{ la } 10^\circ\text{C} \quad (4.16)$$



$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = pK_2 = \text{pH} + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = 10,49 \text{ la } 10^\circ\text{C} \quad (4.18)$$

Pe lângă disocierea  $\text{CO}_2$ , fosfatul prezent în apă poate funcționa ca tampon. Fosfatul este un tampon trivalent și funcție de pH, va forma diferite perechi tampon:  $\text{O}_4^{3-} / \text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{PO}_4^-$  și  $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{H}_3\text{PO}_4$ . Cu un pH în jurul valorii de 7,5  $\text{HPO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{PO}_4^-$  va funcționa ca și pereche tampon. Fosfatul se găsește de obicei în concentrații semnificative la suprafața apei.

**Îndepărtarea fierului prin filtrarea flocoanelor.** [14, 196, 201, 219, 225, 228, 229]

Flocoanele hidroxidului de fier aflate în suspensie, formate după oxidare și hidroliză pot fi îndepărtate prin intermediul unei tehnici de separare fizică, în acest caz filtrarea.

Procesul de îndepărtare totală (inclusiv oxidare și hidroliză) constă în următoarele etape: [229]

- Oxidarea  $\text{Fe}^{2+}$  în  $\text{Fe}^{3+}$  prin mijloace de aerare;
- Hidroliza  $\text{Fe}^{3+}$  în hidroxizi de fier;
- Precipitarea flocoanelor în vederea obținerii particulelor de hidroxid;
- Îndepărtarea flocoanelor.

Filtrarea rapidă cu nisip este cea mai aplicată în vederea îndepărtării flocoanelor hidroxidului de fier. Materialul filtrant este nisipul (de râu) cu o mărime a particulelor între 0,6 și 3 mm. Înălțimea patului filtrant variază între 1 și 2 m, cu viteza de filtrare de 2 până la 10m/h. Toți acești parametri depind de compoziția apei și de calitatea impusă pentru efluent.

Pentru a îmbunătăți calitatea efluentului filtrului, poate fi ales un nisip mai fin (0,5-0,8 mm). Filtrarea flocoanelor, cu nisip mai fin, poate îmbunătăți calitatea filtrantului și poate avea ca rezultat un timp mai scurt de uscare al fitrelor.

Utilizarea mediilor filtrante duale (antracit 0,8 – 1,2 mm și nisip 0,5 – 0,8 mm) prelungeste considerabil timpul de filtrare și oferă o bună calitate filtratului. [196]

În plus față de condițiile filtrului, este importantă efectuarea etapei de aglomerare/ precipitare.

Obținerea unor flocoane mari și stabile de fier reprezintă un avantaj în filtrarea precipitatului și îndepărtarea fierului din apele minerale naturale.

Prin oxidarea Fe(II), se formează mici flocoane de Fe(III) care vor crește în funcție de timpul de reamănță și valorile G.

În funcție de pH coloizii formați pot devenii încărcăți pozitiv sau negativ. Coloizii încărcăți nu precipită foarte bine sub formă de flocoane. Teoria DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek) descrie formarea flocoanelor din particule coloidale. Între coloizii încărcăți egal apare respingerea datorită sarcinilor egale. Între toate particulele apar atracții datorită forțelor Van der Waals.

Suma acestor două energii determină energia totală de interacțiune în vederea aderării. Când potențialul respingerii pozitive este zero aproape fiecare coliziune întâmplătoare dintre doi coloizi are ca rezultat formarea unui flocon mai mare.

**Îndepărtarea fierului adsorbit** [14, 191, 195, 196, 200, 201, 212, 215, 230, 231, 232, 233, 234]

Pe durata filtrării prin adsorbție [214, 215] fierul (II) prezent în apa minerală naturală este adsorbit la suprafața mediilor de filtrare, ulterior în prezența oxigenului, fierul (II) adsorbit este oxidat formând o nouă suprafață de adsorbție.

Echilibrul adsorbției poate fi descris cu izoterma Freundlich.

Izoterma Freundlich este cea mai utilizată descriere matematică a adsorbției în sistemele apoase.

Se bazează pe suprafețele de adsorbție heterogenă: [14, 196]

$$q = k \cdot C_e^n \quad (4.19), \text{ în care:}$$

$q$  – cantitatea de soluție adsorbită per unitate arie suprafață adsorbant [ $\text{g}/\text{m}^2$ ]

$C_e$  – concentrația de echilibru a substanței dizolvate [ $\text{g}/\text{m}^3$ ]

$K$  și  $n$  - constante izoterme

Izoterma constanta  $K$  este măsura capacității de adsorbție, iar constanta  $n$  este măsura intensității de adsorbție. Pentru valori fixate ale  $C_e$  și  $n$  cu cât este mai ridicată valoarea lui  $K$ , cu atât este mai ridicată capacitatea de adsorbție. Pe măsură ce  $n$  devine foarte mic, capacitatea tinde de a fi independentă de  $C_e$ , iar izoterma preconizată se apropie de orizontală. Dacă valoarea lui  $n$  este mare legătura de adsorbție este mică iar valoare lui  $q$  se modifică marcant cu mici modificări în  $C_e$ . [231]

Capacitatea de adsorbție pentru Fe(II) depinde de condițiile suprafeței materialului filtrant și de pH-ul apei. Capacitatea poate fi influențată de alte substanțe prezente în apă ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  și  $\text{NH}_4^+$ ). pH-ul are o influență dominantă



asupra sarcinii suprafeței. Un pH ridicat va determina o suprafață de adsorbție mai negativ încărcată și prin urmare va determina o capacitate de adsorbție mai ridicată a cationilor.

Oxidarea prin adsorbție este mecanismul predominant pentru îndepărtarea fierului în filtre și pentru îndepărtarea fierului de la sub-suprafață. [191, 200, 212, 230, 232]

Îndepărtarea fierului adsorbit este de asemenea mecanismul predominant în cazul în care preoxidarea Fe(II) anterior filtrării este minimă.

Aceasta poate fi obținută prin reducerea concentrației oxidantului sau a timpului disponibil pentru reacția de oxidare. Cu ajutorul mecanismului de îndepărtare a fierului adsorbit se îndepărtează doar Fe(II). [14, 233, 235]

Pentru o bună îndepărtare a fierului patul filtrant necesită un timp pentru uscare. Pe durate acestei perioade de uscare, se creează un înveliș de oxid de fier pe materialul filtrant.

Mulți cercetători au studiat funcționarea instalațiilor pentru deferizare și au observat că învelișul de oxid de fier joacă un rol important în oxidarea și îndepărtarea fierului. [120, 195, 215]

După ce s-a dezvoltat un înveliș pe mediul filtrant, are loc îndepărtarea îmbunătățită a fierului. Oxizii de fier precipitați anterior vor facilita reacția de oxidare ca o acțiune catalitică. O'Connor (1971) [215] a raportat că precipitatele hidroxizilor fierului (III) formați după oxidare și depozitați în nisipul filtrant, servesc drept mediu de adsorbție pentru Fe(II) și prin urmare reprezintă o etapă importantă pentru îndepărtarea îmbunătățită când filtrele sunt uscate iar depunerea precipitatelor a avut loc.

Când Fe(II) intră într-un filtru poate fi îndepărtat prin oxidare, adsorbție și poate fi adsorbit în flocoanele hidroxidului de fier. Sharma (2001) [14] a arătat că acest tip de îndepărtare a fierului nu este relevantă. Sharma și colaboratorii [196] au comparat filtrarea flocoanelor și filtrarea prin adsorbție în cadrul unui studiu cu ajutorul unei instalații pilot. În general pentru filtrele cu nisip într-un singur mediu, filtrarea utilizând metoda prin adsorbție s-a realizat într-un timp mult mai mare comparativ cu metoda filtrării flocoanelor.

#### **Aerarea** [201, 236, 237, 238, 239, 240]

Aerarea este prima etapă a procesului de deferizare al apei. Aceasta urmărește creșterea concentrației oxigenului și îndepărtarea CO<sub>2</sub>, metanului, H<sub>2</sub>S și a altor compuși organici volatili.

Pentru oxidarea și formarea flocoanelor valoarea pH-ului trebuie să fie cuprinsă între 7,5 și 8,5.

#### **Aerarea spray**

Dispozitivele de aerare spray disociază apa în mici picături. Este creată o interfață mare aer-apă. Un avantaj al dispozitivelor de aerare spray este ușurința cu care acestea pot fi încorporate în cadrul instalațiilor existente. Nu necesită mult spațiu și pot fi plasate cu ușurință deasupra filtrelor existente.

Un dezavantaj este sensibilitatea lor ridicată la colmatare.

Eficiența aerării spray depinde de înălțimea căderii picăturii de apă. După o anumită înălțime a căderii eficiența rămâne constantă. Un dispozitiv de aerare spray produce picături mici de apă, iar interfața aer-apă nu este refăcută. După un anumit timp această interfață este saturată iar transferul de gaz încetează. În cazul picăturilor mai mari forțele interne sunt capabile de reînnoirea echilibrului aer-apă, însă picăturile mici sunt mai preferate pentru că au o suprafață de contact mai mare. Eficiența unui dispozitiv de aerare poate fi descrisă prin:

$$K = 1 - e^{(-k_2 t)} = 1 - e^{\left(-k_2 \cdot \sqrt{\frac{2h}{g}}\right)} \quad (3.20) \text{ în care:}$$

K – eficiența;

$k_2$  – coeficientul transferului de gaz [ $s^{-1}$ ];

h – înălțimea căderii [m];

g – accelerația gravitațională [ $9,81 \text{ m/s}^2$ ];

t – timpul [s].

*Aerarea în turn* [201, 225, 241, 242, 243]

Un dispozitiv de aerare în turn este un reactor umplut cu stive de gresie, sau un material special de umplere cum este cel conceput de Pall (inelele Pall), figura 3.15. Apa intră în turn pe la partea de sus a reactorului și este împărțită pe suprafața materialului. Aceste sisteme prezintă avantajul că au o suprafață mare de contact aer - apă. Această suprafață se formează prin curgerea apei deasupra mediului. Un alt avantaj este acela că interfața aer apă este refăcută permanent la fiecare cădere printr-o picătură de apă. Aerul din turn este reînnoit în mod normal de un ventilator care acționează în direcția de curgere a apei, funcție de debitul acesteia.

Un dispozitiv de aerare în turn este foarte eficient pentru reducerea dioxidului de carbon și poate atinge un randament de până la 95%. Eficiența unui turn de aerare este oarecum independentă de suprafața de încărcare, creșterea debitului apei în turn nu influențează în mod semnificativ randamentul instalației.

Aceasta se poate explica prin durata de reținere în turn. Timpul de retenție nu depinde de debit, ci în special de înălțimea de cădere.



Figura 3.15. Turn pentru aerare tip Pall 25 PE

**Teoria transferului de gaz** [201, 225, 244, 245]

În cazul contactului apei cu aerul rezultă un schimb permanent între moleculele de gaz.

Solubilitatea unui gaz în apă depinde de:

- Tipul de gaz exprimat printr-un coeficient specific al gazului, coeficient de distribuție  $K_H$ ;
- Concentrația unui gaz în aer în funcție de temperatura aerului și presiunea parțială a unui gaz în aer;
- Temperatura apei;
- Impuritățile din apă.

Dacă este atinsă concentrația de saturație în apă, schimbul de gaz este egal în ambele direcții. Concentrația unui compus volatil în fază gazoasă va fi în echilibru cu concentrația în faza apoasă.

Echilibrul poate fi descris folosind legea lui Henry:

$$c_w = k_H \cdot c_g \quad (3.21) \text{ în care:}$$

$c_w$  – concentrația de echilibru a unui gaz în apă [g/m<sup>3</sup>];  
 $k_H$  – constanta lui Henry, sau constanta de distribuție;  
 $c_g$  – concentrația gazului în aer [g/m<sup>3</sup>].

Pentru o temperatură a apei de 10 °C coeficientul de distribuție  $k_H$  al oxigenului este 0,0398 iar coeficientul pentru CO<sub>2</sub> este 1,23. [244]

Concentrația unui gaz în aer  $C_g$  poate fi determinată prin utilizarea legii universale a gazelor:

$$\frac{n}{V} = \frac{p}{RT} \quad (3.22) \text{ în care:}$$

$p$  - presiunea parțială a unui gaz în fază gazoasă [Pa];  
 $V$  - volumul total al gazului [m<sup>3</sup>];  
 $n$  - cantitatea de substanțe gazoase [mol];  
 $R$  - constanta universală a gazelor 8,3142 [J/(K·mol)];  
 $T$  - temperatura gazului [K];

Concentrația gazului poate fi apoi calculată:

$$c_w = \frac{p}{R \cdot T} \cdot MW = \frac{n}{V} \cdot MW \quad (3.23) \text{ în care:}$$

$MW$  – masa moleculară a gazului [g/mol]

#### Transferul gazului

Pentru transferul compușilor se disting patru etape:

- Convecția, transportul unei substanțe prin curgere;
- Dispersia, transportul ca rezultat al diferențelor de viteză pe o suprafață încrucișată;
- Difuziunea turbulentă, transportul ca rezultat al turbulenței;
- Difuziunea moleculară, transportul ca rezultat al mișcării browniene a moleculelor.

Fenomenul responsabil pentru transferul gazului între aer și apă este difuziunea. Acest tip de transfer poate fi descris prin legea lui Fick:

$$\phi_d^n = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial y} \quad (3.24) \text{ în care:}$$

$\phi_d^n$  - fluxul de difuziune [g/(m<sup>2</sup>/s)];  
 $D$  - coeficient de difuziune [m<sup>2</sup>/s];  
 $c$  - concentrația gazului [g/m<sup>3</sup>].

Cinetica descrie viteza de transfer a gazului. Imediat ce apa și aerul se află în contact, moleculele de gaz vor fi schimbate în mod continuu. Acest transfer depinde de concentrația gazului în apă și de concentrația de echilibru.

În figura 3.16 este prezentat transferul gazului din aer în apă. Când volumul de aer este mare (sau aerul este reînnoit în mod constant) concentrația aerului în apă nu se modifică semnificativ. În figura 3.16 această concentrație este redată ca o linie orizontală. Concentrația gazului în apă se modifică în funcție de timp. Acest fenomen este prezentat în figura 3.16 prin diferite linii la timpi diferiți. În final la  $t = \infty$ , concentrația gazului în apă egalează concentrația de echilibru, reprezentată printr-o linie orizontală.

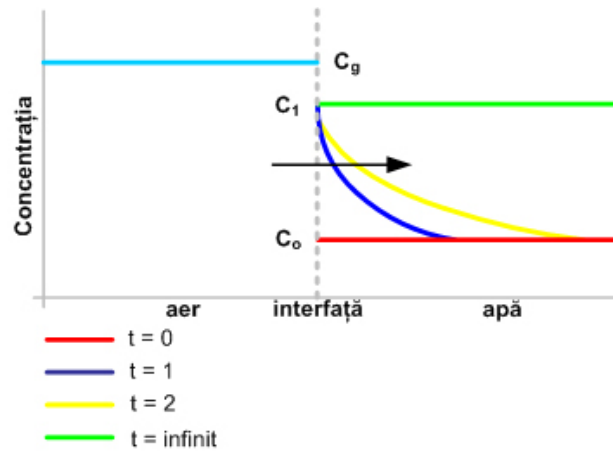


Figura 3.16. Transferul gazului din aer în apă

Viteza de transfer a gazului poate fi descrisă printr-o ecuație cinetică:

$$\frac{dc_w}{dt} = k_2 \cdot (c_s - c_w) \quad (3.25) \text{ în care:}$$

$c_w$  – concentrația gazului în apă [ $\text{g}/\text{m}^3$ ];

$k_2$  – coeficientul de transfer al gazului [ $\text{s}^{-1}$ ].

În această formulă dependența de timp a concentrației gazului după cum se observă în figura 3.16 este reprezentată prin ecuația 3.26, în această ecuație  $k_2$  este coeficient de transfer al gazului.

$$\frac{dc_w}{dt} = k_2 \quad (3.26)$$

$$k_2 = k_L \cdot a \quad (3.27)$$

$$a = \frac{A}{V_w} \quad (3.28) \text{ în care:}$$

$k_L$  – coeficientul de transfer parțial pentru apă [ $\text{m}/\text{s}$ ];

$a$  – suprafața specifică [ $\text{m}^{-1}$ ];

$A$  - suprafața de contact [ $\text{m}^2$ ];

$V_w$  – volumul apei [ $\text{m}^3$ ].

$k_2$  este proporțional cu coeficienții de difuzie  $D$  în apă. Prin urmare se poate face o relație între valorile  $k_2$  pentru diferite gaze [239]

$$k_{2, O_2} = k_{2, CH_4} \cdot \left( \frac{D_{O_2}}{D_{CH_4}} \right)^n = k_{2, CH_4} \cdot \left( \frac{1,39}{1,16} \right)^n \quad (3.29)$$

$$k_{2, CO_2} = k_{2, CH_4} \cdot \left( \frac{D_{CO_2}}{D_{CH_4}} \right)^n = k_{2, CH_4} \cdot \left( \frac{1,30}{1,16} \right)^n \quad (3.30)$$

$n$  – este puterea coeficientului de difuzie și depinde de teoria difuziunii.

Bilanțul masic

Când concentrația gazului în aer se modifică semnificativ, este necesară formularea unui bilanț masic. Un bilanț masic este reprezentat în figura 3.17.

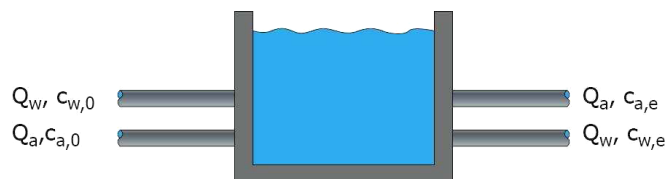


Figura 3.17. Bilanțul masic al gazului în apă

Bilanțul masic poate fi reprezentat prin (neglijarea conversiei /utilizarea O<sub>2</sub>)

$$Q_w \cdot c_{w,0} + Q_a \cdot c_{a,0} = Q_w \cdot c_{w,e} + Q_a \cdot c_{a,e} \quad (3.31)$$

Ecuția din care rezultă raportul aer-apă RQ:

$$RQ = \frac{Q_a}{Q_w} = \frac{c_{w,e} - c_{w,0}}{c_{a,0} - c_{a,e}} \quad (3.32) \text{ în care:}$$

RQ - raportul aer-apă;  
 Q<sub>a</sub> - debitul aerului [m<sup>3</sup>/s];  
 Q<sub>w</sub> - debitul apei [m<sup>3</sup>/s].

Cu ajutorul celor trei ecuații derivate pentru sistemele de transfer de gaz: ecuația de echilibru, ecuația cinetică și bilanțul masic, este posibilă determinarea modificărilor în concentrația gazului din apă și aer.

**Filtrarea** [201, 208, 209, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259]

În tratamentul apei, filtrarea este un proces de purificare, în care apa curge printr-un material sub formă de granule. În proces substanțele solide suspendate (în suspensie) sunt reținute, substanțele sunt descompuse biochimic, iar microorganismele patogene sunt îndepărtate.

Datorită acumulării substanțelor solide în suspensie în patul filtrant crește rezistența hidraulică. Pentru a reduce această rezistență și pentru a preveni trecerea substanțelor solide aflate în suspensie, filtrele trebuie curățate în mod regulat.

Imediat după îndepărtarea substanțelor solide aflate în suspensie filtrul poate funcționa ca și reactor biologic sau chimic. În special pe durata tratamentului apei fierul, manganul și amoniul sunt oxidați anterior sau în patul filtrant.

Filtrarea rapidă cu nisip constă într-un pat filtrant cu mediu granulat de 0,8-1,2 mm, nisip în cele mai multe cazuri.

Viteza în cazul filtrării rapide cu nisip este între 5 și 20 m/h.

Colmatarea apare datorită acumulării substanțelor solide aflate în suspensie și a materialului coloidal precum și datorită proceselor biologice și chimice. Filtrul este curățat prin spălare inversă. Pe durata spălării inverse apa curge în direcția opusă, iar patul filtrant este lărgit.

*Etapele filtrării.*

Când apa trece prin filtru, particulele suspendate și coloidale sunt reținute. Nu sunt îndepărtate doar particulele cu dimensiuni mai mari decât cele ale porilor, ci și particulele mai mici. Câteva etape ale filtrării contribuie la îndepărtarea particulelor (de la stânga la dreapta figura 3.18.).

- Sedimentarea;
- Inerția;
- Difuziunea;
- Intercepția;
- Turbulența.

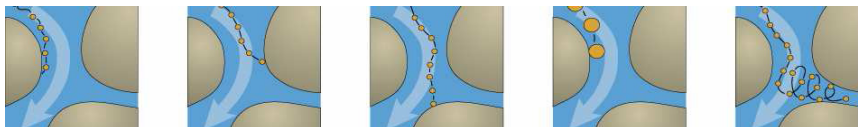


Figura 3.18. Etapele filtrării

Particulele urmează o traiectorie atunci când curg prin patul filtrant. Când această traiectorie se apropie de firele filtrului particulele pot fi interceptate. Particulele grele sunt supuse sedimentării, particulele mai ușoare difuziunii. Într-o curbă a unei traiectorii, o particulă grea poate fi transportată aproape de materialul filtrant datorită inerției. Datorită acestor etape și turbulenței particula poate trece la alte traiectorii care curg mai aproape de un fir sau se pot ciocni direct cu un pic.

#### **Modelarea filtrării** [201, 246, 247, 248, 249, 250]

În general, modelele matematice se bazează pe integrarea numerică a ecuațiilor diferențiale parțiale care descriu procesul și comportamentul dinamic al acestuia.

Modelele de calitate a apei încearcă să simuleze modificările concentrației poluanților pe măsură ce aceștia se mișcă prin mediu sau printr-un reactor. (În acest caz de cercetare patul filtrant).

Marea parte a reacțiilor sunt cele multifază, ele având loc în mai mult de o singură fază. Filtrarea este una din operațiile intermediare ale proceselor de tratare a apei. Filtrele operează continuu, pentru ca volumele mari de apă să fie procesate.

Procesele de îndepărtare din cadrul tratamentului apei, pot fi împărțite în două mari grupe:

➤ **Procesele de transfer de masă**

Poluanții sunt doar transportați, concentrația lor poate fi considerată ca fiind neschimbată. Exemple ale acestor procese de transport fizic sunt advecția și dispersia.

➤ **Procesele cinetice**

Procese fizice, chimice și biologice, impuse de procesele de transport de masă, au fost menționate mai sus. Aceste procese produc modificări ale concentrației poluanților.

Modificările care se produc asupra poluanților se datorează interacțiunii dintre transferul de masă și procesele cinetice.

#### *Ecuatiile matematice pentru filtrare*

Datorită acumulării substanțelor solide aflate în suspensie sau coloidale în patul filtrant, diametrul porului va fi redus de-a lungul timpului (figura 3.19.). Mai mult, dimensiunea mediului filtrant va crește în timp. Când este utilizată o viteză de filtrare constantă porul va crește pe măsură ce filtrul se colmatează. Aceste fenomene pot fi descrise cu ajutorul relațiilor matematice.

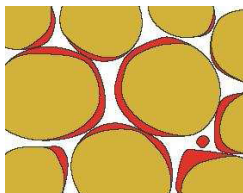


Figura 3.19. Scăderea mărimii porului după acumularea substanțelor solide

Pentru o concentrație  $c$  a impurităților purtate de apă se poate presupune că scăderea concentrației  $c$  este proporțională cu concentrația inițială. (Legea lui Fick). Pe baza acesteia se poate scrie ecuația de mișcare:

$$-\frac{\partial c}{\partial y} = \lambda c, \quad (3.33) \text{ în care,}$$

$y$  – adâncimea patului filtrant [m];  
 $\lambda$  – coeficientul de filtrare.

Un bilanț de masă intrare = ieșire + depozitare + depunere, poate fi exprimat în funcție de dimensiunea particulei conform relațiilor 3.34 și 3.35.

$$V \cdot c \cdot dt = v \left( c + \frac{\partial c}{\partial y} dy \right) dt + p \frac{\partial c}{\partial t} \cdot dt \cdot dy + \frac{\partial \sigma}{\partial t} \cdot dt \cdot dy \quad (4.34)$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = -v \frac{\partial c}{\partial y} - p \frac{\partial c}{\partial t} \quad (3.35), \text{ în care:}$$

$v$  – viteza de filtrare [m/s];  
 $p$  – porozitate [%];  
 $\sigma$  – depozitare în pori [g/m<sup>3</sup>];  
 $c$  – concentrația substanțelor solide aflate în suspensie și coloidale din apă [g/m<sup>3</sup>].

În cazul procesului de filtrare modificarea concentrației depinde foarte mult de înălțimea patului filtrant și mai puțin de timp.

Ultima ecuație poate fi simplificată la:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = -v \frac{\partial c}{\partial y} \quad (3.36)$$

Pentru rezolvarea acestui set de ecuații  $\lambda$  trebuie cunoscut.  $\lambda$  depinde de următorii parametri: viteza, vâscozitatea, mărimea particulei, calitatea apei în stare brută și colmatarea patului filtrant.

La început, coeficientul de filtrare  $\lambda$  va crește datorită uscării patului filtrant. Datorită colmatării patului filtrant dimensiunea porului crește și se acumulează mai puține substanțe solide, rezultând un coeficient de filtrare mai mic.

Când stratul superior al patului filtrant este saturat, particulele sunt capturate în straturile mai joase, până când filtrul este complet saturat iar particulele încep să treacă prin acesta.

Dependența dintre coeficientul de filtrare al patului curat  $\lambda_0$ , coeficientul de filtrare  $\lambda$  și cantitatea de substanțe solide acumulate  $\sigma$ , trebuie să fie determinată în practică. În general această dependență are forma din figura 3.20.

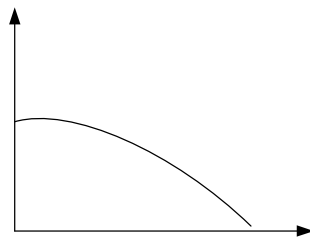


Figura 3.20. Modificarea coeficientului de filtrare  $\lambda$  pe parcursul operației de filtrare

Mai mult de 50 de cercetători au propus relații empirice pentru calculul

coeficientului de filtrare în cazul deferizării. Relațiile propuse de Lerk și Maroudas sunt aplicate pe scară largă:

$$\text{Maroudas: } \lambda = \lambda_0 \left( 1 - k_3 \frac{\sigma_v}{P_0} \right) \quad (3.37)$$

$$\text{Lerk: } \lambda = \lambda_0 \left( 1 - \frac{\sigma}{n \cdot P_0} \right) \quad (3.38)$$

$$\text{Conform lui Lerk, } \lambda_0 = \frac{k_1}{v \cdot v \cdot d^3} \quad (3.39),$$

$$\sigma_v = \frac{\sigma}{\rho_{\text{particule solide}}} \quad (3.40)$$

$\lambda_0$  – coeficient de filtrare inițial [ $\text{m}^{-1}$ ];  
 $k_3, k_1$  – coeficienți experimentali;  
 $\sigma_v$  – depozitări în pori [ $\text{m}^3/\text{m}^3$ ];  
 $n$  – exponentul experimental;  
 $v$  – vâscozitate dinamică [ $\text{m}^2/\text{s}$ ].

#### **Rezistența filtrului** [201, 247, 248, 249, 250]

Dimensiunea porului materialului filtrant scade datorită acumulării particulelor solide. Pe durata filtrării, colmatarea porului crește, datorită acestui fenomen crescând și rezistența în patul filtrant. După un anumit timp, filtrul atinge pierderea de vârf maximă. Pierderea de vârf maximă a unui filtru este aleasă pentru a evita presiunile negative în patul filtrant. Pierderea de vârf maximă este diferența dintre nivelul apei supernatant și presiunea de vârf în apa efluent minus rezistența patului curat  $H_0$  și pierderea de vârf cauzată de părțile inferioare ale filtrului, conductelor și valvelor. Rezistența patului curat este descrisă de ecuația Carman-Kozeney.

Această ecuație este validă doar când numărul lui Reynolds este  $< 5$ .

$$I_0 = \frac{H_0}{L} = 180 \frac{v}{g} \cdot \frac{(1 - p_0)^2}{p_0^3} \cdot \frac{v}{d_\lambda^2} \quad (3.41), \text{ în care:}$$

$I_0$  – gradientul rezistenței inițiale.

Când are loc colmatarea ecuația care descrie rezistența patului filtrant se modifică în:

$$I = I_0 \left( \frac{p_0}{p_0 - \sigma_v} \right)^2 \quad (3.42)$$

Rezistența filtrului în patul filtrant funcție de timp poate fi reprezentată grafic prin diagrama Lindquist (figura 3.21.).



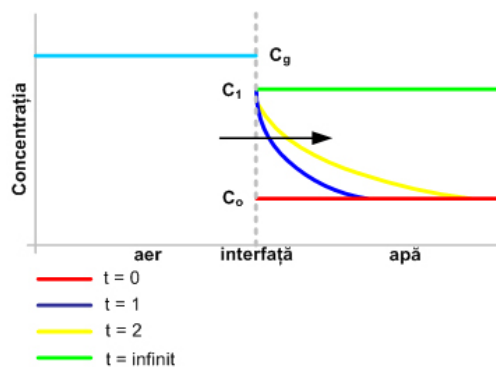


Figura 3.21. Diagrama Lindquist

Presiunea în patul filtrant depinde de presiunea hidrostatică și pierderea de presiune datorită rezistenței în patul filtrant. Linia dreaptă în diagramă reprezintă presiunea hidrostatică.

La începutul filtrării pierderea de presiune a patului filtrant este dată doar de rezistența inițială a filtrului  $H_0$ . Presiunea totală în pat la  $t = 0$  este reprezentată de linia  $t = 0$  ore. Pe durata filtrării crește rezistența filtrului, reprezentată prin alte curbe.

Dacă linia presiunii intersectează linia verticală  $H = 0$ , apar presiuni negative în filtru. Datorită acestui punct în timp filtrul necesită spălare inversă.

#### **Spălarea inversă** [122, 142, 201, 225, 260]

Când rezistența patului filtrant a crescut la un nivel maxim acceptabil, filtrele vor fi spălate invers. Filtrele rapide sunt curățite în mod normal cu apă efluent din filtru, care curge în sens opus cu apa supusă filtrării. Apa curăță porii filtrului, iar substanțele solide acumulate reintră în suspensie și sunt transportate aproape de jgheburile de curățire. În mod normal, este utilizat un amestec de apă și aer pentru a curăța materialul filtrant.

În figura 3.22. este prezentat procesul de spălare inversă din cadrul operației de deferizare

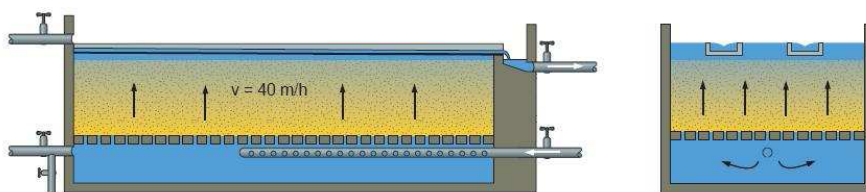


Figura 3.22. Reprezentarea schematică a procesului de spălare inversă

#### **Adsorbția** [150, 158, 168, 201, 225, 241, 242, 243]

Adsorbția este bazată pe principiul că particule diferite se vor atrage reciproc datorită forțelor de suprafață, cum sunt forțele van der Waals și tensiunea superficială.

##### *Teoria adsorbției*

##### *Echilibru*

Pe durata adsorbției este stabilit un echilibru. Capacitatea maximă de

încărcare depinde de concentrația materiei adsorbite din apă. Cu cât este mai mare această concentrație, cu atât este mai mare capacitatea de încărcare. Relația dintre concentrația materiei adsorbabile și capacitatea de încărcare poate fi descrisă de izoterma Freundlich:

$$q = K \cdot C_e \quad (3.43), \text{ în care:}$$

$q$  – cantitatea de soluție adsorbită per unitate de arie a suprafeței adsorbantului [ $\text{g}/\text{m}^2$ ];

$C_e$  – concentrația de echilibru a suprafeței dizolvate [ $\text{g}/\text{m}^3$ ];

$K$  și  $n$  – constante izoterme.

#### Cinetica

Ecuția cineticii pentru adsorbție descrie o modificare a concentrației funcție de un termen de transport și un termen de îndepărtare:

$$\frac{dc}{dt} = -v \frac{dc}{dy} - M(c - c_e) \quad (3.44), \text{ în care:}$$

$v$  – viteza apei prin por [ $\text{m}/\text{s}$ ];

$M$  – coeficientul transferului de masă [ $\text{s}^{-1}$ ];

$c$  – concentrația inițială a compusului [ $\text{mg}/\text{L}$ ];

$c_e$  – concentrația de echilibru a compusului [ $\text{mg}/\text{L}$ ].

Forța de adsorbție este direct proporțională cu diferența dintre concentrația predominantă și concentrația de echilibru. Această concentrație de echilibru depinde de capacitatea de încărcare determinată de izoterma lui Freundlich. Rezultă  $c_e$ :

$$c_e = \sqrt[n]{\frac{q}{K}} \quad (3.45)$$

La începutul procesului de filtrare, încărcătura materialului filtrant este scăzută. Acest lucru dă naștere unei concentrații de echilibru scăzute și prin urmare, unei viteze a transferului de masă ridicate.

### III.2.2. Modelul matematic teoretic al operației de deferizare [104, 107, 110, 118, 201, 204, 239, 261, 262, 263]

Următoarele ecuații prezentate în capitolul III.2.2. descriu modelul matematic pentru operația de deferizare.

$$1) \text{ Formarea flocoanelor: } \frac{dFe^{3+}}{dt} = k \cdot [OH^-]^p \cdot P_{O_2} \cdot [Fe^{2+}]^n \quad [3.9 = 4.46] \text{ în care:}$$

$k$  – coeficientul vitezei de reacție [ $\text{m}^2/(\text{s} \cdot \text{atm})$ ]

$P_{O_2}$  – presiunea parțială a  $O_2$  [atm]

$$2) \text{ Îndepărtarea particulei: } \frac{\partial \sigma}{\partial t} = -v \frac{\partial c}{\partial y}; \quad [3.36 = 3.47]$$

$v$  – viteza de filtrare [ $\text{m}/\text{s}$ ];

$\sigma$  – depozitare în pori [ $\text{g}/\text{m}^3$ ];

$c$  – concentrația substanțelor solide aflate în suspensie și coloidale din apă [ $\text{g}/\text{m}^3$ ].

$$-\frac{\partial c}{\partial y} = \lambda c \quad [3.43 = 3.49], \text{ în care:}$$

$y$  – adâncimea patului filtrant [m];

$\lambda$  – coeficientul de filtrare.

3) Îndepărtarea fierului adsorbit:  $q = K \cdot c_e^n$  (3.49), în care:

$q$  – cantitatea de soluție adsorbită per unitate arie suprafață adsorbant [g/m<sup>2</sup>]

$C_e$  – concentrația de echilibru a substanței dizolvate [g/m<sup>3</sup>]

$K$  și  $n$  - constante izoterme

4) Ecuația cineticii pentru adsorbție  $\frac{dc}{dt} = -v \cdot \frac{dc}{dx} - M(c - c_e)$  (3.50), în care:

$v$  – viteza apei prin por [m/s];

$M$  – coeficientul transferului de masă [s<sup>-1</sup>];

$c$  – concentrația inițială a compusului [mg/L];

$c_e$  - concentrația de echilibru a compusului [mg/L].

**Implementarea programului Stimela în modelarea matematică a procesului de deferizare al apei minerale [107, 201, 248, 261, 262, 264, 265, 266, 267]**

Prin integrarea ecuațiilor diferențiale poate fi urmărit comportamentul dinamic al procesului din punct de vedere numeric.

Descrierea modelului Stimela .

Stimela este un program în care se pot simula diferite procese de tratare a apei. Modelul Stimela este dezvoltat și conceput în Matlab / Simulink™, modelul este accesibil ușor, structura este deschisă și flexibilă.

Ecuațiile diferențiale matematice sunt integrate numeric pentru a urmări variațiile în timp și spațiu.

Un model Stimela este structurat pe mai multe etape. Prima etapă intrarea, una sau mai multe etape pentru procesarea datelor, etape pentru control și ultima etapă pentru afișarea rezultatelor.

Modelul poate fi rulat după ce au fost inserați toți parametrii. Rularea modelului presupune alegerea metodei de integrare, dimensiunea etapei, precum și timpul de simulare.

Afișarea rezultatelor poate fi obținută prin acesarea fișierului de ieșire. Acest fișier oferă informații despre parametrii calității apei efluentului, stratul filtrant precum și pierderea de vârf a filtrului.

Modelul matematic al unui proces în Stimela constă de fapt în șase fișiere. [265]

Primul dintre aceste fișiere este fișierul parametru care procesează datele de intrare, parametrii. Fișierul sistemului, blocul de procesare este de fapt centru modelului.

În acest fișier ecuațiile diferențiale sunt transpuse în formă matricială după ce modelul a fost structurat pe etape. Tot în acest fișier sunt definiți și parametrii de ieșire. Vizualizarea rezultatelor integrării numerice se realizează prin acesarea fișierului de ieșire grafică.

Interfața grafică pentru inserarea parametrilor este definită de ultimele două fișiere rămase. [248]

*Ipoteze simplificatoare adoptate și presupuneri*

Ipotezele simplificatoare au rolul întodeauna de a dimunua complexitatea modelului, de a reduce numărul de ecuații matematice dacă este posibil și mai ales de a micșora numărul parametrilor de proces.

În cadrul modelului pentru deferizarea apelor minerale naturale au fost adoptate următoarele ipoteze simplificatoare și presupuneri.

- în apa brută are loc doar procesul de oxidare de la Fe(II) la Fe(III) precum și formarea flocoanelor;
- oxidarea fierului II este influențată de pH;
- capacitatea maximă de adsorbție este constantă, (în situația reală capacitatea de adsorbție scade în timp);
- la îndepărtare flocoanelor de Fe(III), relația dintre  $\lambda / \sigma$  este liniară, (față de situația reală unde apare convexă). (figura 3.18)
- diametrul porilor filtrului utilizat este 1mm, (în realitate există o variație a diametrului, între 0,8 și 1,25 mm);
- se presupune că la începutul procesului are loc oxidarea fierului și apoi hidroliza și formarea flocoanelor.

În figura 3.21 este prezentată schema bloc caracteristică modelului fizic al operației de deferizare a apei minerale naturale.

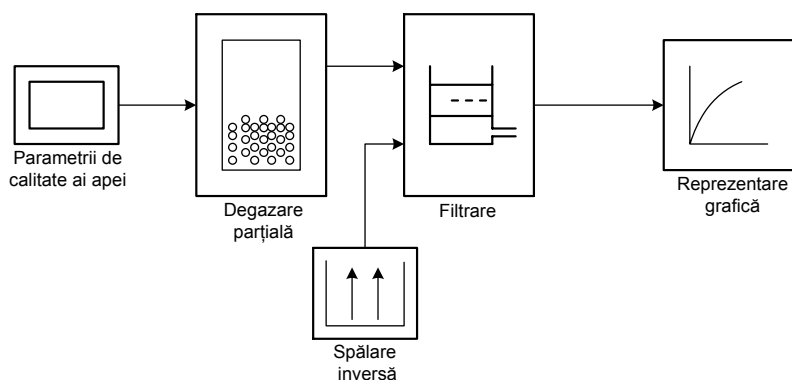


Figura 3.23 Schema bloc caracteristică modelului fizic al operației de deferizare a apei minerale naturale

### **Concluzii privind modelarea matematică a operației de deferizare a apelor minerale comerciale.**

În urma studiului de literatură efectuat în cadrul capitolului III.2. s-au desprins următoarele concluzii:

- Oxidarea fierului divalent din apa minerală naturală este influențată de pH (figura 3.13):
  - o valoare a pH-ului scăzută va micșora viteza de reacție;
  - o valoare ridicată a pH-ului va mări viteza de reacție.
- Cu ajutorul ecuației lui Nerst (3.6.), a ecuațiilor 3.7 și 3.8 se poate calcula cantitatea de oxigen necesară pentru a oxida 1mg/L fier divalent rezultând: 0,14 mg O<sub>2</sub>/1mg Fe (II).
- Oxidarea fierului divalent și transformarea în fier trivalent este descrisă de ecuația 3.9 din capitolul III.2.1.
- Aerarea este prima etapă a procesului tehnologic pentru deferizarea apelor minerale comerciale, ea conducând la creșterea concentrației oxigenului, reducerea concentrației bioxidului de carbon, metanului precum și a hidrogenului sulfurat.

Etapa de aerare în cazul procesului de deferizare al apelor minerale se poate realiza în două moduri:

- aerare spray, unde:
  - eficiența aerării spray depinde de înălțimea căderii picăturii de apă. După o anumită înălțime a căderii, eficiența rămâne constantă. Eficiența unui dispozitiv de aerare spray este descrisă de ecuația 3.20 prezentată la capitolul III.2.1.
- aerarea turn care:
  - se realizează în reactoare umplute cu stive de gresie sau un material special de umplură conceput de Pall (inelele Pall).
- Sistemele de aerare turn prezintă următoarele avantaje:
  - suprafețe mari de contact aer-apă. datorită materialului de umplură;
    - timpul de retenție al apei minerale în turn nu depinde de debit ci în special de înălțimea de cădere a acesteia;
    - eficiență în reducerea concentrației bioxidului de carbon și atingerii unui randament de până la 95%.
      - Transferul gazului din aer în apă depinde de concentrația gazului în apă, de concentrația de echilibru precum și de timp (figura 3.16).
        - coeficientul de transfer al gazului  $k_2$  este redat cu ecuația 3.26 din capitolul III.2.1;
        - coeficientul de transfer  $k_2$  pentru oxigen este redat cu ecuația 3.29 din capitolul III.2.1.;
        - coeficientul de transfer  $k_2$  pentru bioxidul de carbon este redat cu ecuația 3.30 din capitolul III.2.1;
      - În cazul procesului de filtrare al fierul trivalent modificarea concentrației acestuia depinde foarte mult de înălțimea patului filtrant și mai puțin de timp, ecuația 3.36 din capitolul III.2.1.
        - coeficientul de filtrare  $\lambda$  se poate determina pe baza ecuației 3.33 din capitolul III.2.1. și depinde de următorii parametri: viteza, vâscozitatea, mărimea particulei, calitatea apei în stare brută precum și de colmatarea patului filtrant;
        - o dată cu colmatarea patului filtrant, dimensiunea porului scade acumulând mai puține substanțe solide, rezultatul fiind, un coeficient de filtrare mai mic respectiv creșterea rezistenței patului filtrant;
        - rezistența patului filtrant curat este descrisă de ecuația (3.41) din capitolul III.2.1. iar rezistența patului filtrant în cazul colmatării, este redată funcție de timp prin ecuația 3.42 și reprezentată grafic în figura 3.19;
    - Modelele matematice teoretice descrise în capitolul III.2. încearcă să simuleze modificările concentrației indicatorilor chimici ai apei minerale pe măsură ce aceștia trec dintr-o fază în alta, printr-un mediu filtrant sau printr-un reactor în procesului tehnologic de deferizare.
    - Implementarea programului de lucru **Stimela** constituie un avantaj deosebit pentru modelarea matematică a operației de deferizare a apelor minerale naturale comerciale.
    - Programul de lucru **Stimela** se poate accesa la adresa [www.stimela.com](http://www.stimela.com) prin crearea unui cont de utilizator. [266]
      - un model Stimela este structurat pe mai multe etape după cum urmează:
        - prima etapă intrarea datelor de calitate ai apei minerale naturale comerciale;

- una sau mai multe etape pentru procesarea datelor;
- etapa pentru control;
- ultima etapă pentru afișarea rezultatelor poate fi obținută prin deschiderea fișierului de ieșire care oferă informații despre parametrii calității apei efluentului, stratul filtrant precum și pierderea de vârf a filtrului;
- programul de lucru **Stimela** poate fi rulat după ce au fost inserați toți parametrii. Rularea programului presupune alegerea metodei de integrare, dimensiunea etapei, precum și timpul de simulare,
- programul de lucru **Stimela** are la bază ecuațiile care descriu procesul tehnologic de deferizare al apei minerale comerciale, prezentate în capitolul III.2. din cadrul acestei teze,
- prin intermediul acestui program sunt obținute valorile indicatorilor de calitate ai apelor minerale naturale care se doresc a fi deferizate, din fiecare etapă a fluxului tehnologic de deferizare după cum urmează:
  - valoarea concentrației bioxidului de carbon în urma operației de degazare;
  - valoarea concentrației oxigenului care pătrunde în apă pentru a face posibilă oxidarea;
  - valoarea pH-ului în urma operației de aerare;
  - randamentul de oxidare al fierului divalent la fier trivalent;
  - cantitatea de aer necesară pentru a realiza o oxidare echilibrată;
  - fitrarea fierului trivalent precum și adsorbția acestuia;
  - valoarea presiunii de vârf în filtre, necesară pentru pornirea operației de spălare inversă;
  - prin utilizarea acestui program se mai pot obține valorile parametrilor constructivi pentru tancul de predegazare, tancul de reacție precum și pentru filtrele cu nisip;
- Pe baza modelelor matematice teoretice prezentate în capitolul III.2. și prin intermediul programului Stimela, se pot obține datele de intrare pentru realizarea programului operare, al automatului programabil MELSEC FX1N - Mitsubishi Electric, implementat în schema de conducere automată prezentată în capitolul III.3.

### III.3. Schema de conducere automată propusă

#### III.3.1. Elaborarea unei scheme de conducere automată evoluată a procesului de deferizare, în vederea îmbunătățirii performanțelor funcționale ale întregii instalații tehnologice de obținere a apei minerale comerciale. [93, 96, 99, 101, 102, 103, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274]

Deoarece conducerea automată a instalațiilor de obținere a apelor minerale existente prezintă unele deficiențe, care desigur că nu asigură performanțele dorite de funcționare a acestora, am propus o schemă de automatizare de concepție proprie, pentru apele minerale, care este prezentată în continuare. Această nouă schemă de automatizare presupune evident și o nouă strategie de operare a procesului de deferizare al apei minerale.

În acest capitol este prezentată o metodă personală de conducere automată a procesului de deferizare a apei minerale.

Tablelul 3.1 prezintă echipamentele utilizate în automatizarea procesului de deferizare al apei minerale precum și rolul acestora.

Tablelul 3.1 Echipamentele utilizate în automatizarea procesului de deferizare al apei minerale

Nr. crt.	Echipamente folosite	Rolul echipamentului
1.	Butoane	P – pornire AP (PLC)
		O – oprire / reset AP(PLC)
		PP1 – pornire pompă P1
		OP1 – oprire pompă P1
		PP2 – pornire pompă P2
		OP2 – oprire pompă P2
		PP3 – pornire pompă P3
		OP3 – oprire pompă P3
		PP4 – pornire pompă P4
		OP4 – oprire pompă P4
		PP5 – pornire pompă P5
OP5 – oprire pompă P5		
2.	Selectoare	S1 – selector cu trei poziții - M – O – A (Manual – Oprit – Automat)
		S2 – selector cu două poziții - D – I – ventil VM1
		S3 – selector cu două poziții - D – I – ventil VM2
		S4 – selector cu două poziții - D – I – ventil VM3
		S5 – selector cu două poziții - D – I – ventil VM4
		S6 – selector cu două poziții - D – I – ventil VM5
		S7 – selector cu două poziții - D – I – ventil VM6
		S8 – selector cu două poziții - D – I – ventil VM7
		S9 – selector cu două poziții - D – I – ventil VM8
		S10 – selector cu două poziții - D – I – ventil VM9
		K1 – confirmare VA1 deschis
		K2 – confirmare VA2 deschis
		K3 – confirmare VA3 deschis

3.	Confirmări ventile automate	K4 – confirmare VA4 deschis	
		K5 – confirmare VA5 deschis	
		K6 – confirmare VA6 deschis	
		K7 – confirmare VA7 deschis	
		K8 – confirmare VA8 deschis	
		K9 – confirmare VA9 deschis	
		K10 – confirmare VA10 deschis	
		K11 – confirmare VA11 închis	
		K12 – confirmare VE1 funcționează	
4.	Traductoare	Traductoare de presiune tip PC – 400 Gi1/4A1M – ARX – B1151:	TP1 – ieșire pompă P4 (după VA1)
			TP2 – ieșire pompă P5 (după VM9)
			TP3 – intrare în coloana 1 (după VA2)
			TP4 – intrare în coloana 2 (după VA4)
			TP5 – intrare în coloana 3 (după VA6)
			TP6 – intrare în coloana 4 (după VA8)
		Traductoare de nivel tip RN 300/400/500 NS1	TN1 – nivel minim în tancul de predegazare;
			TN2 – nivel minim de lucru în tancul de predegazare
			TN3 – nivel maxim de lucru în tancul de predegazare
		Traductoare de debit tip PSF 100	TQ1 – traductor al debitului de ieșire coloana 1
			TQ2 – traductor al debitului de ieșire coloana 2
			TQ3 – traductor al debitului de ieșire coloana 3
			TQ4 – traductor al debitului de ieșire coloana 4
		Pompe (P)	P1 – pompă alimentare
			P2 – pompă alimentare
P5 – pompă de alimentare a coloanelor de filtrare			
P3 – pompă alimentare			
P4 – pompă de alimentare a tancului de reacție			
Ventilatoare	VE1		
	VA1 – spre coloane		
	VA2 – alimentare coloană 1		
	VA3 – golire coloană 1 – pentru operația de spălare inversă		
	VA4 – alimentare coloană 2		



5.	Elemente de execuție	Ventile comandate automat (VA);	VA5 – golire coloană 2 – pentru operația de spălare inversă
			VA6 – alimentare coloană 3
			VA7 – golire coloană 3 – pentru operația de spălare inversă
			VA8 – alimentare coloană 4
			VA9 – golire coloană 4 – pentru operația de spălare inversă
			VA10 – trecere spre rezervorul tampon
			VA11 – golire coloane după spălare inversă.
		Ventile manuale	VM1 – alimentare
			VM2 – alimentare
			VM3 – alimentare
			VM4 – golire tanc de predegazare
			VM5 – alimentare pompă P4
			VM6 – golire tanc de reacție
			VM7- alimentare pompă P5 – ieșire spre coloanele de filtrare
			VM8 – traseu de recirculare a apei pentru îmbunătățirea procesului de oxidare
VM9 – alimentare coloane de filtrare			

În scopul utilizării cât mai eficiente la un randament productiv maxim al instalației, în condițiile asigurării calității impuse a produsului final s-a conceput o schemă de conducere automată a celor trei procese specifice:

- predegazare;
- reacție;
- filtrare.

În urma studiului de literatură efectuat în cea ce privește deferizarea apelor minerale precum și a modelelor matematice obținute în capitolul de modelare a procesului de deferizare s-a elaborat schema sintetică de automatizare prezentată în figura 3.24 S-a denumit astfel pentru a evidenția grupele de elemente specifice acestui sistem de conducere a proceselor și anume:

- butoanele și selectoarele;
- traductoarele;
- confirmările;
- elementele de execuție;
- semnalizările.

Schema completă de automatizare a procesului de deferizare a apei minerale este prezentată în figura 3.25a respectiv figura 3.25b.

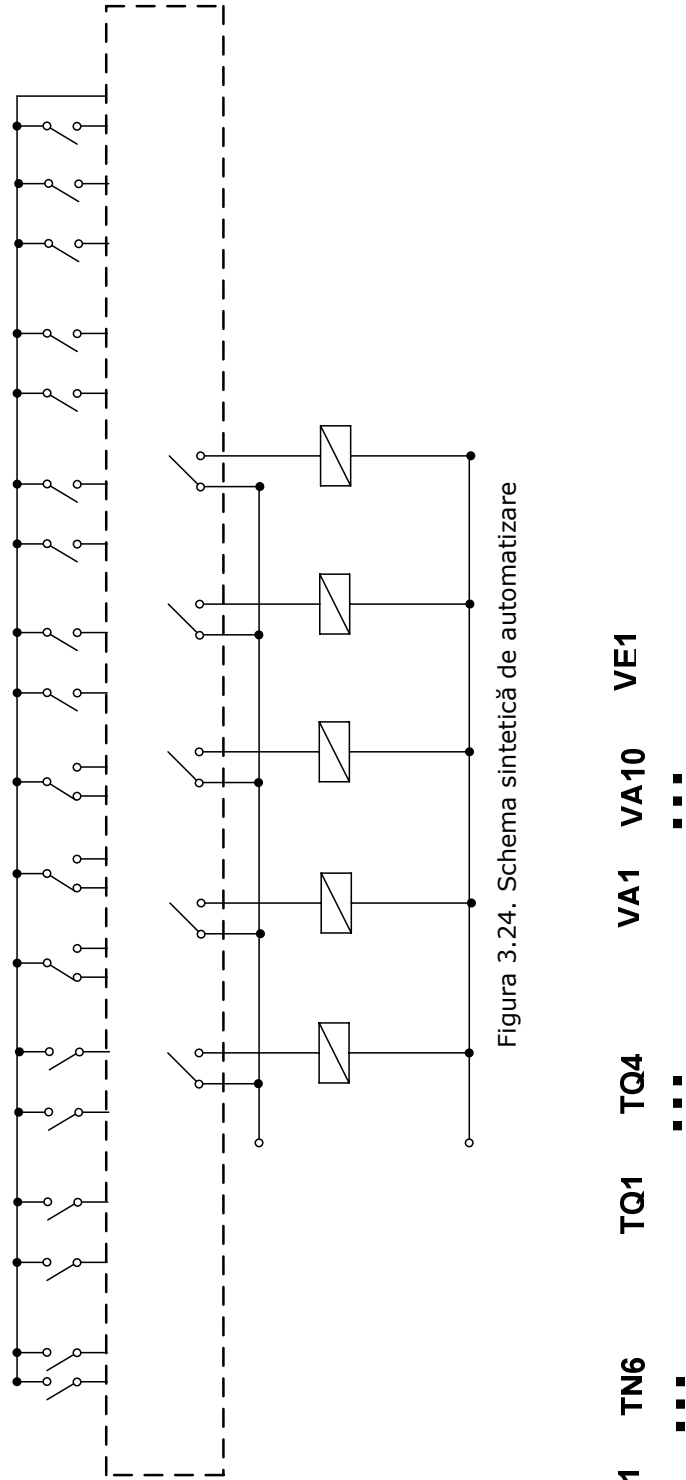
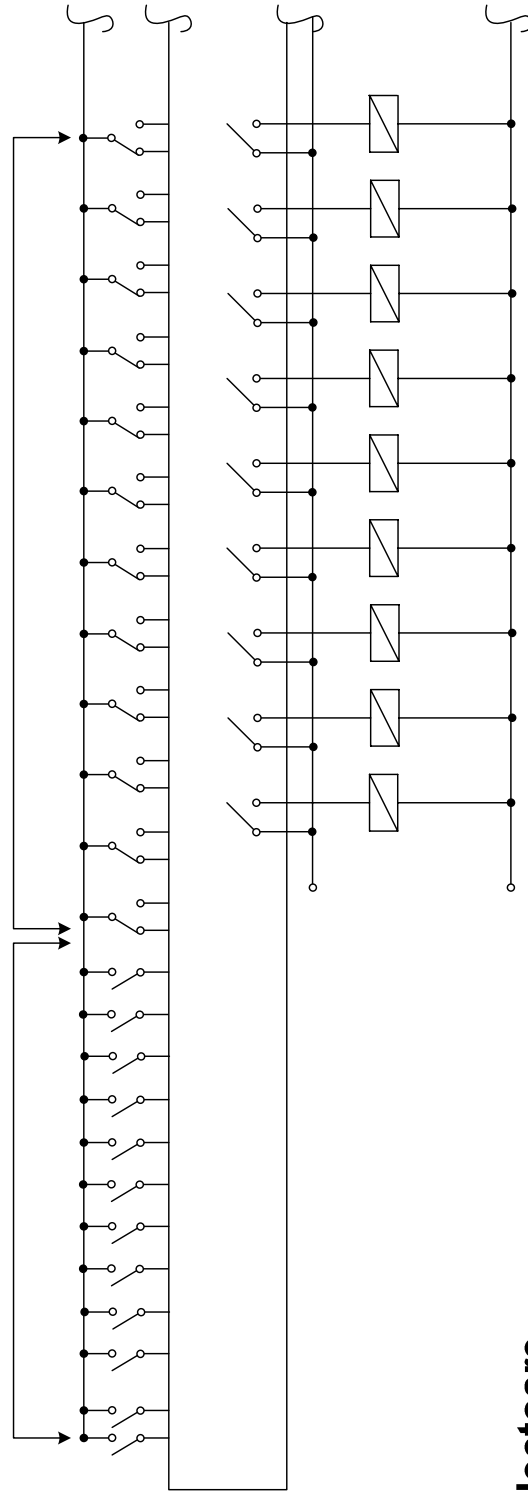


Figura 3.24. Schema sintetică de automatizare

TP1 TP6 TN1 TN6 TQ1 TQ4 VA1 VA10 VE1  
 ... ..



**Selectoare**

Figura 3.25.a Schema completă de automatizare - Partea I

/A3 S4 VA4 S5 VA5 S6 VA6 S7 VA7 S8 VA8 S9 VA9 S10 VA10 S11 VA11 S12

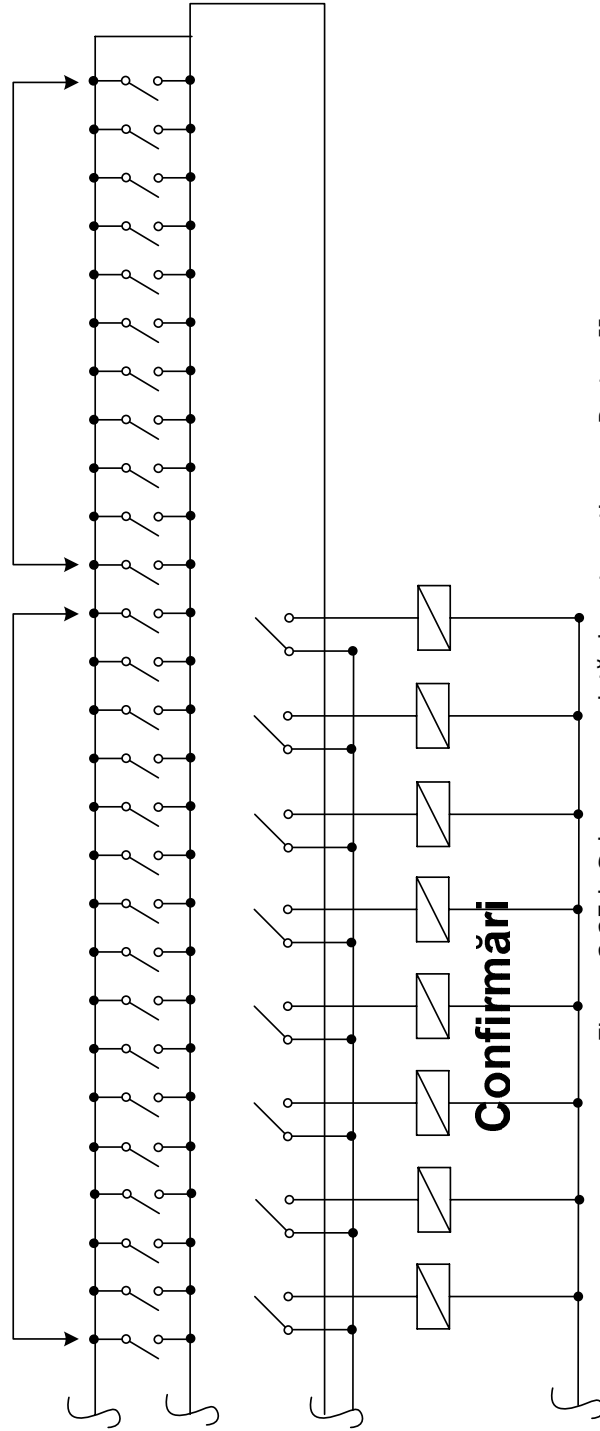


Figura 3.25.b Schema completă de automatizare - Partea II

TQ2 TQ3 TQ4 VA1 VA2 VA3 VA4 VA5 VA6 VA7 VA8 VA9 VA10 VE1

Semnificația butoanelor, selectoarelor, confirmărilor, elementelor de execuție și semnalizărilor este prezentată în tabelul 3.1

În scopul asigurării unei desfășurări optime (din punct de vedere calitativ, cantitativ și economic) a procesului tehnologic de obținere a apei minerale, ținând seama de rezultatele studiilor referitoare la modelarea matematică (capitolul III.2.), schema de automatizare propusă are o serie de particularități în ceea ce privește conducerea procesului..

Astfel, pentru testarea individuală a elementelor componente din procesul de deferizare al apei minerale pe lângă funcționare executată în regim automat s-a prevăzut și posibilitatea acționării manuale.

Conducerea în regim automat și posibilele testări ale elementelor componente este concepută în jurul automatului programabil (Programmable Logic Controller) MELSEC FX1N al firmei Mitsubishi Electric.

O primă fază care precede pornirea funcționării în regim automat constă în poziționarea corespunzătoare a ventilelor acționate manual (VM) pentru a face posibilă crearea condițiilor preliminare obligatorii de funcționare. [93, 267, 268, 269, 270, 272, 273, 274, 275, 276]

Traductoarele de nivel TN1, TN2 și TN3 supraveghează nivelul de apă din tancul de predegazare. Din punct de vedere al indicațiilor acestora, funcționarea este permisă în condițiile în care nivelul de apă este cuprins între minimul de lucru (TN2) și maximul de lucru (TN3). TN1 sesizează un nivel minim a cărui atingere este echivalentă cu o defecțiune și ea va fi tratată conform procedurilor specifice. [93, 96, 103, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 277, 278]

Dacă nivelul de apă în rezervor scade sub valoarea reglată la TN2 se comandă pornirea uneia din pompele P1, P2 sau P3 conform unor criterii și condiții specifice.

Pompa alimentează tancul de predegazare până la atingerea nivelului maxim de lucru (TN3), după care se comandă oprirea acesteia.

Automatul programabil verifică îndeplinirea condițiilor de nivel anterior prezentate și în continuare comandă ventilul VA1 pentru a permite pomparea apei spre tancul de reacție. Deschiderea ventilului VA1 (confirmată prin închiderea K1) permite comanda acționării pompei P4 care asigură (conform schemei generale de conducere automată a procesului de deferizare a apei minerale prezentată în figura 3.26. alimentarea coloanei de reacție.

Simultan cu comanda ventilului VA1 se pornește ventilatorul VE1 care va introduce aer în contracurent în tancul de reacție.

Nivelul apei din tancul de reacție este supravegheat similar celui din tancul de predegazare, cu traductorul TN4 (nivelul minim), TN5 (nivelul maxim) și TN6 (nivelul maxim de lucru).

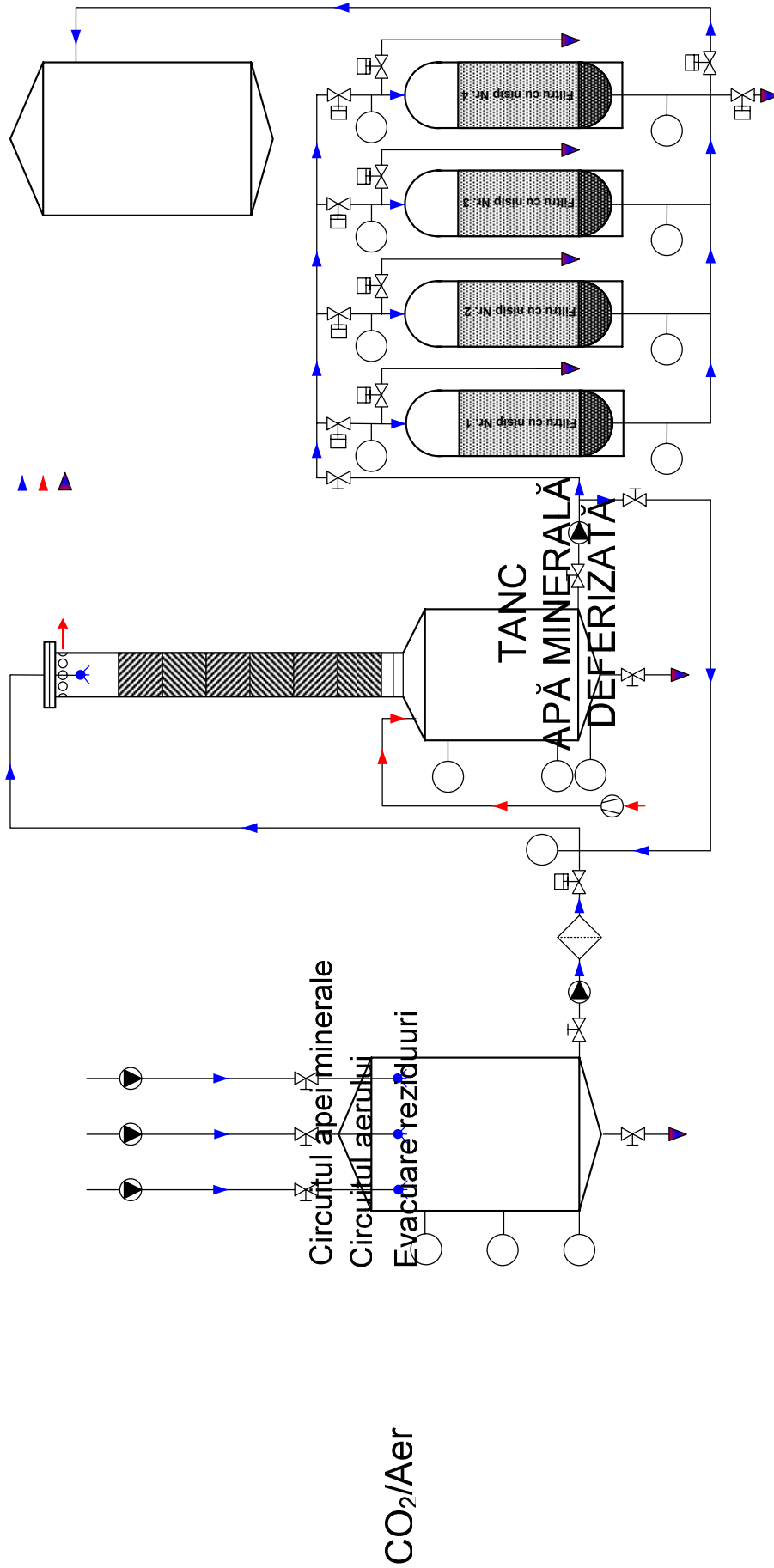


Figura 3.26. Schema generală de conducere automată a procesului de defेरizare al apelor minerale

Dacă nivelul apei se situează în intervalul de lucru admis se comandă deschiderea ventilelor VA2, VA4, VA6, VA8, VA10 și închiderea ventilului VA1.

Confirmarea efectuării operației amintite mai sus permite lansarea automată a comenzii de acționare a pompei P5.

Conform reglării (manuale) ventilului VM8 o cantitate de aproximativ 25-30% din apă este recirculată și adusă în tancul de reacție, unde se amestecă cu apă degazată parțial pentru a reduce pierderile de CO<sub>2</sub>. Cantitatea mai mare de apă minerală ajunge la coloanele de filtrare, le străbate, proces prin care este reținut fierul trivalent, după care trece în rezervorul tampon de apă tratată.

Dacă de la ultima oprire a filtrării a trecut un interval de timp mai mare decât cel indicat, din rațiuni de siguranță, pentru a evita filtrarea nefavorabilă a apei minerale, se pornește procesul de spălare inversă a filtrelor. Această operație se realizează prin acționarea simultană, cu comanda deschiderii ventilelor VA2, VA4, VA6 și VA8 pentru un interval de timp (calculat din considerente tehnologice) și deschiderea ventilului VA11 și închiderea ventilului VA10. După expirarea acestui interval de timp se comandă deschiderea VA10 și închiderea ventilului VA11.

Din acest moment instalația transferă în rezervor apa deferizată.

Un aspect esențial al procesului de deferizare soluționat în prezenta teză este efectuarea automată a operației de spălare inversă.

Declanșarea acestei operații se face pe baza informațiilor furnizate de traductoarele de debit montate la ieșirile coloanelor de filtrare. Cu ajutorul acestora se măsoară debitul la ieșirea fiecărei coloane și prin compararea reciprocă a acestora cu valoarea prescrisă se ia decizia de declanșare a procedurii de spălare inversă a coloanei considerată a fi colmatată în proporția stabilită.

Pentru efectuare acestei operații automatul programabil (PLC) va genera următoarele secvențe de comenzi:

1. Se comandă închiderea ventilului de alimentare a coloanei ce urmează a fi spălată invers (VA2 la coloana 1, VA4 la coloana 2, VA6 la coloana 3 și VA8 la coloana 4).

2. După închiderea acesteia se comandă deschiderea ventilului de golire la spălarea inversă a coloanei vizate, (VA3, VA5, VA7, VA9). Simultan se comandă închiderea ventilului VA10.

Din momentul închiderii ventilului VA10 se efectuează operația propriu-zisă de spălare inversă a coloanei selectate, cu apa ce străbate celelalte coloane. Intervalul de timp necesar efectuării spălării inverse se stabilește experimental pe baza unor considerente tehnologice și economice.

După expirarea timpului de spălare inversă se declanșează secvența de revenire la filtrarea de lucru, după cum urmează:

1. Se comandă închiderea ventilelor de alimentare a coloanelor ce au asigurat apa pentru spălare.

2. După închiderea acestora se comandă deschiderea ventilului VA11.

3. După această operație se comandă simultan deschiderea ventilului de alimentare a coloanei ce a fost spălată și închiderea ventilului de golire al acesteia. Ca urmare întregul debit de apă va trece prin coloana ce a fost spălată invers, și va elimina prin spălare directă intensivă reziduul de fier III reținut în porii filtrelor.

4. După expirarea timpului de spălare directă, se comandă deschiderea ventilelor de alimentare a coloanelor care au asigurat spălarea. Astfel se elimină din toate conductele eventualele urme de FeIII.

5. Se comandă deschiderea ventilului VA10 și după confirmarea deschiderii se închide ventilul VA11.

Din acest moment se reia operația de livrare a apei deferizate spre

rezervorul tampon.

### **III.3.2. Avantajele utilizării schemei de conducere automată evoluată elaborată**

Schema personală de automatizare implementată în procesul tehnologic de deferizare al apelor minerale naturale comerciale, poate asigura obținerea următoarelor avantaje:

- realizarea unei conduceri unitare a procesului de deferizare a apei minerale de la izvor până la produsul final apă minerală deferizată;
- realizarea unei legături de comunicare printr-un port USB cu un PC cu ajutorul căruia se poate programa, monitoriza sau/și modifica derularea procesului;
- găsirea unui criteriu obiectiv de alegere a momentului declanșării spălării inverse prin măsurarea debitului la ieșirea coloanelor de filtrare precum și prelucrare/comparare a valorilor acestora;
- elaborarea și implementarea unui algoritm de curățare a filtrelor prin spălare inversă cu economie de apă. (închiderea spălării directe a coloanelor ce au contribuit la spălarea inversă a coloanei selectate);
- funcționarea fără operator local, cu supraveghere și conducere prin intermediul calculatorului.



## CONCLUZII GENERALE ȘI CONTRIBUȚII PERSONALE

Studiile efectuate în cadrul lucrării au avut ca scop o prezentare actuală a literaturii de specialitate de ultimă oră, a tehnologiilor, a analizelor de laborator uzuale și nu numai, cât și aducerea unei contribuții personale în vederea posibilităților de îmbunătățire a indicatorilor de calitate ai apelor minerale prin utilizarea tehnicilor moderne de simulare, modelare, conducere automată.

Crearea pieței unice europene la care România a început să ia parte, tendințele de globalizare a economiei mondiale favorizează și stimulează producția agroalimentară pentru fabricarea unor produse de calitate, cu performanțe din ce în ce mai mari și într-o structură concordantă corespunzătoare evoluției nevoilor de trai ale populației.

Cerințele mereu în creștere ale consumatorilor privind calitatea și perioada de valabilitate a alimentelor și băuturilor trebuie permanent satisfăcută de către producători. Aceștia nu mai pot limita controlul de asigurare a calității la produsul finit precum băutura îmbuteliată sau un aliment preambalat, ci trebuie să efectueze atât verificări ale materiilor prime cât și teste de calitate în procesul de producție, pentru a evita pierderi ulterioare. Controlul microbiologic și ambalarea aseptică joacă un rol important într-o astfel de asigurare a calității. Studiul efectuat are un caracter interdisciplinar și a făcut apel la mai multe domenii cum ar fi: *chimie analitică, chimie organică, chimie-fizică, microbiologie, matematică, statistică, informatică și inginerie chimică*.

Îmbinând aceste aspecte interdisciplinare complexe, obiectivele propuse au fost în totalitate atinse și rezolvate astfel:

### **1. Realizarea unei documentări bibliografice referitoare la caracterizarea apelor minerale naturale existente în anumite zone ale României, din punctul de vedere al conținutului de elemente minerale.**

Acest prim obiectiv s-a realizat prin studierea unui număr de 278 referințe bibliografice de ultimă oră. În acest sens s-a făcut o trecere în revistă a aspectelor legate de importanța apelor minerale naturale, formarea acestora și descrierea procesului tehnologic de producție începând de la captare până la îmbuteliere și baxare.

Tot odată s-a insistat pe caracterizarea apelor minerale naturale existente în anumite zone ale României (vest, centru și nord) din punctul de vedere al conținutului în elemente minerale.

### **2. Documentarea bibliografică asupra legislației actuale și a normelor legale din România și din Uniunea Europeană referitoare la proprietățile și calitățile obligatorii ale apelor minerale naturale.**

Pentru atingerea și îndeplinirea acestui obiectiv s-au studiat un număr de 50 standarde naționale și internaționale. De asemenea s-a realizat studiul posibilităților de implementare a sistemului HACCP reprezentat schematic în figura 1.28., în scopul identificării pericolelor cu risc major în contaminarea apelor minerale naturale

în conformitate cu cerințele de igienă prevăzute în cadrul programului.

Un alt aspect important prezentat se referă la indicatorii de calitate ai apelor minerale naturale și anume: organoleptici, fizico - chimici, microbiologici și biologici.

Apele minerale sunt soluții naturale complexe în alcătuirea cărora se găsesc substanțe disociate, nedisociate și gaze, în concentrații, combinații chimice și stări fizico-chimice de o mare diversitate, astfel încât caracteristicile lor diferă uneori în mod substanțial față de caracteristicile apei pure și chiar față de cele ale apelor naturale obișnuite.

### **3. Documentare bibliografică referitoare la tehnicile de modelare, automatizare și optimizare cu particularizare pentru tehnologiile de obținere a apelor minerale naturale.**

Acest aspect este legat de abordarea sistemică a problematicii lucrării urmărindu-se prezentarea noțiunilor generale legate de modelare matematică, prezentarea elementelor caracteristice ale modelelor statistice precum și etapele modelării statistice. Totodată s-au prezentat și aspecte legate de descrierea și funcționarea sistemelor de automatizare și prezentarea noțiunilor de optimizare cu particularizare pentru tehnologiile de obținere a apelor minerale comerciale. Toate acestea s-au folosit pentru stabilirea predicțiilor parametrilor studiați.

### **4. Studii experimentale asupra caracteristicilor și proprietăților apelor minerale naturale din cele trei zone ale României: vest, centru și nord.**

**S-au efectuat următoarele:**

- a. analiza microbiologică;**
- b. determinarea conținutului de elemente minerale din apele naturale studiate cu ajutorul cromatografiei ionice de înaltă performanță (HPIC) pentru anioni și cationi;**
- c. determinarea micro și macro elementelor din apele minerale cu ajutorul spectrometriei de absorbție atomică.**

➤ Cerințele pentru metoda practică a testului microbiologic sunt cele care permit determinări cantitative și reproductibile a urmelor de contaminare și care poate fi efectuată eficient și economic în condiții obișnuite. Aceste cerințe sunt îndeplinite optim prin metoda filtrării cu membrană.

Analiza microbiologică a apelor minerale naturale, din cele trei zone studiate, bazată pe metoda filtrării prin membrană, a condus la următoarele:

➤ în cazul determinării *Escherichiei Coli* și a bacteriilor coliforme, toate testele efectuate s-au dovedit a fi negative în afară de proba B2 din zona de centru la care au fost identificate opt colonii;

➤ în cazul determinării streptococilor fecali (*Streptococcus Fecalis*) și *Pseudomonas Aeruginosa* toate testele s-au dovedit a fi negative;

➤ în cazul determinării numărului total de germeni (NTG) metoda – 48h, incubare la 36°C au fost înregistrate două colonii mari și mai multe colonii mici pentru proba A1, din zona de vest, testele efectuate la celelalte probe s-au dovedit a fi negative;

➤ în cazul determinării numărului total de germeni (NTG) metoda – 72h, incubare la 22°C, singura probă care prezintă activitate microbiană a fost A1 din zona de vest, cu un număr de cinci colonii mari și mai multe colonii mici, celelalte teste efectuate s-au dovedit a fi negative;

➤ în cazul analizei pentru detectarea și numărarea sporilor de bacterii anaerobe sulfito reducătoare (*Clostridia*), testele efectuate pentru cele nouă probe

s-au dovedit a fi negative.

Analiza (HPIC) a apelor minerale studiate, a permis identificarea anionilor și cationilor din cele trei regiuni ale României.

În analiza chimică cantitativă a anionilor din cele 9 probe de apă minerală au fost identificați următorii anioni: fluoruri, cloruri, nitrați, sulfati.

Cantitatea cea mai mare de anioni a fost înregistrată în zona de vest la proba A1 (149,481mg/L) iar cantitatea cea mai mică de anioni a fost înregistrată în zona de centru la proba C2 (15,893 mg/L) (Figura 2.44.).

În analiza chimică cantitativă a cationilor din cele 9 probe de apă minerală au fost identificați următorii cationi: sodiu, potasiu, calciu, magneziu, litiu și amoniu.

Cantitatea cea mai mare de cationi a fost înregistrată în zona de nord la proba B3 (652,936 mg/L) iar cantitatea cea mai mică de cationi a fost înregistrată în zona de vest la proba C1 (64,511 mg/L) (Figura 2.62.).

Apele minerale analizate nu prezintă riscuri asupra sănătății din punct de vedere al conținutului de elemente minerale (anioni și cationi) și se încadrează în limitele legale impuse prevăzute în standarde.

Determinarea elementelor sodiu, potasiu, calciu și magneziu, prin spectrometrie de absorbție atomică s-a realizat cu ajutorul metodei în emisie atomică deoarece această metodă prezintă o sensibilitate la nivel de ppm (mg/L).

Pentru elementul sodiu valoarea maximă a fost înregistrată în cazul apelor minerale din zona de vest la proba A1 (294mg/L), pentru elementul potasiu valoarea maximă înregistrată a fost de 47,4 mg/L la proba B3 din cadrul zonei de nord, pentru elementul calciu s-a înregistrat valoarea maximă de 330 mg/L la proba A3 din cadrul zonei de nord, iar elementul magneziu a înregistrat valoarea maximă de 76 mg/L la proba B3 din zona de nord.

Determinarea elementelor plumb, nichel, mangan, fier, cupru, crom și cadmiu s-a realizat prin intermediul cuptorului electrotermic cu tub de grafit deoarece această metodă prezintă o solubilitate mai mare la nivel de concentrație ppb ( $\mu\text{g/L}$ ).

Pentru elementul plumb valoare concentrației maxime a fost înregistrată în cadrul zonei de vest la proba A1 (18,6  $\mu\text{g/L}$ ), elementul nichel înregistrează valoare maximă în cadrul zonei de centru la proba C2 (54,15  $\mu\text{g/L}$ ), elementul mangan atinge valoarea maximă în cadrul zonei de vest la proba A1 (360  $\mu\text{g/L}$ ), fierul înregistrează valoarea maximă la proba B3 (6,25  $\mu\text{g/L}$ ) din zona de nord, elementul crom înregistrează valoare maximă de 6,13  $\mu\text{g/L}$  pentru proba B3 din cadrul zonei de nord iar pentru elementul cadmiu valoarea maximă a fost atinsă la proba A1 (8,18  $\mu\text{g/L}$ ) din zona de vest.

#### **5. Prelucrarea statistică a datelor experimentale obținute la obiectivele 4 b și 4 c prin metoda analizei componentelor principale (PCA).**

Analiza componentelor principale (PCA) folosind ca date de intrare valorile concentrațiilor de: sodiu, potasiu, calciu și magneziu obținute prin spectrometrie de absorbție atomică a permis o clasificare bună a probelor B și C cu excepția probei B3 (figura 2.85.) din zona de nord. Responsabile pentru această clasificare au fost elementele sodiu și calciu (figura 2.88.).

Analiza componentelor principale (PCA) folosind ca date de intrare valorile concentrațiilor de: plumb, nichel, mangan, fier, cupru, crom și cadmiu, obținute prin spectrometrie de absorbție atomică a permis o clasificare foarte bună a probelor A și B, probele C fiind răspândite neuniform. Responsabile pentru această clasificare sunt elementele mangan, nichel și plumb.

Analiza componentelor principale (PCA) folosind ca date de intrare valorile

concentrațiilor anionilor: floruri, cloruri, nitrați și sulfatați obținute prin cromatografie ionică de înaltă performanță a permis o grupare evidentă a probelor, acestea fiind relativ uniform distribuite (figura 2.94). responsabile pentru această clasificare fiind ionii clorură și azotat (figura 2.95.).

Analiza componentelor principale (PCA) folosind ca date de intrare valorile concentrațiilor cationilor: litiu, sodiu, potasiu, magneziu, calciu și amoniu, obținute prin cromatografie ionică de înaltă performanță a permis o grupare evidentă a probelor B și C cu excepția probei B3, (figura 2.97). Responsabile pentru această clasificare sunt elementele calciu și sodiu, chiar și elementul magneziu prezintă importanță în această clasificare (figura 2.98).

➤ Analiza componentelor principale (PCA) a permis o bună grupare a probelor de apă minerală comercială din cele trei zone ale României studiate funcție de indicatorii chimici, (elementele minerale).

Analiza multivariată (PCA) efectuată în acest capitol prin graficele reprezentate în trei dimensiuni, aduce o tratare mai evoluată și mai critică în prelucrarea datelor experimentale prezentate anterior.

Interpretarea acestor grafice conduce la o posibilitate de sistematizare și clasificare a apelor minerale din cele trei zone ale României (vest, centru și nord), după conținutul de anioni și cationi.

Pe baza acestor interpretări se poate efectua o simulare numerică în vederea predicției conținutului de minerale în surse noi de ape minerale.

Din acest motiv, consider că cel puțin la ora actuală, acest lucru reprezintă o noutate pentru studiul apelor minerale naturale din România.

#### **6. Studii referitoare la procesul tehnologic de deferizare al apelor minerale naturale. Tehnologii de deferizare a apelor minerale naturale utilizate în România.**

În urma studiului comparativ realizat asupra tehnologiilor de deferizare a apelor minerale din România s-au constatat următoarele:

➤ reducerea concentrației de bioxid de carbon în cazul apelor minerale naturale se realizează prin degazare ne fiind admisă tratarea apei minerale cu reactivi care pot produce modificări în structura chimică a acesteia;

➤ nu este admis contactul apei cu aerul atmosferic pentru că procesul de oxidare al fierului divalent este greu de controlat și poate produce contaminarea apei minerale cu microorganisme;

➤ introducerea în apa minerală a unei cantități mici de oxigen are ca efect oxidarea parțială a fierului divalent respectiv deferizarea incompletă a apei minerale;

➤ introducerea în apa minerală a unei cantități mari de oxigen are ca efect eliminarea unei cantități mari de bioxid de carbon, precum și dezvoltarea în filtre a unor bacterii care prin metabolismul lor fac să apară în apă azotații;

➤ pentru obținerea unei aerări moderate și reducerea pierderilor de bioxid de carbon, se recomandă folosirea unei concentrații de 1 mg/L oxigen pentru a oxida 7 mg/L fier divalent;

➤ în cazul utilizării ozonului ca agent de oxidare se recomandă folosirea unei concentrații de 0,43 mg/L ozon pentru a oxida 1 mg/L fier divalent;

#### **7. Studii referitoare la modelarea procesului de deferizare al apei minerale naturale prin implementare programului de lucru Stimela.**

În urma studiului de literatură efectuat în cadrul capitolului III.2. s-au desprins următoarele concluzii:

În urma studiului de literatură efectuat în cadrul capitolului III.2. s-au desprins următoarele concluzii:

➤ Oxidarea fierului divalent din apa minerală naturală este influențată de pH (figura 3.13):

- o valoare a pH-ului scăzută va micșora viteza de reacție;
- o valoare ridicată a pH-ului va mări viteza de reacție.

➤ Cu ajutorul ecuației lui Nerst (3.6.), a ecuațiilor 3.7 și 3.8 se poate calcula cantitatea de oxigen necesară pentru a oxida 1mg/L fier divalent rezultând: 0,14 mg O<sub>2</sub>/1mg Fe (II).

➤ Oxidarea fierului divalent și transformarea în fier trivalent este descrisă de ecuația 3.9 din capitolul III.2.1.

➤ Aerarea este prima etapă a procesului tehnologic pentru deferizarea apelor minerale comerciale, ea conducând la creșterea concentrației oxigenului, reducerea concentrației bioxidului de carbon, metanului precum și a hidrogenului sulfurat.

Etapă de aerare în cazul procesului de deferizare al apelor minerale se poate realiza în două moduri:

○ aerare spray, unde:

- eficiența aerării spray depinde de înălțimea căderii picăturii de apă. După o anumită înălțime a căderii, eficiența rămâne constantă. Eficiența unui dispozitiv de aerare spray este descrisă de ecuația 3.20 prezentată la capitolul III.2.1.

○ aerarea turn care:

- se realizează în reactoare umplute cu stive de gresie sau un material special de umplutură conceput de Pall (inelele Pall).

➤ Sistemele de aerare turn prezintă următoarele avantaje:

○ suprafețe mari de contact aer-apă. datorită materialului de umplutură;

○ timpul de retenție al apei minerale în turn nu depinde de debit ci în special de înălțimea de cădere a acesteia;

○ eficiență în reducerea concentrației bioxidului de carbon și atingerii unui randament de până la 95%.

➤ Transferul gazului din aer în apă depinde de concentrația gazului în apă, de concentrația de echilibru precum și de timp (figura 3.16).

○ coeficientul de transfer al gazului  $k_2$  este redat cu ecuația 3.26 din capitolul III.2.1.;

○ coeficientul de transfer  $k_2$  pentru oxigen este redat cu ecuația 3.29 din capitolul III.2.1.;

○ coeficientul de transfer  $k_2$  pentru bioxidul de carbon este redat cu ecuația 3.30 din capitolul III.2.1.;

➤ În cazul procesului de filtrare al fierul trivalent modificarea concentrației acestuia depinde foarte mult de înălțimea patului filtrant și mai puțin de timp, ecuația 3.36 din capitolul III.2.1.

○ coeficientul de filtrare  $\lambda$  se poate determina pe baza ecuației 3.33 din capitolul III.2.1. și depinde de următorii parametri: viteza, vâscozitatea, mărimea particulei, calitatea apei în stare brută precum și de colmatarea patului filtrant;

○ o dată cu colmatarea patului filtrant, dimensiunea porului scade acumulând mai puține substanțe solide, rezultatul fiind, un coeficient de filtrare mai

mic respectiv creșterea rezistenței patului filtrant;

- o rezistența patului filtrant curat este descrisă de ecuația (3.41) din capitolul III.2.1. iar rezistența patului filtrant în cazul colmatării, este redată funcție de timp prin ecuația 3.42 și reprezentată grafic în figura 3.19;

- Modelele matematice teoretice descrise în capitolul III.2. încearcă să simuleze modificările concentrației indicatorilor chimici ai apei minerale pe măsură ce aceștia trec dintr-o fază în alta, printr-un mediu filtrant sau printr-un reactor în procesului tehnologic de deferizare.

- Implementarea programului de lucru **Stimela** constituie un avantaj deosebit pentru modelarea matematică a operației de deferizare a apelor minerale naturale comerciale.

- Programul de lucru **Stimela** se poate accesa la adresa [www.stimela.com](http://www.stimela.com) prin crearea unui cont de utilizator. [266]

- o un model Stimela este structurat pe mai multe etape după cum urmează:

- o prima etapă intrarea datelor de calitate ai apei minerale naturale comerciale;

- o una sau mai multe etape pentru procesarea datelor;

- o etapa pentru control;

- o ultima etapă pentru afișarea rezultatelor poate fi obținută prin acesarea fișierului de ieșire care oferă informații despre parametrii calității apei efluentului, stratul filtrant precum și pierderea de vârf a filtrului;

- o programul de lucru **Stimela** poate fi rulat după ce au fost inserați toți parametrii. Rularea programului presupune alegerea metodei de integrare, dimensiunea etapei, precum și timpul de simulare,

- o programul de lucru **Stimela** are la bază ecuațiile care descriu procesul tehnologic de deferizare al apei minerale comerciale, prezentate în capitolul III.2 din cadrul acestei teze,

- o prin intermediul acestui program sunt obținute valorile indicatorilor de calitate ai apelor minerale naturale care se doresc a fi deferizate, din fiecare etapă a fluxului tehnologic de deferizare după cum urmează:

- o valoarea concentrației bioxidului de carbon în urma operației de degazare;

- o valoare concentrației oxigenului care pătrunde în apă pentru a face posibilă oxidarea;

- o valoarea pH-ului în urma operației de aerare;

- o randamentul de oxidare al fierului divalent la fier trivalent;

- o cantitatea de aer necesară pentru a realiza o oxidare echilibrată;

- o fitrarea fierului trivalent precum și adsorbția acestuia;

- o valoarea presiunii de vârf în filtre, necesară pentru pornirea operației de spălare inversă;

- o prin utilizarea acestui program se mai pot obține valorile parametrilor constructivi pentru tancul de predegazare, tancul de reacție precum și pentru filtrele cu nisip;

- Pe baza modelelor matematice teoretice prezentate în capitolul III.2. și prin intermediul programului Stimela, se pot obține datele de intrare pentru realizarea programului operare, al automatul programabil MELSEC FX1N - Mitsubishi Electric, implementat în schema de conducere automată prezentată în capitolul III.3.

**8. Elaborarea unei noi scheme de automatizare pentru procesul de deferizare care asigură îmbunătățirea performanțelor procesului tehnologic în ansamblul său și în final îmbunătățirea indicatorilor de calitate a apei minerale naturale.**

În scopul utilizării cât mai eficiente la un randament productiv maxim al instalației de deferizare al apelor minerale naturale comerciale, în condițiile asigurării calității impuse a produsului finit, s-a conceput și realizat o schemă de conducere automată a celor trei procese specifice:

- predegazare;
- reacție;
- filtrare.

Schema personală de automatizare implementată în procesul tehnologic de deferizare al apelor minerale naturale comerciale, a condus la obținerea următoarelor avantaje:

- realizarea unei conduceri unitare a procesului de deferizare a apei minerale de la izvor până la produsul final apă minerală deferizată;
- realizarea unei legături de comunicare printr-un port USB cu un PC cu ajutorul căruia se poate programa, monitoriza sau/și modifica derularea procesului;
- găsirea unui criteriu obiectiv de alegere a momentului declanșării spălării inverse prin măsurarea debitului la ieșirea coloanelor de filtrare precum și prelucrare/comparare a valorilor acestora;
- elaborarea și implementarea unui algoritm de curățare a filtrelor prin spălare inversă cu economie de apă. (închiderea spălării directe a coloanelor ce au contribuit la spălarea inversă a coloanei selectate);
- funcționarea fără operator local, cu supraveghere și conducere prin intermediul calculatorului.

## CONTRIBUȚII PERSONALE

Principalele contribuții aduse de către subsemnatul în prezenta lucrare sunt următoarele:

➤ A fost elaborat și s-a aplicat un algoritm de studiu teoretic și experimental al îmbunătățirii calității apelor minerale, printr-o abordare sistemică și interdisciplinară, cu mijloace și procedee utilizate la ora actuală pe plan mondial și prin aplicarea conceptelor proprii pentru investigarea acestora;

➤ S-au accesat selectiv tehnici experimentale în strânsă interdependență cu sistemul sol-plantă-animal-om pentru arealele geografice studiate;

➤ Rezultatele experimentale obținute au fost valorificate prin comunicare și/sau publicate în reviste sau volumele unor simpozioane naționale și internaționale reprezentative.

➤ Elaborarea unui studiu teoretic cu privire la:

○ formarea și circulația în subteran a apelor minerale naturale din România, precum și posibilități de captare ale acestora;

○ principalele zăcăminte de ape minerale și bazine hidrominerale din cele trei zone analizate (vest, centru și nord) ale României.

○ principalele riscuri și posibilități de reducere a acestora prin implementarea sistemelor de analiză a riscurilor și identificarea Punctelor Critice de Control cunoscute sub denumirea abreviată **HACCP (Hazard Analysis and Critical Control Points)**, prezentate în capitolul I.3.2.

○ posibilitățile de implementare a sistemului HACCP reprezentat schematic în figura 1.28., în scopul identificării pericolelor cu risc major în contaminarea apelor minerale naturale în conformitate cu cerințele de igienă prevăzute în cadrul programului amintit.

➤ Abordarea unui studiu de caz: "Procesarea apei minerale naturale Borsec" detaliat în capitolul I. Acesta face posibilă prezentarea principalelor etape, din procesul tehnologic de obținere al apelor minerale naturale comerciale cu un standard de calitate ridicat, care respectă toate normele legislative, naționale și internaționale în vigoare cu privire la **indicatorii de calitate** ai produsului final, apă minerală comercială.

➤ S-au evaluat prin analiză chimică calitativă și cantitativă, **indicatorii chimici** ai apelor minerale studiate din cele trei zone ale României după cum urmează:

○ determinarea concentrației macroelementelor ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  și  $\text{Mg}^{2+}$ ) cu ajutorul spectrometriei de absorbție atomică;

○ reprezentarea grafică a dependențelor existente între concentrațiile macroelementelor determinate, funcție de zonele de proveniență a apelor studiate și compararea rezultatelor obținute;

○ determinarea concentrației microelementelor ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,



$\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  și  $\text{Cd}^{2+}$ ) cu ajutorul spectrometriei de absorbție atomică folosind metoda cuptorului cu tub de grafit.

- reprezentarea grafică a dependențelor existente între concentrațiile microelementelor determinate, funcție de zonele de proveniență a apelor studiate și compararea rezultatelor obținute

- determinarea calitativă și cantitativă prin cromatografie ionică de înaltă performanță (HPIC) a concentrațiilor următorilor anioni: ( $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ );

- reprezentarea grafică a dependențelor existente între concentrațiile anionilor determinați, funcție de zonele de proveniență a apelor studiate și compararea rezultatelor obținute;

- determinarea calitativă și cantitativă prin cromatografie ionică de înaltă performanță (HPIC) a concentrației următorilor cationi: ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ );

- reprezentarea grafică a dependențelor existente între concentrațiile cationilor determinați, funcție de zonele de proveniență a apelor studiate și compararea rezultatelor obținute;

- S-a evaluat cu ajutorul metodei filtrării prin membrană **indicatorii microbiologici** ai celor nouă tipuri de ape minerale comerciale studiate după cum urmează:

- identificarea și determinarea *Echerichiei Coli* și a bacteriilor coliforme;

- identificarea și determinarea streptococilor fecali (*Streptococcus Fecalis*);

- identificarea și determinarea numărului de *Pseudomonas Aeruginosa*;

- identificarea și determinarea numărului total de germeni (NTG).

- Analiza componentelor principale (PCA) a permis o bună grupare a probelor de apă minerală comercială studiate din cele trei zone ale României, funcție de indicatorii chimici, (elementele minerale).

Analiza multivariată (PCA) efectuată în capitolul II.4. prin graficele reprezentate în trei dimensiuni, aduce o tratare mai evoluată și mai critică în prelucrarea datelor experimentale prezentate anterior.

Interpretarea acestor grafice conduce la o posibilitate de sistematizare și clasificare a apelor minerale din cele trei zone ale României (vest, centru și nord), după conținutul de anioni și cationi.

Pe baza acestor interpretări se poate efectua o simulare numerică în vederea predicției conținutului de minerale în surse noi de ape minerale.

Din acest motiv, consider că cel puțin la ora actuală, acest lucru reprezintă o noutate pentru studiul apelor minerale naturale din România.

- Studiul teoretic de modelare matematică a procesului de deferizarea apelor minerale folosind programul Stimela;

- Pe baza modelelor matematice teoretice prezentate în capitolul III.2. și prin intermediul programului Stimela, se pot obține datele de intrare pentru realizarea programului de operare, al automatului programabil MELSEC FX1N al firmei Mitsubishi Electric, implementat în schema de conducere automată prezentată în capitolul III.3.

➤ Elaborarea unei noi scheme de automatizare pentru procesul de deferizare care asigură îmbunătățirea performanțelor procesului tehnologic în ansamblul său și în final îmbunătățirea indicatorilor de calitate a apei minerale naturale comerciale.

În scopul utilizării cât mai eficiente la un randament productiv maxim al instalației de deferizare al apelor minerale naturale comerciale, în condițiile asigurării calității impuse a produsului finit, s-a conceput și realizat o schemă de conducere automată a celor trei procese specifice:

- predegazare;
- reacție;
- filtrare.

Un aspect esențial al procesului de deferizare soluționat în prezenta teză este efectuarea automată a operației de spălare inversă.

Declanșarea acestei operații se face pe baza informațiilor furnizate de traductoarele de debit montate la ieșirile coloanelor de filtrare. Cu ajutorul acestora se măsoară debitul la ieșirea fiecărei coloane și prin compararea reciprocă a acestora cu valoarea prescrisă se ia decizia de declanșare a procedurii de spălare inversă a coloanei considerată a fi colmatată în proporția stabilită. Un alt aspect important în cazul operației de curățare a filtrelor îl prezintă, spălarea directă, care începe în momentul în care s-a terminat spălarea inversă și ajută la curățarea conductelor de legătură între filtre precum și eliminarea eventualelor reziduuri de fier trivalent rămase.

Schema personală de automatizare implementată în procesul tehnologic de deferizare al apelor minerale naturale comerciale, poate conduce la obținerea următoarelor avantaje:

- Realizarea unei conduceri unitare a procesului de deferizare a apei minerale de la izvor până la produsul final apă minerală deferizată;
- Realizarea unei legături de comunicare printr-un port USB cu un PC cu ajutorul căruia se poate programa, monitoriza sau/și modifica derularea procesului;
- Găsirea unui criteriu obiectiv de alegere a momentului declanșării spălării inverse prin măsurarea debitului la ieșirea coloanelor de filtrare precum și prelucrare/comparare a valorilor acestora;
- Elaborarea și implementarea unui algoritm de curățare a filtrelor prin spălare inversă cu economie de apă realizată prin închiderea spălării directe a coloanelor ce au contribuit la spălarea inversă a coloanei selectate;
- Funcționarea fără operator local, cu supraveghere și conducere prin intermediul calculatorului;
- În urma cercetărilor efectuate în această teză de doctorat au fost elaborate o serie de lucrări științifice dintre care două cotate ISI, acceptate pentru publicare (una națională – Revista de chimie și una internațională – Journal of Food, Agriculture & Environment (JFAE)).
- Lucrarea în ansamblul ei tratează metodele și mijloacele de testare a

calității apelor minerale comerciale care are un rol important atât pe linia valorificării cât mai complete a materiilor prime, cât și pe linia dezvoltării și diversificării producției, a introducerii de elemente și tehnici noi. Valorificarea superioară a produselor finite presupune cunoașterea compoziției lor fizico - chimice și microbiologice precum și obținerea unor indicatori de calitate performantă.

Trebuie subliniat faptul că elaborarea și utilizarea modelelor matematice având la bază principiile teoriei sistemelor, a condus la o abordare sistemică a problemelor cercetate. Acest lucru, reprezintă o realizare deosebită deoarece nu s-a efectuat numai o tratare brută a problemelor legate de chimia apelor minerale, ci s-a încercat o abordare evoluată prin utilizarea modalităților de cercetare utilizând atât principiile de bază ale teoriei sistemelor, cât și noțiuni specifice ingineriei chimice.

## BIBLIOGRAFIE

1. <http://www.newz.ro>
2. <http://www.zoot.ro>
3. Jianu, I., 2000, *Concepte, sisteme și tehnici de analiză și control a produselor agroalimentare*, Editura Eurostampa, Timișoara;
4. \*\*\* *Drinking-water Quality*, 2004 – Guidelines for Third Edition Volume 1, World Health Organization, Geneva;
5. **Hegheduș-Mîndru, G.**, Biron R.C., Perju, Delia Maria., Rusnac L.M., Riviș, A., Ștef D., 2007 *Evaluarea activității microbiologice a apelor minerale din județele Harghita, Mureș și Timiș, determinarea numărului total de germeni (NTG), determinarea sporilor de bacterii anaerobe sulfito-reducătoare (Clostridia)* – *Lucrări Științifice*, vol. 50/2007, „Agricultura românească în UE – oportunități și perspective”, Editura „Ion Ionescu de la Brad”, Iași ISSN 1454-7414;
6. **Hegheduș-Mîndru, G.**, Biron, R.C., Perju, Delia Maria., Rusnac, L.M., Riviș, A., Trașcă, T.I., 2008, *Determination of the salt content in the natural mineral waters of Romania with HPIC method*, *Revista de chimie*, Vol. 59/2008;
7. **Hegheduș-Mîndru, G.**, Biron, R.C., Perju, Delia Maria., Rusnac, L.M., Riviș, A., 2007 – *Mineral elements determination (Mg, K, Ca, Na, Fe, Mn, and Zn) of mineral waters from Harghita, Mures and Timis counties* – Al IX – lea Simpozion Internațional Tinerii și Cercetarea Multidisciplinară, ISYPMR 2007 ROMÂNIA – SERBIA – UNGARIA 15 – 16 noiembrie 2007 Timișoara, România ISSN 1224-9513 Print edition, ISSN 1584-1286 CD-ROM edition, ISSN 1584-1294 on line edition, [www.cbg.uvt.ro/awut\\_sc/](http://www.cbg.uvt.ro/awut_sc/), pag 43-48;
8. **Hegheduș-Mîndru, G.**, Biron, R.C., Perju, Delia Maria, Rusnac, L.M., Riviș, A., Ștef, D., 2008, *Cations content in the natural mineral waters of Romania with the HPIC method*, *Journal of Food, Agriculture & Environment* – JFAE, Vol 6. (3 & 4), Print ISSN: 1459-0255, Online ISSN: 1459-0263;
9. **Hegheduș-Mîndru, G.**, Biron, R.C., Perju, Delia Maria., Rusnac, L.M., Riviș, A., Glevitykz, Mirel, 2007 – *Evaluarea activității microbiologice a apelor minerale din județele Harghita, Mureș și Timiș, identificarea Escherichiei Coli, a numărului de bacterii coliforme, determinarea streptococilor fecali (Streptococcus Fecalis), numărul de Pseudomonas Aeruginosa* – *Lucrări Științifice*, vol. 50/2007, „Agricultura românească în UE – oportunități și perspective”, Editura „Ion Ionescu de la Brad”, Iași ISSN 1454-7414;
10. Rusnac, L.M., 2002, *Uleiuri vegetale – separare, purificare, procesare*, Editura Politehnica, Timișoara, ISBN: 973-8014-69-10;
11. Uzuru, M., Câmpeanu, Gh., 2005, *Cercetări privind îmbunătățirea tehnologiei de obținere a sucurilor și nectarurilor din coacăze și zmeură*, [www. Unibuc.ro /eBooks/](http://www.Unibuc.ro/eBooks/) Vol.1., Cap. 8;
12. \*\*\**Mîncarea și sănătatea*, 2006, The Reader’s Digest Association Limited, London, Editura Reader’s Digest, București;
13. Pricăjan, A., 1969 – *Apele minerale și termale din România*. Editura Tehnică, București;
14. Pricăjan, A., 1985 – *Substanțele minerale terapeutice din România*, Editura Științifică și Enciclopedică, București;

15. Vernescu, M., 1969, *Comportarea în timp a captărilor de apă minerală carbogazoasă de la Borsec*, Referat prezentat în cadrul catedrei de alimentări cu apă și canalizări, I.C.B.;
16. Vernescu, M., 1970, *Transportul apelor minerale prin conducte*. Simpozionul internațional cu tema: Probleme actuale în tehnica transportului apei, Galați;
17. Vernescu, M., 1971, *Le captage et le transport par canalisation des eaux thermominérales*. VII – ème Congrès internațional de la S.I.T.H. Vichz;
18. Vernescu, M., 1973, *Cercetări privind transportul apelor minerale prin conducte, de la surse la stațiile de îmbuteliere*, I.S.P.G.C. nr. 980/2611, București;
19. Vernescu, M., 1975, *Perfecționări recente ale soluțiilor adoptate pentru captarea, înmagazinarea și distribuția apelor minerale*. Simpozionul cu tema: Concepte și metode de calcul pentru optimizarea soluțiilor în domeniul construcțiilor. Institutul de construcții București;
20. Vernescu, M., 1978, *Rezultatele unor cercetări teoretice și experimentale privind transportul prin conducte a apelor minerale*. Referat la al IV-lea simpozion de protecție și exploatare rațională a zăcămintelor de ape minerale, Călimănești;
21. Vernescu, M., 1984, *Un nou sistem codificat de caracterizare și clasificare a apelor minerale și termale*. In: Studii tehnice și economice, seria E-Hidrologie, nr. 14, Institutul de Geologie și Geofizică, București, Pag. 271-280;
22. Vernescu, M., 1988, *Apele minerale. Captare, transport prin conducte, condiționare, înmagazinare, distribuție*. Editura Tehnică, București;
23. [http://www.agroinfo.ro/agricultura/apa\\_minerala/111.html](http://www.agroinfo.ro/agricultura/apa_minerala/111.html);
24. <http://www.rowater.ro>;
25. <http://www.romaqua-group.ro>;
26. \*\*\* *Carte tehnică a mașinii de format prin suflare Blomax 6 al firmei Krupcorpoplast*;
27. Seteanu, I., et. Al. 1971, *Studiul hidraulic al scurgerilor prin conducte de transport al apei în condițiile existenței unor volume de aer stagnant sau în mișcare*. Centrul de cercetări hidraulice, București;
28. <http://www.krones.com>;
29. [http://www.krones.com/downloads/mecafill\\_vkp\\_e.pdf](http://www.krones.com/downloads/mecafill_vkp_e.pdf);
30. [http://www.krones.com/downloads/starmatic\\_e.pdf](http://www.krones.com/downloads/starmatic_e.pdf);
31. [http://www.krones.com/downloads/variojet\\_e.pdf](http://www.krones.com/downloads/variojet_e.pdf);
32. [http://www.krones.com/downloads/variojet\\_e.pdf](http://www.krones.com/downloads/variojet_e.pdf);
33. Banu, C., și colaboratorii, 1998, *Manualul inginerului de industrie alimentară*, vol. I, Editura Tehnică, București;
34. Banu, C., și colaboratorii, 1999, *Manualul inginerului de industrie alimentară*, vol. II, Editura Tehnică, București;
35. Biron, R.C., **Hegheduș-Mîndru, G.**, Crăciunescu, A.I., 2008, *Determinarea cantitativă a unor săruri din apele minerale naturale prin metoda HPIC*, Proiect de diplomă, Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară a Banatului, Timișoara;
36. Michel, B.E., 1983 – *Evaluation of the water potentials of solutions of polyethylene glycol 8000 both in the absence and presence of other solutes*. Plant Physiology, 72, Pag. 66-70;
37. Glevitykz, M., Brusturean, G.A., Perju, Delia., Mărănescu, B., **Hegheduș-Mîndru, G.**, 2006, *Experimental modelling of thingness pet bottles influence on the qualities of soft drinks – microCAD 2006 International Scientific Conference 16-17 March University of Miskolc*, Pag. 33-38;

## 214 Bibliografie

---

38. Banu, C., Bordei, D., Costin, G., Segal, B., 1974, *Influența proceselor tehnologice asupra calității produselor alimentare*, Editura Tehnică, București;
39. Brata, A., Moldovan, C., Mnerie, D., Mirică, N., 2003, *The naturalness and quality of mineral water from S.C. Phoenix S.A. Buziaș*, 106 Integrated Systems for Agri-food Production ISAP’;
40. Mărginean, Gh., *Apele minerale și nămolurile terapeutice*, Institutul de Balneologie și fizioterapie, Vol, 1, București;
41. Niculescu, M., 1963 – *Apele carbogazoase din Buziaș*. In: *Meteorologia, Hidrologia și Gospodărirea Apelor*, nr. 3;
42. Niculescu, M., 1964 – *Apariția și captarea apelor termominerale*, In: *Hidrotehnica, Gospodărirea apelor, Meteorologia*, nr. 5;
43. Mehls, F. H., 1970, *Behandlung von Mineralwässern und Solen mit Ozon zum Zwecke der Enteisung*, In: *Wasser, Luft und Betrieb*, No.12, Pag. 489-492;
44. Vernescu, M., 1978, *Contribuții privind perfecționarea tehnicii de captare și transport prin conducte a apelor minerale și termale*. Teză de doctorat, Institutul de Construcții București;
45. \*\*\* ASRO, STANDARD ROMÂN, SR EN ISO 7899-2, Septembrie 2002;
46. \*\*\* ASRO, STANDARD ROMÂN, SR EN ISO 12780, Martie 2003;
47. \*\*\* ASRO, STANDARD ROMÂN, SR EN ISO 6222, Ianuarie 2004;
48. \*\*\* ASRO, STANDARD ROMÂN, SR EN ISO 9308-1, Februarie 2004;
49. \*\*\* *Drinking Water, Common Water Quality, Problems and Their Treatment*, South Carolina Department of Health and Environmental Control ML-019012 PC 2001;
50. \*\*\* IRS-STANDARD ROMÂN, SR 4450 – *Indice de clasificare N 85 (ICS 67.160.20)*, Decembrie 1997;
51. \*\*\* ISO 6595:1982 – *Calitatea apei – Determinarea conținutului de arsen total Metoda spectrofotometrică cu dietilditiocarbamat de argint*;
52. \*\*\* ISO 9390:1990 – *Calitatea apei Determinarea ionului borat – Metoda spectrometrică cu azometin – H*;
53. \*\*\* ISO 8288: 1986 – *Calitatea apei – Determinarea cobaltului, nichelului cuprului, zincului, cadmiului și plumbului – Metoda prin spectrometrie de absorbție atomică în flacără*;
54. \*\*\* SR ISO 7280:1986 – *Calitatea apei – Determinarea conținutului de calciu și de magneziu – Metoda prin spectrometrie de absorbție atomică*;
55. \*\*\* ISO 7980:1986 – *Calitatea apei – Determinarea conținutului de calciu și de magneziu – Metoda prin spectrometrie de absorbție atomică*;
56. \*\*\* ISO 9297:1989 – *Calitatea apei – Determinarea conținutului de cloruri – Metoda prin titrare cu azotat de argint și indicator cromat (Metoda Mohr)*;
57. \*\*\* ISO 9174:1990 – *Calitatea apei – Determinarea conținutului de crom total – Metoda prin spectrometrie de absorbție atomică*;
58. \*\*\* ISO 6332:1988 – *Calitatea apei – Determinarea conținutului de fier – Metoda spectrometrică cu 1,10 – fenantrolină*;
59. \*\*\* ISO 10359-1:1992 – *Calitatea apei – Determinarea conținutului de floruri – Partea 1: Metoda cu sondă electrochimică, pentru apa potabilă și apa ușor poluată*;
60. \*\*\* ISO 10359 – 2: 1994 – *Calitatea apei – Determinarea conținutului de floruri – Partea 2: Determinarea conținutului de floruri totale, legate prin legături anorganice, după dizolvare și distilare*;
61. \*\*\* ISO 6333: 1986 – *Calitatea apei – Determinarea conținutului de mangan. Metoda spectrometrică cu formaldoxină*;
62. \*\*\* ISO 5666-3:1984 – *Calitatea apei – Determinarea conținutului de mercur*

- total, prin spectrometrie de absorbție atomică fără flacără – Partea 3: Metoda după mineralizare în brom;*
63. \*\*\* ISO 7890-2:1986 – *Calitatea apei – Determinarea conținutului de azotați – Partea 2: Metoda spectrometrică cu 4-flor-fenol, după distilare;*
  64. \*\*\* ISO 6777:1984 – *Calitatea apei – Determinarea conținutului de azotiți – Metoda prin spectrometrie de absorbție moleculară;*
  65. \*\*\* ISO 9308-1:1990 – *Calitatea apei – Identificarea și numărarea bacteriilor coliforme, a bacteriilor coliforme termotolerante și a Escherichia coli prezumtivă – Partea 1: Metoda prin filtrare pe membrană;*
  66. \*\*\* ISO 6439:1990 – *Calitatea apei – Determinarea indicelui de fenol – Metoda spectrometrică cu 4-amino-antipirină, după distilare;*
  67. \*\*\* ISO 9964-2:1993 – *Calitatea apei – Determinarea conținutului de sodiu și de potasiu – Partea 2: Determinarea conținutului de potasiu, prin spectrometrie de absorbție atomică;*
  68. \*\*\* ISO 9964-1:1993 – *Calitatea apei – Determinarea conținutului de sodiu și de potasiu – Partea 1: Determinarea conținutului de sodiu, prin spectrometrie de absorbție atomică;*
  69. \*\*\* ISO 6461-2: 1986 – *Calitatea apei – Determinarea și numărarea sporilor de microorganisme aerobe sulfito-reducătoare (clostridia). Partea 2: Metode prin filtrare pe membrană;*
  70. \*\*\* ISO 7899-2:1984 – *Calitatea apei – Identificarea și numărarea streptococilor fecali – Partea 2: Metoda prin filtrare pe membrană;*
  71. \*\*\* ISO 9280:1990 – *Calitatea apei – Determinarea conținutului de sulfati – Metoda gravimetrică cu clorură de bariu;*
  72. \*\*\* ISO 10530:1992 – *Calitatea apei – Determinarea conținutului de sulfuri dizolvate – Metoda fotometrică cu albastru de metilen;*
  73. \*\*\* ISO 7875-1:1984 – *Calitatea apei – Determinarea agenților activi de suprafață. Partea 1: Determinarea agenților activi de suprafață anionici, prin metoda spectrometrică cu albastru de metilen;*
  74. \*\*\* ISO 10304-1:1992 – *Calitatea apei – Determinarea ionilor florură, clorură, azotiți, ortofosfat, bromură, azotat și sulfat dizolvați. Prin cromatografie de ioni, în fază lichidă – Partea 1: Metodă aplicabilă apelor ușor contaminate;*
  75. \*\*\* ISO 8467:1993 – *Calitatea apei – Determinarea indicelui de permanganat;*
  76. \*\*\* ISO 8245:1987 – *Calitatea apei – Ghid pentru determinarea carbonului organic total (COT);*
  77. \*\*\* ISO 6340:1994 – *Calitatea apei. Determinarea și numărarea salmonellei;*
  78. \*\*\* ISO 6888:1983 – *Microbiologie. Directive generale pentru stabilirea numărului de Staphylococcus aureus. Metoda prin numărarea coloniilor;*
  79. \*\*\* ISO 7402:1993 – *Microbiologie. Directive generale pentru numărarea Enterobacteriaceae, fără revifiere. Tehnica NCP și metoda prin numărarea coloniilor;*
  80. \*\*\* ISO 8360-1:1988 – *Calitatea apei. Identificarea și numărarea Pseudomonas aeruginosa. Partea 1: Metoda prin îmbogățire în mediu lichid;*
  81. \*\*\* ISO 8360-2:1988 – *Calitatea apei. Identificarea și numărarea Pseudomonas aeruginosa. Partea 2: Metoda prin filtrare pe membrană;*
  82. \*\*\* ISO 2859-1:1989 – *Reguli de eșantionare pentru controlul prin atribute. Partea 1: Planuri de eșantionare pentru controlul lot cu lot, indexate după nivelul de calitate acceptabil (NQA);*
  83. Glevitzky, M., 2007 – *Contribuții la îmbunătățirea calității sucurilor, prin*

- utilizarea tehnicilor de modelare matematică, în vederea extinderii duratei de viață și impactul acesteia asupra siguranței alimentului*, Teză de doctorat, Universitatea Politehnică Timișoara;
84. Imre-Lucaci, A., Agachi, P.S., 2008 – *Optimizarea proceselor din industria chimică*, Editura Tehnică, București;
85. Kilyeni, S., 2004 – *Metode numerice. Algoritme. Programe de calcul. Aplicații în energetică*, Editura Orizonturi Universitare, ediția a 3 –a, Timișoara;
86. Tănăsescu, N., 2003, *Modelarea matematică și simularea numerică a proceselor tehnologice din industria alimentară*, Editura Matrix Rom, București;
87. Teodorescu, M., 1979 – *Optimizarea deferizării și demanganizării apei*. Editura Tehnică, București;
88. \*\*\* *Hotărâre nr. 760 din 26 iulie 2001 privind aprobarea Normelor tehnice de exploatare și comercializare a apelor minerale naturale*, publicat în Monitorul Oficial, Partea I, nr. 495 din 23 august 2001;
89. \*\*\* *Iron and Iron Bacteria in Water*, 2003, Edstrom Industries;
90. \*\*\* Sartorius, *Microbiological Testing of Foods, Beverages and Pharmaceuticals*, REG. NO. 1476/2001;
91. Chisuiu, A., 1981 – *Organe de mașini*. Editura Politehnică, Cluj Napoca;
92. Jinescu, G., Vasilescu, P., Jinescu, P., 2001, *Dinamica fluidelor reale în instalațiile de proces*, Editura SemnE, București, ISBN 973-654-230-0;
93. Köles, I. E., **Heghedűs-Mîndru, G.**, 2002, *Automatizarea procesului de pasteurizare a laptelui*, Proiect de diplomă, Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară a Banatului, Timișoara;
94. Perju, Delia., 1981 – *Automatizarea proceselor tehnologice în industria chimică*, I.P. Timișoara, Centrul de multiplicare IPT;
95. Perju, Delia., 1983 – *Automatizarea utilajului tehnologic în industria chimică*, Vol I, I.P. Timișoara, Centrul de multiplicare IPT;
96. Perju, Delia., Geantă, M., Șuta, M., Rusnac, C., 1998 – *Automatizarea proceselor chimice*, Editura Mirton, Vol II, Timișoara;
97. Perju, Delia., Todincă, T., Șuta, M., Barna, R., Geantă, M., Magda, A., Tîrnoveanu, M., 1995, *Automatizări și optimizări în industria chimică, Îndrumător de laborator*, Editura Mirton, Timișoara;
98. Perju, Delia., Șuta, M., Rusnac, C., 2003 – *Echipamente de automatizare pneumatice de joasă presiune*, Editura Politehnică, Colecția Pneumatica, Timișoara, ISBN 973-625-027-X;
99. Perju, Delia., Șuta, M., Todincă, T., Rusnac, C., 2001 – *Echipamente de automatizare pneumatice de joasă presiune. Aplicații*, Editura Politehnică, Colecția Pneumatica, Timișoara, ISBN 973-8247-15-2;
100. Perju, Delia., Todincă, T., 1986 – *Automatizarea utilajului tehnologic în industria chimică*, Vol II, I.P. Timișoara, Centrul de multiplicare IPT;
101. Perju, Delia., Todincă, T., 1988 – *Automatizarea și utilizarea calculatoarelor în industria chimică* I.P. Timișoara, Centrul de multiplicare IPT;
102. Perju, Delia., Șuta, M., Rusnac, C., Brusturean, G.A., 2005, *Automatizarea proceselor chimice – Aplicații*, Vol. I. Editura Politehnică, Timișoara, ISBN 973-625-217-5, 973-625-222-1;
103. Perju, Delia., Todincă, T., 1995 – *Automatizarea proceselor chimice*, Partea a II – a, UTT, Timișoara;
104. Bequette, B.W., 1998 – *Process Dynamics. Modelling, Analysis and Simulation*, Prentice Hall PTR, New Jersey;
105. Bogza, G., Muntean, O., 2000 – *Reactoare chimice*, Editura Tehnică, Vol. I.



- București;
106. Muntean, O., Woinaroschy, A., Bozga, A., 1984 - *Aplicații la calculul reactoarelor chimice*, Editura Tehnică, București;
  107. Geantă, M., Todincă, T., 1999 - *Modelarea și simularea proceselor chimice. Aplicații în MATLAB*, Editura Politehnica, Timișoara;
  108. Nichici, A., Cicală, E., Mee, R., 1996 - *Prelucrarea datelor experimentale. Curs și aplicații*, Centrul de multiplicare, Timișoara;
  109. Franks, R.G., 1979 - *Modelarea și simularea în ingineria chimică*, Editura Tehnică, București;
  110. Iordache, O., Maria, Gh., Corbu, S., 1991 - *Modelarea statistică și estimarea parametrilor proceselor chimice*, Editura Academiei Române, București;
  111. Mihoc, G., Urseanu, V., Urseanu, E., 1982 - *Modele de analiză statistică*, Editura Științifică și Enciclopedică, București;
  112. Mihail, R., 1976, *Introducere în strategia experimentării, cu aplicații din tehnologia chimică*, Editura Didactică și Pedagogică, București;
  113. Glüch, A., 1971 - *Metode matematice în industria chimică*, Editura Tehnică, București;
  114. Resa, I.D., Petrescu, Ș., Precupaș, M., Căra, A., 1984 - *Probleme de statistică rezolvate pe calculator*, Editura Facla, Timișoara;
  115. Titu, M., Oprean, C., Cicala, E., 2001, *Statistică, tehnică și control statistic*, Universitatea Lucian Blaga, Sibiu;
  116. Zadeh, L.A., Desoer, C.A., 1963, *Linear system theory*, McGraw - Hill, New York; San Francisco; Toronto;
  117. Lowbury and Collins. 1955. J. Clin. Pathol. 8:47;
  118. Borse, G.J., 1997 - *Numerical Methods with MATHLAB*, PWS Publishing Company, Boston;
  119. Wheller, A.J., Ganji, A.R., 1996, *Introduction to Engineering Experimentation*, Prentice Hall, New Jersey;
  120. Anderson, D.R., Row, D.D., and Sindelar, G.E., 1973, *Iron and manganese studies of Nebraska water supplies*. Journal AWWA, 65, Pag. 637-641;
  121. Curievici, I., 1983, *Automatizări în industria chimică*, Editura Didactică și Pedagogică, București;
  122. Lucaci, L.M., 2003 - *Contribuții la studiul calității sucurilor de fructe cu ajutorul analizoarelor automate*, Teză de doctorat, Universitatea Politehnica Timișoara;
  123. Todincă, T., Perju, Delia., Șuta, M., 1993, *Optimizări în industria chimică*, Vol I, Editura Mirton, Timișoara;
  124. Biron, R.C., Hădărugă, N.G., **Hegheduș-Mîndru, G.**, Hădărugă, D.I., Riviș, A., Jianu, C., Jianu, I., 2006, *Propolis antioxidant activity (aqueous extract) from the West side of Romania* - Lucrări științifice anul XLVII vol I (49) Seria horticultură, Editura "Ion Ionescu de la Brad", Iași, Pag. 409-414;
  125. Biron, R.C., **Hegheduș-Mîndru, G.**, Jianu, I., Ștef, D., 2007, *Propolis antioxidant activity (ethanolic extract) from the West side of Romania* - 1<sup>st</sup> International Conference „ Research People and Actual Tasks on Multidisciplinary Sciences „, Lozenec, Bulgaria, Pag. 156-161;
  126. Biron, R.C., **Hegheduș-Mîndru, G.**, Jianu, C., Jianu, I., 2007, *The assessment of total polyphenols and flavonoids content in propolis extract (aqueous and ethanolic)* - Lucrări Științifice, vol. 50/2007, seria Horticultură. Editura "Ion Ionescu de la Brad", ISSN 1454-7376, Iași, Pag. 41-46;
  127. \*\*\* *Enumeration of coliform bacteria and Escherichia coli by membrane filtration*, 2007, Issued by Standards Unit, Evaluations and Standards

- Laboratory in conjunction with the Regional Food, Water and Environmental Coordinators Forum, Issue No: 4;
128. \*\*\* *Enumeration of enterococci by membrane filtration*, 2006 Issue no: 3, Issued by Standards Unit, Evaluations and Standards Laboratory in conjunction with the Regional Food, Water and Environmental Coordinators Forum;
  129. Bourguine, F.P. et al. 1994 – *Biological processes at Stains Hill water treatment plant*, Kent. Journa; of IWEM, Pag. 379-392;
  130. Lee K.Y., Woo C.J., Heo T.R., 1998, *The effect of vacuum pressure in membrane filtration systems for the efficient detection of bacteria from natural mineral water*, Journal of microbiology and biotechnology ISSN 1017-7825, Vol. 8, No.2, Pag.124-128;
  131. Lepeuple, A.S., Giloupe, S.E., Pierlot M.R., de Roubin, 2004 – *Rapid and automated detection of fluorescent total bacteria in water samples*, International Journal of Food Microbiology Volume 92, Issue 3, Pag. 327-332;
  132. Salvato, J.A., 1992, *Environmental engineering and sanitation*. Fourth edition, John Wiley and Sons, Inc. New York.
  133. Pinto, F., Badessari, A., and Cabral, D., 2005 – *Conditions that regulate the growth of moulds inoculated into bottled mineral water*, International Journal of Food Microbiology Volume 99, Issue 3, Pag. 343-349;
  134. Lowbury. 1951. J. Clin. Pathol. 4:66;
  135. Loy, A., Beisker, W., Meier, H., 2005 – *Diversity of Bacteria Growing in Natural Mineral Water after Bottling*, Applied and Environmental Microbiology, Vol. 71, No.7, Pag. 3624-3632;
  136. \*\*\* Compendiu de Lucrări Practice: *Metode fizico-chimice de analiză*, Editura Lumina, Chişinău, 1993;
  137. Hodişan, T., Haiduc, I., Cimpoiu, C., 1999 – *Chimie Analitică*, Editura Cartimpex, Cluj-Napoca, 1999;
  138. Hodişan, T., Naşcu, H., Haiduc, I., Cimpoi, C., 1997 - *Chimie Analitică*, Editura Quo Vadis, Cluj-Napoca;
  139. Jäntschi L., 2004 – *Chimie Fizică. Analize Chimice și Instrumentale* – Editura Academic Direct ISBN 973-86211-7-8;
  140. Jäntschi, L., 2003 – *Metrologia și monitorizarea mediului*, Editura Amicii, Cluj-Napoca, ISBN 973-85727-2-X;
  141. Naşcu, H., 2003 – *Metode și Tehnici de Analiză Instrumentală*, Editura U.T.PRES, Cluj-Napoca;
  142. Luca, C., Duca, A., Crişan, A., 1983 - *Chimie Analitică și Analiză Instrumentală*, EDP;
  143. Naşcu, H.I., Jäntschi, L., 2006 – *Chimie Analitică și Instrumentală*, Editura Academic Press & AcademicDirect;
  144. \*\*\* Dionex ICS-3000, 2006 – *Ion Chromatography System Operator's*, Manual Document No. 065031 Revision 03 September;
  145. Naşcu, H., Jäntschi, L., Hodişan, T., Cimpoiu, C., Câmpan, G., 1999 – *Some Applications of Statistics in Analytical Chemistry*, Rev. Anal. Chem., 18(6), Pag. 409-456;
  146. Shen, H., Cardwell, T.J., Cattrall, R.W., 1998, *The application of a chemical sensor array detector in ion chromatography for the determination of Na<sup>+</sup>, NH<sup>4+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup> in water samples*, Analyst, Pag. 123, 2181–2184;
  147. Jong-Hun, K., Joung-Hae, L., 1997, *Simultaneous determination of six cations in mineral water by single-column ion chromatography*, Journal of Chromatography A, Volume 782, Issue 1, Pag. 140-146;

148. Kostic, V., Nikodinoski, M., 2006, *The usage of ion chromatography (IC) in water analysis of inorganic anions and cations*, Ovidius University Annals of Chemistry, Volume 17, Number 1, Pag. 24-26;
149. Liu, Y., Mou, S., 2003, *Simultaneous determination of trace level bromate and chlorinated haloacetic acids in bottled drinking water by ion chromatography*, Microchemical Journal Volume 75, Issue 2, Pag. 79-86;
150. Brigham, M., E., 1994 – *North Dakota Water Quality Symposium Proceedings: Pesticides detected in surface waters and fish of the Red River of the North drainage basin: North Dakota Water Quality Symposium Proceedings* North Dakota State University Extension Service, Fargo, North Dakota, Pag. 256-269;
151. Kivitt, C.F.T., 2004 – *Origin and behavior of particles in drinking water networks*. Department of Watermanagement, Delft, Delft University of Technology;
152. Brănescu, S., Andru, C., David, E., Popescu, A., Barbu, C., 2007 – *Determinarea concentrației unor metale grele din apele uzate evacuate de pe platforma chimică Rm. Vâlcea în scopul determinării gradului de poluare*, Revista de chimie, 58 (11);
153. López-Ruiz, B., 2000, *Advances in the determination of inorganic anions by ion chromatography*, Journal of Chromatography A Volume 881, Issues 1-2, 9 June, Pag. 607-627;
154. Niac, G., Horovitz, O., 1982 – *Chimie-Fizică – Îndrumător pentru lucrări de laborator*, lito. Institutul Politehnic Cluj-Napoca;
155. Binghui, Z., Zhixiong, Z., Jing, Y., 2006, *Ion chromatographic determination of trace iodate, chlorite, chlorate, bromide, bromate and nitrite in drinking water using suppressed conductivity detection and visible detection*, Journal of Chromatography A Volume 1118, Issue 1, Pag. 106-110;
156. Caselli, M., De Giglio, A., Mangone, A., Traini, A., 1999, *Characterisation of mineral waters by pattern recognition methods*, Volume 76, Issue 4, Pag. 533 – 536;
157. Cavalli, S., Polesello, S., Valsecchi, S., 2005, *Chloride interference in the determination of bromate in drinking water by reagent free ion chromatography with mass spectrometry detection*, Journal of Chromatography A Volume 1085, Issue 1, 17<sup>th</sup> International Ion Chromatography Symposium, Pag. 42-46;
158. Crosby, O.A., Armstrong, C.A., Paulson, Q.F., 1973 – *Mineral and water resources of North Dakota–Section II water resources of North Dakota: 93 Congress, 1<sup>st</sup> Session, Committee Print 87-958 O and North Dakota Geological Survey Bulletin 63*, Pag. 161-198;
159. Fellows, P. J., 2004, *Food Processing Technology*, CRC PRESS 2000, ISBN 0-8493-0887-9;
160. Rouessac, F., Rouessac, A., 1997 – *Analyse Chimique, Methodes et techniques instrumentales modernes*, 3e edition, Masson, Paris;
161. Zeng, W., Chen, Y., Cui, H., Wu, F., Zhu, Y., Fritz, J.S., 2006, *Single-column method of ion chromatography for the determination of common cations and some transition metals*, Journal of Chromatography A, Pag. 68-72;
162. Rusnac, L.M., , 2004, *Analiza și sinteza produselor chimice. Principii și metode*, Editura Politehnica, Timișoara, ISBN 973-625-131-4;
163. Cordoș, I., Manoliu, N., 1984, *Spectrometria de absorbție și fluorescență atomică*, Editura Academiei R.S.R., București;
164. Ștef, D., Drînceanu, D., Ștef, L., Drugă, M., Riviș, A., **Heghedűs – Mîndru,**

- G.**, 2006 – *The influence of copper dietary intake on poultry meat quality*, Macro and trace Elements Mengen und Spurenelemente, Friedrich Schiller University Jena, Pag. 685-689;
165. Ștef, D., Drînceanu, D., Ștef, L., Julean, C., Drugă, M., **Hegheduș-Mîndru G.**, Bujancă, G., 2007, *The influence of zinc dietary intake on poultry meat quality* – Lucrări științifice Zootehnie și Biotehnologii, vol. 40 (1), Simpozionul: "Creșterea animalelor în perspectiva unei agriculturi sustenabile" Editura Agroprint, Timișoara, Pag. 563-567;
166. Ștef, D., Mișcă, C., Ștef, L., Drugă, M., Riviș, A., Drugă, M., **Hegheduș-Mîndru G.**, 2006, *The estimation of milk quality by rustic market-* Lucrări științifice Zootehnie și Biotehnologii, vol.39 (2), Simpozionul: "Calitate și performanță de nivel European în producția animală" Editura Agroprint, Timișoara, Pag. 327-332;
167. Tautkus, S., Steponeniene, L., Kazlauskas, R., 2004, *Determination of iron in natural and mineral waters by flame atomic absorption spectrometry*, J.Serb.Chem.Soc., No. 69 (5), Pag. 393-402;
168. Bakircioglu, Y., Bakircioglu, D., Tokman, N., 2005, *A novel preconcentration method for determination of iron and lead using Chromosorb-103 and flame atomic absorption spectrometry*, Analytica Chimica Acta Volume 547, Issue 1, Pag. 26-30;
169. Bernardo, M.C., 1998, *Cloud point preconcentration and flame atomic absorption spectrometry: application to the determination of nickel and zinc*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, Vol. 13, June, Pag. 547-550;
170. Medeleanu, M., Milea, M., 1998 – *Metode Spectroscopice în Chimia Organică*, Îndrumător de Lucrări: Universitatea Politehnica Timișoara;
171. Biron, R.C., Hădărugă, N.G., **Hegheduș-Mîndru, G.**, Hădărugă, D.I., Jianu C., Jianu I., 2006, *Determination of mineral elements from propolis from West side of Romania* – Lucrări științifice Zootehnie și Biotehnologii, vol.39 (2), Simpozionul: "Calitate și performanță de nivel European în producția animală" Editura Agroprint, Pag. 95-100;
172. Blasco, F., Medina-Hernández, M.J., Sagrado, S., Fernández, F.M., 1997, *Simultaneous Spectrophotometric Determination of Calcium and Magnesium in Mineral Waters by Means of Multivariate Partial Least-squares Regression*, Analyst, , Vol. 122, Pag. 639-643;
173. Muntean, C., Negrea, P., Ciopec, M., Lupa, L., Ursoiu, I., Mosoarcă, G., Ghiga, R., *Studies regarding the ground water pollution in a rural area*, Bul. St. al Univ. "Politehnica" din Timișoara, Seria Chimie si Ingineria Mediului, 51(65), nr. 1-2, Pag. 74-78;
174. Peev, C.I., Dehelean, C.A., Antal, D.S., Negrea, P., Tămaș, M., 2006 – *The analysis of the main mineral elements in foliar buds of some medicinal plants*. Revista de chimie, 57 (5), Pag. 494-497;
175. Roman, L., Bojiță, M., Săndulescu, R., 1998 – *Validarea Metodelor de Analiză Instrumentală*, Editura Medicală, București;
176. Doner, G., Ege, 2005, *Determination of copper, cadmium and lead in seawater and mineral water by flame atomic absorption spectrometry after coprecipitation with aluminum hydroxide*, Analytica Chimica Acta Volume 547, Issue 1, Pag. 14-17;
177. Esra, M., Mustafa, T., and Mustafa, S., 2006 – *Flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium(II) and lead(II) after their solid phase extraction as dibenzylthiocarbamate chelates on Dowex Optipore V-493*, Analytica Chimica Acta, Volume 578, Issue 2, Pag. 213-219;

178. Melek, E., Tuzen, M., Soylak, M., 2006, *Flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium(II) and lead(II) after their solid phase extraction as dibenzylthiocarbamate chelates on Dowex Optipore V-493*, *Analytica Chimica Acta*, Volume 578, Issue 2, Pag. 213-219;
179. \*\*\* *Engineering Statistics Handbook*, disponibilă pe Internet la site-ul: <http://www.itl.nist.gov/div989/handbook>;
180. Ceașescu, D., 1982, *Utilizarea statisticii matematice în chimia analitică, Chimie Analitică*, Editura Tehnică, București;
181. Esbensen, K., Schonkopf, S., Midtgaard, T., 1996, *Multivariate Analysis in Practice, CAMO Computer – Aided Modelling AS*, Trondheim;
182. Tovissi L., Vodă, V., 1982, *Metode Statistice*, Editura Științifică și Enciclopedică, București;
183. Yule, G.U., Kendall, M.C., 1969, *Introducere în teoria statisticii*, Editura Științifică, București;
184. Biron, R.C., **Hegheduș-Mîndru, G.**, Jianu, C., Ștef, D., Jianu, I., 2007, *Activitatea fitoinhibitorie a propolisului recoltat din zona de vest a României – Partea I* - Lucrări Științifice, vol. 50/2007, „Agricultura românească în UE – oportunități și perspective”, Editura „Ion Ionescu de la Brad”, Iași ISSN 1454-7414;
185. Biron, R.C., **Hegheduș-Mîndru, G.**, Jianu, C., Ștef, D., Jianu, I., 2007, *Activitatea fitoinhibitorie a propolisului recoltat din zona de vest a României – Partea II* - Lucrări Științifice, vol. 50/2007, „Agricultura românească în UE – oportunități și perspective”, Editura „Ion Ionescu de la Brad”, Iași ISSN 1454-7414;
186. Dijksterhuis, G., 1995, *Multivariate Data Analysis in Sensory and Consumer Science: An Overview of Developments, Trends Food Sci. & Technol.*, 6, Pag. 206-211;
187. Batty, L., Hooley, D., 2005, *An appraisal of iron and manganese removal at Shilbottle and Whittle wetland sites in Northumberland*, UK., 9<sup>th</sup> International Mine Water Congress;
188. Baxter, C.W., Shariff, R., Stanley, S.J., Smith, D.W., Zhang, Q., Saumer, E.D., 2002 – *Modelbased advanced process control of coagulation*, *Water Science and Technology* Vol. 45, No. 4-5, Pag. 9-17;
189. Baxter, C.W., Stanley, S.J., Zhang, Q., 1999 – *Development of a full-scale neural network model for the removal of natural organic matter by enhanced coagulation*, *J. Water SRT-Aqua*, Vol. 48. No. 4, Pag. 129-136;
190. Bouwer, H., 2003 – *Integrated water management for 21<sup>st</sup> century: Problems and solutions*. *J. Food, Agric. & Environ.* (1), Pag. 118-127;
191. Braester, C., Martinell, R., 1988 – *The Vyredox and Nitredox methods of in situ treatment of groundwater*. In: *Water Science and Technology*, 20 (3), Pag. 149-163;
192. Frischherz, H., Zibuschka, F., Jung, H., Zerobin, W., 1985 – *Biological elimination of iron and manganese*. *Water Supply*, 3 (1), Pag. 125-136;
193. Ghosh, M.M., O'Connor, J.T., Engelbrecht, R.S., 1967 – *Removal of iron from groundwater by filtration*. *Journall AWWA*, 59 (7), Pag. 878-896;
194. Gregory, J., 2006 – *Particles in water – properties and processes*. University College London. IWA publishing, Taylor and Francis;
195. Hauer, G.E. 1950. *Iron and carbon dioxide removal*. *Journal AWWA*, 42, 555-561. Cox, C.R. 1964. *Operation and Control of water treatment processes*. WHO, Pag. 209-218;
196. Sharma, S.K., 2001b, *Comparison of physicochemical iron removal*

- mechanisms in filters*. In: Journal of water supply: Research and Technology – aqua. Pag. 187 – 198;
197. Sharma, S.K., 2001a, *Adsorptive iron removal from groundwater*. PhD dissertation, Wageningen University / IHE Delft, The Netherlands;
198. Fields, K., Chen, A., Wang, L., 2000, *Arsenic Removal from Drinking Water by Iron Removal Plants*, EPA/600/R-00/086;
199. Francisc, W., Winter, F., Lazău, I., Menessy, I., Marx, F., 1983 – *Metode de Investigație și de Analiză din Chimia Solidului*, Univ. Politehnica Traian Vuia, Timișoara;
200. van Beek, C.G.E.M. 1983, *In situ iron removal – an evaluation of investigations*. Report 78 (in Dutch), Nieuwegein, KIWA N.V., The Netherlands;
201. Teunissen, K., 2007, *Iron removal at groundwater pumping station Harderbroek*, (PhD dissertation) Delft University of Technology;
202. Gebrekidan, H., Mishra, B., B., and Kibret, K., 2006 – *Missing linkage in rainfall-runoff-soil water relationship for sustainable watershed development: A case study around Hirna, Eastern Ethiopia*, Journal of Food, Agriculture & Environment Vol.4 (1): Pag. 239-245;
203. Badjo, Y., Mouchet, P., 1989 – *Appropriate technologies – example of a large biological iron removal plant in Togo*. *Aqua*, 38 (3), Pag. 197-206;
204. Bai, R., Machie, R.I., 1995 – *Modelling the transition between deposition modes in deep bed filtration*. *Water resources* 29, No 11, Pag. 2601 – 2604;
205. Baxter, C.W., Zhang, Q., Stanley, S.J., Shariff, R., Tupas, R.T., Shark, H.L., 2001 - *Drinking water quality and treatment: the use of artificial neural networks*, *Can. J. Civ. Eng.* 28 (Suppl. 1): Pag. 26-35;
206. Gage, B., Dr. Dennis H., O'Dowd, Williams, P., 2001, *Biological iron and manganese removal*, Pilot and full scale applications, Presented at the Ontario Water Works Association conference;
207. García-Fernández, R., García-Alonso, J.I., Sanz-Medel, A., 2004, *Simultaneous determination of inorganic anions, calcium and magnesium by suppressed ion chromatography*. *Journal of Chromatography* Volume 1033, Issue 1, Pag. 127-133;
208. Jones, C.R., Chamberlain A.H.L., Adams M.R., 1999, *An investigation of the presence of ultramicrocells in natural mineral water*, *Letters in applied microbiology* ISSN 0266-8254, Coden Lamie7, Vol. 28, No. 4, Pag. 275-279;
209. Jones, L., Atkins, P., Chemistry, 2000, *Molecules, Matter, and Change*. University of Northern Colorado and Oxford University. W.H. Freeman and Company New York;
210. Sharma, S.K., Mendis, B.S., Greetham, M.R., Schippers, J.C., 2000, *Modelling adsorptive iron removal in filters*. IWA publishing, Pag. 604-608;
211. Van der Meer, W.G.J., 2003, *Mathematical modelling of NF and RO membrane filtration plants and modules*. (PhD dissertation) Delft University of Technology;
212. Rott, U., 1985 – *Physical, chemical and biological aspects of the removal of iron and manganese underground*. *Water supply*, 3 (2), Pag. 143-150;
213. Woinaroscky, A., și colab., 1990, *Optimizarea proceselor din industria chimică. Exemple și aplicații*, București, Editura Tehnică;
214. Mayer, T.D., Jarrell, W.M., 2000 – *Phosphorus sorption during iron (II) oxidation in the presence of dissolved silica*. *Water Research* Vol. 34, No. 16, Pag. 3949-3956;
215. O'Connor, J.T., 1971, *Iron and manganese*. In: *Water quality and treatment* –

- a handbook of public water supplies. Chapter 11, Pag. 378-396;
216. Pumnea, C., Dina, I., Sorescu, F., Dumitru, M., Niculescu, T., 1988 - *Tehnici Speciale de Analiză Fizico-Chimică a Materialelor Metalice*, Editura Tehnică, București;
217. Tyrrel, S., 1997, *Interim Design, Construction and Operation Guidelines for a Biologically-Enhanced Iron Removal Filter for Attachment to Handpumps*; Silsoe College, Cranfield University, Interim Filter Manual;
218. Asada, K., 2000 - *The water-water cycle as alternative photon and electron sinks*. Phill. Trans. R. Soc. Lond. B Pag. 355, 1419-1431;
219. Lerk, C.F., 1965, *Enkele aspecten van de ontijzering van ontijzering van groundwater* (in Dutch). PhD dissertation, Technical University Delft, The Netherlands;
220. Biron, R.C., **Heghedúș-Mîndru, G.**, Orboi, M.D., Köles, I.E., Biron, D.R., 2004, *The pH Influence on the Stability of of Red Cabbage (Brassica oleracea var.capitata)Anthocyan-* Association For Multidisciplinary Research Of The West Zone Of Romania, Timișoara, Pag. 595 - 600;
221. Biron, R.C., **Heghedúș-Mîndru, G.**, Hădărugă, N.G., Jianu, I., 2005, *The influence of pH to the visible absorption of cyanidin from the Black Cherry and betanin from Beet Root-* Scientifical Researches - Agroalimentary Processes and Technologies, vol XI nr. 2, Editura Agroprint, Timișoara, Pag. 395-400;
222. Biron, R.C., **Heghedúș-Mîndru, G.**, Hădărugă, N.G., Jianu, I., 2005, *The pH and the heat influence on the stability red cabbage (Brassica Oleracea var. Capitata) anthocyan* - Proceeddings of the International Conference Agricultural and Food Sciences, Process and Technologies, Sibiu, Pag. 609-616;
223. Snoeyink, V.L., Jenkins, D., 1980, *Water Chemistry*. John Wiley and Son, United States of America;
224. Biron, R.C., **Heghedúș-Mîndru, G.**, Orboi, M.D., Köles, I.E., Biron, D.R., 2004, *The Heat Influence on Stability of Red Cabbage (Brassica oleracea var. Capitata) Anthocyan* - Association For Multidisciplinary Research Of The West Zone Of Romania, Timișoara, Pag. 590 - 595;
225. Moel, P.J., Verberk, J.Q.J.C., Dijk van, J.C. 2004. *Drinkwater - principes en praktijk* (in Dutch). Delft University of Technology / Sdu publicers Den Haag;
226. Versteegh, J.F.M., Gaalen, F.W., van Rietveld, L.C., Evers, E.G., Aldenberg, T.A, Cleij, P., 2001, *TAPWAT: Definition, structure and applications for modelling drinking-water treatment*, RIVM report 734301019;
227. Wheeler, A.J., Ganji, A.R., 1996, *Introduction to Engineering Experimentation*, Prentice Hall, New Jersey;
228. De Vet, 2007. *Personal communication*;
229. Rott, U., 1973, *Untersuchungen zur Aufbereitung von Grondwasser mit hohem Gehalt and Eisen und Huminsa'uren - Autokatalytische Enteuserung in Einaund Mehrschichtfiltren* (in German). Ph.D Dissertation, Technical University of Hannover, Germany;
230. Appelo, C. A. J., Drijver, B., Hekkenberg, R., de Jonge, M., 1999 - *Modelling in situ iron removal from groundwater*. Ground Water, 37 (6), Pag. 811-817;
231. Snoeyink, V.L., 1990, *Adsorption of organic compounds*. In: Water quality and treatment, A handbook of community water supplies. McGraw Hill Inc., Chapter 13, Pag. 781-875;
232. Verberk, J.Q.J.C., Vreeburg, J.H.G., van Dijk, J.C., 2007 b, *Particles in drinking water distribution systems*, Delft University of Technology, Conference proceedings for IWA Particle separation congress, Toulouse;

## 224 Bibliografie

---

233. Verdel, J.D., Schotsman, R.M., Rietveld, L.C., Dijk, J.C., van, 1998, *Modelling of filtration of groundwater* (in Dutch), Delft University of Technology, The Netherlands, Nr. 16, Pag. 26-30;
234. Ou, H., Chen, B., He, Z.R., Gong, H.L., He, H.K., 2002, *Determination of trace barium in mineral water with oxygen enriched air-acetylene flame in atomic absorption spectrometry*, PubMed – indexed for MEDLINE Feb; 22(1), Pag. 146-148;
235. Wistrom, A., Farrel, J., 1998 – *Simulation and system identification of dynamic models for flocculation control*, Water Science and Technology, Vol. 37, No. 12, Pag. 181-192;
236. Butt, G., Head, R., *Development of a prototype treatment works management based on real-time process simulation*, Water Science and Technology: Water Supply Vol. 2, No. 1, Pag. 81-86;
237. Goldstein, R.M., Simon, T.P., Bailey, P.A., Ell, M., Pearson, E., Schmidt, K., Enblom, J.W., 1994 – *North Dakota Water Quality Symposium Proceedings: Concepts for an index of biotic integrity for streams of the Red River of the North Basin*: North Dakota Water Quality Symposium Proceedings North Dakota State University Extension Service, Fargo, North Dakota, March 30-31, 1994, Pag. 169-180;
238. Head, R., Shepherd, D., Butt, G., Buck, G., 2002 – *Otter mathematical process simulation of potable water treatment*, Water Science and Technology: Water Supply Vol 2, No 1, Pag. 95-101;
239. Helm, A.W.C., 1998 – *Modellering van intensieve gasuitwisselingsystemen* (In Dutch). Master thesis Delft University of Technology;
240. Hillier, F.S., Lieberman, G.J., 1995 – *Introduction to operations research*, McGraw-Hill International editions;
241. Hostettler, F.D., Rostad, C.E., Kvenvolden, K.A., Delin, G.N., Putnam, L.D., Kolak, J.J., Chaplin, B.P., Schaap, B.D., 2001 – *Hydrologic setting and geochemical characterization of free-phase hydrocarbons in the alluvial aquifer at Mandan, North Dakota*, November 2000: U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 01-4108, abstract URL <http://nd.water.usgs.gov/pubs/wri/wri014108/index.html>;
242. Villari, P., Crispino, M., Montuori, P., Boccia, S., 2003, *Molecular Typing of Aeromonas Isolates in Natural Mineral Waters*, Applied and Environmental Microbiology, Vol. 69, No.1, Pag. 697-701;
243. Wald, J.D., Helgesen, C.S., Pokladnik, M.C., 1989, *Water-quality data for selected wells and drains in the Oakes study area, south-central North Dakota*, December 1986 through September 1987: U.S. Geological Survey Open-File Report 89-63, Pag. 60 <http://pubs.er.usgs.gov/pubs/ofr/ofr8963>;
244. Popel, H.J., 1993, *Aeration and gas transfer*, Delft University of Technology. Lecture notes;
245. Wiche, G.J., Pusc, S.W., 1994 – *Hydrology of the Devils Lake area, North Dakota*: North Dakota State Water Commission Water Resources Investigation, Pag.22-;
246. Harrington, G.W., Chowdhury, Z.K., Owen, D.M., 1992 – *Developing a computer model to simulate DBP formation during water treatment*, Journal AWWA, Vol. 84 No.11, Pag. 78-87;
247. Humbert, H., Gallard, H., Suty, H., Croué, J.P., 2005, *Performance of selected anion exchange resins for the treatment of a high DOC content surface water*, Water Research Volume 39, Issue 9, Pag. 1699-1708;
248. Rietveld, L.C., 2005, *Improving operation of drinking water treatment through*



- modelling*, PhD dissertation, Delft University of Technology, The Netherlands;
249. Shrestha, P.K., 2004, *Arsenic, iron and coliforms removal efficiency of household level biosand filters*, Lalitpur, Nepal;
250. Simon, W., Poulton, L., Michael, D., Raiswell, K., Raiswell, L., 2004, *A revised scheme for the reactivity of iron (oxyhydr)oxide minerals towards dissolved sulfide*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 68, No. 18, Pag. 3703–3715;
251. Vaessen, H., Szteke, B., 2000, *Beryllium in food and drinking water – a summary of available knowledge*, *Food Additives & Contaminants*, Volume 17, Issue, Pag. 149 – 159;
252. Zha, H., Ding, C., Gu, M., He, X., Simon, H.D., 2001, *Spectral Relaxation for K-means Clustering*, *Neural Information Processing Systems Vol.14 (NIPS 2001)*, Vancouver, Canada; Pag. 1057-1064,
253. Zhang, Q., Stanley, S.J., 1999, *Real-Time water treatment process control with artificial neural networks*, *Journal of environmental engineering*;
254. Terțișco, M., Stoica, P., 1980 – *Identificarea și estimarea parametrilor sistemelor*, Editura academiei RSR, București;
255. Bibire, L., 2004 – *Operații și aparate – Industria alimentară*, Editura Tehnică Info, Chișinău;
256. Trașcă, T.I., 2003 – *Operații, aparate și utilaje în industria alimentară. Transfer de căldură. Transfer de substanță*, Editura Agroprint, Timișoara, ISBN 973-8287-13-8;
257. Biron, R.C., 2008 – *Tehnologia procesării extractelor și aditivilor naturali alimentari*, Editura Eurobit, Timișoara, ISBN 973-973-620-380-0;
258. Bratu, E.A., 1969 – *Operații și utilaje în industria chimică*, vol I, ediția a doua, Editura Tehnică București;
259. Banu, C., 1993 – *Progrese tehnice, tehnologice și științifice în industria alimentară*, vol. 2, Editura Tehnică, București;
260. Bratu, E.A., 1970 – *Operații și utilaje în industria chimică*, vol II, ediția a doua, Editura Tehnică București;
261. \*\*\* CHEMCAD USER'S GUIDE CC-STEADY STATE And CC-BATCH Tutorial, CHEMCAD Version 5.5;
262. Helm, A.W.C., Van der Rietveld, L.C., 2002 – *Modelling of drinking water treatment processes within the Stimela Environment*, *Water Science and Technology: Water Supply Vol 2, No 1*, Pag. 87-93;
263. Cristea, M.V., Agachi Ș.P., 2002, *Elemente de Teoria Sistemelor*, Editura RisoPrint, Cluj Napoca;
264. \*\*\* DHV Water BV, 1999 – *Stimela handleiding*;
265. Jășcanu, V., 1986 - *Operații și utilaje în industria alimentară*, Galațiș
266. <http://www.stimella.comș>;
267. <http://www.turck.com>;
268. **Hegheduș-Mîndru, G.**, Biron, R.C., Riviș, A., Köles, I.E., Hădărugă, N.G., Hădărugă, D.I., Ștef, D., 2006, *The adoption of automatization solution for milk pasteurization operation from measured and regulated dimensions point of view – Journal of Agroalimentary Processes and Technologies*, Volume XII, No. 1, Timișoara, Pag. 61-64;
269. **Hegheduș-Mîndru, G.**, Biron, R.C., Riviș, A., Köles, I. E., Hădărugă, N.G., Hădărugă, D.I., Ștef, D., 2006, *The adoption of managing computerized solution of milk pasteurization process – Journal of Agroalimentary Processes and Technologies*, Volume XII, No. 1 Timișoara, Pag. 55-60;
270. Köles, I. E., 2001, *Automatizări agroalimentare*, Editura Marineasa, Timișoara;
271. Perju, Delia., Șuta, M., Rusnac, C., Brusturean, A., G., 2003 – *Contributions to*

## 226 Bibliografie

---

- the heat transfer study using analogue-digital systems*. Revista de Chimie, 54(3), 250;
272. <http://www.amco-otopeni.ro/tradrom.htm>;
273. [http://www.automatizăriindustriale.ro/produse/debite\\_debitmetre/detector\\_de\\_debit\\_tip\\_PSF\\_100#](http://www.automatizăriindustriale.ro/produse/debite_debitmetre/detector_de_debit_tip_PSF_100#);
274. [http://www.mitsubishi-automation.ro/products/compactplc\\_FX1N.html](http://www.mitsubishi-automation.ro/products/compactplc_FX1N.html);
275. <http://www.pall.com>;
276. Agachi, S., 1994, *Automatizarea proceselor chimice*, Editura Casa Cărții de Știință, Cluj – Napoca;
277. <http://www.mitsubishi.com>;
278. Crișan, S., Ignea, A., 1993 – *Măsurări și traductoare*, Lito UTT, Vol I, Timișoara.

**Titluri recent publicate în colecția „TEZE DE DOCTORAT”  
seria 4: Inginerie Chimică**

---

1. **Gerlinde Grandtner** – *Contribuții la studiul sintezei și caracterizării unor oligomeri și polimeri pe bază de inulină, ISBN 978-973-625-500-7, (2007)*
2. **Lavinia Afrodita Lupa** – *Studii privind recuperarea și valorificarea zincului din deșeuri provenite din procesul de zincare termică, ISBN 978-973-625-548-9, (2007);*
3. **Elvira-Mihaela Ciopec** – *Studii privind obținerea și caracterizarea îngrășămintelor de tipul PK cu microelemente, ISBN 978-973-625-525-0, (2007);*
4. **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);*
5. **Ioana Maria Carmen Ienașcu** – *Substanțe potențial biologic active cu structură o-hidroxibenzamidică, ISBN 978-973-625-600-4, (2008);*
6. **Delia-Gabriela Dumbravă** – *Contribuții la studiul, izolarea și purificarea pigmentilor carotenoidici din produse naturale, ISBN 978-973-625-566-3, (2008);*
7. **Corina-Ileana Orha** - *Contribuții la studiul proceselor de obținere și caracterizare a unor materiale zeolitice funcționalizate cu utilizare în dezinfecția apei, ISBN 978-973-625-594-6, (2008);*
8. **Raul-Ciprian Moldovan** – *Îmbunătățirea performanțelor funcționale ale microdebitmetrelor electrotermice utilizând metode de modelare matematică și simulare numerică, ISBN 978-973-625-642-4, (2008);*
9. **Maria-Raluca Szabo** – *Cercetări privind autooxidarea alimentelor și metode de prevenire, retardare și/sau diminuare, ISBN 978-973-625-659-2, (2008)*
10. **Mihaela Andoni** – *Studii asupra procesului de depoluare a solului contaminat cu compuși ai mercurului, ISBN 978-973-625-630-1, (2008).*



EDITURA POLITEHNICA

