

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

**Ing. LIKAREC MARIJA**

# TEZĂ DE DOCTORAT

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC:  
Prof. dr. ing. AUREL IOVI

TIMIȘOARA  
2003

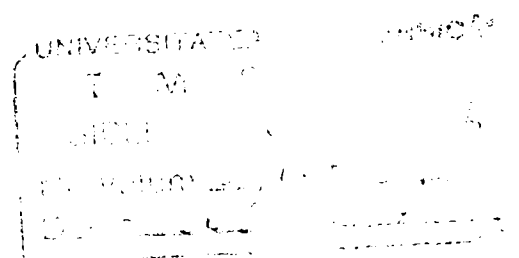
**Ing.LIKAREC MARIJA**

**STUDII PRIVIND ÎMBUNĂTĂȚIREA  
CALITĂȚII APEI DE PROCES DIN  
INDUSTRIA ALIMENTARĂ**

**CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC:  
Prof. dr. ing. AUREL IOVI**

**TIMIȘOARA  
2003**

**BIBLIOTECA CENTRALĂ  
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"  
TIMIȘOARA**



# **PARTEA I.**

## **CONDIȚII DE CALITATE PENTRU APA DE PROCES FOLOSITĂ ÎN TEHNOLOGIA ALIMENTARĂ**

# CUPRINS

INTRODUCERE .....	5
<b>PARTEA I. CONDIȚII DE CALITATE PENTRU APA DE PROCES FOLOSITĂ ÎN TEHNOLOGIA ALIMENTARĂ .....</b>	<b>8</b>
<b>CAPITOLUL 1. CONSIDERAȚII GENERALE PRIVIND APA UTILIZATĂ ÎN INDUSTRIA ALIMENTARĂ .....</b>	<b>9</b>
1.1. SURSE DE APĂ.....	9
1.1.1. Apa de râu.....	10
1.1.2. Apa de lac .....	11
1.1.3. Apa subterană .....	12
1.2. CONDIȚII DE CALITATE PENTRU APELE DE ALIMENTARE.....	12
1.2.1. Condiții de calitate pentru apa potabilă .....	13
1.2.2. Condiții de calitate pentru apa industrială .....	15
1.3. APA ÎN INDUSTRIA ALIMENTARĂ .....	18
1.3.1. Apa pentru băuturile răcoritoare .....	20
1.3.2. Apa din industria berii .....	24
1.3.3. Apa pentru fabricarea băuturilor alcoolice și a vinului .....	27
1.3.4. Apa din industria zahărului.....	28
1.3.5. Apa din industria conservelor de legume și fructe .....	29
1.3.6. Apa din industria laptelui și produselor lactate .....	30
<b>CAPITOLUL 2. ZEOLIȚII NATURALI UTILIZAȚI ÎN TRATAREA APEI DESTINATĂ INDUSTRIEI ALIMENTARE .....</b>	<b>33</b>
2.1. Considerații asupra zeoliților naturali .....	33
2.1.1. Generalități .....	33
2.1.2. Structura zeoliților .....	34
2.1.3. Capacitatea de schimb ionic .....	38
2.1.4. Activarea zeoliților naturali .....	40
2.1.5. Teoria schimbului ionic pe zeoliți .....	45
2.1.6. Utilizarea zeoliților naturali.....	58
<b>PARTEA II. CERCETĂRI EXPERIMENTALE .....</b>	<b>65</b>
<b>CAPITOLUL 3. STUDII PRIVIND OBȚINEREA APEI PARȚIAL DEDURIZATE PENTRU INDUSTRIA ALIMENTARĂ, CU AJUTORUL ZEOLITUL NATURAL CLINOPTILOLITIC MODIFICAT CHIMIC.....</b>	<b>66</b>
3.1. GENERALITĂȚI .....	66
3.2. STUDII CINETICE ASUPRA PROCESULUI DE SCHIMB .....	67
3.2.1. Modul de lucru.....	67
3.2.2. Cinetica schimbului .....	68
3.2.3. Modelarea și simularea procesului de reținere a ionilor de calciu din soluție pe particula de zeolit natural .....	71
3.3. STUDII TERMODINAMICE .....	78
3.3.1. Modul de lucru.....	78
3.3.2. Termodinamica schimbului .....	80
3.4. STUDII ÎN REGIM DINAMIC PRIVIND REȚINEREA $Ca^{2+}$ ȘI $Mg^{2+}$ PE ZEOLIT .....	86

3.4.1. Modul de lucru.....	86
3.4.2. Studiul procesului de reținere a calciului pe zeolit (Z-Na).....	88
3.4.3. Studiul procesului de reținere a magneziului pe zeolit (Z-Na).....	95
3.4.4. Modelarea procesului de schimb ionic în regim dinamic.....	101
Concluzii.....	106
<b>CAPITOLUL 4. DOPAREA CU OLIGOELEMENTE A ZEOLITULUI NATURAL ÎN VEDEREA UTILIZĂRII ÎN DEZINFECȚIA APEI DE PROCES DIN INDUSTRIA ALIMENTARĂ .....</b>	<b>107</b>
<b>4.1. GENERALITĂȚI .....</b>	<b>107</b>
<b>4.2. STUDII CINETICE ASUPRA PROCESULUI DE SCHIMB .....</b>	<b>108</b>
4.2.1. Modul de lucru.....	108
4.2.2. Cinetica schimbului .....	109
<b>4.3. STUDII TERMODINAMICE ASUPRA PROCESULUI DE SCHIMB .....</b>	<b>111</b>
4.3.1. Modul de lucru.....	112
4.3.2. Termodinamica schimbului .....	114
<b>4.4. STUDII ÎN REGIM DINAMIC PRIVIND REȚINEREA <math>\text{Cu}^{2+}</math> ȘI <math>\text{Ag}^+</math> PE ZEOLIT.....</b>	<b>118</b>
4.4.1. Modul de lucru .....	118
4.4.2. Studiul procesului de reținere a cuprului pe zeolit (Z-Na) .....	119
4.4.3. Studiul procesului de reținere a argintului pe zeolit (Z-Na).....	125
Concluzii.....	130
<b>4.5. TESTAREA MATERIALELOR COMPOZITE PE BAZĂ DE ZEOLIT CLINOPTILOLITIC DOPAT CU ARGINT, ÎN DEZINFECȚIA APEI DE PROCES DIN INDUSTRIA ALIMENTARĂ .....</b>	<b>130</b>
4.5.1. Considerații generale .....	130
4.5.2. Modul de lucru.....	131
4.5.3. Rezultatele experimentale .....	132
Concluzii.....	135
<b>CAPITOLUL 5. UTILIZAREA ZEOLITULUI CLINOPTILOLITIC EPUIZAT LA RECONDIȚIONAREA SOLULUI ÎN CONTEXTUL UNEI AGRICULTURI DURABILE .....</b>	<b>137</b>
<b>5.1. GENERALITĂȚI .....</b>	<b>137</b>
<b>5.2. MODUL DE LUCRU .....</b>	<b>139</b>
<b>5.3. REZULTATELE EXPERIMENTALE .....</b>	<b>141</b>
Concluzii.....	151
<b>CAPITOLUL 6. CONCLUZII .....</b>	<b>154</b>
<b>BIBLIOGRAFIE .....</b>	<b>158</b>

## **INTRODUCERE**

În natură, apa se găsește într-o dublă ipostază: factor de mediu și factor al dezvoltării social-economice.

Apa este vitală pentru nutriția populației, pentru producerea de bunuri materiale care determină creșterea nivelului de trai, pentru întreținerea integrității sistemelor naturale de care este legată viața pe Pamânt.

Amplificarea fenomenului de poluare a condus la alterarea calității fizice, chimice sau biologice a apei, la creșterea diferenței dintre calitatea surselor naturale de apă și calitatea apei solicitată de consumatori [1,2].

Industria alimentară este pusă în situația de a realiza produse care să corespundă necesităților și exigențelor societății, atât din punct de vedere cantitativ, dar mai ales calitativ, care să poată intra în circuitul economic internațional în condiții de competitivitate.

Calitatea produselor alimentare este definită și evaluată într-o nouă concepție, față de care practica economică este tot mai sensibilă și mai receptivă.

Concepția actuală asupra alimentației, ca proces ecologic de integrare a omului în mediu, conduce la posibilități noi de aplicare a acestui concept integrativ în aprecierea calitativă a produselor alimentare, ca factori purtători de informație, energie și substanță, de obținere a unor produse alimentare corespunzătoare, pentru a fi integrate ca sisteme cibernetice mai simple în sistemul cibernetic complex reprezentat de organismul uman.

Problemele complexe ale calității alimentelor se află sub impactul preferințelor consumatorilor, dar mai ales sub impactul cerințelor ridicate de știința nutriției omului, de standardele de siguranță și de necesitatea asigurării unei reale protecții a consumatorului [3].

Pentru materializarea acestui concept, un rol aparte îl are calitatea apei potabile în general, iar în condiții specifice calitatea apei utilizată pentru obținerea alimentelor destinate consumului uman.

În scopul îmbunătățirii calității apei de proces din industria alimentară în prezenta teză de doctorat, ne-am propus să urmărim următoarele:

- modificarea compoziției chimice a apei (reducerea durtății) condiție cerută în special pentru apa utilizată la obținerea băuturilor răcoritoare și alcoolice sau în industria de prelucrarea a laptelui, industria alimentară, caracterizate prin producții mari și cu impact direct asupra sănătății consumatorilor;

- obținerea unor noi materiale pe bază de zeolit natural modificat chimic dopate cu oligometale (Cu, Ag) pentru dezinfecția apei și testarea acestora ca o alternativă la procesul de dezinfecție cu clor a apei, proces ce determină formarea unor subproduși de reacție, compuși organici halogenați, considerați în prezent ca substanțe mutagene, teratogene și cancerigene.

Studiile experimentale au încercat să răspundă la unele întrebări:

1. de ce apa de proces din industria alimentară?
2. de ce modificarea compoziției chimice a apei (reducerea durtății)?
3. de ce căutarea unor noi materiale pentru dezinfecție?

Răspunsurile ar fi:

1. apa de proces din industria alimentară este una din materiile prime de bază în foarte multe tehnologii alimentare, viabile la noi în țară, calitatea produselor alimentare depinde de calitatea apei de proces.

2. în industriile de obținere a băuturilor, a produselor lactate, precum și în alte industrii alimentare, durtatea apei modifică proprietățile calitative ale produsului finit datorită precipitării ionilor de calciu și magneziu prezenți în apa de proces, motiv pentru care este obligatoriu îndepărtarea unei părți a durtății apei;

3. în dezinfectia apei, utilizarea substanțelor chimice cum ar fi, clorul, dioxidul de clor, ozonul, determină formarea unor produși organici halogenați cu caracter potențial toxic (teratogen, cancerigen, mutagen) motiv pentru care se caută alte alternative de dezinfecție [4].



# **PARTEA I.**

## **CONDIȚII DE CALITATE PENTRU APA DE PROCES FOLOSITĂ ÎN TEHNOLOGIA ALIMENTARĂ**

# CAPITOLUL I.

## CONSIDERAȚII GENERALE PRIVIND APA UTILIZATĂ ÎN INDUSTRIA ALIMENTARĂ

### 1.1. SURSE DE APĂ

Realitatea ultimelor decenii și în special a ultimilor ani dovedește în chip alarmant că resursele de apă dulce sînt finite, volumul exploatabil la nivelul tehnicilor actuale fiind sub 0,1% din volumul hidrosferei.

Dezvoltarea impetuoasă a activităților industriale și energetice, intensificarea utilizării apei în agricultură, creșterea numerică a populației sporesc cerințele de apă. Rezervele de apă dulce însă, se micșorează sistematic datorită poluării cu ape reziduale epurate necorespunzător sau neepurate [5-7].

Sursele de apă ale centrelor populate și industriilor sunt apele subterane, sau de suprafață, cele din urmă fiind socotite în general mult mai abundente. Aceste tipuri de ape se diferențiază printr-o serie de caracteristici fizice (temperatură, turbiditate, gust, miros, culoare) și mai ales prin compoziția chimică.

Alegerea sursei de alimentare a unui obiectiv industrial reprezintă o chestiune de maximă importanță mai ales în cazul acelor tehnologii care necesită debite ridicate de apă tratată. Decizia trebuie să aibă în vedere, atît posibilitatea acoperirii consumurilor curente și de perspectivă ale obiectivului, cît și compoziția apei brute, căci validarea unei surse cu salinitate ridicată va

fi definitiv purtătoarea unor cheltuieli de demineralizare suplimentare, reflectate în toate costurile de producție [8].

Fiecare tip de sursă prezintă caracteristici proprii, fizico-chimice și biologice, variind de la o regiune la alta, în funcție de compoziția mineralogică a zonelor strabătute, de timpul de contact, de temperatură și de condițiile climatice etc., cu efect direct asupra alegerii tehnologiei de tratare adecvate [9].

Pentru același tip de sursă se pot evidenția anumite caracteristici comune.

### **1.1.1. Apa de râu [10, 11]**

Cursurile de apă (râuri și afluenți) sunt caracterizate, în general, printr-o mineralizare mai scăzută, suma sărurilor minerale dizolvate fiind sub 400 mg/l și formată din bicarbonați, cloruri și sulfatați de sodiu, potasiu, calciu și magneziu. Duritatea totală este, în general sub 15 grade, fiind formată în cea mai mare parte din duritate bicarbonată.

Concentrația ionilor de hidrogen (pH-ul) se situează în jurul valorii neutre, fiind cuprinsă între 6,8 și 7,8; dintre gazele dizolvate sunt prezente oxigenul dizolvat (cu saturație între 65 și 95%) și bioxidul de carbon liber (în general sub 10 mg/l).

Caracteristica principală a cursurilor de apă o prezintă încărcarea variabilă (uneori apreciabilă) cu materii în suspensie și substanțe organice, încărcare legată direct proporțional de condițiile meteorologice și climatice. Acestea cresc în perioada ploilor, ajungând la un maxim în perioada viiturilor mari de apă și la un minim în perioadele de îngheț.

Deversarea unor efluenți insuficient epurați a condus la alterarea calității cursurilor de apă și la apariția unei game largi de impurificatori: substanțe organice greu degradabile, compuși ai azotului, fosforului și sulfului, ioni metalici (cupru, zinc, plumb), pesticide, insecticide organo-clorurate, detergenți etc.

De asemenea, în multe cazuri se remarcă impurificări accentuate de natură bacteriologică.

### **1.1.2. Apa de lac [12-14]**

Lacurile formate, în general, prin bararea naturală sau artificială a unui curs de apă, prezintă modificări ale indicatorilor de calitate comparativ cu efluentul principal, datorită stagnării apei un anumit timp în lac, insolației puternice și fenomenelor de stratificare (vara și iarna) și destratificare (primăvara și toamna), termică și minerală.

Stagnarea apei în lac conduce la o decantare naturală a materiilor în suspensie, apa lacurilor fiind mai limpede și mai puțin sensibilă la condițiile meteorologice.

Stratificarea termică, combinată la lacurile adânci și cu o stratificare minerală, conduce, în perioada de vară și toamnă, la excluderea aproape completă a circulației apei pe verticală. Acest lucru atrage după sine scăderea concentrației oxigenului dizolvat în zona de fund și apariția proceselor de oxidare anaerobă, având drept efect creșterea conținutului în substanțe organice, în săruri de azot și fosfor și, uneori, apariția hidrogenului sulfurat la fundul lacului.

Apa lacurilor se caracterizează, în general, printr-un conținut mai ridicat în substanțe organice, nutrienți și biomasă planctonică, ce pot avea

repercusiuni și asupra unor indicatori organoleptici și fizici: gust, miros, culoare, turbiditate, pH.

Din punct de vedere al tratării apei, acumulările au un efect favorabil asupra calității apei, și anume:

- reducerea conținutului de suspensii;
- asigurarea unei temperaturi scăzute și relativ constante;
- eliminarea pericolului înghețului și formării zaiului.

### **1.1.3. Apa subterană [14]**

Sursele subterane sunt caracterizate, în general, printr-o mineralizare mai ridicată, conținutul în săruri minerale dizolvate fiind, în general, peste 4000 mg/l și format, în principal, din bicarbonați, cloruri și sulfatați de sodiu, potasiu, calciu și magneziu. Duritatea totală este cuprinsă, în general, între 10 și 20 grade, fiind formată, în cea mai mare parte, din duritatea bicarbonată.

Concentrația ionilor de hidrogen (pH) se situează în jurul valorii neutre, fiind cuprinsă, în general, între 6,5 și 7,7.

Dintre gazele dizolvate predomină bioxidul de carbon liber, conținutul în oxigen fiind foarte scăzut (sub 3 mg O<sub>2</sub>/l).

În funcție de compoziția mineralogică a zonelor străbătute, unele surse subterane conțin cantități însemnate de fier, mangan, hidrogen sulfurat și sulfuri, compuși ai azotului etc.

## **1.2. CONDIȚII DE CALITATE PENTRU APELE DE ALIMENTARE [15]**

Calitatea apei necesară fiecărui tip de folosință este o problemă de mare actualitate și se poate spune că, în prezent, este factorul care decide orientarea

alimentărilor cu apă. În afara faptului că această calitate trebuie să corespundă perfect cerințelor consumatorilor, ea este aceea care stabilește și categoria de sursă de apă ce poate fi folosită precum și tehnologia de tratare necesară atingerii indicatorilor de calitate solicitați, factori determinați în alcătuirea unui sistem de alimentare cu apă.

Eficiența stației de tratare este apreciată, în special, prin modul în care este asigurată calitatea apei de alimentare, pe baza comparării parametrilor apei tratate cu limitele recomandate indicatorilor impuși apei de alimentare. Cunoașterea acestor limite este foarte importantă pentru personalul de exploatare a stației de tratare.

După modul de echipare și complexitatea schemei tehnologice, stațiile de tratare pot produce:

- apă potabilă;
- apă industrială de diferite categorii;
- apă pentru complexe zootehnice;
- apă pentru irigații, cu mențiunea că în condițiile țării noastre, acest tip de apă se preia direct din sursă, având grija ca aceasta să respecte anumite condiții de calitate.

### **1.2.1. Condiții de calitate pentru apa potabilă [16, 17]**

Apa destinată consumului uman nu trebuie să conțină nici un fel de substanțe chimice sau organisme care să aducă prejudicii sănătății. Sistemele de alimentare cu apă potabilă trebuie să asigure o apă lipsită de risc de contaminare. O temperatură mai scăzută, lipsa turbidității, lipsa culorii sau a oricărui gust și miros neplăcute sunt tot atât de importante în alimentarea cu apă potabilă.

Pe măsura dezvoltării sistemelor centralizate de alimentare cu apă, s-a pus problema elaborării unor condiții – norme – de potabilitate a apelor destinate consumului uman.

În țara noastră, astfel de norme s-au standardizat în anul 1952, în prezent, fiind în vigoare STAS 1342/91-“Apă potabilă – Condiții tehnice de calitate”.

Recent, pentru a veni în ajutorul statelor în curs de dezvoltare, s-au elaborat, prin grija Organizării Mondiale a Sănătății, norme internaționale care să ofere cadrul general de orientare în fixarea normelor de potabilitate pentru o țară sau alta.

Aceste norme cunosc o continuă modificare, în funcție de gradul de dotare tehnică a instalațiilor de pe glob. De asemenea, nu trebuie neglijată importanța evoluției cunoștințelor despre sănătatea omului, despre influența unui factor sau a altuia asupra ei, care pot impune la un moment dat completarea sau chiar schimbarea legislației respective.

Problema unei ape de consum fără risc de contaminare, a unei ape care să corespundă normelor de potabilitate este deosebit de actuală: Organizația Națiunilor Unite, la inițiativa OMS a lansat Deceniul Apei Potabile, pe perioada 1981-1990. La baza acestei inițiative se află rezultatele unei anchete a OMS din care a rezultat că 80% din bolile care afectează umanitatea sunt transmise prin intermediul apei. Statistici oficiale arată că peste 200 milioane de locuitori din 75 de țări în curs de dezvoltare sunt lipsite de acces la o sursă elementară de apă potabilă. Și mai alarmant este faptul că un pat de spital din patru în lume, este ocupat de un bolnav, victimă a apei consumate sau cu care a venit în contact.

Aproape în totalitate, specialiștii prezenți la Congresul Asociației Internaționale de Alimentări cu Apă de la Paris – 1980 – au scos în evidență corelația multiplă care există între sănătate și calitatea apei.

Ca un adevăr de necontestat, s-a impus enunțul că “o apă este potabilă dacă este conformă cu normele de potabilitate”.

Normele actuale, în marea majoritate a lor, inclusiv STAS 1342-91 sunt structurate pe următoarele capitole de indicatori:

- indicatori sau proprietăți organoleptice;
- indicatori sau proprietăți fizice;
- indicatori sau proprietăți chimice
- indicatori sau proprietăți biologice;
- indicatori sau proprietăți bacteriologice;
- indicatori sau proprietăți radioactive.

Standardul de apă potabilă STAS 1342-91 prezintă pentru circa 60-70 indicatori de calitate, structurați pe capitolele indicate, valorile admisibile. precum indicatori de calitate, structurați pe capitolele indicate, valorile admisibile, precum și cele admise excepțional și metoda de analiză.

### **1.2.2. Condiții de calitate pentru apa industrială [17, 18]**

Condițiile de calitate impuse diferitelor categorii de apă folosite în industrie acoperă un domeniu foarte larg, mergând de la apă naturală, folosită în transportul hidraulic în unele industrii (prelucrarea minieră, carboniferă, extracții etc.) până la ape de înaltă puritate, solicitate de industria electronică.

Problema calității apei folosite în procesele industriale este de dată mai recentă, ea datorându-se, pe de o parte, dezvoltării unor industrii (farmaceutică, electronică, nucleară, textilă, alimentară) care impun condiții foarte severe calității apei de proces, iar pe de altă parte, manifestării la o scară destul de largă a unui fenomen de risipă, solicitându-se și folosindu-se în multe cazuri, o apă de calitate mai bună decât ar fi necesar (este cazul



racordării tuturor unităților industriale și social-economice din marile orașe la rețeaua de apă potabilă –caz întâlnit și în țara noastră).

Calitatea apei pentru fiecare dintre categoriile menționate mai sus trebuie să corespundă cerințelor procesului tehnologic, naturii materiilor prime, tipului de utilaje etc.

Ca și în cazul apei potabile concentrațiile admisibile ale unor substanțe din apele de proces sunt normate și însoțesc tehnologia sau utilajul respectiv.

În multe cazuri se poate remarca faptul că puritatea apelor de proces atinge exigențe posibil a fi realizate cu tehnologii foarte complexe, cu costuri ridicate, similare celor mai complexe tehnologii din industriile producătoare de bunuri materiale.

Condițiile generale pe care trebuie să le îndeplinească apele de alimentare industriale:

- apa nu trebuie să prezinte risc (nocivitate, toxicitate, infecțiozitate) pentru sănătatea personalului care poate intra în contact cu ea;
- apa nu trebuie să producă coroziunea conductelor, armăturilor și utilajelor. Se impune o anumită concentrație de echilibru a unor indicatori de calitate ai apei. În anumite cazuri, se apelează și la inhibitori de coroziune;
- apa nu trebuie să asigure condiții favorabile dezvoltării de vegetație pe circuitele tehnologice.

O atenție deosebită se acordă evitării de depuneri carbonatice. În funcție de calitatea apei la sursă și de condițiile cerute apei de proces, pot fi necesare dedurizarea, decarbonatarea sau demineralizarea apei, fiind necesare. În acest sens, folosirea unor procedee care merg de la simpla utilizare a precipitării cu var sau sodă, până la folosirea osmozei inverse sau a schimbătorilor de ioni .

Evitarea unor astfel de situații a impus stabilirea pentru fiecare proces tehnologic industrial a unor condiții tehnice de calitate a apei care să asigure buna funcționare a utilajelor și instalațiilor, precum și obținerea unor produse de calitate. Existența unor astfel de norme, standarde sau instrucțiuni care să stabilească condițiile calitative ale apei pe diferitele linii sau fluxuri tehnologice este deosebit de importantă în scopul unei gospodăriri judicioase a resurselor de apă.

În majoritatea cazurilor și a întreprinderilor industriale, apa se folosește în scopuri auxiliare, numai în câteva ramuri industriale intrând și în componența produsului de bază (industria alimentară, cosmetică, farmaceutică, chimică etc.).

Față de rolul pe care îl îndeplinește apa în sistemul de alimentare cu apă industrială, pot fi luate în considerare patru categorii:

- apă de categoria I – care se folosește pentru răcirea utilajelor instalațiilor sau a produsului în aparate schimbătoare de căldură, fără a avea contact direct cu produsul. În consecință, apa suferă doar o modificare termică, fără a fi poluată;
- apă de categoria II-a – care se folosește ca mediu de preluare sau a impurităților, fără a avea loc și o încălzire a ei. Ca efect, are loc o poluare cu impurități mecanice sau solubile, dar fără o modificare a regimului termic al apei;
- apă de categoria III-a – care are rolul de a prelua și transporta impuritățile în suspensie sau dizolvate, concomitent având loc și o încălzire a apei;
- apă de categoria IV-a – care se folosește în calitate de dizolvant al reactivilor.

În general, cerințele impuse apei industriale au un caracter relativ, în sensul modificării lor în timp în funcție de perfecționarea tehnologiei,

utilajului sau produsului respectiv, care atrag după ele necesitatea perfecționării și îmbunătățirii materiilor prime, a instalațiilor anexe, inclusiv a apei de proces [15, 17].

Din cele relatate, se constată că, în mod paradoxal, apa industrială ridică mai multe probleme decât apa potabilă, nu numai datorită cantităților mult mai mari solicitate de industrie, dar și datorită condițiilor calitative solicitate, mai diversificate, mai exigente în marea majoritatea a cazurilor.

Pentru anumite industrii (alimentară, farmaceutică, electronică) prezentarea apelor de proces atinge exigențe care pot fi realizate cu tehnologii complexe și costuri ridicate.

Pentru aceste industrii s-a impus stabilirea pentru fiecare proces tehnologic industrial a unor condiții tehnice de calitate a apei care să asigure funcționarea utilajelor și instalațiilor precum și obținerea unor produse de calitate.

Exigența unor astfel de norme, standarde sau instrucțiuni care să stabilească condițiile calitative ale apei pe fluxuri tehnologice este importantă în scopul gospodăririi judicioase a resurselor de apă.

De specificat că în unele industrii de exemplu industria alimentară, farmaceutică, chimică, apa intră în componența produselor de bază ea influențând direct calitatea produsului finit.

### **1.3. APA DIN INDUSTRIA ALIMENTARĂ [19, 20]**

Legea nr. 458 din 8 iulie 2002, publicată în Monitorul Oficial nr. 552 din 29 iulie 2002, reglementează calitatea apei potabile, având ca obiectiv protecția sănătății oamenilor împotriva efectelor oricărui tip de contaminare a apei potabile prin asigurarea calității ei de apă curată și sanogenă.

Toate tipurile de apă folosită ca sursă în industria alimentară pentru fabricarea, procesarea, conservarea sau comercializarea produselor ori

substanțelor destinate consumului uman nu trebuie să afecteze calitatea și salubritatea produsului alimentar în forma lui finită.

Industria alimentară este un important consumator de apă tehnologică, atât înglobată în produsele finite (băuturi răcoritoare, bere, băuturi spirtoase, rachiuri naturale, etc), cât și pentru alte necesități.

Pentru o mare parte dintre acestea, este suficient ca apa să întrunească strict calitățile apei potabile, alimentarea obiectivului industrial făcându-se direct din rețeaua comunală, fără tratamente suplimentare. Pentru altele însă, mai ales în condițiile obținerii de produse alimentare competitive, se impune modificarea durtății, ori a conținutului salin, sau cel puțin eliminarea fierului și manganului, atunci când sursa de apă este constituită din puțuri proprii.

Eroarea comisă frecvent de proprietarii de întreprinderi alimentare este aceea de a considera apele de adâncime, adesea excelente din punct de vedere potabil, direct exploatabile în orice aplicații tehnologice. Urmarea este, mai ales în sectorul băuturilor, obținerea unor produse slab performante, căci oricât de bună ar fi calitatea materiilor prime, prea puțini realizează evidența corelării calităților organoleptice ale băuturii cu compoziția chimică a apei utilizate [20].

Și în alte sectoare ale industriei alimentare calitatea apei joacă un rol determinant. Tehnologiile moderne de separare, de exemplu, care utilizează membrane de micro sau ultrafiltrare (separarea grăsimilor din lapte, a sucurilor din fructe, a levurilor, etc) sînt pe de-a întregul tributare durtății apei, care poate cauza blocarea interfețelor de transfer fără posibilități ulterioare de recuperare a acestora. Procesele fermentative decurg cu randamente mult inferioare în medii apoase saline, ceea ce cauzează pierderi importante prin netransformarea materiei prime în produs finit. Tăria ionică a apei, dată de pH sau de conținutul său salin, conduce de foarte multe ori la destabilizarea și precipitarea unor componente ale siropurilor, alterîndu-le

aspectul și savoare. Băuturile spirtoase și rachiurile naturale, mai ales distilatele secundare ale vinificației, cunosc alterări sensibile ale gustului, mirosului și aspectului vizual din cauza durtății apei [21].

Toate aceste neajunsuri pot fi înlăturate prin intermediul unor tratamente de schimb ionic relativ simple și realizabile cu cheltuieli infime față de profitul pe care îl pot genera pe termen lung .

### **1.3.1. Apa pentru băuturile răcoritoare [ 16, 22]**

Pe scurt, fără a intra în amănuntele obținerii concentratelor naturale din pulpa diferitelor fructe, tehnologia de obținere a siropurilor presupune următoarele faze:

- obținerea siropului de zahăr
- aromatizarea și colorarea acestuia (cupajarea)

*Obținerea siropului de zahăr* decurge la cald, prin dizolvarea zahărului tos în apă, sub agitare continuă, pînă la atingerea concentrației de 65-70° Brix. După răcirea siropului concentrat, acesta se diluează la cca 200-300 g/l, care de obicei constituie concentrația comercială. În cele mai multe cazuri, se adaugă și acid citric sau tartric în scopul invertirii parțiale a zaharozei în glucoză și fructoză, amestecul acestora fiind mai solubil și mai dulce.

Pentru condiționarea pe termen lung împotriva mușcăiurilor, se mai adaugă uneori substanțe de tipul sorbaților sau salicilaților, cu caracter inhibitor față de activitatea biologică, ori se procedează în final, după condiționarea cu aromatizante și coloranți alimentari, la pasteurizarea produsului îmbuteliat sau vrac.

*Aromatizarea și colorarea siropului (cupajarea)* decurg prin dozarea, conform prescripțiilor producătorului, a unor cantități de concentrate naturale sau identic naturale pe bază de uleiuri eterice, precum și a coloranților din aceleași categorii, în concentrații de ordinul mg/l.

Cupajul sau siropul de fructe este un amestec în cantități determinate al siropului de zahăr cu sucul de fructe sau macerat alcoolic de citrice, acid citric și coloranți. Acest amestec este semifabricatul de bază al băuturii răcoritoare.

Produsul astfel obținut se îmbuteliază și se comercializează.

Unele produse din clasa siropurilor, de tipul concentratelor emulsionate, cunosc tehnologii diferite, care constau în:

- obținerea emulsiilor stabile
- condiționarea emulsiilor cu edulcoranți și eventual coloranți

*Obținerea emulsiilor stabile* constă în amestecarea apei cu uleiuri eterice și emulgator în cantitățile prescrise. Dat fiind miscibilitatea redusă a celor două faze, operația se execută de obicei cu ajutorul ultracentrifugilor, care au rolul de a răspîndi sub formă de particule foarte fine, încărcate electric, faza uleioasă în mediul apos. Emulsia se consideră stabilă atunci când tendința de coalescență a particulelor este nulă. Uneori, în această fază se folosește uleiul eteric gata colorat, sau se adaugă colorantul de uz alimentar [22].

*Condiționarea emulsiei* constă în amestecarea ei cu soluții de edulcoranți, de obicei alții decît zahărul. Din această categorie de substanțe se pot cita zaharina, aspartamul, sorbitolul, etc.

Băuturile răcoritoare propriu-zise sînt de două categorii:

- băuturi carbogazoase
- băuturi fără adaos de CO<sub>2</sub>

Indiferent de categoria din care fac parte, producerea acestora presupune un flux tehnologic comun, care constă în diluarea siropului obținut anterior, urmată de condiționarea sa cu acid ascorbic și citric, atît cu rol antioxidant, cît și pentru îmbogățirea produsului în vitamina C, cu alte vitamine, urmată de o eventuală corecție finală a gradului de dulce. Înainte de îmbuteliere, băuturile carbogazoase se impregnează cu CO<sub>2</sub>. În figura 1. este prezentat intuitiv fluxul de fabricare al băuturilor răcoritoare carbogazoase.

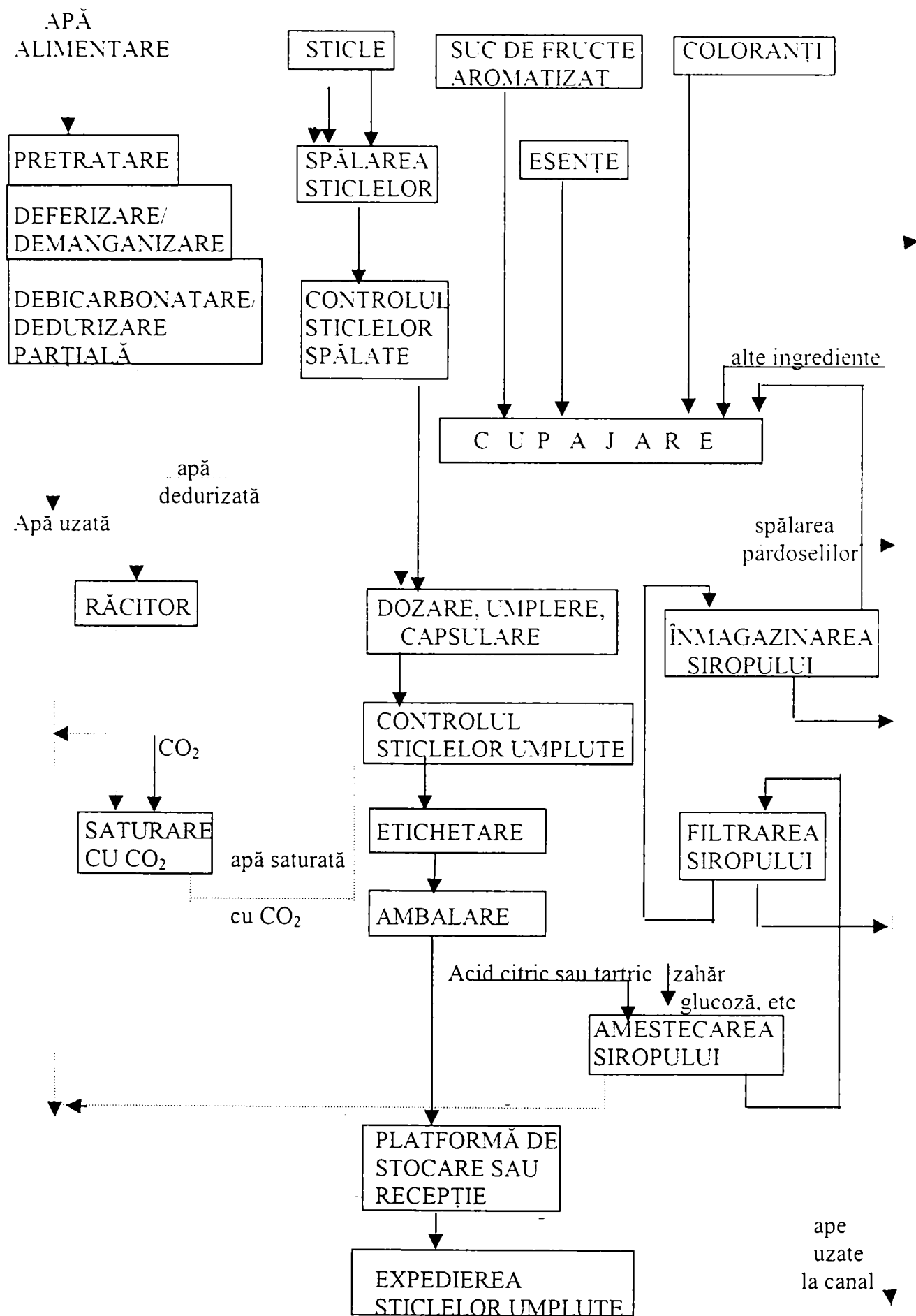


Figura 1. Fluxul tehnologic de fabricare a băuturilor răcoritoare

Pentru a realiza condiția de *soft* a băuturilor răcoritoare, apa utilizată în toate fazele tehnologice trebuie să satisfacă înainte de toate condițiile de potabilitate impuse de normative. În plus, se prevede ca apele utilizate la obținerea acestora să respecte concentrațiile limită prevăzute în tabelul 1.

**Tabelul 1.** Concentrații limită admise pentru conținutul salin al apei la fabricarea siropurilor și băuturilor răcoritoare

Parametrul	UM	Valoare maximă	Observații
Na <sup>-</sup>	mg/l	100	-
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	50	-
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	mg/l	1	limita de toxicitate în fermentație și de potabilitate
duritate carbonică	°	8,5	-
Fe	mg/l	0,1	-
Mn	mg/l	0,1	-
Salinitate totală	mg/l	500	-

Consumul total apă este considerat în general ca fiind de cca 3 l pentru 1 l de băutură răcoritoare.

O caracterizare sintetică din punct de vedere al posibilităților de tratare în vederea reducerii conținutului de dicarbonați și a durtății totale, propriu mai ales apelor subterane, poate fi oferită de relația:

$$m_R = m - \frac{[Ca^{2+}] + 0,5[Mg^{2+}]}{1,25} < 2 \quad (\text{Kolbach}) \quad (1.1.)$$

Normele prezentate sînt valabile în țările Comunității Europene, fiind impuse de practica producătorilor de băuturi răcoritoare, pentru a evita alterarea în timp a calităților organoleptice ale produselor.

Problemele cele mai spinoase sunt întîlnite la utilizarea apelor freatiche, mai ales în ceea ce privește limitarea conținutului de fier și mangan,



numeroase fiind însă cazurile în care este necesară și reducerea durtății, sau a altor componente care conferă băuturilor răcoritoare proprietăți necompetitive.

*Fierul și manganul* influențează determinant calitatea sucurilor deoarece ionii în cauză manifestă efect coagulant asupra emulsiilor din siropuri, cu atât mai pregnant, cu cât acestea sînt mai diluate, ceea ce conduce, în timp, la formarea depunerilor. În plus, efectele catalitice ale acestor ioni crează premisele unei degradări organoleptice accentuate.

*Duritatea* reprezintă de asemenea o caracteristică importantă a apei brute, mai ales în condițiile în care raportul dintre alcalinitatea m și duritatea totală este supraunitar, ceea ce relevă un conținut ridicat în  $\text{NaHCO}_3$ .

Apa dedurizată și dezalcalinizată conține dioxid de carbon aproape de limita de saturație, ceea ce conduce la importante economii de gaz carbonic la impermeabilizare, în cazul băuturilor carbogazoase. Utilizarea apei gata impregnate impune însă unele precauții împotriva coroziunii, conform cărora traseele prin care este vehiculată trebuie realizate din materiale rezistente, de tipul cuprului, alamei, oțelurilor inox, teflonului alimentară, etc.

### 1.3.2. Apa din industria berii [23]

În tehnologia de fabricare a berii calitatea apei joacă un rol esențial, utilizarea ei în procesul de brasaj fiind de asemenea grevată de condiții suplimentare față de cele impuse unei ape potabile.

Astfel, în procesul de maltare nu pot fi utilizate ape cu o duritate totală mai mare de 4-5°, deoarece dezvoltarea optimă și în timpi competitivi din punct de vedere industrial a colțului verde devine cu atât mai problematică, cu cât duritatea apei este mai mare. Același rol asupra dezvoltării biologice a malțului îl joacă și salinitatea totală, limitată la 350 mg/l.

Compoziția chimică a apei influențează pH-ul plămezii, al mustului și chiar al berii, datorită interacțiunii dintre ionii conținuți și constituienții malțului. Coborîrea valorii pH-ului plămezii favorizează acțiunea amiloglucozidazei și, prin urmare, descompunerea rapidă a amidonului în zaharuri precum și a proteinelor, diminuînd extracția polifenolilor din malt.

Din acest punct de vedere, turbiditatea apei, în limite rezonabile, joacă un rol secundar deoarece, sub acțiunea fondului proteic, are loc coagularea suspensiilor coloidale, decantarea decurgînd în ultima fază a fermentării. Produsul obținut este caracterizat întotdeauna de o limpiditate corespunzătoare, obținerea unei beri tulburi fiind tributară nerespectării prescripțiilor de plămădire, fierbere, sau fermentare (tabelul 2.).

**Tabelul 2.** Compoziția salină a cîtorva sortimente de bere

Parametrul [mg/l]	Beri blonde			Bere neagră
	Pilsen	Dublin	Copenhaga	München
Na <sup>-</sup> [mg/l]	-	-	-	10
Mg <sup>2-</sup> [mg/l]	1	3,7	15,6	20
Ca <sup>2-</sup> [mg/l]	7	100	114	70
Cl <sup>-</sup> [mg/l]	3	15,8	60	15
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg/l]	3	44,9	62,4	18
Reziduu fix [mg/l]	51	312	480	270
Duritate totală [°]	1,9	14,9	19,6	14,2
Duritate temporară [°]	1,7	12,2	16	13
Duritate permanentă [°]	0,2	2,7	3,6	1,2

Ionii calciului și magneziului din apă provoacă în mod determinant modificarea pH-ului plămezii prin precipitarea fosfaților terțiari, ceea ce, într-o primă instanță, are ca urmare scăderea acestui parametru. În prezența ionilor dicarbonat și mai ales a dicarbonatului de sodiu, prezent masiv în unele ape de adîncime, are loc însă trecerea fosfaților amintiți în fosfați secundari, cu efect

alcalinizant. Ca urmare a procesului global, pH-ul apei crește la valori periculoase pentru calitatea berii.

Ținând cont de interacțiunile multiple ale diverșilor ioni, pentru caracterizarea globală a calităților apei utilizate în procesele de brasaj se utilizează de obicei o variantă a relației (1.2.), menită să determine așa-zisa *alcalinitate remanentă*:

$$m_R = m - \frac{[Ca^{2-}] + 0.5[Mg^{2-}]}{3.5} < 5 \quad (1.2.)$$

Așadar, apa care prezintă durtăți temporare (alcalinități) remanente mai mici decât valoarea prescrisă prin relația (1.2.) determină calități superioare ale berii, iar cea care nu realizează această condiție va genera produsului gust neplăcut și culoare îndoielnică.

Azotii sînt toxici pentru drojdie, ca de altfel și azotații, care devin dăunători la concentrații superioare valorii de 25 mg/l. O apă cu un conținut de peste 50 mg/l  $NO_3^-$  nu poate fi folosită la plămădire.

În cele mai multe cazuri, dezalcalinizarea apei pe mase puternic sau slab acide, regenerate H-cationic, urmată de amestecarea ei cu apă brută în diferite proporții poate rezolva în mod satisfăcător această problemă [24].

Apa joacă un rol foarte important, atît din punct de vedere cantitativ, cît și calitativ în toate aceste procese de fabricație.

Astfel, în procesul de plămădire, apele cu o duritate totală mai mare de 4°, stînjesc activitatea enzimelor, micșorînd randamentul de zaharificare a amidonului cu cca 2% pentru fiecare grad de duritate în plus. Durtăți mai mari de 20° nu numai că afectează la încălzire utilajele prin depunerea pietrei de cazan, dar împiedică total și transformarea amidonului în carbohidrați fermentabili. Același rol îl joacă și salinitatea totală, de dorit cît mai scăzută, limita maxim acceptabilă fiind de 500 mg/l.

La fel ca la fabricarea berii, compoziția chimică a apei influențează pH-ul plămezii, datorită aceleași interacțiuni dintre ionii conținuți și constituenții fazei organice. Valori ale pH-ului situate în domeniul 4-5, realizate adesea prin adaos de acid sulfuric (ionul clorură manifestă acțiune inhibantă asupra levurilor) favorizează activitatea drojdiilor și, prin urmare, creșterea conținutului de alcool.

Turbiditatea apei, joacă un rol important mai ales în procedeele în care răcirea plămezilor grele este asigurată prin aport direct de apă rece deoarece, sub acțiunea germenilor vagabonzi, atașați suspensiilor coloidale, au loc de obicei fermentații colaterale care conduc nu numai la reducerea randamentului procesului, dar și la contaminarea culturilor.

Ridicarea pH-ului plămezii influențează negativ activitatea drojdiilor, un rol important în această tendință manifestând ionii durtății, cauză pentru care alcalinitatea remanentă determinată după relația (1.2.), joacă același rol primordial. Ionii durtății însă manifestă la rîndul lor efect inhibant asupra levurilor de fermentație.

În majoritatea cazurilor, dezalcalinizarea-dedurizarea apei printr-unul din procedeele indicate, urmată facultativ de amestecarea ei cu apă brută în diferite proporții, conduce la rezultate acceptabile, materializate prin randamente superioare de obținere a alcoolului [24].

### **1.3.3. Apa pentru fabricarea băuturilor alcoolice și a vinului**

La fabricarea băuturilor spirtoase și a rachiurilor naturale este total contraindicată utilizarea apei de diluție înainte de a suferi cel puțin un tratament de dedurizare, deoarece prezența ionilor de calciu și magneziu determină potențarea gustului și mirosului de amilic, precum și tulburarea produselor. Aceleași caracteristici, relevate de acetații celor doi ioni, pot fi

remarcate și la diluarea distilatelor primare de la obținerea rachiurilor naturale [25].

Dedurizarea este însă de cele mai multe ori insuficientă. Deși nu dăunează direct calității băuturilor respective, creșterea salinității apei produce băuturi lipsite de savoare, cu gust fad. Pentru evitarea acestor inconveniente este recomandabil ca în procesele de diluare respective să se utilizeze cu precădere apa demineralizată [26,27].

Cantități relativ importante de apă se mai utilizează la cupajarea și condiționarea vinurilor în vederea asigurării calităților constante, înaintea învechirii sau comercializării, indiferent de calitatea recoltei anuale. Pentru aceasta, mai ales în cazul vinurilor roșii care conțin tanin, este recomandată folosirea exclusivă a apelor cel puțin dedurizate, dacă salinitatea totală a acestora și mai ales conținutul de  $\text{HCO}_3^-$  nu este prea ridicat, în caz contrar avînd loc alterarea culorii și precipitarea tartratului de calciu. Duritatea temporară sau salinitatea ridicată a apei de cupajare și condiționare conduc la compromiterea calităților gustative ale vinurilor albe sau roșii, acestea trebuind prelucrate sub formă de alte produse (vermut, rachiuri).

Vinurile însele pot suferi tratamente importante pe bază de schimb ionic, mai ales în ceea ce privește modificarea acidității acestora și al conținutului în oligometale.

#### **1.3.4. Apa din industria zahărului [28,29]**

Apa de difuziune trebuie să nu conțină microorganisme care ar putea provoca fermentații, să aibă un  $\text{pH} \approx 6$  și în nici un caz să nu fie alcalină, să nu formeze precipitate care ar putea astupa porii membranei celulare a tăițelilor de sfeclă.

Se impune deci, supravegherea și modificarea prin tratamente adecvate a conținutului de oxigen, alcalinității, durității, acidității, precum și a conținutului în fier, mangan, cupru, mai ales în cazul apelor de adâncime.

Cele mai simple modalități de atingere a parametrilor prescriși în cele ce privesc caracterul salin și pH-ul sînt metodele care vizează schimbul ionic, în variantele prezentate anterior, funcție de calitatea apei naturale din sursa de alimentare [30].

### **1.3.5. Apa din industria conservelor de legumelor și fructe [31, 32]**

Calitatea apei utilizate în cea de-a doua fază presupune cel puțin o dedurizare parțială, care prin amestecare cu apă pretrată să conducă la atingerea unei valori a concentrației de calciu și magneziu, limitate de obicei la 5-15°, acceptabile atît din punct de vedere tehnologic, cît și pentru protecția utilajelor calde. Astfel, sărurile de calciu și magneziu prezente în apă formează cu substanțele pectice din fructe și legume compuși pecto-calcici sau pecto-magnezieni insolubili, ceea ce conduce la întărirea țesuturilor vegetale, la formarea în jurul lor a unei pelicule care depreciază calitățile produselor.

Duritatea redusă a apei are însă acțiune corozivă asupra cutiilor de conserve, favorizînd totodată și difuzia unor substanțe hidrosolubile din legume, pierderi de vitamine și săruri care pot ajunge pînă la 20% față de produsele în stare proaspătă. Apele moi mai pot provoca înmuierea la opărire a țesuturilor vegetale, ceea ce are ca urmare tasarea și degradarea produselor.

Duritatea optimă a apei utilizate pentru diferite produse din industria conservelor vegetale este redată în tabelul 3.

**Tabelul 3.** Duritatea optimă a apei la conservarea unor produse vegetale

Produsul	Duritate [°]
Mazăre	5
Sparanghel	10-15
Ciuperci	10-15
Cireșe	7

pH-ul apei utilizate în industria conservelor vegetale trebuie să se situeze în domeniul neutru sau slab alcalin, în nici un caz acid, pentru a evita corodarea utilajelor și a cutiilor de conserve.

Funcție de calitatea sursei, mai ales în cazul apelor freatice, se impun uneori deferizarea și demanganizarea, precum și dedurizarea sau/și reducerea salinității totale pe mase slab sau puternic acide de uz alimentar .

Apa utilizată la spălarea ambalajelor de sticlă trebuie să fie dedurizată, pentru a evita precipitarea sărurilor insolubile pe suprafețe.

### 1.3.6. Apa din industria laptelui și produselor lactate [ 33, 34]

Indiferent de produsele realizate în cadrul procesului industrial (figura 2.) care cunoaște multiple variante funcție de natura acestora (lapte pasteurizat, lapte bătut, iaurt, brânzeturi, lapte praf, etc), apa trebuie să îndeplinească în cele mai multe cazuri strict cerințele fizico-chimice și sanitare ale apei potabile, la un consum normat între 5-8 l/l lapte supus prelucrării.

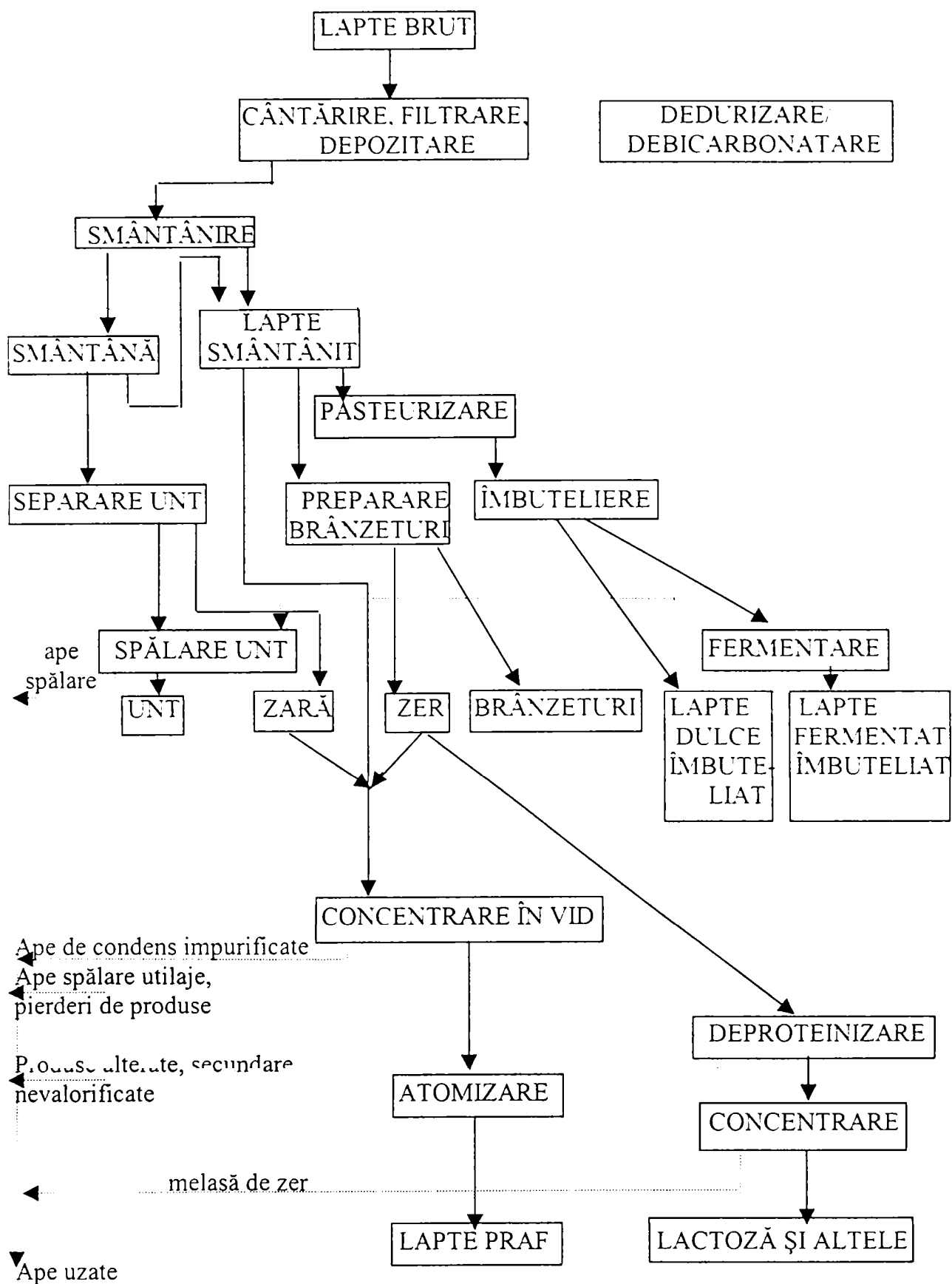


Figura 2. Fluxul tehnologic de prelucrare a laptelui



Unele aplicații însă, de tipul celor legate de utilizarea fermenților, reclamă calități de apă de spălare a acestora și a incintelor lipsite de duritate, deoarece, aceasta inhibă procesele fermentative.

Apa de spălare trebuie să fie pură din punct de vedere bacteriologic, mai ales în cele ce privesc bacteriile feruginoase, sulfo-oxidante, sau sulfo-reducătoare ori produsele lor de dezasimilare care, depunându-se pe pereții recipientelor pot trece în produse, cauzând într-o măsură oarecare deprecierea acestora.

Apa utilizată la spălarea untului nu trebuie să conțină fier peste 0,5 ppm, sau magan și cupru peste 0,1 ppm întrucât chiar urmele de metale pot cataliza reacții de oxido-reducere în produsele spălate având ca urmare accelerarea proceselor de rîncezire.

Apa utilizată la spălarea brînzeturilor în perioada maturării acestora impune o supraveghere specială din punct de vedere al caracteristicilor potabile deoarece, prin difuziune în masa produsului poate imprima gust și miros necorespunzător.

Apa de saramurare precum și cea de spălare a untului trebuie să fie liberă de spori de mucegaiuri și bacterii care descompun grăsimea, favorizînd în același timp apariția gustului amar și deprecierea aspectului.

Separările de grăsimi în vederea prelucrării ulterioare bazate pe procedee de membrană, dezvoltate în ultimul timp, sînt de asemenea handicapate de prezența ionilor de calciu și magneziu, care determină impermeabilizarea interfețelor pînă la blocare lor totală. Desigur, între amortizarea costului acestora, în general ridicat și dezvoltarea unor tehnologii speciale de tratare a apei bazate pe schimbul ionic trebuie să se aleagă funcție de criteriul economic cel mai favorabil [35-37].

## CAPITOLUL II.

### ZEOLIȚII NATURALI UTILIZAȚI ÎN TRATAREA APEI DESTINATĂ INDUSTRIEI ALIMENTARE

#### 2.1. CONSIDERAȚII ASUPRA ZEOLIȚILOR NATURALI

##### 2.1.1. Generalități [38, 39]

Zeoliții naturali fac parte din familia aluminosilicaților care se caracterizează prin rigiditatea structurii și prin existența de cavități interioare și de canale, care pot fi ocupate de molecule, cum sunt moleculele de apă, fără modificarea dimensiunilor cristalelor. Apa zeolitică poate fi eliminată progresiv, fără distrugerea rețelei zeolitice.

Zeoliții naturali sunt minerale cristaline, care se găsesc în compoziția rocilor vulcanice și sedimentare, fiind rezultatul unor procese endogene sau exogene.

În geneza zeoliților naturali intervin: activitatea vulcanică cu asigurarea materialului de bază- sticla vulcanică; hidratarea – factor esențial pentru desfășurarea reacțiilor chimice; pH – ul soluției și prezența acidului silicic și a aluminei hidratate; factorii fizici – presiune și temperatură.

Zeoliții sunt aluminosilicați cristalini hidratați ai elementelor din grupa I și II, în special Na, K, Ca, Mg, Sr, Ba, care se caracterizează prin capacitatea de a-și pierde sau câștiga reversibil apa și de a-și schimba cationii constituenți fără modificări majore ale structurii.

În structurile zeolitice, o parte din siliciul tetravalent este substituit de aluminiu trivalent, dând naștere unei deficiențe de sarcină pozitivă, care este echilibrată de prezența cationilor mono - și bivalenți.

Cationii de compensație sunt slab legați și pot fi înlocuiți cu cationi din soluție, conferind zeoliților proprietatea de schimb ionic.

Complexitatea proprietăților zeoliților a determinat exprimarea a numeroase puncte de vedere cu privire la definirea acestora. Astfel, după Smith și Rabo [40], zeolitul este un aluminosilicat cu un aranjament structural incluzând cavități ocupate de ioni și molecule de apă, cu o considerabilă libertate de mișcare, permițând schimbul ionic și deshidratarea reversibilă.

După Wells zeoliții constau din aranjamente de  $(\text{Si,Al})_n\text{O}_{2n}$ , în care atomii de aluminiu conferă ansamblului o încărcare negativă, compensată prin ioni pozitivi din cavități. Liebau [41] definește zeoliții ca fiind aluminosilicați ce conțin canale sau cavități poliedrice mari, interconectate prin ferestre care permit difuzia ușoară a speciilor poliatomice prin cristal.

Reunirea într-un singur produs a unor remarcabile proprietăți adsorbante și catalitice, la care se adaugă posibilitatea de a controla și modifica aceste proprietăți prin schimb ionic fac din zeoliți produse ce răspund la o gamă largă de utilizări [42].

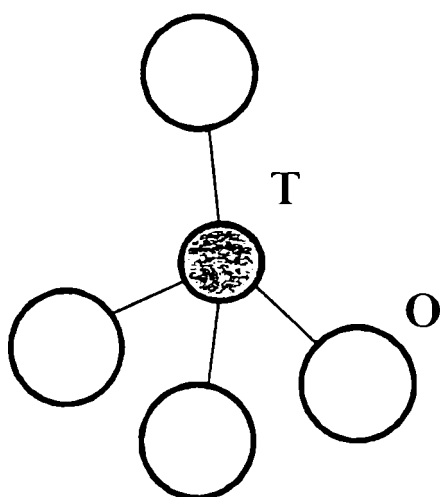
Din zeoliții naturali descoperiți cea mai largă utilizare o au mordenitul, chabazitul, erionitul, clinoptilolitul.

### 2.1.2. Structura zeoliților

Principalele caracteristici structurale și chimice ale zeoliților sunt [43]:

- topologia și compoziția;
- cavități interioare și canale;
- proprietăți de schimb cationic;
- proprietăți fizice (mărimea particulelor);
- stabilitatea structurală în condiții deosebite;
- defecte structurale.

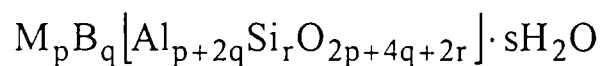
Topologia se referă la structura geometrică spațială a zeoliților. Zeoliții sunt aluminosilicați a căror structură este constituită dintr-o rețea tridimensională de tetraedre de bază  $[TO_4]$ , unite prin intermediul atomilor de oxigen. Elementul T aflat în centrul tetraedrului, este în principal  $Si^{4+}$  sau  $Al^{3+}$ , fiind posibilă și substituția izomorfă cu  $Ga^{3+}$ ,  $Ge^{3+}$ ,  $P^{5+}$ ,  $Fe^{3+}$  sau  $Cr^{3+}$ . Coordinarea tetraedrică a oxigenului cu atomii T (Si sau Al) este reprezentată în figura 3 [38].



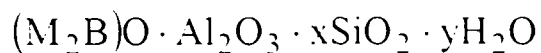
**Figura 3.** Reprezentarea tetraedrului fundamental din structura zeoliților  $[TO_4]$ .

Ca rezultat al unirii tetraedrelor prin vârfuri, fiecare atom de oxigen aparține în egală măsură la două tetraedre vecine (oxigeni de legătură), cu excepția celor aflați la nivelul suprafeței exterioare a cristalului, care sunt legați de protoni; raportul atomilor  $O/(Si + Al) = 2$ .

Fiecare tetraedru  $[SiO_4]$  este neutru, iar tetraedrul  $[AlO_4]$  conține o sarcină negativă excedentară compensată în mod obișnuit de cationii mono (M) sau bivalenți (B):  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ . Formula generală ideală a unui zeolit se poate scrie astfel [38]:



Sau, sub formă oxidică:



în care valorile **p**, **q**, **r**, **s** reprezintă numărul de ioni corespunzători și de molecule de apă, iar **x** și **y** reprezintă rapoartele molare față de  $Al_2O_3$ .

Compoziția scheletului zeolitic rezultat din întrepătrunderea tetraedrelor  $[TO_4]$ , determină încărcarea electrică a acestuia și influențează stabilitatea structurală.

Conform regulii empirice Löwenstein nu pot exista două tetraedre  $[AlO_4]$  vecine, asocierea fiind permisă între două tetraedre  $[SiO_4]$  sau între un tetraedru  $[SiO_4]$  și unul  $[AlO_4]$ . Substituția maximă a  $Si^{4+}$  cu  $Al^{3+}$  este de 1 : 1. Zeoliții bogăți în siliciu, cum este mordenitul, sunt mai stabili la temperatură ridicată și în mediu acid.

Cercetarea structurii zeoliților naturali a dus la identificarea mai multor grupe structurale. Apartenența zeoliților la una din aceste grupe este justificată de existența unei unități de structură comună, numită “unitate structurală de construcție”. În fiecare grupă, zeoliții conțin o unitate de structură, constituită dintr-un aranjament special de tetraedre  $[SiO_4]$  și  $[AlO_4]$ , pe care Meier, o denumește unitate structurală de construcție a rețelei.

În aceste unități structurale cationii mici,  $Si^{4+}$  și  $Al^{3+}$ , ocupă centrele tetraedrelor. Se obțin astfel poligoane și poliedre simple, care constituie unitatea secundară de construcție a rețelelor zeolitice.

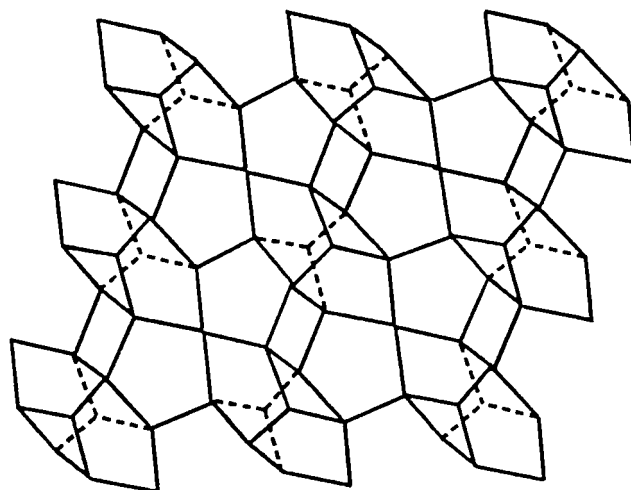
Prin unirea tridimensională a unităților secundare se formează, la majoritatea zeoliților, cavități poliedrice, având forme și dimensiuni anumite, ocupate în condiții normale de apă și cationi.

Cavitățile zeoliților comunică între ele în una, două sau trei direcții, iar după deshidratare, formează un sistem de canale mono-, bi- și tridimensionale. Ferestrele de acces sunt în mod obișnuit inele de 6, 8, 10 și 12 atomi de oxigen, ce provin de la un număr identic de tetraedre  $[TO_4]$  [38].

Diametrul liber al ferestrelor inelare corespunde distanței interatomice dintre doi atomi de oxigen diametral opuși. Diametrul efectiv al ferestrelor este influențat de temperatură, datorită vibrației termice a atomilor de oxigen. Astfel, diametrul efectiv va crește cu creșterea temperaturii și invers. Odată cu creșterea temperaturii are loc deshidratarea, fenomen însoțit în unele cazuri de o deformare a planului ferestrei, cât și de o modificare a poziției cationilor în rețeaua de aluminosilicat [44]. Creșterea diametrului ferestrelor de acces, ca urmare a creșterii temperaturii, este de circa 0.15 Å.

Volumul cavităților exterioare și al canalelor este determinat în primul rând de geometria zeolitului și în al doilea rând de prezența celorlalte specii din zeolit (apă, cationi etc).

Clinoptilolitul din punct de vedere morfologic face parte din grupa zeoliților laminari; are rețeaua alcătuită din straturi de tetraedre, iar unitatea structurală de construcție o constituie unitatea  $T_{10}O_{20}$ , fiecare tetraedru aparținând uneia din aceste unități cu care formează inele de 4 și 5 atomi de oxigen (figura 4).



**Figura 4.** Aranjarea unităților ( $T_{10}O_{20}$ ) în rețeaua clinoptilolitului.

În tabelul 4 [38] sunt prezentate câteva din caracteristicile structurale și chimice ale unor zeoliți naturali.

Proprietățile de schimb cationic, selectivitatea cationică și capacitatea de schimb, sunt controlate de structura zeolitului (compoziție, poziția cationilor în rețea).

**Tabelul 4.** Tipuri de zeoliți și caracteristicile lor.

Grupa	Zeolitul	Compoziția celulei elementare ideale	Densitatea rețelei, g/cm <sup>3</sup>	Volumul liber, cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	Mărimea porului Å
1	Analcim	Na <sub>16</sub> [(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>16</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>32</sub> ]·16H <sub>2</sub> O	1,85	0,18	2,6
2	Erionit	(Ca,Mg,K <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> ) <sub>4,5</sub> [(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>9</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>27</sub> ]·27H <sub>2</sub> O	1,51	0,35	3,6x5,2
4	Chabazit	Ca <sub>2</sub> [(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> ]·13H <sub>2</sub> O	1,45	0,47	3,7x4,2
	Gmelinit	Na <sub>8</sub> [(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> ]·24H <sub>2</sub> O	1,46	0,44	3,7x3,9 7,0
6	Mordenit	Na <sub>8</sub> [(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>40</sub> ]·24H <sub>2</sub> O	1,70	0,28	6,7x7,0 2,9x5,7
5	Natrolit	Na <sub>16</sub> [(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>16</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>24</sub> ]·16H <sub>2</sub> O	1,76	0,23	2,6x3,9
7	Heulandit	Ca <sub>4</sub> [(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>28</sub> ]·24H <sub>2</sub> O	1,69	0,39	4,0x5,5 4,0x7,2
	Clinoptilolit	Na <sub>6</sub> [(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>30</sub> ]·24H <sub>2</sub> O	1,71	0,34	

### 2.1.3. Capacitatea de schimb ionic

Capacitatea de schimb ionic a zeoliților depinde de o serie de factori [38]:

- *natura cationului*: prin dimensiune, sarcină electrică, stare hidratată sau anhidră;
- *structura internă a zeolitului*: prin unitățile structurale secundare, forma și dimensiunile cavităților, precum și prin tipul de canale formate: mono-, di-, sau tridimensionale, închise sau deschise;
- concentrația cationului în soluția de schimb;
- temperatura la care se realizează schimbul;

- natura anionului asociat cationului de schimb;
- pH-ul soluției de schimb;
- selectivitatea;
- natura solventului: soluție apoasă, solvenți organici sau amestecul lor.

În cazul zeoliților, selectivitatea cationilor nu urmează legile convenționale ale schimbului ionic, caracteristice altor schimbători de ioni anorganici sau organici. De aici, necesitatea de a se cunoaște comportarea la schimb ionic a fiecărui zeolit pentru fiecare cation metalic sau organic.

Excesul de sarcină negativă din rețeaua zeolitică este compensat de cationi. În cavitățile și canalele deschise ale zeoliților, conținând molecule de apă, cationii au o mare mobilitate, fiind disponibili schimbului ionic cu alți cationi, aflați în soluție. Capacitatea de schimb ionic este în mod obișnuit dependentă de gradul de substituire al siliciului cu aluminiul, fiind cu atât mai mare, cu cât gradul de substituire este mai ridicat [39]. Cu cât gradul de substituire este mai avansat, cu atât deficiența de sarcină este mai mare, iar numărul de cationi necesari pentru neutralizare crește [45].

Faptul că unele specii cationice pot ocupa poziții structurale parțial sau total inaccesibile sau sunt localizate prin atracție electrostatică, iar altele sunt libere, distribuite la întâmplare în canale și cavități, determină ca schimbul ionic să fie parțial sau total.

Sferele de hidratare ale ionilor cu intensitate mare de câmp, împiedică apropierea acestor ioni de lăcașul cu sarcini din rețea, astfel că ionii cu intensitate mică de câmp sunt reținuți preferențial.

Capacitatea de schimb depinde de temperatură. Pentru unii cationi ea crește cu mărirea temperaturii. Capacitatea de schimb scade odată cu micșorarea pH-ului soluției. Zeoliții prezintă o selectivitate bine definită față de cationi (tabelul 5) [39].



**Tabelul 5.** Serii de selectivitate ionică a unor zeoliți [39].

Tipul zeolitului	Seria de selectivitate ionică
Chabazit	$Cs^+ > K^+ > Ag^+ > Rb^+ > NH_4^+ > Pb^{2+} > Na^+ = Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Li^+$
Clinoptilolit	$Ca^{2+} > K^+ > Sr^{2+} = Ba^{2+} > Ca^{2+} > Na^+ > Li^+$
Clinoptilolit	$Na^+ > Li^+$ $Cs^+ > NH_4^+ > Na^+$
Clinoptilolit	$Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Sn^{2+} > Li^+$ $Pb^{2+} > Ag^+ > Cd^{2+} \sim Zn^{2+} \sim Cu^{2+} > Na^+$
Clinoptilolit	$Rb^+ > K^+ > NH_4^+ > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Na^+ > Ca^{2+} > Fe^{2+} > Al^{3+} > Mg^{2+} > Li^+$
Clinoptilolit	$Ba^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+}$ ; $Pb^{2+} \cong Ba^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$

Cationii aflați în fruntea seriei pot înlocui pe cei aflați după ei până la realizarea unui echilibru între cele două faze: rețeaua zeolitului și soluția ionilor dislocați. De exemplu, în cazul clinoptilolitului, cationii de cesiu pot înlocui pe cei de sodiu din rețea, în proporție de 84%, iar mordenitul schimbă 60% din cationii de sodiu cu cei de stronțiu și cesiu din soluție [39].

#### 2.1.4. Activarea zeoliților naturali [38, 39]

Activarea zeoliților naturali are în vedere procedeele de modificare a proprietăților fizico-chimice și structurale, îmbunătățirea, respectiv punerea în valoare a unor proprietăți naturale a lor, importante pentru anumite aplicații practice. Pentru majoritatea aplicațiilor care exploatează proprietățile

adsorbante ale zeoliților nu este suficientă alegerea unei varietăți adecvate, ci se impune ca materialul brut să fie prelucrat la un sortiment granulometric potrivit scopului, după care se procedează la activarea proprietăților adsorbante, fie prin îndepărtarea apei zeolitice la o anumită temperatură – procedeu termic, fie prin înlocuirea unor cationi cu rază mare cu alți cationi cu rază mai mică și mărirea pe această cale a deschiderilor și spațiilor libere din structura zeolitică – tratamente chimice etc.

Modificarea proprietăților pe cale chimică, cuprinde un grup mare de procedee bazate pe proprietățile chimice ale zeoliților și care, folosite separat sau combinat, conduc la obținerea adsorbantilor zeolitici cu proprietăți adsorbitive specializate și bine controlate. Printre aceste procedee se numără: modificarea raportului Si/Al, în cadrul aceluiași tip structural, substituirea izomorfă a Si sau a Al din rețeaua zeolitului, decationizarea, dealuminarea sau desilicierea, modificarea formei cationice prin schimb ionic ireversibil, doparea cu săruri, descompunerea compușilor adsorbiți, etc.

Metoda schimbului ionic ireversibil, utilizată pentru modificarea proprietăților fizico-chimice și structurale este bazată pe faptul că unii cationi polivalenți pot stabiliza structura în următoarea ordine: Z-trivalent (pământuri rare) > Z-divalent (alcalino-pământoase) > Z-monovalent (alcaline) > Z-NH<sub>4</sub> > Z-H.

Doparea cu săruri constă în includerea în structura internă zeolitică a unor specii minerale.

O altă metodă de obținere a zeoliților modificați constă în descompunerea compușilor adsorbiți, când speciile formate rămân incluse în structură.

O interesantă serie de zeoliți modificați se obține prin extracția aluminiului din rețea și prin interacțiunea dintre protoni și structura zeolitică.

Zeoliții de tip faujasit, care nu prezintă rezistență în mediu acid se dealuminează, fie cu ajutorul unor agenți de complexare ai aluminiului, fie prin tratamente speciale, care necesită, ca prim pas, trecerea zeolitului în forma amoniu, respectiv în forma hidrogen, din care aluminiul este extras prin schimb ionic, fie cu agenți de complexare, fie prin acțiuni modificatoare proton-zeolit.

Pentru îmbunătățirea capacității de schimb cationic deseori tratamentele chimice sunt suficiente. Când se urmărește scoaterea dintr-o soluție a unui anumit cation se impune un tratament chimic de activare adecvat.

#### *a. Activarea fizică (termică) [39]*

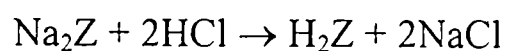
Activarea termică se realizează prin încălzirea granulelor de zeolit, la o temperatură bine definită pentru îndepărtarea apei zeolitice.

Activarea termică mărește porozitatea, respectiv suprafața specifică și este indicată cu precădere pentru îmbunătățirea proprietăților adsorbante.

#### *b. Activarea chimică*

Activarea chimică se realizează prin tratarea zeoliților naturali cu soluții de acizi minerali (activare acidă), cu soluții ale hidroxizilor alcalini, ale sărurilor minerale puternic alcalinizate ( $\text{pH} > 12$ ) (activare alcalină), respectiv cu soluții de acizi într-o primă etapă și apoi cu soluții de bază (activare combinată).

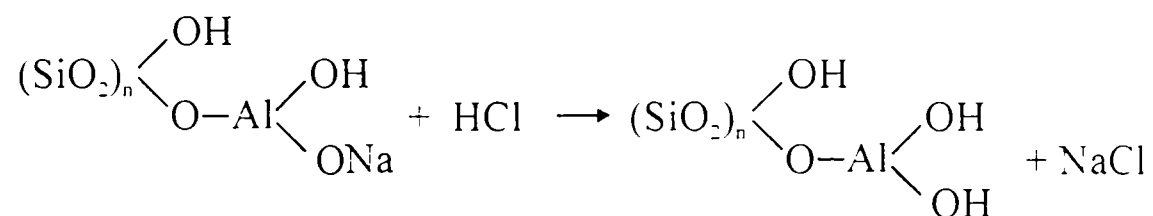
Prin tratarea zeoliților și a aluminosilicaților cu acizi minerali se realizează înlocuirea cationilor de schimb cu protoni.



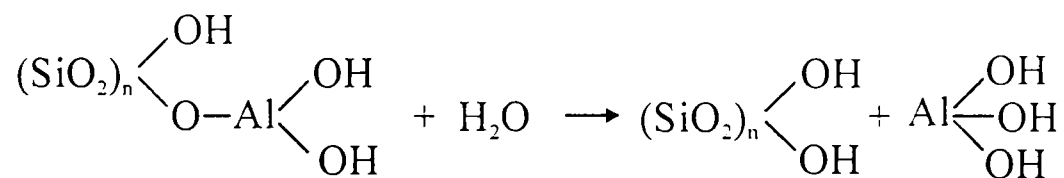
Zeoliții astfel obținuți capătă caracter acid și o capacitate mai mare de schimb cationic; trecerea de la faza  $\text{Na}_2\text{Z}$  la forma  $\text{H}_2\text{Z}$  are loc fără modificări structurale ale rețelei cristaline.

Capacitatea de schimb a aluminosilicaților naturali, activați prin tratare cu acizi minerali, se datorește formării acidului alumino-silicic ai cărui parametri geometrici sunt favorabili, atât schimbului cationic, cât și activității catalitice, în special în procese de cracare a hidrocarburilor. În mediu acid, acidul alumino-silicic format se descompune ușor prin hidroliză provocând astfel degradarea mineralului tratat. Degradarea aluminosilicaților, în mediu acid, poate fi reprezentată prin schema [46] :

– formarea acidului alumino-silicic :



– descompunerea acidului alumino-silicic :



Datorită acestui proces de degradare a aluminosilicaților, schimbul cationic scade proporțional cu scăderea pH-ului mediului în care are loc schimbul. Din această cauză, aluminosilicații sunt utilizați ca schimbători de ioni în medii cu  $\text{pH} > 7$  [46].

Cationii  $\text{Na}^+$  din rețeaua cristalină a zeoliților pot fi înlocuiți cu alți cationi ( $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  etc) prin spălarea minereului cu soluții apoase, ce

conțin cationii respectivi al rețelele izomorfe astfel obținute sunt capabile de schimb cationic [47].

Protonul, având un diametru mai mic, ocupă un volum mic din canale și cavități, măbind astfel capacitatea de adsorbție. O parte a zeoliților naturali nu sunt rezistenți la tratarea acidă. Zeoliții cu conținut mare în  $\text{SiO}_2$  (mordenitul și clinoptilolitul) suferă cu creșterea conținutului de acid în soluție și un fenomen de dealuminare. Gradul de dealuminare depinde de concentrația soluției acide, de durata procesului de activare și de temperatură (tabelul 6) [48].

**Tabelul 6.** Caracteristicile unor zeoliți naturali, activați acid [48].

Proba	$C_{\text{HCl}}$	Temp. °C	Durata ore	Capacitatea de schimb ionic, mehv/100g				Raportul molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Ssp. $\text{m}^2/\text{g}$
				$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{K}^+$	$\text{Na}^+$		
Zeolit netratat	-	-	-	88,78	4,47	42,82	8,82	14,49	39,8
Zeolit tratat	1N	90-100	4	24,3	2,48	36,98	3,2	9,71	113
Zeolit tratat	1N	20-25	4	59,29	6,95	53,7	5,76	10,72	42,3
Zeolit tratat	1N	20-25	7,5	27,18	2,45	55,45	3,2	12,04	83,8
Zeolit tratat	2N	20-25	4	51,03	4,46	46,2	3,52	11,08	45,3
Zeolit tratat	2N	20-25	7,5	17,95	3,48	41,16	1,6	13,27	115

Concentrația soluției acide, temperatura și durata procesului de tratare a granulelor de zeolit, sunt factorii care influențează caracteristicile produsului obținut [49].

Cu creșterea concentrației acidului și a duratei tratamentului capacitatea de schimb ionic are tendința de a scădea, iar raportul molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  crește în aceleași condiții. Valoarea suprafeței specifice crește cu creșterea temperaturii și cu durata în timp a tratării probei, la temperatura normală. Modificări ale caracteristicilor zeoliților (compoziția chimică, suprafața specifică, volumul porilor etc.) se pot obține și prin tratarea cu unele soluții de săruri, în anumite condiții [50]. Creșterea suprafeței specifice cu 32% prin tratarea cu KCl și cu 300% în cazul soluției de acid clorhidric se explică prin îndepărtarea ionilor cu volum mare.

Caracteristicile de schimb față de un anumit ion depind de modul de activare și de lipsa sau de prezența ionilor competitivi.

Capacitatea de schimb cunoaște o creștere semnificativă în cazul activării combinate a zeoliților naturali. De exemplu, în cazul clinoptilolitului activat prin metoda combinată, capacitatea de schimb a ionului  $\text{NH}_4^+$  practic se dublează [51].

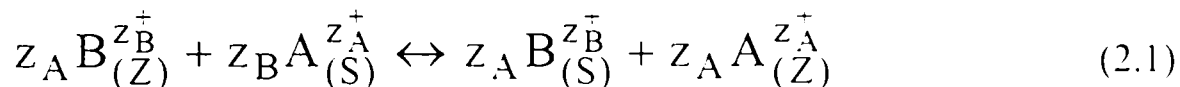
### 2.1.5. Teoria schimbului ionic pe zeoliți

#### *a. Izoterma de schimb ionic [38, 52]*

Schimbul ionic este un proces stoechiometric, care menține neutralitatea electrică în fazele participante la proces.

Zeoliții conțin două feluri de cationi: cationi “localizați” sau legați de anumite poziții ale structurii (prin atracție electrostatică) și cationi “liberi”, hidratați distribuiți la întâmplare în cavitățile mari ale zeoliților. Cationii pot fi înlocuiți total sau parțial prin schimb ionic reversibil. Din acest punct de vedere, zeoliții sunt considerați și schimbători de ioni anorganici.

Reacția de schimb ionic într-un zeolit poate fi reprezentată prin ecuația generală [2.1]:



unde:  $z_A^+$  și  $z_B^+$  sunt sarcinile cationilor de schimb A și B, iar Z și S sunt fazele participante la proces: zeolitul și respectiv soluția.

Fracțiile echivalente ale cationului de schimb în soluții ( $A_s$ ) și în zeolit ( $A_z$ ) sunt date de relațiile:

$$A_s = \frac{z_A \cdot m_S^A}{z_A \cdot m_S^A + z_B \cdot m_S^B} \quad (2.2)$$

$$A_z = \frac{\text{nr. echiv. cationi de schimb A}}{\text{nr. total echiv. cationi in zeolit}} \quad (2.3)$$

unde:  $z_A$  și  $z_B$  sunt sarcinile cationilor de schimb A și B;

$m_s^A$  și  $m_s^B$  molaritățile ionilor A și B în soluții la echilibru;

$$A_z + B_z = 1 \text{ și } A_s + B_s = 1.$$

Dependența fracției echivalente a cationului de schimb în zeolit  $A_z$ , funcție de fracția echivalentă a acestuia în soluție  $A_s$ , la echilibru și la temperatură constantă, reprezintă izoterma de schimb ionic (figura 5).

În schimbul ionic, conceptul de selectivitate se referă la preferința pe care o manifestă schimbătorul pentru un cation în comparație cu altul, la o compoziție de echilibru dată.

Afinitatea este un concept cu o semnificație termodinamică particulară, exprimată sub formă de potențiale chimice  $\mu$ , pentru fiecare component implicat în proces.

Afinitatea poate fi definită conform relației :

$$A = - \sum_{\substack{\text{din toate} \\ \text{fazele}}} \left( \frac{1}{Z_B} \right) \cdot (\mu_B - \mu_B^{\text{ech}}) \quad (2.4)$$

unde :  $\mu_B$  este potențialul chimic al componentului B;

$\mu_B^{\text{ech}}$  este potențialul chimic al componentului B, la echilibru.

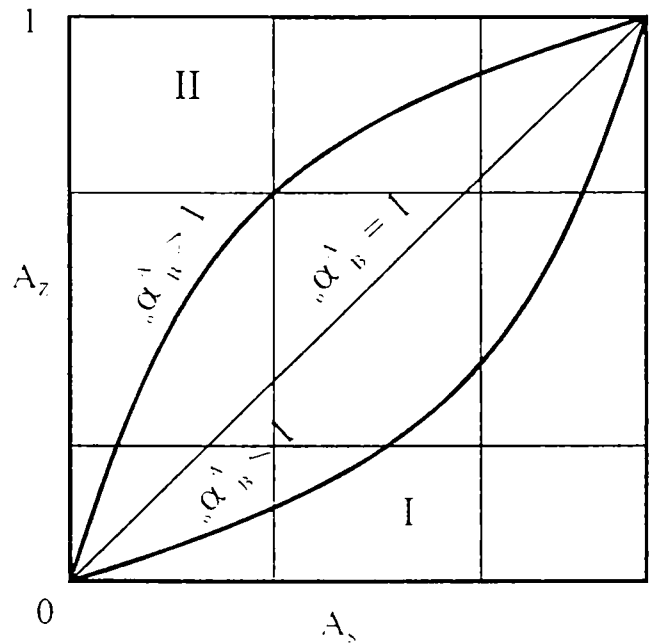
Conform relației (2.4) afinitatea definește direcția de schimb ionic. Pentru ca procesul descris de relația 1 să decurgă de la stânga la dreapta, valoarea afinității A, trebuie să fie pozitivă; la echilibru, valoarea lui A este zero. În consecință, legătura între afinitate și energia liberă de schimb este evidentă.

Afinitatea unui zeolit pentru unul din cei doi sau mai mulți cationi, care participă la schimb, se exprimă cantitativ cu ajutorul factorului de separare,  $\alpha_B^A$ , definit prin relația:

$$\alpha_B^A = \frac{\frac{A_z}{B_z}}{\frac{A_s}{B_s}} = \frac{A_z \cdot B_s}{A_s \cdot B_z} = \frac{A_z}{1 - A_z} \cdot \frac{1 - A_s}{A_s} \quad (2.5)$$



Factorul de separare depinde de concentrația totală a soluției, de temperatură și de durata schimbului. Dacă  $\alpha_B^A = 1$ , schimbul este ideal și se supune legii acțiunii maselor (diagrama din figura 5) [38].



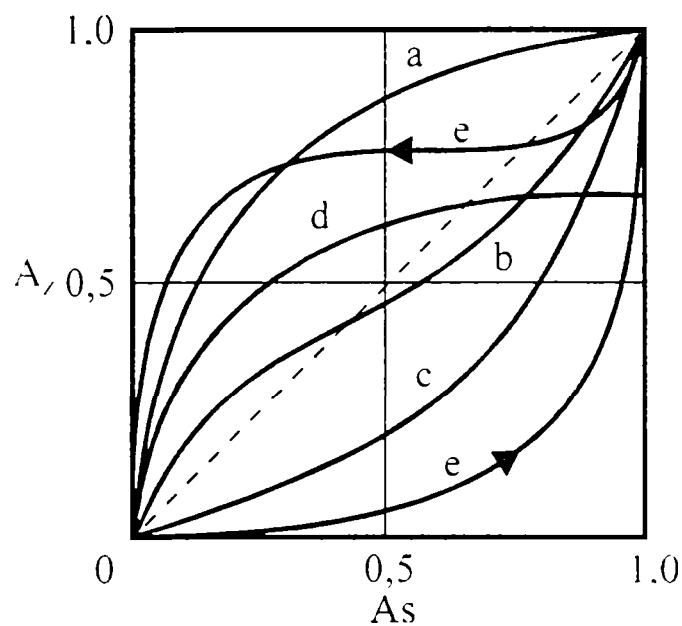
**Figura 5.** Reprezentarea grafică a unei izoterme de schimb.

Dacă  $\alpha_B^A \neq 1$ , există o anumită preferință:  $\alpha_B^A > 1$  indică preferința zeolitului către cationul A, iar  $\alpha_B^A < 1$ , indică “respingerea” cationului A de către zeolit, cationul rămânând în soluția de schimb. Factorul de separare  $\alpha_B^A$  poate fi determinat din graficul izotermei de schimb, pentru orice punct al ei, făcând raportul ariilor corespunzătoare. Din figura 5 se constată că factorul de separare pentru un anumit punct al izotermei, se calculează cu ajutorul relației (5), făcând raportul ariilor:

$$\alpha_B^A = \frac{A_z \cdot B_s}{B_z \cdot A_s} = \frac{\text{Aria I}}{\text{Aria II}}$$

Spre deosebire de majoritatea schimbătorilor necristalini, în zeoliți unii cationi sunt blocați în interiorul structurii, iar alții nu pot intra datorită dimensiunilor lor și a gradului de hidratare, astfel că, de cele mai multe ori, nu se efectuează un schimb ionic complet.

În aceste cazuri, izoterma de schimb se termină într-un punct în care gradul de schimb ( $x$ ) este mai mic decât 1. În figura 6 sunt reprezentate principalele tipuri de izoterme de schimb ionic caracteristice zeoliților [38].



**Figura 6.** Tipuri de izoterme de schimb ionic în zeoliți: a- $\alpha_B^A > 1,0$ ; b- $\alpha_B^A$  variază cu gradul de schimb; c- $\alpha_B^A < 1,0$ ; d-efect de “sită ionică”; e-efect histererezis al schimbului ionic.

Izotermele de forma curbei **a** indică preferința cationilor A care intră, de către zeolit ( $\alpha_B^A > 1$ ) și sunt situate totdeauna deasupra diagonalei. Izotermele de forma curbei **c** indică “respingerea” cationului A care intră, de către zeolit ( $\alpha_B^A < 1$ ) și sunt situate totdeauna sub diagonala echilibrului

perfect. Izotermele de forma curbei **b**, sigmoidale, arată dependența selectivității de gradul de schimb. Izotermele caracteristice curbei **d** indică preferința zeolitului către cationul care intră, dar nu este atins gradul de schimb maxim datorită unui efect de “sită ionică” ( $x_{\max} < 1$ ). Izotermele de forma curbei **e** sunt rar întâlnite, ele presupun un efect de histerezis, datorită formării a două faze de zeolit.

***b. Determinarea constantei de echilibru termodinamic [38,52]***

Aplicând legea acțiunii maselor echilibrului de schimb ionic corespunzător, reacției (2.1), se obține mărimea coeficientului rațional de selectivitate sau constanta de concentrație,  $K_B^A$ :

$$K_B^A = \frac{A_z^{z_B} \cdot (m_S^B)^{z_A}}{B_z^{z_A} \cdot (m_S^A)^{z_B}} \quad (2.6)$$

unde :  $A_z$  și  $B_z$  reprezintă fracțiile echivalente ale celor doi cationi în zeolit;

$z_A$  și  $z_B$  reprezintă sarcinile celor doi cationi.

Constanta de echilibru termodinamic este redată prin relația :

$$K_a = K_B^A \frac{f_A^{z_B} \cdot \gamma_B^{z_A}}{f_B^{z_A} \cdot \gamma_A^{z_B}} \quad (2.7)$$

unde:  $\gamma_A$ ,  $\gamma_B$  sunt coeficienții de activitate ai ionilor A, B în soluție la echilibru;

$f_A, f_B$  sunt coeficienții de activitate ai ionilor A, B în zeolit la echilibru.

Relația (7) ce definește constanta de echilibru termodinamic poate fi scrisă și sub forma [48] :

$$K_a = K_B^A \cdot \Gamma \cdot \phi \quad (2.8)$$

unde :  $\Gamma$  și  $\phi$  reprezintă corecțiile de activitate pentru soluție și faza solidă.

Coeficientul de selectivitate corectat este definit de relația :

$$K_c = K_B^A \cdot \Gamma \quad (2.9)$$

Pentru determinarea practică a constantei de echilibru termodinamic, se poate pleca de la relația :

$$\ln K_a = (z_B - z_A) + \int_0^1 \ln K_c \cdot dA_z + \nabla + \Psi \quad (2.10)$$

Termenii  $\nabla$  și  $\Psi$  sunt neglijabili în comparație cu primii doi termeni ai ecuației (10) și ca urmare :

$$\ln K_a = (z_B - z_A) + \int_0^1 \ln K_c \cdot dA_z \quad (2.11)$$

Integrala din membrul drept se rezolvă prin metodă grafică. Se trasează dependența  $\ln K_c = f(A_z)$  și se evaluează aria de sub curba obținută. Sarcinile

$Z_B$ ,  $Z_A$  se cunosc și prin rezolvarea ecuației se obține valoarea constantei de echilibru termodinamic a schimbului ionic,  $K_3$ .

### *c. Cinetica schimbului ionic pe zeoliți [38, 52]*

Schimbul ionic în zeoliți este un proces de transfer de masă în sistem heterogen, ce are loc în mai multe stadii. În prezent este acceptată teoria potrivit căreia procesele de difuzie determină viteza globală a procesului de schimb ionic.

Viteza procesului de schimb poate fi determinată de difuzia cationilor din filmul limită ce înconjoară particola de zeolit (difuzie externă) sau de difuzia cationilor în interiorul structurii zeolitice (difuzie internă).

Întrucât difuzia prin film nu este determinată de proprietățile zeolitului și deoarece în condițiile intensificării regimului hidrodinamic, efectul ei poate fi anihilat, se consideră că schimbul ionic este controlat de difuzia internă.

În cel mai simplu caz, în interiorul canalelor și cavităților există două tipuri de cationi de schimb, cu dimensiuni ionice diferite (și posibil și sarcini diferite) ce conferă celor două tipuri de cationi mobilități diferite. În prezența gradientilor de concentrație în interiorul rețelei cristaline, diferitele tipuri de cationi se vor deplasa în direcțiile gradientilor negativi de concentrație, cu scopul egalării concentrațiilor în tot sistemul (acest proces este descris de prima lege a lui Fick).

Cationul cu mișcare mai rapidă va tinde să-și egaleze concentrația mai repede decât cationul mai lent. Continuarea acestui proces conduce la separare de sarcină ce determină apariția unui gradient de potențial electric, odată cu deplasarea celor două tipuri de ioni, unul spre celălalt, în interiorul rețelei.

În realitate, separarea de sarcini nu atinge un grad semnificativ, în timp ce gradientul de potențial electric va acționa în sensul încetinirii ionului mai rapid și accelerării ionului mai lent.

Prin urmare, în cinetica schimbului ionic trebuie să se aibă în vedere nu numai eliminarea gradientilor de concentrație prin difuzie, dar și absența gradientului potențialului electric în rețeaua zeolitică.

Prima lege a lui Fick este redată de relația:

$$J_A = -D_A \cdot \text{grad} \cdot C_A \quad (2.12)$$

unde :

$J_A$  - este fluxul de cationi A;

$D_A$  - este difuzibilitatea cationului A;

$C_A$  - concentrația.

Fluxul de cationi poate fi exprimat și în funcție de gradientul de potențial electric (ecuația Nernst-Planck):

$$J_A = -D_{AB} \cdot \text{grad} \cdot C_A - \left( z_A \cdot C_A \cdot \frac{F}{Rt} \right) \cdot \text{grad} \cdot V \quad (2.13)$$

unde :

$D_{AB}$  - este coeficient de inter-difuziune;

F - este potențialul Faraday;

V - este potențialul electric.

Coeficientul de inter-difuziune  $D_{AB}$  poate fi exprimat în cazul cineticii de schimb ionic în zeoliți, prin relația:

$$\begin{aligned}
D_{AB} = & 1/z_1 \cdot (1+r) \cdot (z_1 C_1 L_{11} r - z_2 C_2 L_{12}) \cdot \left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial C_1} \right) + \\
& + (z_1 C_1 L_{12} r - z_2 C_2 L_{22}) \cdot \left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial C_1} \right) + \\
& + (z_1 C_1 L_{12} r - z_2 C_2 L_{22}) \cdot \left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial C_1} \right)
\end{aligned} \tag{2.14}$$

unde :

$$r = \frac{z_2 \cdot C_2 \cdot (z_2 \cdot L_{22} + z_1 \cdot L_{12})}{z_1 \cdot C_1 \cdot (z_1 \cdot L_{11} + z_2 \cdot L_{12})} \tag{2.15}$$

și

$L_{11}, L_{22}, L_{12}, L_{13}$  și  $L_{23}$  - sunt coeficienți fenomenologici;

$L_{11}$  - coeficient pentru ionul 1 de schimb, schimbat cu el însuși;

$L_{12}$  - coeficient contrar al ionului 1 schimbat cu ionul 2;

$L_{13}$  - coeficient contrar pentru ionul 1 schimbat cu apă.

Relația (2.14) este extrem de complicată deoarece ia în considerare nu numai factorii care influențează mobilitatea fiecărui cation de schimb în legătură cu celălalt, ci și efectul pe care îl au modificările în conținut ale fiecărui ion de schimb asupra apei din rețea.

Dacă se neglijează coeficienții contrari, rezultă:

$$D_{AB} = \frac{D_A \cdot D_B \cdot \left( C_2 \cdot z_2^2 \left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln C_1} \right) + C_1 \cdot z_1^2 \left( \frac{\partial \ln a_2}{\partial \ln C_2} \right) \right)}{C_1 \cdot z_1^2 \cdot D_A + C_2 \cdot z_2^2 \cdot D_B} \tag{2.16}$$

unde :

$D_A, D_B$  - reprezintă coeficienții de autodifuziune pentru ionii A și B.

Relația (2.16) poate fi simplificată, considerând o comportare ideală a schimbătorului pentru orice compoziție. În acest caz termenii  $\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln C_i} = 1$ , iar relația (2.16) devine:

$$D_{AB} = \frac{D_A \cdot D_B \cdot (C_2 \cdot z_2^2 + C_1 \cdot z_1^2)}{C_1 \cdot z_1^2 \cdot D_A + C_2 \cdot z_2^2 \cdot D_B} \quad (2.17)$$

Datele cinetice obținute cu ajutorul acestui model, prin calcul, diferă mult de datele obținute experimental. Prin urmare, acest model cinetic nu redă fidel procesul real de schimb ionic.

Schimbul ionic este controlat de difuzia ionului mobil în interiorul structurii zeolitice și poate fi interpretat și cu ajutorul relației Boyd-Adamson:

$$U(t) = 1 - \left( \frac{6}{\pi^2} \right) \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{1}{n^2} \right) \cdot e^{(-n^2 \cdot Bt)} \quad (2.18)$$

unde:

$$B = \frac{\pi^2 \cdot D_1}{R^2} \text{ - frecvența caracteristică;}$$

$D_1$  - coeficient de difuzie în zeolit;

$t$  - timpul de schimb;

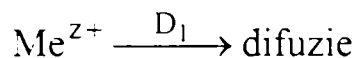
$U(t)$  - gradul de atingere a echilibrului la timpul  $t$ ;

$R$  - raza particulei de zeolit;

$n$  - număr întreg.



$U(t)$  reprezintă soluția legii a doua a lui Fick pentru schimbul ionic între ionii mobili, în care difuzia este stadiul determinant de viteză:



Variația concentrației cationilor mobili  $C_1$  în coordonate sferice, este dată de relația:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \cdot \left( \frac{1}{R^2} \right) \frac{\partial}{\partial R} \cdot \left( R^2 \cdot \frac{\partial C_1}{\partial R} \right) \quad (2.19)$$

$U(t)$  este definit și de ecuația:

$$U(t) = \frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_e} \quad (2.20)$$

unde:

$C_0$  - concentrația ionilor de schimb la timpul zero;

$C_t$  - concentrația ionilor de schimb, la timpul  $t$ ;

$C_e$  - concentrația ionilor de schimb la echilibru.

Pentru particule sferice, gradul de schimb în etapele inițiale, când concentrația ionului nu este constantă urmează relația:

$$U(t) = \frac{Q_t}{Q_e} = \frac{Q_0}{Q_0 - Q_e} \cdot \frac{2S}{V} \cdot \sqrt{\frac{D_1 \cdot t}{n}} = \frac{6}{R} \cdot \sqrt{\frac{D_1 \cdot t}{n}} \quad (2.21)$$

unde:

$Q_t$  și  $Q_e$  - concentrația de ioni schimbată la timpul  $t$  și respectiv la echilibru;

$Q_0$  - concentrația inițială a ionului de schimb în soluție;

$S$ ,  $V$ ,  $R$  - suprafața, volumul și raza particolei de zeolit.

Respectarea unei dependențe liniare:  $U(t) = K\sqrt{t}$ , confirmă rolul determinant al difuziei în particulă, în cadrul procesului de schimb ionic în zeolit. Pentru determinarea coeficientului de difuzie, se calculează din datele experimentale valorile gradului de schimb  $U(t)$  care se corelează cu valorile  $B \cdot t$ , utilizând tabelele lui Reichenberg.

Reprezentarea grafică  $B \cdot t = f(t)$ , permite evaluarea lui  $B$ , respectiv a coeficientului de difuzie  $D_1$ , din ecuația:  $B = \pi^2 \cdot \frac{D_1}{R^2}$ .

O altă metodă permite determinarea valorii  $D_1$  din panta porțiunii inițiale a curbei,  $U = f(\sqrt{t})$ .

Coeficientul de difuzie variază cu temperatura conform ecuației lui Arrhenius:

$$D_1 = D_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2.22)$$

Reprezentarea grafică în coordonatele  $\ln D_1 - T^{-1}$ , permite calculul energiei de activare  $E_a$ , a procesului.

Zeoliții pentru care raportul dintre raza cationului și diametrul ferestrelor de acces în canale nu este prea mic, respectă legea  $U(t) = K\sqrt{t}$  și schimbul ionic este un proces simplu de difuzie. În cazul zeoliților cu dimensiuni mici a ferestrelor de acces sau în cazul cationilor voluminoși, factorul steric este preponderent. Energia de activare crește rapid cu raza

ionică. Când factorul steric este neglijabil, energia de activare depinde de sarcina cationului și de starea de hidratare a zeolitului. Valorile mai mici ale energiei de activare în cazul în care zeolitul se află în stare hidratată, indică rolul apei de hidratare în mobilitatea cationilor.

### 2.1.6. Utilizarea zeoliților naturali

#### *a. Tratarea apei în scop potabil și industrial*

Zeolitul clinoptilolitic poate fi utilizat pentru tratarea în scop potabil a apelor cu conținut de ioni amoniu, fier și mangan [53-57].

Un procedeu de demanganizare foarte eficient folosește zeoliții în forma Z-Na tratați cu  $MnCl_2$ , pentru a realiza trecerea în forma Z-Mn. Zeolitul în forma ionică Z-Mn este activat apoi prin tratare cu  $KMnO_4$ , astfel ca manganul din substrat să fie adus la un grad de oxidare maxim, care să asigure oxidarea fierului și manganului din apă și trecerea lor sub formă de hidroxizi hidratați, ușor separabili [56, 58, 59].

În procedeele moderne de defierizare și demanganizare zeoliții activați special, pot funcționa simultan ca mediu de oxidare și filtrare [55, 56, 59].

Zeolitul clinoptilolitic prezintă capacitate ridicată pentru unii micropoluanți organici, fapt care îl recomandă în procesul de tratare a apelor de suprafață în scopul potabilizării acestora.

Tufurile vulcanice zeolitice pot fi utilizate ca adjuvant de coagulare în tratarea apelor potabile [60]. De asemenea, tufurile vulcanice zeolitice pot fi folosite ca material filtrant în procesul de potabilizare a apei prezentând o eficiență ridicată privind reținerea încărcării organice din ape comparativ cu filtrele rapide cu nisip [57, 61].

Procedeul de dedurizare cu zeoliți, asemeni celui cu nisip de glauconit, prezintă avantajul că la regenerarea schimbătorilor de ioni se folosește o soluție de clorură de sodiu al cărei preț de cost este scăzut. Procedeul este foarte eficient în cazul apelor cu o duritate temporară mare în raport cu duritatea permanentă [46].

### ***b. Epurarea apelor reziduale***

Zeoliții naturali se utilizează în procesul epurării apelor reziduale din industria chimică, farmaceutică, alimentară, metalurgică, precum și la epurarea apelor uzate orășenești .

Apele reziduale de proveniență diferită și cu grad de impurificare diferite, conțin poluanți de natură organică și săruri anorganice, cu cationi interschimbabili :  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  etc .

Problema îndepărtării sau reducerii concentrației amoniacului din apele reziduale este strâns legată de menținerea echilibrului ecologic. Selectivitatea deosebită a unor zeoliți naturali pentru ionul amoniu, a permis utilizarea lor în procesul epurării apelor reziduale cu conținut de amoniac [62].

În numeroase țări s-a trecut la experimentarea tufurilor vulcanice zeolitice pentru reținerea cationilor metalelor grele din soluții.

Clinoptilolitul este recomandat pentru tratamentul apelor reziduale în vederea reținerii cationilor de plumb, cupru, cadmiu, zinc, mangan și fier [63-67].

Clinoptilolitul se utilizează la tratarea apelor reziduale orășenești pentru îndepărtarea substanțelor organice și a fosfaților. Încercările efectuate pe o instalație pilot, au indicat o îndepărtare a fosfaților de circa 80 % și încărcării organice de circa 22 % [68].

Utilizarea simultană a clinoptilolitului și  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ca adjuvant de coagulare a apelor orășenești cu conținut de fosfați, determină îndepărtarea într-o măsură avansată a fosfaților [69].

Mordenițul și clinoptilolitul pot fi folosiți la tratarea apelor reziduale ce conțin compuși organici clorurați. Aceștia se pot reține în proporție de 73 % [68].

Clinoptilolitul și mordenitul modificat cu metilamină se utilizează la purificarea apelor reziduale ce conțin compuși organici clorurați toxici (dicloretilena, tricloretilena, cloroform, diclorețan etc.). Materialul modificat are o capacitate de reținere a compușilor organici clorurați cu 35 - 40 % mai mare ca a zeoliților nemodificați [70].

Zeoliții modificați cu hexadeciltrimetil amoniu (HDTMA) prezintă capacitate ridicată de adsorbție a compușilor clorurați nepolari din soluții apoase, precum și a benzenului, toluenului, xilenului din apele contaminate [71].

Modificarea suprafeței externe a zeolitului cu amine cuaternare cu masă moleculară mare permite și reținerea oxianionilor ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) din soluții apoase [72, 73].

### *c. Decontaminarea apelor radioactive*

Dezvoltarea cercetărilor nucleare și multiplele aplicații ale izotopilor radioactivi au pus o serie de probleme în sectorul epurării apelor reziduale cu conținut de substanțe radioactive.

Zeoliții naturali, cu precădere clinoptilolitul a căpătat o largă utilizare în domeniul epurării apelor reziduale cu conținut de izotopi radioactivi:  $^{134}\text{Cs}^+$ ,  $^{137}\text{Cs}^+$ ,  $^{90}\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{U}^{6+}$  [57, 74-78]. O dată saturat cu cesiu, clinoptilolitul poate fi stocat timp îndelungat în condiții optime din punct de

vedere a radioactivității. Cesiul din astfel de stocuri poate fi recuperat chimic, caz în care clinoptilolitul poate fi considerat ca re folosibil [79].

Prin cercetări susținute și experiențe repetate s-a demonstrat că prin adăugarea tufului cu clinoptilolit la soluțiile contaminate cu izotopul radioactiv al stronțiului ( $^{90}\text{Sr}$ ), se reduce simțitor gradul de poluare și preluarea acestui element nociv de către plante. În acest fel clinoptilolitul poate constitui și devine un important factor în limitarea și combaterea efectelor poluante ale “poluării radioactive” asupra recoltelor sau a pășunilor [80].

Capacitatea de reținere a radionuclizilor sau decontaminarea radioactivă folosind tufurile vulcanice zeolitice, este rezultanta proprietăților intrinsece ale acestora dintre care cele mai pregnante sunt : capacitatea de adsorbție a radionuclizilor din soluții, capacitatea de schimb ionic, caracterul selectiv al acestui schimb și rezistența la degradare prin iradiere [81].

#### *d. Purificarea gazelor*

Afinitatea deosebită a zeoliților cu modul silicic scăzut ( $\text{Si}/\text{Al} < 10$ ) pentru moleculele de apă le conferă acestora proprietăți adsorbante cu mult superioare altor adsorbanti și permite folosirea lor la uscarea avansată a gazelor și a solvenților organici. Cele mai importante aplicații în acest domeniu sunt [82]: uscarea aerului, uscarea gazului metan, uscarea gazelor de sinteză și a olefinelor inferioare, uscarea agenților frigorifici, uscarea solvenților organici, uscarea dioxidului de carbon.

Pe baza proprietăților de sită moleculară și adsorbție selectivă, funcție de formă, mărime și polaritatea moleculelor, zeoliții se pot folosi la separarea gazelor [82]: separarea hidrocarburilor alifactice (n-alcani - izoalcani), separarea alcanilor inferiori de olefinele inferioare cu același număr de atomi

de carbon, separarea hidrocarburilor aromatice (în special xileni), obținerea aerului îmbogățit în oxigen sau chiar separarea pe componente ( $O_2$ ,  $N_2$ ), obținerea Ar de puritate avansată, adsorbția unor poluanți din aer ( $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $NH_3$ ,  $NO_x$ ), îndepărtarea  $CO_2$  și  $H_2S$  din gazele naturale sau din gazele de sinteză, reținerea apei și  $CO_2$  din biogaz, separări cromatografice etc.

#### *e. Utilizarea zeoliților în agricultură*

Zeoliții pot fi utilizați la fertilizarea și recondiționarea solurilor, jucând un rol multiplu [82-84]:

- prin caracterul lor bazic neutralizează aciditatea excesivă a unor soluri;
- prin caracterul hidrofil, rețin cu ușurință apa în perioadele umede și o eliberează treptat în perioada secetoasă;
- prin proprietățile de schimb ionic, stochează elemente active (macro și microelemente:  $K^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  etc.) pe care le eliberează lent în sol;
- prin proprietatea de adsorbție, stochează diverși compuși activi (insecticide, pesticide, feromoni etc.) pe care-i eliberează controlat.

Zeoliții naturali, adăugați în hrana animalelor (păsări, porci, vite, etc.), în cantități de până la 10 % (în mod excepțional până la 30 %), aduc un suport important de creștere. Acest tip de aplicații se justifică prin proprietățile intrinsece ale zeoliților: absența toxicității, proprietățile structurale și mecanice, compoziția mineralogică și chimică, capacitatea de adsorbție și schimb ionic [39, 82].

În domeniul optimizării calității surselor de apă destinate acvaculturii tufurile vulcanice zeolitice contribuie nu numai la reținerea azotului

amoniacal, ci și la dedurizarea și deferizarea lor, scăderea încărcării organice și a concentrației unor cationi metalici toxici [85, 86].

Stimularea productivității naturale în bălțile, bazinele piscicole se poate realiza cu tufurile vulcanice zeolitice pe mai multe căi: folosiți ca agenți protectori față de factorii toxici, nocivi, sau pentru diminuarea intensității unor factori eutrofizanți [87].

Tuful vulcanic este un degresant-fondant care furnizează o glazură compatibilă cu fondanții utilizați curent în ceramica fină, pentru construcții.

Realizarea de mase ceramice cu tufuri poate deschide perspective noi de valorificare a acestora ca materii prime în industria de profil, cu aport la creșterea eficienței economice în tehnologia de fabricație [87].

#### *f. Perspectivele utilizării zeoliților naturali*

Cercetările efectuate până în prezent atestă ideea că zeoliții naturali vor avea un rol important în dezvoltarea și perfecționarea securității în domeniul industriei nucleare, cu atât mai mult cu cât aceste produse naturale, prezente în abundență în multe țări sunt mai ieftine și mai ușor de procurat, în comparație cu rășinile organice folosite în aceste scopuri [39].

Un domeniu de interes recent îl constituie obținerea materialelor composite de tip clinoptilolit - polizaharide, sub formă de granule, care au acțiune inhibitorie asupra microorganismelor de tip *Sarcina lutea*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, etc. [88].

Tufurile zeolitice pot juca un rol de tampon, reducând dozele care ajung la om și la plantele de cultură, din apele reziduale sau gazele contaminate, iar pe de altă parte, pot servi la recuperarea unor cationi radioactivi și re folosirea sau stocarea lor în condiții de securitate.



Tufurile vulcanice zeolitice sunt deja utilizate la purificarea combustibililor gazoși și lichizi, asigurând ridicarea valorii lor energetice.

Spre deosebire de rășinele sintetice, tufurile vulcanice zeolitice după mai multe cicluri de folosire în unele domenii, nu numai că nu devin un material poluant, ci pot fi folosite în alte scopuri, iar prețul lor de livrare să scadă simțitor [39].

O analiză atentă a scos la iveală faptul că din cele 38 specii de zeoliți naturali, menționați în utilizările industriale cunoscute, nu sunt folosiți decât patru zeoliți naturali mordenitul, chabazitul, erionitul și clinoptilolitul.

Pentru o folosire optimă a zeoliților în diverse domenii, trebuie să se cunoască nu numai calitățile lor, ci și limitele acestora.

# PARTEA a II-a.

## CERCETĂRI EXPERIMENTALE

## CAPITOLUL 3

# STUDII PRIVIND OBTINEREA APEI PARȚIAL DEDURIZATE UTILIZATĂ ÎN INDUSTRIA ALIMENTARĂ, FOLOSIND ZEOLITUL NATURAL CLINOPTILOLITIC MODIFICAT CHIMIC

### 3.1. GENERALITĂȚI

Dedurizarea apei este reclamată de sectorul băuturilor răcoritoare și spirtoase sau al tehnologiilor fermentative din industria alimentară, de industria textilă, precum și de alte tehnologii în care prezența ionilor de calciu și magneziu în apă constituie un impediment [10, 24, 38].

Utilizarea zeoliților naturali, ca schimbători de ioni, pentru reducerea concentrației ionilor de calciu și magneziu din apa de proces din industria alimentară, în locul schimbătorilor sintetici (care se presupune că prezintă o anumită toxicitate), este conformă cu deciziile 2001/607/CEE privind calitatea ecologică pentru desfacerea pe piață a zeoliților naturali, 91/156/CEE și 91/686/CEE, privind utilizarea în agricultură și în alimentația animalelor a zeoliților naturali.

În cadrul studiilor experimentale de laborator s-a urmărit micșorarea concentrației ionilor de calciu și magneziu din apă, în vederea reducerii durtății acesteia, cu scopul de a evita o influență negativă asupra produselor obținute în industria alimentară.

S-a urmărit capacitatea de schimb ionic a zeolitului natural clinoptilolitic, activat în forma-Na, prin studii termodinamice, cinetice și dinamice.

Utilizarea zeolitului clinoptilolitic în procesul de durizare parțială a apei, a impus elucidarea aspectelor legate de cinetica și termodinamica a următoarelor procese de schimb ionic:



### 3.2. STUDII CINETICE ASUPRA PROCESULUI DE SCHIMB

Schimbul ionic în zeoliți, fiind un proces de transfer de masă în sistem eterogen, procesele de difuzie determină viteza globală a procesului. Studiile cinetice au urmărit stabilirea coeficientului de difuzie a procesului [89-93].

#### 3.2.1. Modul de lucru

În determinările experimentale s-a utilizat zeolit clinoptilolitic natural activat chimic, în forma sodiu, de granulație cuprinsă între 315-500 $\mu\text{m}$  [89].

Pentru studiul cinetic al procesului de schimb, probe de câte 50  $\text{cm}^3$  apă sintetică, conținând cationul participant la schimb, la care s-a adăugat câte 0,5g zeolit, au fost menținute sub agitare durate de timp diferite, la temperatura de 25°C. După un timp determinat, zeolitul s-a separat prin centrifugare, iar supernatantul a fost analizat.

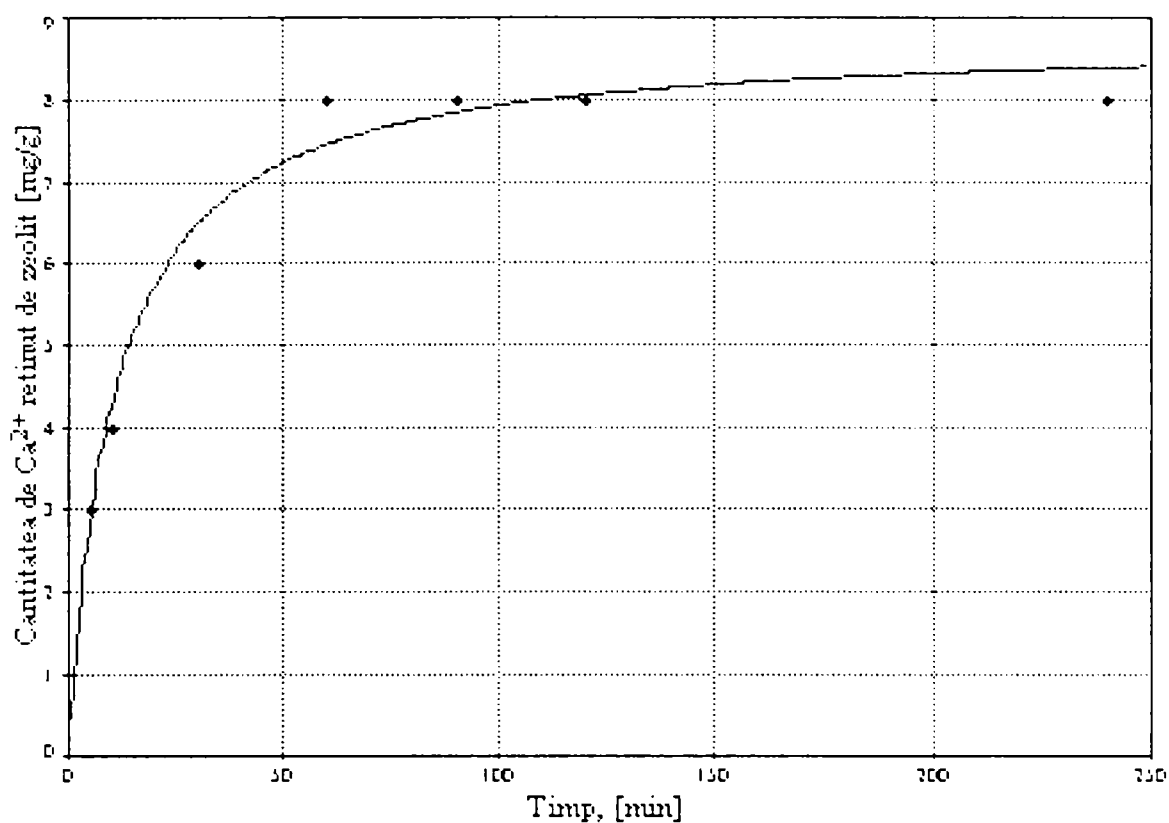
Determinarea calciului s-a efectuat prin metoda complexometrică [94].

### 3.2.2. Cinetica schimbului

În cercetările de laborator s-a utilizat o soluție de  $\text{CaCl}_2$  de concentrație  $480\text{mgCa}^{2+}/\text{dm}^3$ . S-a urmărit dependența capacității de reținere a zeolitului față de ionul  $\text{Ca}^{2+}$  în timp. Datele experimentale obținute sunt prezentate în tabelul 7 și figura 7.

**Tabelul 7.** Dependența de timp a concentrației reziduale a  $\text{Ca}^{2+}$  și a cantității de calciu reținute pe zeolit, la o concentrație inițială de  $480\text{mgCa}^{2+}/\text{dm}^3$ , la  $25^\circ\text{C}$ .

Proba	1	2	3	4	5	6	7
Timp, [min]	5	10	30	60	90	120	240
Concentrația reziduală, [ $\text{mgCa}^{2+}/\text{dm}^3$ ]	450	440	420	400	400	400	400
Cantitatea reținută, [ $\text{mgCa}^{2+}/\text{g zeolit}$ ]	3	4	6	8	8	8	8
Cantitatea reținută [ $\text{mvalCa}^{2+}/\text{g zeolit}$ ]	0,15	0,2	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4



**Figura 7.** Dependența de timp a concentrației reziduale a  $\text{Ca}^{2+}$  și a cantității de calciu reținute pe zeolit, la o concentrație inițială de  $480\text{mgCa}^{2+}/\text{dm}^3$ , la  $25^\circ\text{C}$ .

Pe baza datelor experimentale se determină coeficientul de difuzie al procesului de schimb, după o metodă.

Din datele experimentale se calculează gradul de schimb  $U(t)$ , cu relația:

$$U(t) = \frac{Q_t}{Q_e} \quad (3.3.)$$

unde:

$-Q_t$  și  $Q_e$  reprezintă cantitatea de ioni schimbată la timpul  $t$  și la echilibru.

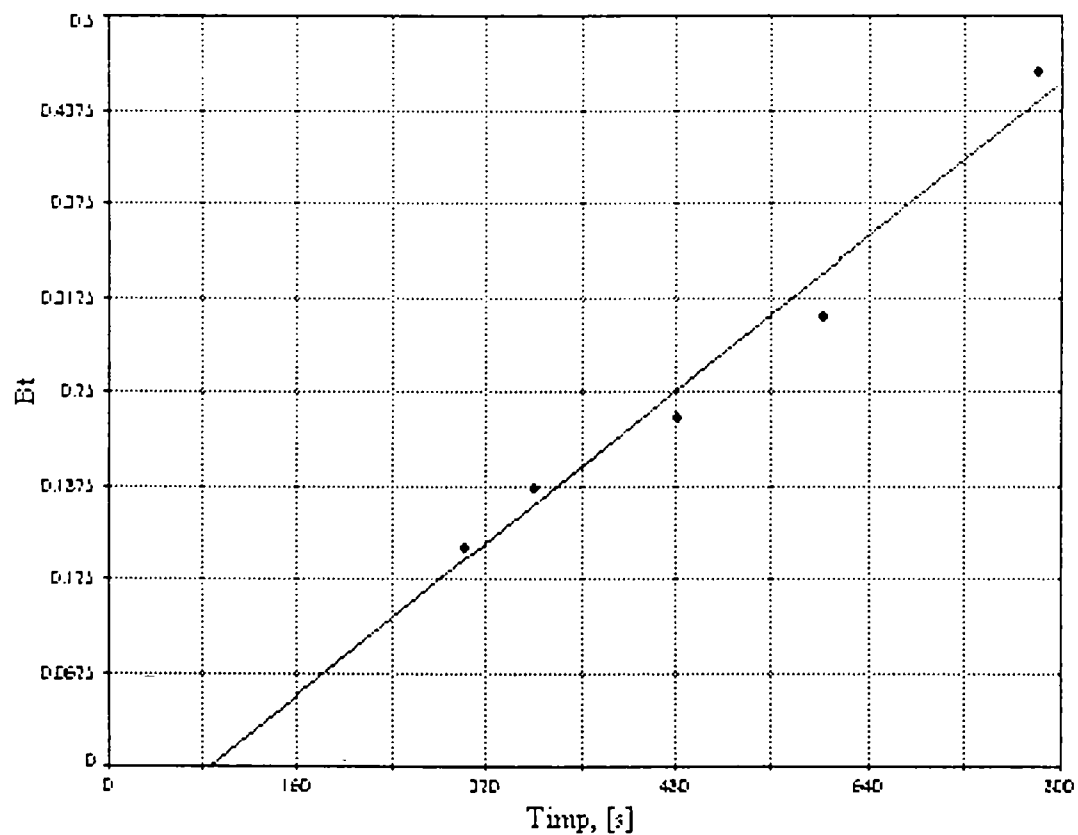
Din tabele lui Reichenberg [95] s-au determinat valorile parametrului  $B.t$  în funcție de gradul de schimb  $U(t)$ . Datele obținute sunt redate în tabelul 8.

**Tabelul 8.** Dependența de timp a gradului de schimb și a parametrului  $B.t$

<b>Timp (s)</b>	300	360	480	600	780
<b>Gradul de schimb</b>	0,375	0,416	0,457	0,500	0,54
<b>Parametru <math>B.t</math></b>	0,148	0,188	0,234	0,301	0,46

Reprezentarea grafică a parametrului  $B.t$  funcție de timp (figura 8), permite evaluarea frecvenței caracteristice  $B$ . Din panta dreptei rezultă:

$$B = 5,1 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1} \text{cm}^{-1}$$



**Figura 8.** Dependența de timp a parametrului  $B.t$

Coeficientul de difuzie  $D_1$  se calculează cu relația:

$$D_1 = \frac{BR^2}{\pi^2} \quad (3.4.)$$

în care  $R$ - raza particulei de zeolit, [cm].

Considerând că particulele de zeolit au o rază medie,  $R = 0,02\text{cm}$ , valoarea coeficientului de difuzie a ionilor de calciu în zeolit are valoare :

$$D_1 = 2,131 \cdot 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s} \text{ [62, 64, 65, 96-99].}$$

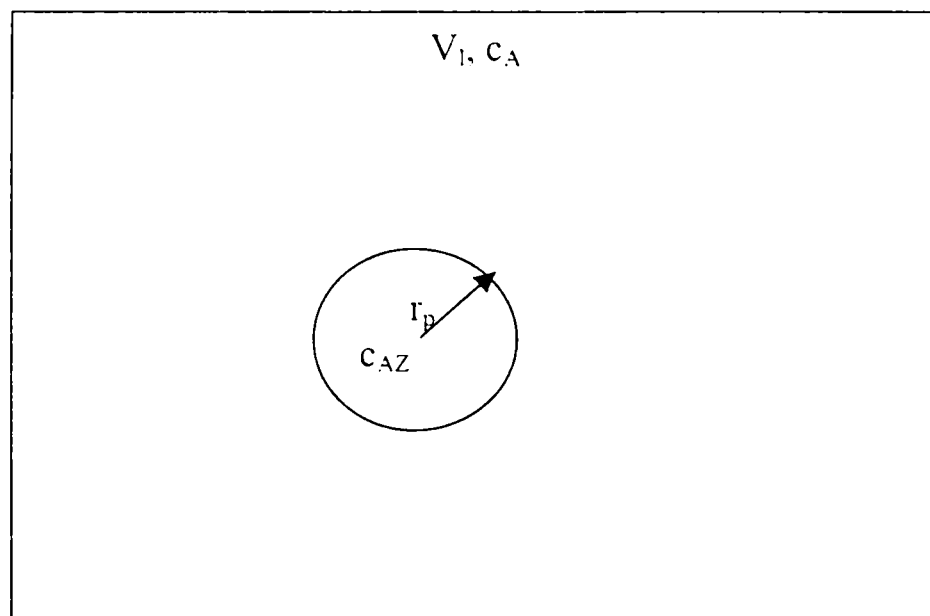
### **3.2.3. Modelarea și simularea procesului de reținere a ionilor de calciu din soluție pe particula de zeolit natural [100, 101]**

Pe baza datelor obținute în urma studiului cinetic al reținerii ionului de  $\text{Ca}^{2+}$  pe zeolit s-a urmărit modelarea și simularea procesului de reținere a calciului pe particula de zeolit.

Considerând că faza limitativă de viteză este difuzia în matricea solidă a zeolitului, studiile efectuate asupra modelării și simulării procesului de schimb au urmărit evoluția concentrației în lungul razei și în timp într-o particulă de zeolit și în volumul de soluție aferent particulei.

Pentru modelarea și simularea procesului de reținere a ionilor de calciu din soluție pe particula de zeolit natural se pleacă de la considerentul că particula de zeolit de rază  $r_p$  se află în volumul de lichid  $V_1$ , concentrația componentului A este în lichid  $c_A$ , iar în zeolit  $c_{AZ}$  (figura 9).





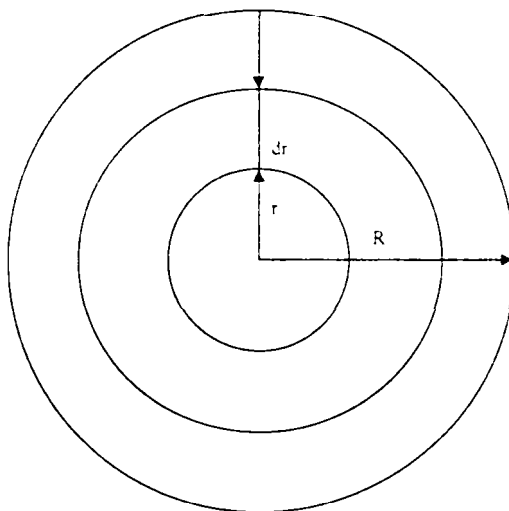
**Figura 9.** Reprezentarea schematică a particulei de zeolit în procesul de schimb.

Fluxul molar,  $F_M$ , al componentului A care trece prin suprafața sferică prezentat în figura 10. la distanța  $r$  este :

$$F_M = 4\pi r^2 F_{Ar} \quad (3.5.)$$

unde:

$-F_{Ar}$  este fluxul pe  $m^2$  de suprafață.



**Figura 10.** Reprezentarea suprafeței sferice a particulei;  
dr- grosimea inelului sferic.

La distanța  $r+dr$ , acest flux devine:

$$4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot F_{Ar} + (d/dr)(4\pi r^2 F_{Ar}) dr \quad (3.6.)$$

Acumularea componentului A în particula de zeolit, în inelul sferic de lungime, dr are loc doar în volumul ocupat de goluri:

$$A_A = (d/dt) [(4/3) \pi ((r+dr)^3 - r^3) c_A] \quad (3.7.)$$

Bilanțul de materiale corespunzător sistemului este:

$$4\pi \cdot r \cdot dr (dc_{AZ}/dt) = (d/dr)(4\pi r F_{Ar}) dr \quad | : 4\pi r^2 dr$$

$$r^2 (dc_{AZ}/dt) = (d/dr)(r^2 F_{Ar})$$

$$F_{Ar} = D_e (dc_{AZ}/dr)$$

$$r^2 (dc_{AZ}/dt) = (d/dr)[D_e (dc_{AZ}/dr) r^2]$$

$$r^2 (dc_{AZ}/dt) = D_e r^2 (d^2 c_{AZ}/dr^2) + 2r D_e (dc_{AZ}/dr) \quad | : r^2$$

$$(dc_{AZ}/dt) = D_e [(d^2 c_{AZ}/dr^2) + (2/r)(dc_{AZ}/dr)] \quad (3.8.)$$

unde:

- $c_{AZ}$  = concentrația ionului A în particula de zeolit, mval/g;

- $t$  = timpul, s;

- $D_e$  = coeficientul de difuziune efectivă în matricea solidă a zeolitului,  $cm^2/s$ ;

- $r$  = raza curentă, cm.

Ecuția (3.8.) descrie modificarea concentrației ionilor în particula de zeolit, în lungul razei și în timp.

Ecuția care descrie evoluția concentrației ionilor în lichidul care înconjoară particula de zeolit, este data de relația:

$$V_1 (dc_{AL}/dt) = -D_e \rho 4\pi r^2 (dc_{AZ}/dr) \quad (3.9.)$$

unde:

- $V_1$  = volumul lichidului aferent unei particule de zeolit,  $cm^3$ ;

- $c_A$  = concentrația ionului în lichidul aferent unei particule de zeolit, mval/cm<sup>3</sup>
- $r$  = raza exterioară a particulei de zeolit, cm.

Relația dintre concentrația ionilor în lichid și cea din particula de zeolit, este de forma:

$$C_{AZ} = [q_{\max} K c_A / (1 + K c_A)] \quad (3.10.)$$

unde:

- $c_{AZ}$  = concentrația ionilor în zeolit la echilibru, mval/g;
- $c_A$  = concentrația ionilor în soluție, la echilibru, mval/cm<sup>3</sup>;
- $q_{\max}$  = constantă;
- $K$  = constantă.

Pe baza acestor considerente generale, privind modelarea și simularea procesului de reținere a ionului de calciu, rezultatele obținute în urma programării în MATLAB, a evoluției concentrației ionului de  $Ca^{2+}$  în particula de zeolit în timp și în funcție de lungimea razei, precum și în volumul de soluție aferent particulei sunt prezentate în figurile 11, 12 și 13.

Pentru zeolitul folosit în proces cu raza exterioară a particulei,  $r_p=0.02$  cm; coeficientul de difuzie în matricea solidă a zeolitului,  $D_1=2.18 \cdot 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s, la o concentrație inițială a ionului de calciu în soluție  $c_{AL}=0.024$  mval/cm<sup>3</sup>, la volumul al lichidului aferent unei particule de zeolit,  $V_1=1.28 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>3</sup>, au fost stabilite constantele modelului  $K=3891$  și  $q_{\max}=0.331$ , respectiv timpul final al procesului de schimb  $\tau_{\text{final}}=8000$  s.

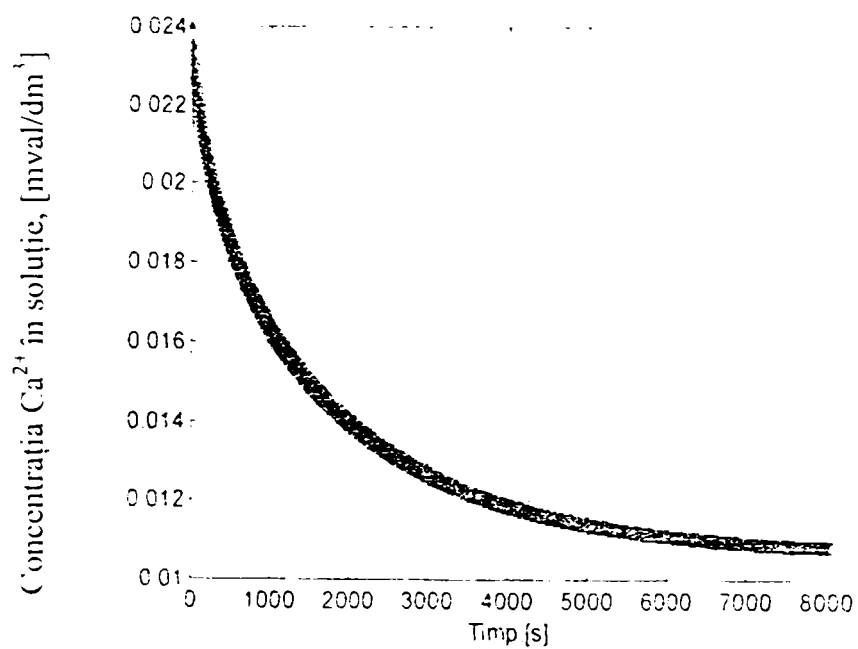


Figura 11. Dependența de timp a concentrației ionilor de Ca<sup>2+</sup> din soluție.

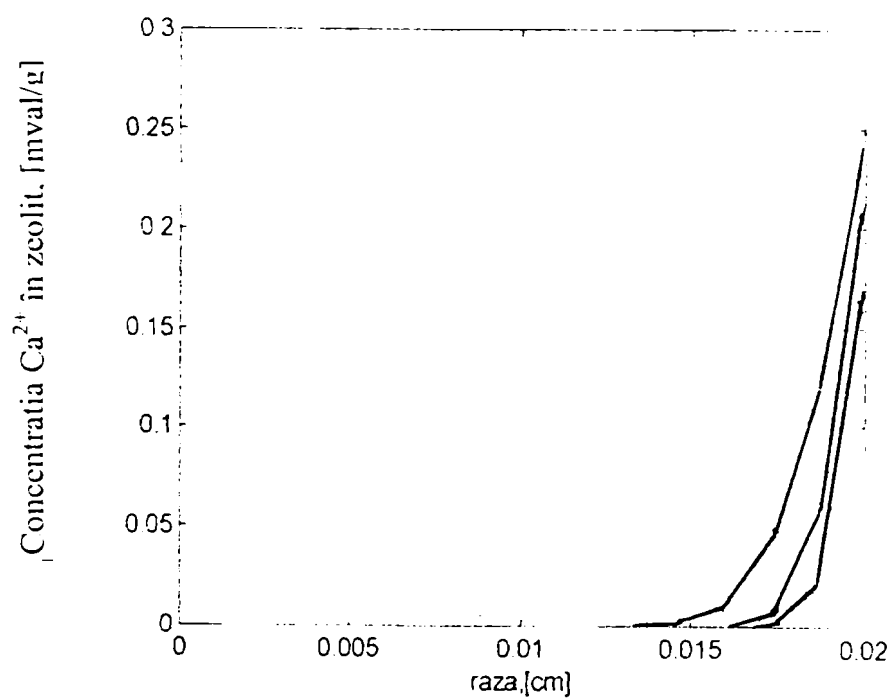
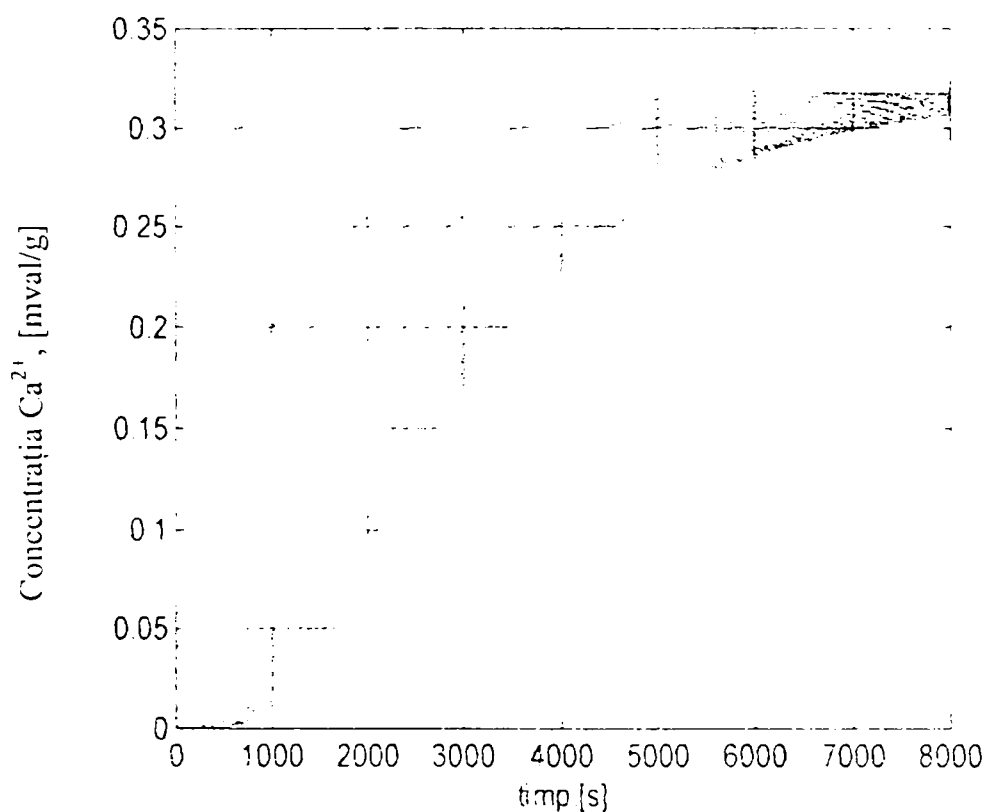


Figura 12. Dependența concentrației calciului în lungul razei particulei de zeolit.



**Figura 13.** Evoluția concentrației calciului în particula de zeolit în funcție de timp în lungul razei particulei de zeolit .

Se constată creșterea concentrației ionilor de  $\text{Ca}^{2+}$  în particula de zeolit de-a lungul razei odată cu mărirea timpului de contact dintre particulă și ionii din soluție. Invers proporțională cu creșterea concentrației ionilor din particula de zeolit este concentrația cationilor de  $\text{Ca}^{2+}$  din soluția în care este imersată particula de zeolit [102].

În concluzie, din datele obținute în urma studiului cinetic al reținerii ionului  $\text{Ca}^{2+}$  pe zeolit, plecând de la considerentul că faza limitativă de viteză este difuzia în matricea solidă a zeolitului, modelarea și simularea procesului au

permis prezentarea evoluției concentrației calciului reținut în timp și în lungul razei particulei de zeolit.

### 3.3. STUDII TERMODINAMICE

#### 3.3.1. Modul de lucru

Pentru determinarea izotermelor de schimb, probe de câte 50 cm<sup>3</sup> de soluție ce conține ionul de calciu, la care s-au adăugat cantități variabile de zeolit (0,2-2,4g), au fost menținute la temperatură constantă sub agitare, până la atingerea echilibrului. Zeolitul s-a separat prin centrifugare, iar supernatantul a fost analizat, pentru determinarea concentrației de echilibru [91, 103, 104].

Pentru studiul procesului de schimb ionic exprimat prin ecuația:



s-au utilizat relațiile de calcul existente în literatură [52, 105, 106].

Calculul fracțiilor echivalente ale ionilor  $\text{Me}^{2+}$  în soluție ( $\text{Me}_S^{2+}$ ) și în fază solidă ( $\text{Me}_Z^{2+}$ ) s-a efectuat pe baza relațiilor :

$$\text{Me}_S^{2+} = \frac{C_e}{C_0} \quad (3.12.)$$

în care :

$-C_e$  -considerația cationului ( $\text{Me}^{2+}$ ) la echilibru, mvali/l

$C_0$  -concentrația inițială a soluției, mvali/l

$$\text{Me}_Z^{2+} = \frac{\text{nr.echiv.cationi.de.schimb.}(m\text{valiMe}^{2+}/g.\text{Zeolit})}{\text{CTS}} \quad (3.13.)$$

în care:

-CTS-reprezintă capacitatea maximă de schimb a zeolitului, mvali/g zeolit.

Aplicând legea acțiunii maselor echilibrului de schimb reprezentat prin reacția (3.11.), pentru determinarea coeficientului rațional de selectivitate:

$K_{Na^+}^{Me^{2+}}$ , respectiv a coeficientului de selectivitate corectat:  $K_{Na^+}^{Me^{2+}}$ , rezultă relațiile:

$$K_{Na^+}^{Me^{2+}} = \frac{(Na_S^+)^2 \cdot Me_Z^{2+}}{(Na_Z^+)^2 \cdot Me_S^{2+}} \quad (3.14.)$$

$$K_{Na^+}^{Me^{2+}} = K_{Na^+}^{Me^{2+}} \cdot \frac{\gamma_{\pm NaCl}^4}{\gamma_{\pm 3MeCl_2}^3} \quad (3.15.)$$

în care:

- $Na_S^+$ ,  $Na_Z^+$  - fracțiile echivalente ale cationului  $Na^+$  în soluție, respectiv în faza solidă (zeolit),

- $\gamma_{\pm NaCl}$ ,  $\gamma_{\pm 3MeCl_2}$  - coeficienții de activitate ai sărurilor în soluție, la echilibru.

Coeficienții de activitate ai sărurilor în soluție, s-au determinat cu relația:

$$\log \gamma_{\pm} = -0,505 \cdot z^+ \cdot z^- \cdot \sqrt{u} \quad (3.16.)$$

în care:

- $z^+$ ,  $z^-$  - sunt sarcinile ionilor;

- $u$  - reprezintă tăria ionică a sării, calculată cu relația:

$$u = 1/2 \sum_{i=1}^n C_i \cdot z_i^2 \quad (3.17.)$$

în care:

- $C_i$  - concentrația componentului  $i$ , mol/l.



Pentru calculul constantei termodinamice de echilibru  $K_a$ , se utilizează relația:

$$\ln K_a = (Z_{Na} - Z_{Me}) + \int_b^d \ln K'_{Na^{Me^{2+}}} \cdot d \quad (3.18.)$$

iar valoarea integralei din membrul drept al relației 3.18. se determină grafic.

### 3.3.2. Termodinamica schimbului

Datele experimentale obținute asupra echilibrului în sistemul  $2Na^+ \leftrightarrow Ca^{2+}$  sunt prezentate în tabelul 9.

**Tabelul 9.** Datele experimentale și de calcul privind echilibrul în sistemul  $2Na^+ \leftrightarrow Ca^{2+}$ , la 25°C. (Ce – concentrația la echilibru; Co – concentrația inițială)

Nr probă	Cantitatea de zeolit [g/dm <sup>3</sup> ]	Concentrația la echilibru, Ce [mval/dm <sup>3</sup> ]	Co-Ce [mval/dm <sup>3</sup> ]
1	4,042	9.5	2.5
2	8,056	8.5	3.5
3	12,056	7.5	4.5
4	16,092	6.5	5.5
5	20,124	5.5	6.5
6	24,030	5.0	7.0
7	28,192	4.5	7.5
8	32,064	4.0	8.0
9	36,456	3.0	9.0
10	40,615	2.04	9.96
11	47,716	1.2	10.8

Capacitatea maximă de schimb a zeolitului determinată experimental și admisă în calcul este de 0,72 mval.g.

Pe baza datelor din tabelul 3, cu ajutorul relațiilor 12-13, s-au calculat fracțiile echivalente ale ionului calciu în soluție și în zeolit, respectiv valorile fracțiilor echivalente ale ionului de sodiu în zeolit și soluție, folosind relațiile:

$$Ca_{\frac{z}{2}}^{2+} + Na_{\frac{z}{2}}^{+} = 1 \quad (3.19.)$$

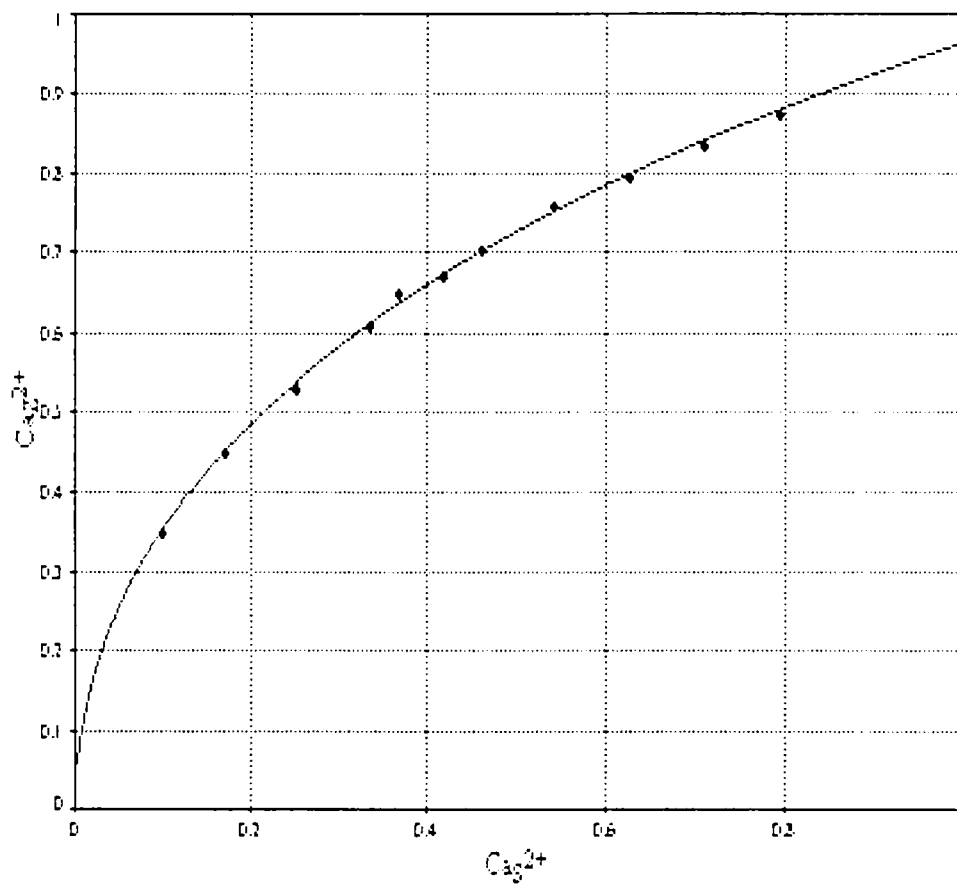
$$Ca_{\frac{s}{2}}^{2+} + Na_{\frac{s}{2}}^{+} = 1 \quad (3.20.)$$

Datele obținute sunt redată în tabelul 10.

**Tabelul 10.** Valorile fracțiilor echivalente ale cationilor participanți la procesul de schimb  $2Na^{+} \leftrightarrow Ca^{2+}$ , la 25°C.

Nr. probă	$Ca_{\frac{z}{2}}^{2+}$	$Ca_{\frac{s}{2}}^{2+}$	$Na_{\frac{z}{2}}^{+}$	$Na_{\frac{s}{2}}^{+}$
1	0.875	0,791	0,125	0,209
2	0.835	0,710	0,165	0,290
3	0.795	0,625	0,205	0,375
4	0.759	0,541	0,205	0,459
5	0.705	0,460	0,295	0,540
6	0.671	0,416	0,329	0,584
7	0.649	0,366	0,351	0,634
8	0.609	0,333	0,391	0,667
9	0.530	0,250	0,470	0,750
10	0.450	0,170	0,550	0,830
11	0.350	0,100	0,650	0,900

Pe baza datelor din tabelul 10. s-a construit izoterma de schimb. (figura 14).



**Figura 14.** Izoterma de schimb ionic pentru procesul  $2\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$ , la  $25^\circ\text{C}$ .

Calculul coeficientului rațional de selectivitate  $K_{\text{Na}^+}^{\text{Ca}^{2+}}$ , respectiv a coeficientului de selectivitate corectat  $K'_{\text{Na}^+}^{\text{Ca}^{2+}}$ , s-a făcut conform relațiilor 3.14. și 3.15., modificate pentru ionul  $\text{Ca}^{2+}$ :

$$K_{\text{Na}^+}^{\text{Ca}^{2+}} = \frac{\text{Ca}_z^{2+} \cdot \text{Na}_s^+}{\text{Ca}_s^{2+} \cdot \text{Na}_z^+} \quad (3.21.)$$

$$K'_{Na^+}^{Ca^{2+}} = K_{Na^+}^{Ca^{2+}} \cdot \frac{\gamma_{NaCl}^4}{\gamma_{CaCl_2}^3} \quad (3.22.)$$

Valorile obținute sunt prezentate în tabelul 11.

**Tabelul 11.** Valorile parametrilor calculați

Nr. probă	$K_{Na^+}^{Ca^{2+}}$	$\gamma_{NaCl}^4$	$\gamma_{CaCl_2}^3$	$K'_{Na^+}^{Ca^{2+}}$	$\ln K'_{Na^+}^{Ca^{2+}}$
1	3.092	0.719	0.065	34.20	1.534
2	3.693	0.676	0.076	32.85	1.516
3	4.256	0.641	0.088	31.00	1.491
4	5.131	0.613	0.105	29.95	1.476
5	5.288	0.586	0.125	24.44	1.388
6	5.082	0.575	0.138	21.17	1.325
7	5.518	0.565	0.153	20.37	1.309
8	5.349	0.554	0.170	17.42	1.241
9	5.398	0.535	0.216	13.36	1.125
10	6.028	0.518	0.283	11.03	1.042
11	6.710	0.504	0.380	8.897	0.949

Pe baza datelor din tabelele 10 și 11 s-a determinat grafic (figura 3.9.) valoarea integralei din membrul drept al relației (3.18), calculându-se constanta termodinamică de echilibru  $K_a$ , pentru procesul de schimb  $Na^+ \leftrightarrow Ca^{2+}$ , la temperatura de 298°K.

Valoarea acestuia este:

$$\ln K_a = 1,6694.$$

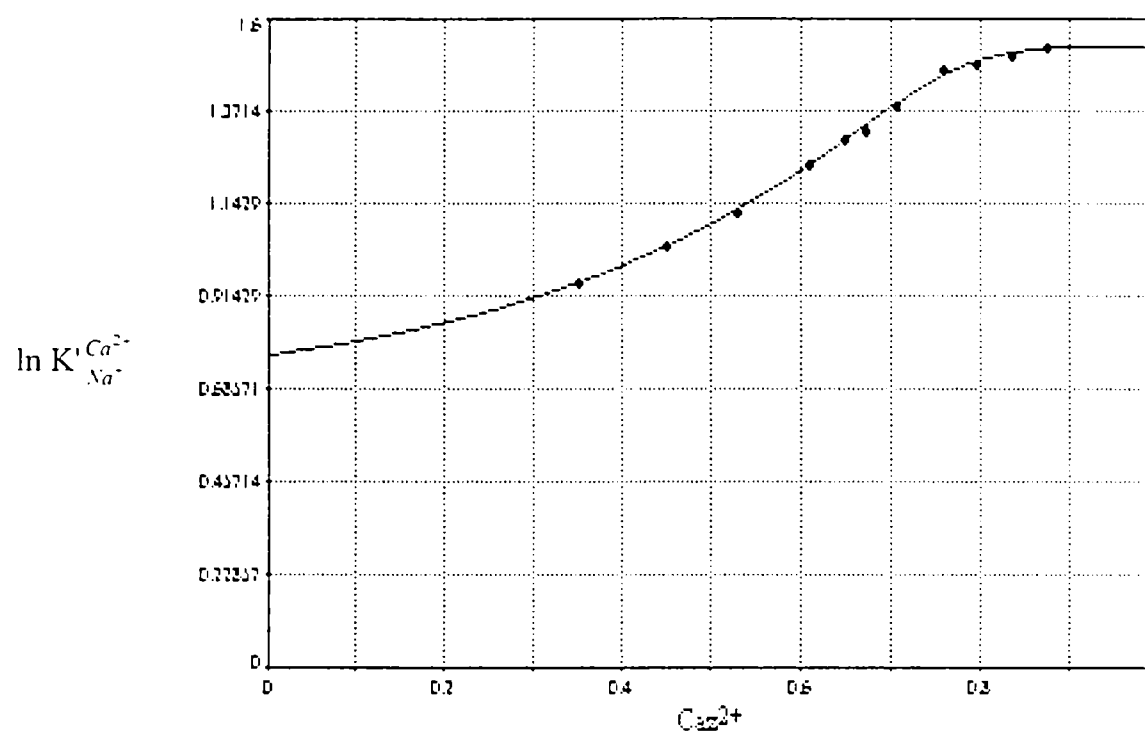


Figura 15. Dependența  $\ln K'_{Na^+ Ca^{2+}}$  de fracția echivalentă  $Ca_{\frac{2}{2}}^{2+}$ , la 25°C.

Cu ajutorul relației termodinamice a lui Gibbs:

$$\Delta G_T^0 = - \frac{RT}{Z_{Na^+} \cdot Z_{Ca^{2+}}} \cdot \ln K_a \quad (3.23.)$$

s-a calculat entalpia liberă a procesului:

$$\Delta G_T^0 = - 2,07 \text{ Kj/Kmol}$$

Pe baza izotermei de schimb (figura 14.) pentru o valoare bine definită a fracției echivalente ( $Ca_{\frac{2}{2}}^{2+} = 0,5$ ), cu ajutorul relației:

$$\alpha_{Na^+}^{Ca^{2+}} = \frac{Ca_z^{2+} \cdot Na_s^+}{Ca_s^{2+} \cdot Na_z^+} \quad (3.24.)$$

s-a determinat factorul de separare la 25°C:

$$\alpha_{Na^+}^{Ca^{2+}} = 2.85$$

Poziția izotermei de schimb deasupra diagonalei (figura 14.) precum și valoarea supraunitară a factorului de separare, indică selectivitatea deosebită a zeolitului clinoptilolitic pentru ionul  $Ca^{2+}$ .

Valoarea negativă a entalpiei libere standard confirmă afinitatea zeolitului pentru ionul calciu, schimbul ionic fiind spontan.

Prin urmare zeolitul clinoptilolitic poate fi utilizat în procesul de eliminare a ionului de calciu din apă, care urmează a fi utilizată în industria alimentară.

Afinitatea mare pentru ionul de  $Ca^{2+}$  a zeolitului este determinată de structura rețelei zeolitice. Clinoptilolitul este un zeolit silicios, caracterizat printr-un câmp electrostatic slab al rețelei. Ca atare, contribuția atracției electrostatice la energia schimbului este redusă. Pentru schimbul ionic pe zeoliții de acest tip prevalează energia de hidratare a ionilor, fiind preferați ionii cu raze mari [38]. Ionul  $Ca^{2+}$  se caracterizează printr-o rază mare (1,97 Å) și entalpie liberă de hidratare (-553 KJ/mol) [38].

### 3.4. STUDII ÎN REGIM DINAMIC PRIVIND REȚINEREA $\text{Ca}^{2+}$ ȘI $\text{Mg}^{2+}$ PE ZEOLIT

Cercetările experimentale au vizat testarea zeolitului clinoptilolitic activat chimic în forma sodiu (Z-Na) în procesul de eliminare a calciului și magneziului din apă, în vederea reducerii durității [107-109].

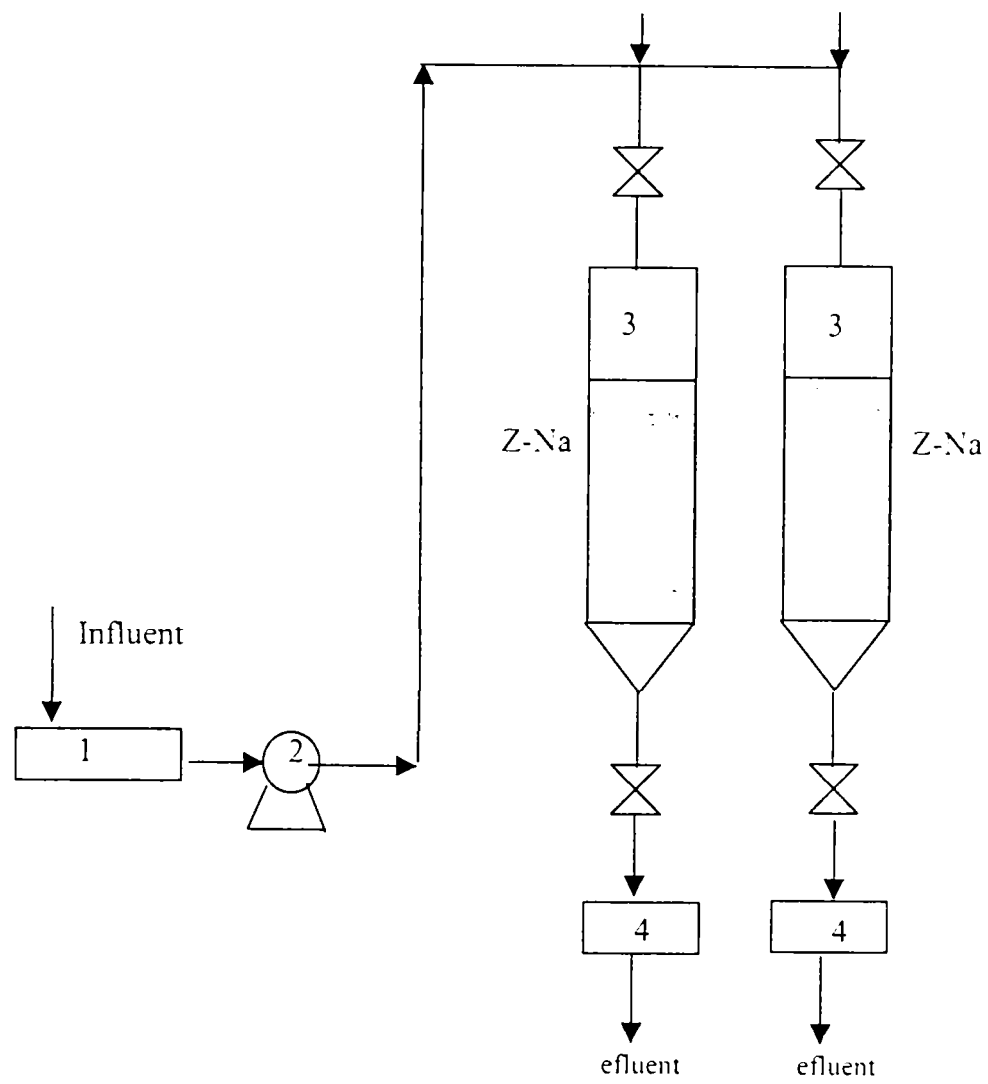
#### 3.4.1. Modul de lucru

În cazul studiilor pe ape sintetice s-a investigat capacitatea de reținere pe zeolitul în forma Z-Na de granulația 0,315-0,500 mm a calciului și magneziului în funcție de concentrația acestora în influent.

S-au folosit coloane de sticlă, având un diametru de 15 mm, înălțimea totală de 15 cm, iar volumul de zeolit în coloană a fost de  $10 \text{ cm}^3$ .

Debitul de alimentare a coloanelor echipate cu zeolit, a fost de  $1,66 \text{ cm}^3 / \text{min}$  corespunzător unei încărcări specifice de  $10 \text{ m}^3 / \text{m}^3 \cdot \text{h}$ .

În timpul ciclului de funcționare s-a menținut un nivel constant al influentului (30 mm) deasupra stratului de zeolit. Probele de effluent de câte  $50 \text{ cm}^3$  au fost prelevate și analizate, determinându-se concentrația ionilor  $\text{Ca}^{2+}$ , respective  $\text{Mg}^{2+}$ . Conținutul de calciu și magneziu s-a determinat prin metoda complexonometrică. În figura 16 este prezentată instalația de laborator.



**Figura 16.** Schema instalației de laborator

1-rezervor influent; 2-pompă; 3-coloană echipată cu zeolit;

4-rezervor prelevare probe



### 3.4.2. Studiul procesului de reținere a calciului pe zeolit (Z-Na)

Studiile experimentale au urmărit testarea zeolitului clinoptilolitic în forma sodiu, Z-Na, în procesul de eliminare a calciului din apă.

Rezultatele experimentale privind reținerea calciului pe zeolit în forma sodiu (Z-Na), pentru diferite concentrații ale calciului în influent sunt prezentate în tabelele 12, 13, 14 și 15 pentru concentrații de 120, 210, 280 și 420 mg Ca<sup>2+</sup>/dm<sup>3</sup>. Volumul specific de influent este raportul între volumul influentului și volumul stratului de zeolit din coloană, notat cu VS.

**Tabel 12.** Dependența de volumul specific de influent a concentrației reziduale a calciului în efluent și a cantității de calciu reținute de zeolit la o concentrație de 120 mg Ca<sup>2+</sup>/dm<sup>3</sup> în influent

Volumul specific [cm <sup>3</sup> influent/cm <sup>3</sup> zeolit]	Concentrația reziduală în efluent [mg /dm <sup>3</sup> ]	Cantitatea de calciu reținută		
		[mg /cm <sup>3</sup> ]	[mg /g]	[mval /g]
70	0	8,40	9,94	0,497
80	0	9,60	11,36	0,568
90	5	10,75	12,72	0,636
100	7,5	11,87	14,05	0,702
120	20	13,87	16,41	0,820
140	60	15,07	17,83	0,891
160	70	16,07	19,01	0,950
180	80	16,57	19,60	0,979
200	90	17,17	20,31	1,014
220	100	17,57	20,78	1,037
240	100	17,97	21,25	1,060
260	100	18,37	21,72	1,083
280	110	18,57	21,95	1,094
300	110	18,77	22,18	1,105
320	110	18,97	22,41	1,116
340	115	19,07	22,52	1,121
360	115	19,17	22,63	1,126
380	115	19,27	22,74	1,131
400	115	19,37	22,85	1,136
420	120	19,37	22,85	1,136

**Tabel 13.** Dependența de volumul specific de influent a concentrației reziduale a calciului în efluent și a cantității de calciu reținute de zeolit la o concentrație de  $210 \text{ mg Ca}^{2+}/\text{dm}^3$  în influent

Volumul specific [ $\text{cm}^3$ influent/ $\text{cm}^3$ zeolit ]	Concentrația reziduală în efluent [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ]	Cantitatea de calciu reținută		
		[ $\text{mg}/\text{cm}^3$ ]	[ $\text{mg}/\text{g}$ ]	[mval /g]
100	0	2,1	2,48	0,124
200	0	4,2	4,96	0,248
300	0	6,3	7,44	0,372
400	0	8,4	9,92	0,496
500	60	9,9	11,69	0,584
600	100	11,0	12,99	0,649
700	120	12,8	15,12	0,755
800	140	14,2	16,77	0,837
1000	160	15,2	17,95	0,896
1200	170	16,0	18,89	0,943
1400	180	16,6	19,60	0,978
1600	190	17,0	20,07	1,001
1800	200	17,2	20,30	1,012
2000	200	17,4	20,53	1,023
2200	200	17,6	20,76	1,034
2400	210	17,6	20,76	1,034

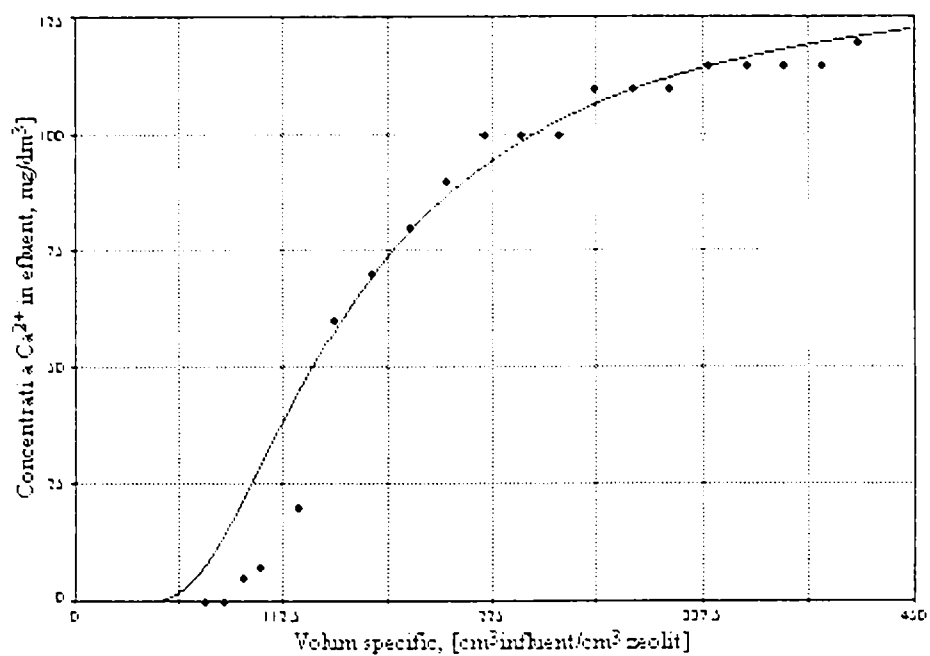
**Tabel 14.** Dependența de volumul specific de influent a concentrației reziduale a calciului și efluent și a cantității de calciu reținute de zeolit la o concentrație de  $280 \text{ mg Ca}^{2+}/\text{dm}^3$  în influent

Volumul specific [cm <sup>3</sup> influent/cm <sup>3</sup> zeolit]	Concentrația reziduală în efluent [mg /dm <sup>3</sup> ]	Cantitatea de calciu reținută		
		[mg /cm <sup>3</sup> ]	[mg /g]	[mval /g]
50	0	1,4	1,630	0,0810
100	0	2,8	3,260	0,1620
150	0	4,2	4,890	0,2430
200	0	5,6	6,520	0,3240
300	40	8,0	9,320	0,4640
400	130	9,5	11,070	0,5510
500	200	10,3	12,000	0,5970
600	210	11,0	12,810	0,6370
700	220	11,6	13,510	0,6720
800	230	12,1	14,090	0,7010
900	240	12,5	14,550	0,7240
1000	250	12,8	14,900	0,7410
1100	260	13,0	15,130	0,7520
1200	265	13,15	15,300	0,7600
1300	270	13,25	15,410	0,7650
1400	270	13,35	15,520	0,7700
1500	270	13,45	15,630	0,7750
1600	275	13,50	15,635	0,7752
1700	275	13,55	15,640	0,7754
1800	280	13,55	15,640	0,7754

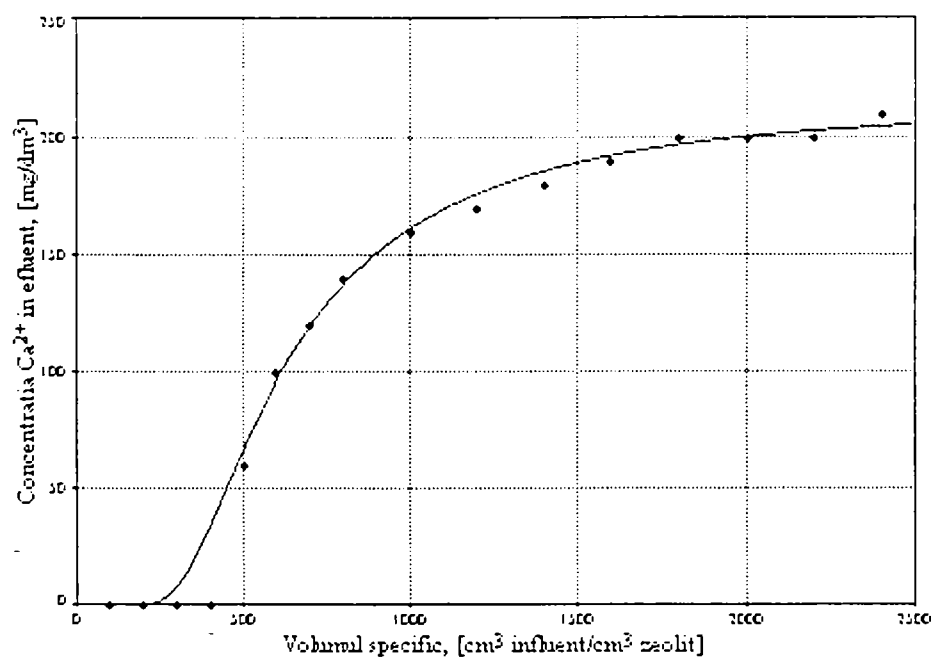
**Tabel 15.** Dependența de volumul specific de influent a concentrației reziduale a calciului și efluent și a cantității de calciu reținute de zeolit la o concentrație de  $420 \text{ mg Ca}^{2+}/\text{dm}^3$  în influent

Volumul specific [ $\text{cm}^3$ influent/ $\text{cm}^3$ zeolit]	Concentrația reziduală în efluent [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ]	Cantitatea de calciu reținută		
		[ $\text{mg}/\text{cm}^3$ ]	[ $\text{mg}/\text{g}$ ]	[mval/g]
50	20	2,0	2,33	0,116
150	60	3,8	4,43	0,221
200	100	5,4	6,29	0,314
250	200	6,5	7,57	0,378
350	240	8,3	9,67	0,483
450	300	9,5	11,07	0,553
550	320	10,5	12,23	0,611
650	340	11,3	13,16	0,657
750	370	11,8	13,74	0,686
850	380	12,2	14,20	0,709
950	400	12,4	14,43	0,720
1050	400	12,6	14,66	0,731
1150	400	12,8	14,89	0,742
1250	420	12,8	14,89	0,742

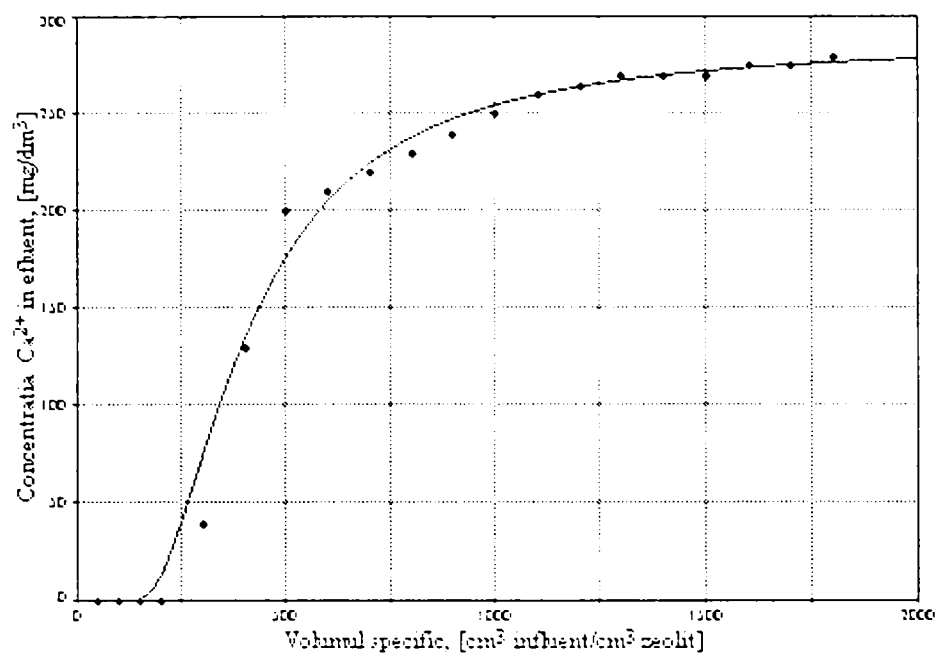
Folosind datele experimentale obținute, prezentate în tabelele 12-15, s-a reprezentat grafic în figurile 17-20 evoluția concentrației reziduale a ionilor de calciu din efluent în funcție de raportul dintre volumul de efluent și volumul de zeolit din coloană, volumul specific, pentru concentrațiile influentului cuprinse între  $120\text{-}480 \text{ mg Ca}^{2+}/\text{dm}^3$ .



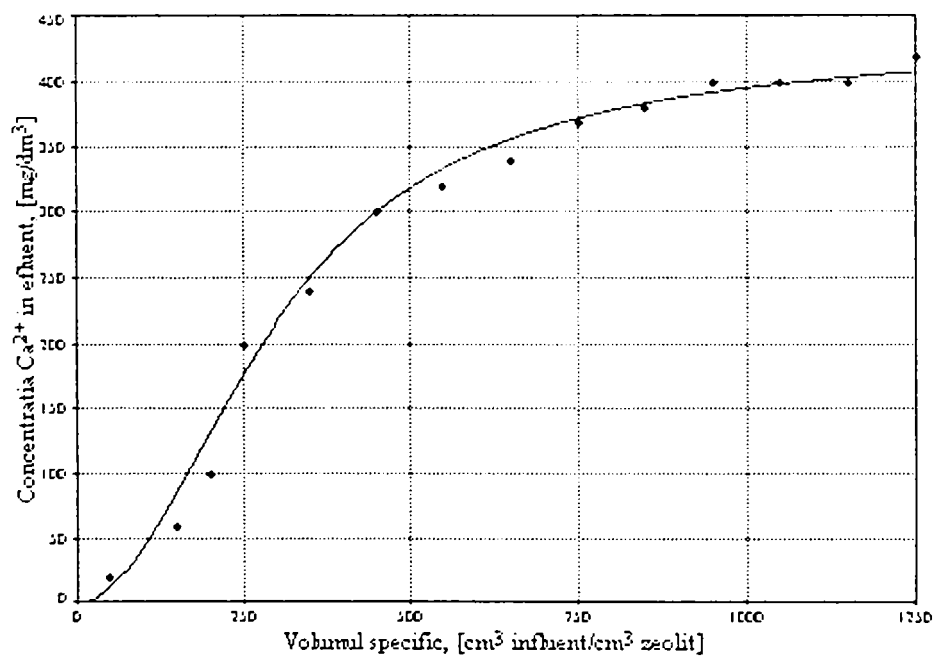
**Figura 17.** Dependența concentrației ionilor de  $\text{Ca}^{2+}$  în efluent în funcție de volumul specific, la o concentrație a influentului de  $120 \text{ mg/dm}^3$



**Figura 18.** Dependența concentrației ionilor de  $\text{Ca}^{2+}$  în efluent în funcție de volumul specific, la o concentrație a influentului de  $210 \text{ mg/dm}^3$



**Figura 19.** Dependența concentrației ionilor de  $\text{Ca}^{2+}$  în efluent în funcție de volumul specific, la o concentrație a influentului de  $280 \text{ mg}/\text{dm}^3$



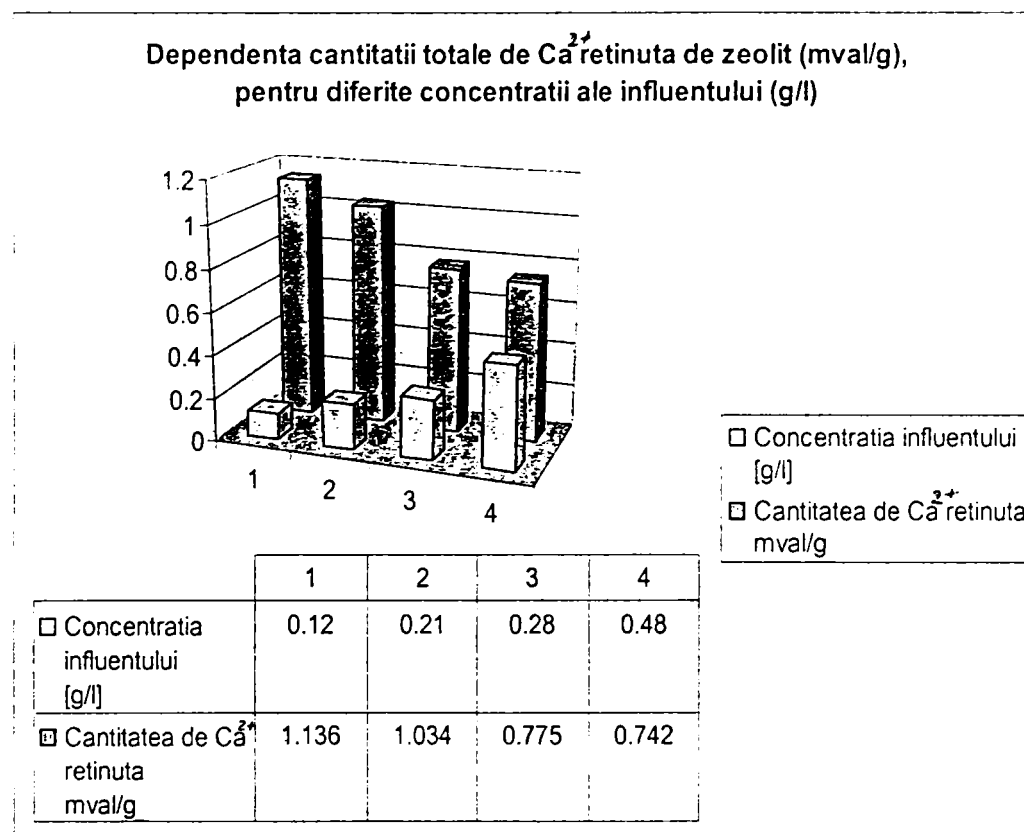
**Figura 20.** Dependența concentrației ionilor de  $\text{Ca}^{2+}$  în efluent în funcție de volumul specific, la o concentrație a influentului de  $420 \text{ mg}/\text{dm}^3$

Prelucrarea datelor experimentale a permis determinarea cantității de calciu reținută pe zeolit pentru diferitele concentrații de calciu ale influentului.

Cantitatea totală de calciu reținută pe zeolit (Z-Na) în funcție de concentrațiile inițiale ale influentului este prezentată în tabelul 16 și figura 21.

**Tabel 16.** Dependența cantității totale de calciu reținută de zeolit, pentru diferite concentrații ale influentului

Concentrația influentului [mg /dm <sup>3</sup> ]	Cantitatea de Ca <sup>2+</sup> reținută		
	[mg /cm <sup>3</sup> ]	[mg /g]	[mval /g]
120	19.37	22,85	1.136
210	17.6	20,76	1.034
280	13.55	15,640	0.7754
480	12.8	14,89	0,742



**Figura 21.** Dependența cantității totale de Ca<sup>2+</sup> reținută pe zeolit de concentrația influentului

Se constată că la concentrații ale influentului cuprinse între 120-210 mg  $\text{Ca}^{2+}$  l cantitatea de calciu reținută pe zeolit este mare de peste 1 mval/g.

În cazul în care se dorește o dedurizare parțială a apei folosită în industria alimentară se va ține cont de capacitatea de retenție a zeolitului, de volumul de influent trecut peste coloana echipată cu zeolit până la apariția punctului de ruptură, respectiv de evoluția concentrației ulterioare a ionilor de  $\text{Ca}^{2+}$  în efluent.

### 3.4.3. Studiul procesului de reținere a magneziului pe zeolit (Z-Na)

Studiile experimentale au urmărit reținerea magneziului pe zeolit (Z-Na) lucrându-se cu concentrații ale influentului cuprins între 121-508 mg  $\text{Mg}^{2+}$  /dm<sup>3</sup>

Rezultatele experimentale privind reținerea magneziului pe zeolit în forma sodiu (Z-Na) pentru diferite concentrații ale magneziului în influent sunt prezentate în tabelele 17, 18, 19, și 20 pentru concentrații de 121, 206, 315 și 508 mg  $\text{Mg}^{2+}$  /dm<sup>3</sup>.

**Tabel 17.** Dependența concentrației ionilor de  $\text{Mg}^{2+}$  în efluent în funcție de volumul specific, la o concentrație a influentului de 121 mg /dm<sup>3</sup>

Volumul specific [cm <sup>3</sup> influent/cm <sup>3</sup> zeolit]	Concentrația reziduală în efluent [mg /dm <sup>3</sup> ]	Cantitatea de magneziu reținută		
		[mg /cm <sup>3</sup> ]	[mg /g]	[mval /g]
5	36,3	1,67	1,96	0,163
10	96,8	2,13	2,50	0,208
20	108,9	2,35	2,76	0,229
25	114,0	2,48	2,91	0,241
30	115,0	2,51	2,94	0,245
35	121,0	2,51	2,94	0,245



**Tabel 18.** Dependența concentrației ionilor de  $Mg^{2+}$  în efluent în funcție de volumul specific, la o concentrație a influentului de  $206 \text{ mg /dm}^3$

Volumul specific [ $\text{cm}^3$ influent/ $\text{cm}^3$ zeolit]	Concentrația reziduală în efluent [mg $Mg^{2+}/\text{dm}^3$ ]	Cantitatea de magneziu reținută		
		[mg / $\text{cm}^3$ ]	[mg /g]	[mval /g]
5	133	1,45	1,69	0,141
10	187	1,81	2,11	0,176
15	200	1,93	2,25	0,187
20	206	1,93	2,25	0,187

**Tabel 19.** Dependența concentrației ionilor de  $Mg^{2+}$  în efluent în funcție de volumul specific, la o concentrație a influentului de  $315 \text{ mg /dm}^3$

Volumul specific [ $\text{cm}^3$ influent/ $\text{cm}^3$ zeolit]	Concentrația reziduală în efluent [mg / $\text{dm}^3$ ]	Cantitatea de magneziu reținută		
		[mg / $\text{cm}^3$ ]	[mg /g]	[mval /g]
2,5	181	1,33	1,55	0,129
5,0	290	1,57	1,83	0,152
7,5	296	1,75	2,04	0,169
10,0	302	1,97	2,18	0,180
15,0	314	1,97	2,18	0,180

**Tabel 20.** Dependența concentrației ionilor de  $Mg^{2+}$  în efluent în funcție de volumul specific, la o concentrație a influentului de  $508 \text{ mg /dm}^3$

Volumul specific [ $\text{cm}^3$ influent/ $\text{cm}^3$ zeolit]	Concentrația reziduală în efluent [ $\text{mg /dm}^3$ ]	Cantitatea de magneziu reținută		
		[ $\text{mg /cm}^3$ ]	[ $\text{mg /g}$ ]	[ $\text{mval /g}$ ]
2,5	363	1,45	1,69	0,141
5,0	484	1,69	1,97	0,164
7,5	496	1,81	2,11	0,175
10,0	508	1,81	2,11	0,175

Folosind datele experimentale obținute, prezentate în tabelele 17-20, s-a reprezentat grafic în figurile 22-25 evoluția concentrației reziduale a ionilor de magneziu din efluent în funcție de raportul dintre volumul de influent și volumul de zeolit din coloană, volumul specific pentru concentrațiile influentului cuprinse între  $121\text{-}508 \text{ mg Mg}^{2+}/\text{dm}^3$ .

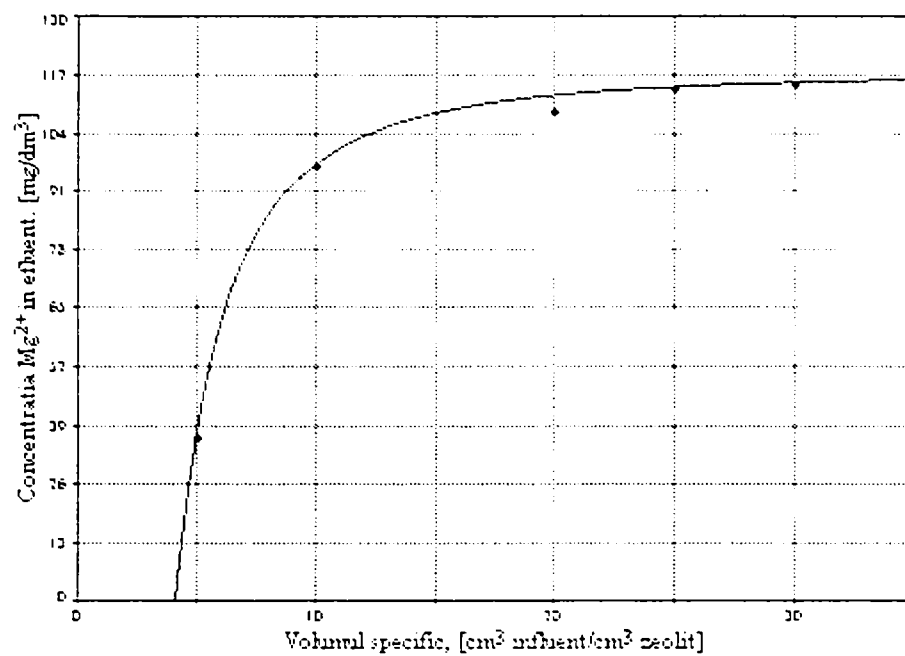


Figura 22. Dependenta concentrației ionilor de Mg<sup>2+</sup> în effluent în funcție de volumul specific, la o concentrație a influentului de 121 mg /dm<sup>3</sup>

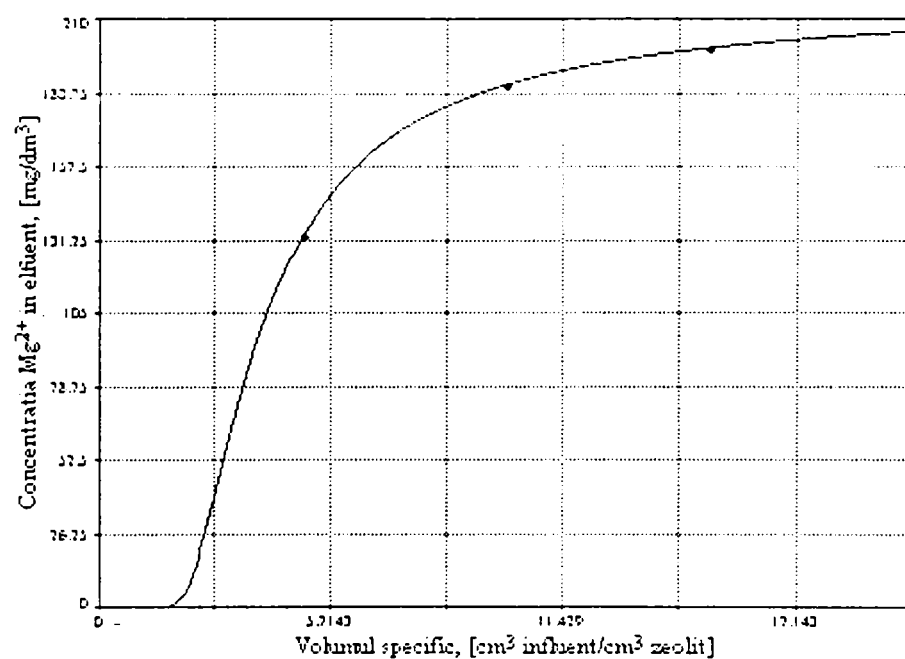


Figura 23. Dependenta concentrației ionilor de Mg<sup>2+</sup> în effluent în funcție de volumul specific, la o concentrație a influentului de 206 mg /dm<sup>3</sup>

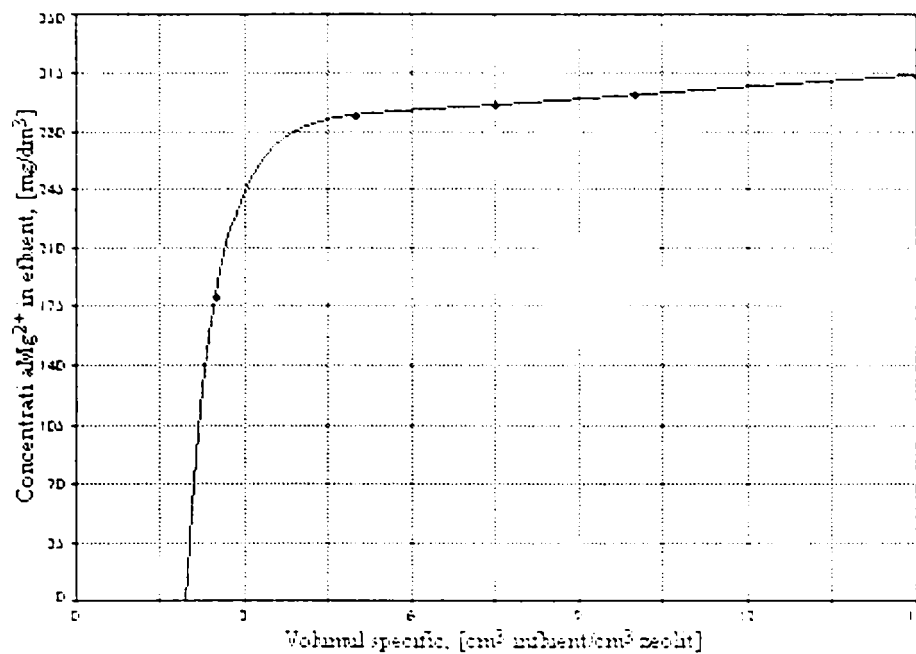


Figura 24. Dependența concentrației ionilor de Mg<sup>2+</sup> în efluent în funcție de volumul specific, la o concentrație a influentului de 315 mg /dm<sup>3</sup>

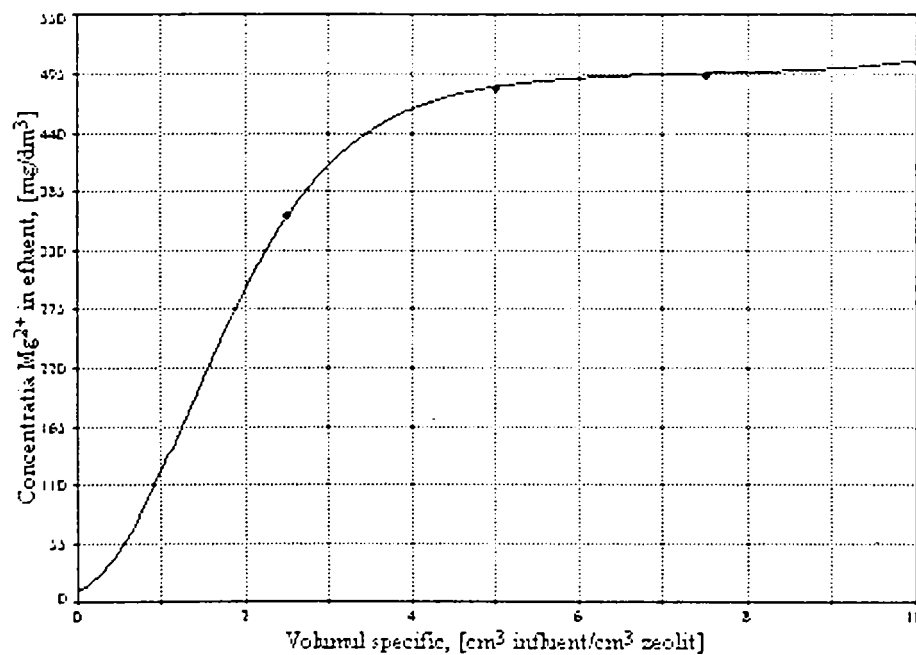
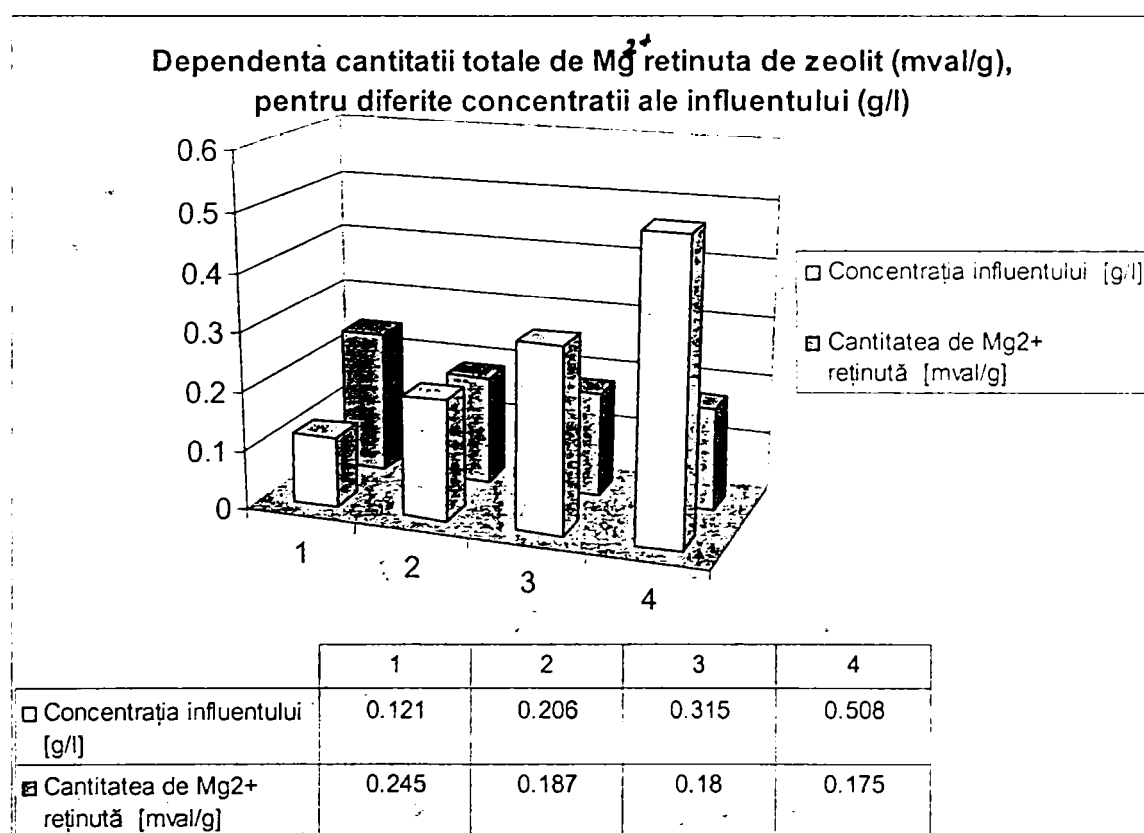


Figura 25. Dependența concentrației ionilor de Mg<sup>2+</sup> în efluent în funcție de volumul specific, la o concentrație a influentului de 508 mg /dm<sup>3</sup>

Prelucrarea datelor experimentale a permis determinarea cantității de magneziu reținută pe zeolit în funcție de concentrația influentului, tabelul 21 și figura 26.

**Tabel 21.** Dependența cantității totale de magneziu reținută de zeolit, de concentrația influentului

Concentrația influentului [mg /dm <sup>3</sup> ]	Cantitatea de Mg <sup>2+</sup> reținută		
	[mg/cm <sup>3</sup> ]	[mg/g]	[mval/g]
121	2,51	2.94	0.245
206	1,93	2.25	0.187
315	1,97	2.18	0.180
508	1.81	2.11	0.175



**Figura 26.** Dependența cantității totale de Mg<sup>2+</sup> reținută pe zeolit de concentrația influentului

Pentru concentrațiile influentului studiate în domeniul 121-508 mg  $Mg^{2+}/dm^3$  rezultă o reținere a magneziului pe zeolit cuprinsă între 0,17-0,24 mval/g, valoare de cca 4 ori mai redusă decât în cazul reținerii calciului.

#### 3.4.4. MODELAREA PROCESULUI DE SCHIMB IONIC ÎN REGIM DINAMIC [101, 110, 111]

Procesul de schimb cationic poate fi realizat, atât în condiții statice, cât și dinamice. În regim dinamic, stratul fix din apă în material zeolitic granulat reține cationii din apă în scopul îndepărtării lor. Modelul propus pentru schimbul cationic în condiții dinamice poate fi descris prin rata procesului de schimb ionic care se desfășoară într-un strat subțire de zeolit de o anumită suprafață prin care trece un volum mic ( $\Delta V$ ) de soluție ionică.

Rata schimbului între ionii din soluție și ionii din stratul subțire de zeolit poate fi exprimată conform relației:

$$dm_s/dt = k' (m_s^0 - m_s)(10^{-3}C_L^0 \Delta V - m_s) \quad (3.25.)$$

unde:

$m_s$  - este masa ionilor din soluția schimbați cu ionii din stratul de zeolit la timpul  $t$ ;

$\Delta V$  - volumul de soluție;

$m_s^0$  - capacitatea de schimb cationic a zeolitului raportată la ionii schimbabili din soluție;

$k'$  - constanta ratei de schimb;

$\Delta t = A' \Delta L / u_v$  - timpul de contact al volumului  $\Delta V$  de soluție cu stratul de

zeolit;

$A'$  - aria suprafeței secțiunii transversale minime a stratului de zeolit;

$d\Delta L$  - grosimea stratului de zeolit;

$u_i = \Delta V/dt$  - rata de trecere (rata fluxului) a soluției peste stratul de zeolit.

Integrând ecuația (1) de la  $i = 0$  la  $i = \Delta t$  obținem:

$$m_s = (\Delta m_s)_{i=1} = m_s^0 C_L^0 \Delta V [(\exp(10^{-3} k' C_L^0 \Delta V \cdot \Delta t - m_s^0) - 1) / (\exp(-10^{-3} k' C_L^0 \Delta V \cdot \Delta t) - 10^{-3} \cdot m_s^0)] \quad (3.26.)$$

$$(\Delta m_s)_n = C_L^0 (\Delta V)_n [m_s^0 - (m_s)_n] \cdot \{[\exp[10^{-3} k' C_L^0 (\Delta V)_n \cdot \Delta t - m_s^0 + (m_s)_n] - 1] / [\exp[10^{-3} k' C_L^0 (\Delta V)_n \cdot \Delta t - m_s^0] - 10^{-3} [m_s^0 - (m_s)_n]]\} \quad (3.27.)$$

unde:

$m_s = (\Delta m_s)_{i=1}$  și  $(\Delta m_s)_n$  - ionii cedăți din cantitatea de ioni de schimb din soluție, în stratul subțire de zeolit, după primul ( $i=1$ ), respectiv ultimul volum ( $i=n$ ),  $\Delta V$  trecut peste stratul de zeolit;

$(m_s)_n$  - masa de ioni din soluție, schimbați cu ionii de  $\text{Na}^+$  din zeolit după ce  $n$  volume  $(dV)_n$  trecute peste stratul de zeolit;

$m_s^0 - (m_s)_n = (m_s^0)_n$  - capacitate de schimb cationică a stratului de zeolit pentru ionii din soluție,  $(V)_n = \sum (\Delta V)_i = n \cdot \Delta V$  - volumul trecut peste strat.

Pentru  $\Delta V \rightarrow dV \rightarrow 0$ ,  $\exp[10^{-3} k' (V)_n m_s^0] \approx 1$ ,  
 $10^{-3} [m_s - (m_s)_n] \gg \exp[10^{-3} k' (V)_n m_s^0]$

și astfel ecuația (3.27) poate fi transformată în următoarele ecuații diferențiale:

$$(\Delta m_s)_n / (\Delta V)_n = d(m_s)_v / dV = 10^{-3} C_L^0 \{ 1 - \exp(-km_s^0/u_v) \exp[k(m_s)_v/u_v] \} \quad (3.28.)$$

Soluția analitică a ecuației (3.28.) este:

$$(m_s)_v (u_v/k) \ln \left\{ \exp(10^{-3} k C_L^0 V/u_v) / [1 + \exp(-km_s^0/u_v) [\exp(10^{-3} k C_L^0 V/u_v) - 1]] \right\} \quad (3.29.)$$

unde:

$(m_s)_v$  - cantitatea de cationi din soluția schimbată cu ionii de  $\text{Na}^+$  din zeoliți.

$V$  - volumul de soluție trecut peste stratul de zeolit;

$$k = k' u_v \Delta t = k A' \Delta L$$

$(C_L)_v$  - concentrația cationilor;

$V$  - volumul de soluție.

$$(C_L)_v = C_L^0 - 10^3 (m_s)_v / V = C_L^0 - (10^3 u_v / k V) \ln \left\{ \exp(10^{-3} k C_L^0 V/u_v) / [1 + \exp(-km_s^0/u_v) \cdot [\exp(10^{-3} k C_L^0 V/u_v) - 1]] \right\} \quad (3.30.)$$

Ecuațiile (3.29.) și (3.30.) descriu schimbările dintre cantitatea de cationi din soluție schimbați cu ionii de  $\text{Na}^+$  din zeoliți din volumul  $V$  de soluție trecută peste stratul de zeolit  $(m_s)_v$  și concentrația cationilor  $(C_L)_v$  din volumul  $V$  de soluție în condițiile determinate de valorile specifice ale  $C_L^0$ ,  $m_s^0$  și  $u_v$ .

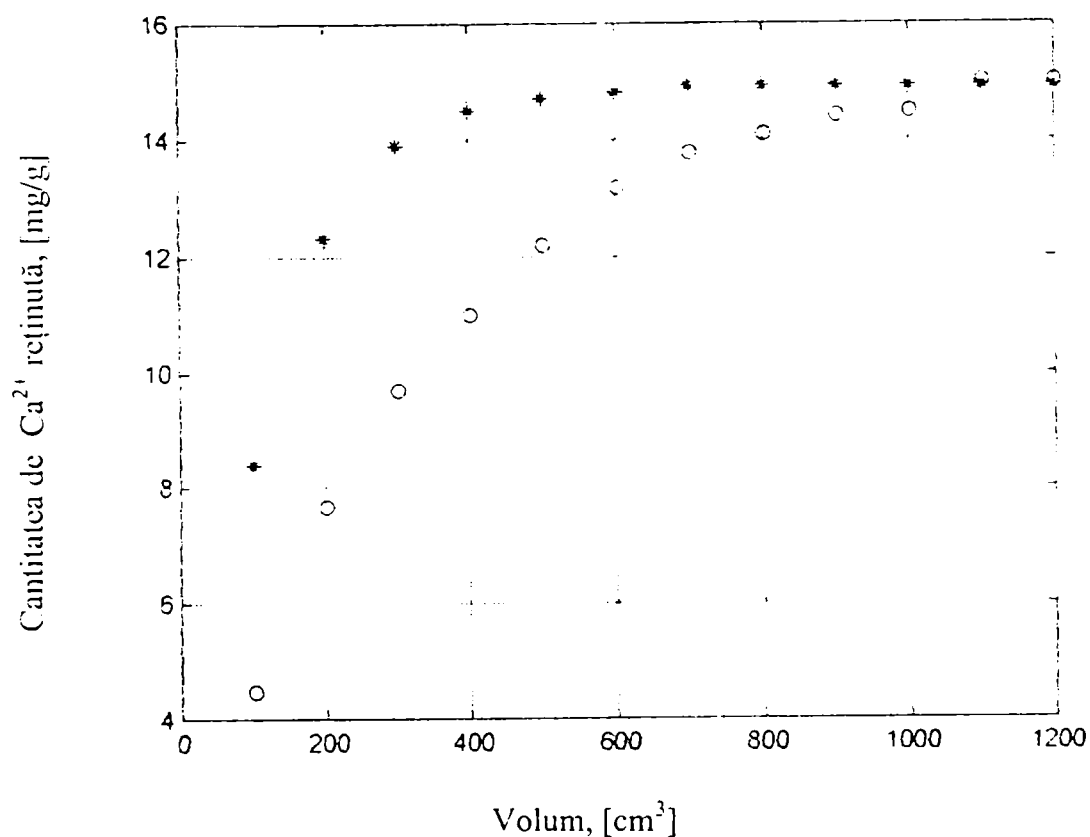
Datele inițiale utilizate pentru modelare sunt:

- concentrația influentului  $420 \text{ mg Ca}^{2+}/\text{dm}^3$



- raza particulei de zeolit 0,2 mm
- debitul de curgere a influentului prin coloană 1.6 cm<sup>3</sup>/min.

Rezultatele obținute în urma programării în Matlab a schimbului continuu între ionii de Ca<sup>2+</sup> din influent și ionii de Na<sup>+</sup> din particulele de zeolit conform modelului propus, sunt prezentate în figura 27. comparativ cu datele experimentale obținute, pentru influentul de concentrație 420 mg Ca<sup>2+</sup>/dm<sup>3</sup>.



**Figura 27.** Dependența concentrației Ca<sup>2+</sup> în efluent în funcție de volumul de influent trecut peste stratul de zeolit.

\* - puncte determinate experimental; • - puncte determinate în urma modelării matematice

Validitatea modelului este confirmată de corelația dintre valorile măsurate experimental și cele calculate conform modelării, dar se remarcă faptul că rezultatele modelării nu coincid întru totul cu cele obținute experimental, constatându-se o mai rapidă epuizare a zeolitului prin analiza teoretică, conform modelului.

## CONCLUZII

- Gradul de retenție scade cu creșterea concentrației ionului divalent, datorită faptului că în procesul de schimb ionic, concentrația lui este limitată de capacitatea totală de schimb a zeolitului.
- Se constată o afinitate crescută a zeolitului activat în forma sodiu (Z-Na) pentru ionii de calciu din influent comparativ cu cea pentru ionii de magneziu. Având în vedere însă diferența de concentrație a acestor ioni în apă ( de obicei conținutul de calciu este mult mai mare decât cel de magneziu) dedurizarea apei poate fi realizată prin scăderea într-o mai mare pondere a concentrația ionilor de  $\text{Ca}^{2+}$ .
- Folosirea zeolitului clinoptilolitic în forma sodiu în scopul tratării apei utilizate în industria alimentară este justificată de afinitatea zeolitului pentru ionii de calciu din apă, de caracterul netoxic al zeolitului natural atestat de Comunitatea Europeană [7, 112-114], precum și din considerente economice, costul fiind mai redus decât în cazul cationiților sintetici.

## CAPITOLUL 4

### DOPAREA CU OLIGOELEMENTE A ZEOLITULUI NATURAL ÎN VEDEREA UTILIZĂRII ÎN DEZINFECȚIA APEI DE PROCES DIN INDUSTRIA ALIMENTARĂ

#### 4.1. GENERALITĂȚI

Pentru dezinfecția apei se utilizează în mod curent clorul, care în anumite condiții determină formarea compușilor organici clorurați, compuși toxici pentru consumatorul de apă. [11, 115-121]

Plecând de la dezideratul conform căruia dezinfecția sigură și minimizarea concentrației produșilor organici toxici trebuie să fie principala preocupare în procesul de obținere a apei utilizate în industria alimentară pentru protecția sănătății consumatorului, în studiul efectuat s-a încercat utilizarea unor materiale noi pe bază de zeolit dopate cu metale grele (Cu, Ag) [122-127].

Efectul antimicrobian este atribuit stării ionice a metalelor (Cu, Ag) reținute de zeolitul clinoptilolitic prin schimb ionic, metale care manifestă proprietăți oligodinamice. Oligodinamia este definită drept capacitatea unor ioni ai metalelor grele (Ag, Cu) care în concentrație foarte mică distrug unele microorganisme [128-132]

Sunt prezentate în literatură teste biologice asupra unor specii de microorganisme: *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumoniae* și *Escherichia coli*, care au fost distruse sub acțiunea zeolitului dopat cu argint.

Efectul oligodinamic, al metalelor grele, în particular al argintului depinde de solubilitatea metalului și de viteza de pătrundere prin ionizare a Ag coloidal în protoplasma bacteriilor. După unii cercetători bacteriile secretă acid lactic care

reacționează cu ionii de argint, formând lactatul de argint care leagă albumina, sterilizând celula.

Cuprul prezintă și el proprietăți oligodinamice. Ionul de cupru este un algicid puternic utilizat la dezinfectia apelor care se stochează. Este un bactericid static puternic, dar inactiv asupra sporilor.

În cercetările experimentale întreprinse s-au urmărit studii cinetice, termodinamice privind reținerea argintului pe zeolit clinoptilolitic natural modificat chimic în forma sodiu, Z-Na, precum și studii în regim dinamic privind reținerea  $\text{Ag}^+$  și  $\text{Cu}^{2+}$  din soluții de diferite concentrații.

#### **4.2. STUDII CINETICE ASUPRA PROCESULUI DE SCHIMB, $\text{ZNa}^+ \leftrightarrow \text{ZAg}^+$ [38, 52]**

Schimbul ionic în zeoliți fiind un proces de transfer de masă în sistem eterogen, procesele de difuzie determină viteza globală a procesului de schimb ionic. Studiile cinetice au urmărit stabilirea coeficientului de difuzie a procesului [62, 64, 65, 96, 97].

##### **4.2.1. Modul de lucru**

Pentru studiul cinetic al procesului de schimb, probe de câte  $50 \text{ cm}^3$  soluție, conținând ionul  $\text{Ag}^+$  în care s-a adăugat câte 1 g zeolit, au fost menținute sub agitare la durate de timp bine definite.

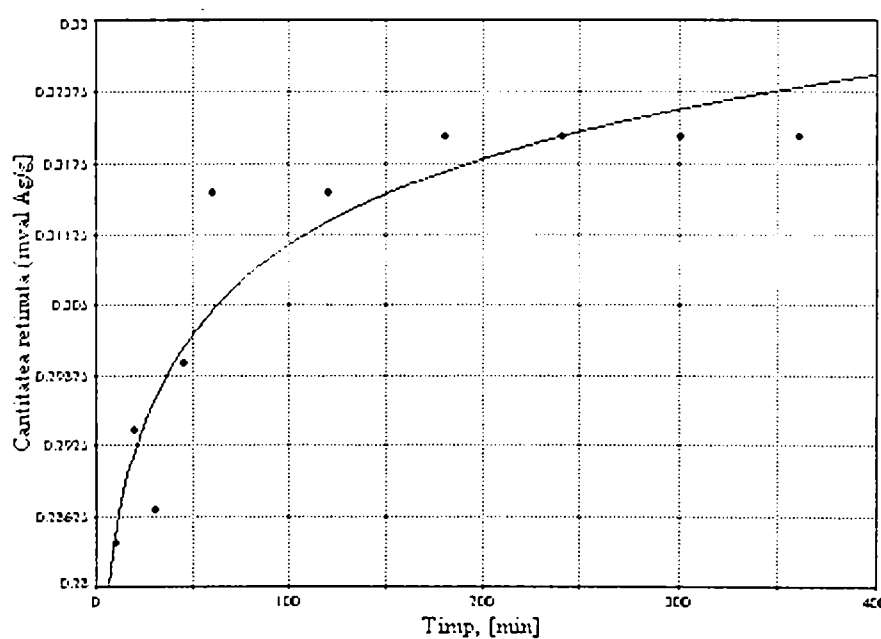
Zeolitul s-a separat prin centrifugare, supernatantul a fost analizat. Analiza  $\text{Ag}^+$  s-a efectuat prin spectroscopie de absorbție atomică utilizând un aparat tip VARIAN SPECTRA A 110.

#### 4.2.2. Cinetica schimbului

În cercetările de laborator s-a urmărit dependența de timp concentrația reziduală a  $\text{Ag}^+$ , respectiv a a capacității de reținere a zeolitului Z-Na față de ionul  $\text{Ag}^+$ . Datele experimentale sunt prezentate în tabelul 22. și figura 28.

**Tabelul 22.** Dependența de timp a concentrației reziduale a  $\text{Ag}^+$  și a cantității de argint reținute pe zeolit, la o concentrație inițială de  $435 \text{ mg Ag}^+/\text{dm}^3$

Proba	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Timp, [min]	10	20	30	45	60	120	180	240	300	360
Concentrația reziduală $[\text{mgAg}^+/\text{dm}^3]$	127,4	116,8	114	111	94,8	94,8	89,4	89,4	89,4	89,4
Cantitatea reținută $[\text{mg Ag}^+/\text{g zeolit}]$	30,76	31,82	32,1	32,4	34,02	34,02	34,56	34,56	34,56	34,56
Cantitatea reținută $[\text{mval Ag}^+/\text{g zeolit}]$	0,284	0,294	0,287	0,30	0,315	0,315	0,320	0,320	0,320	0,320



**Figura 28.** Dependența de timp a cantității de  $\text{Ag}^+$  reținută de zeolitul activat în forma  $\text{Na}^+$ , la  $25^\circ\text{C}$

Pe baza datelor experimentale se determină coeficientul de difuzie al procesului de schimb [38].

Din datele experimentale se calculează gradul de schimb  $U(t)$  cu relația:

$$U(t) = Q_t / Q_e$$

unde:  $Q_t$  și  $Q_e$  – reprezintă cantitatea de ioni schimbată la timpul  $t$  și la echilibru.

Din tabelele lui Reichenberg [95] s-au determinat valorile parametrului  $B \cdot t$  în funcție de gradul de schimb  $U(t)$ . Datele obținute sunt redate în tabelul 23.

**Tabelul 23.** Dependența de timp a gradului de schimb și a parametrului  $B \cdot t$

<b>Timp (s)</b>	8	12	15	20
<b>Gradul de schimb <math>U(t)</math></b>	0,78	0,81	0,86	0,89
<b>Parametrul <math>B \cdot t</math></b>	1,028	1,171	1,468	1,710

Reprezentarea grafică a parametrului  $B \cdot t$  funcție de timp (figura 29) permite evaluarea frecvenței caracteristice  $B$ . Din panta drepte rezultă:

$$B = 1,87 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Coeficientul de difuzie  $D_1$  se calculează în relația:

$$D_1 = B \cdot R^2 / \pi^2$$

unde:  $R$  – raza particulei de zeolit [cm].

Considerând că particulele de zeolit au o rază medie de  $R = 0,02$  cm, valoarea coeficientului de difuzie a ionilor de argint în zeolit are valoare:

$$D_1 = 0,759 \cdot 10^{-10} \text{ cm/s.}$$

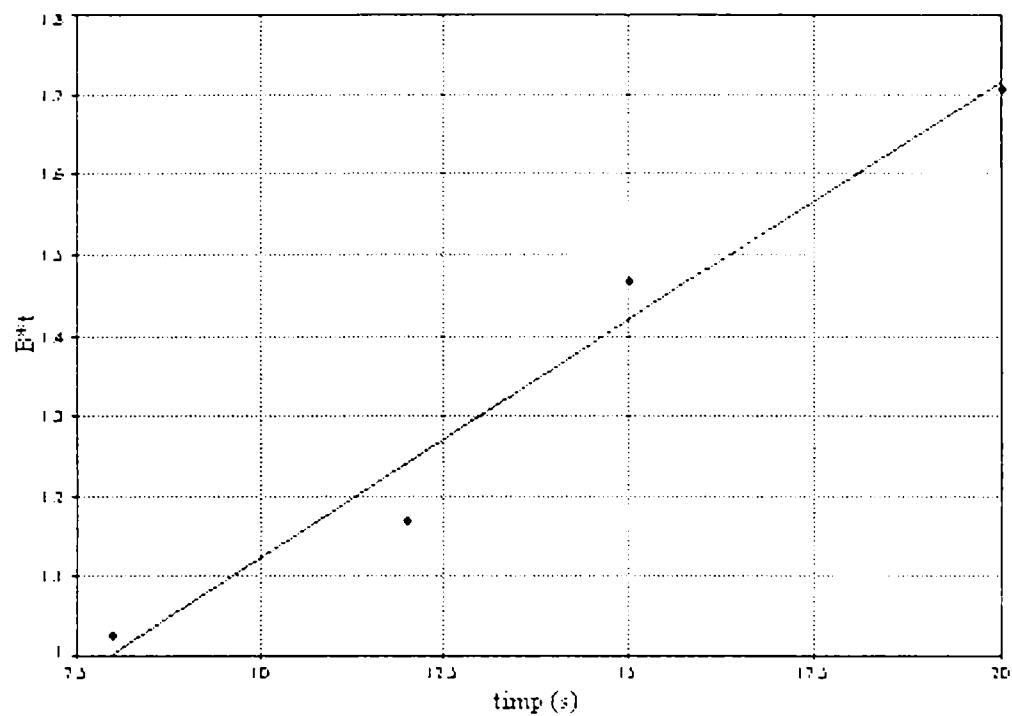
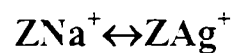


Figura 29. Dependenta de timp a parametrului B·t

#### 4.3. STUDII TERMODINAMICE ASUPRA PROCESULUI DE SCHIMB



Studiile termodinamice efectuate asupra echilibrului din sistemul:

$\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+$  au urmărit trasarea izotermei de schimb a procesului în scopul aprecierii selectivității zeolitului pentru ionul de argint.



### 4.3.1. Modul de lucru

Reacția chimică care a stat la baza acestor studii a fost:



Echilibrul procesului de schimb s-a studiat pentru soluția având concentrația de 435 mg  $\text{Ag}^+/\text{dm}^3$ , pH inițial al soluțiilor a fost ajustat cu soluție  $\text{HNO}_3$  1M la valoarea de 3 spre a se evita hidroliza ionului  $\text{Ag}^+$  în cursul procesului de schimb. S-a utilizat un pH-metru tip INOLAB.

Probe conținând cantități de zeolit cuprinse între 0.1-1.2 g au fost contactate cu câte 50 ml soluție conținând ionul  $\text{Ag}^+$  și menținute sub agitare într-un termostat tip Shaker BATH la temperatura de  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . La atingerea echilibrului zeolitul s-a separat prin centrifugare iar în supernatant s-a determinat concentrația ionului  $\text{Ag}^+$ .

Pentru studiul procesului de schimb ionic ecuația (4.1.) s-au utilizat relațiile de calcul existente în literatură [52, 105, 106].

Calculul fracțiilor echivalente ale ionilor  $\text{Ag}^+$  în soluție ( $\text{Ag}_s^+$ ) și în faza solidă ( $\text{Ag}_z^+$ ) s-a efectuat pe baza relației:

$$\text{Ag}_s^+ = C_e / C_0 \quad (4.2.)$$

unde:  $C_e$  – concentrația cationului  $\text{Ag}^+$  la echilibru;

$C_0$  – concentrația inițială a soluției;

$$\text{Ag}_z^+ = \frac{\text{nr. echivalenți cationi de schimb (mval } \text{Ag}^+/\text{g zeolit)}}{\text{CTS}} \quad (4.3.)$$

în care: CTS – capacitatea maximă de schimb a zeolitului (mval/g zeolit).

Aplicând legea acțiunii maselor echilibrului de schimb reprezentat prin reacțiile 4.1. și 4.2. pentru determinarea coeficientului rațional de selectivitate  $K_{Na^+}^{Ag^+}$ , respective a coeficientului de selectivitate corectat  $K'_{Na^+}^{Ag^+}$  rezultă relația:

$$K_{Na^+}^{Ag^+} = Na_s^+ \cdot Ag_z^- / Na_z^- \cdot Ag_s^- \quad (4.4)$$

$$K'_{Na^+}^{Ag^+} = K_{Na^+}^{Ag^+} \cdot (\gamma_{\pm NaNO_3}^2 / \gamma_{\pm AgNO_3}^2) \quad (4.5)$$

unde:  $Na_s^+$ ,  $Na_z^+$  - fracțiile echivalente ale cationului  $Na^+$  în soluție respective în faza solidă.

$\gamma_{\pm NaNO_3}$ ,  $\gamma_{\pm AgNO_3}$  -coeficienții de activitate ai sărurilor în soluție.

Coeficienții de activitate ai sărurilor în soluție s-au determinat cu relațiile:

$$\log_{\pm} = -0,505 \cdot z_+ \cdot z_- \cdot \sqrt{\mu} \quad (4.6)$$

Pentru calculul constantei termodinamice de echilibru  $K_a$ , se utilizează relația:

$$\ln K_a = (Z_{Na} - Z_{Ag}) + \int_0^1 \ln K'_{Na^+}^{Ag^+} \cdot d Ag^+ \quad (4.7)$$

iar valoarea integralei din membrul drept al relației 4.7., se determină grafic.

### 4.3.2. Termodinamica schimbului

Datele experimentale obținute asupra echilibrului în sistemul  $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+$  sunt prezentate în tabelul 24.

**Tabelul 24.** Datele experimentale și de calcul privind echilibrul în sistemul  $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+$  la 25°C (Ce – concentrația la echilibru; Co - concentrația inițială)

Nr. probă	Cantitatea de zeolit [g/dm <sup>3</sup> ]	Concentrația la echilibru [mval/dm <sup>3</sup> ]	Co-Ce [mval/dm <sup>3</sup> ]
1	2,25	2,45	1,57
2	4,87	1,61	2,41
3	6,93	1,07	2,95
4	9,64	0,86	3,16
5	12,20	0,65	3,37
6	15,30	0,53	3,50
7	22,87	0,32	3,70

Capacitatea maximă de schimb a zeolitului determinată experimental și admisă în calcul este de 1,2 mval/g.

Pe baza datelor din tabelul 24. cu ajutorul relațiilor 4.2 și 4.3 s-au calculat fracțiile echivalente ale ionului argint în soluție și în zeolit, respective valorile fracțiilor echivalente ale ionului de sodiu în zeolit și soluție, folosind relațiile:

$$\text{Ag}_z^+ + \text{Na}_z^+ = 1$$

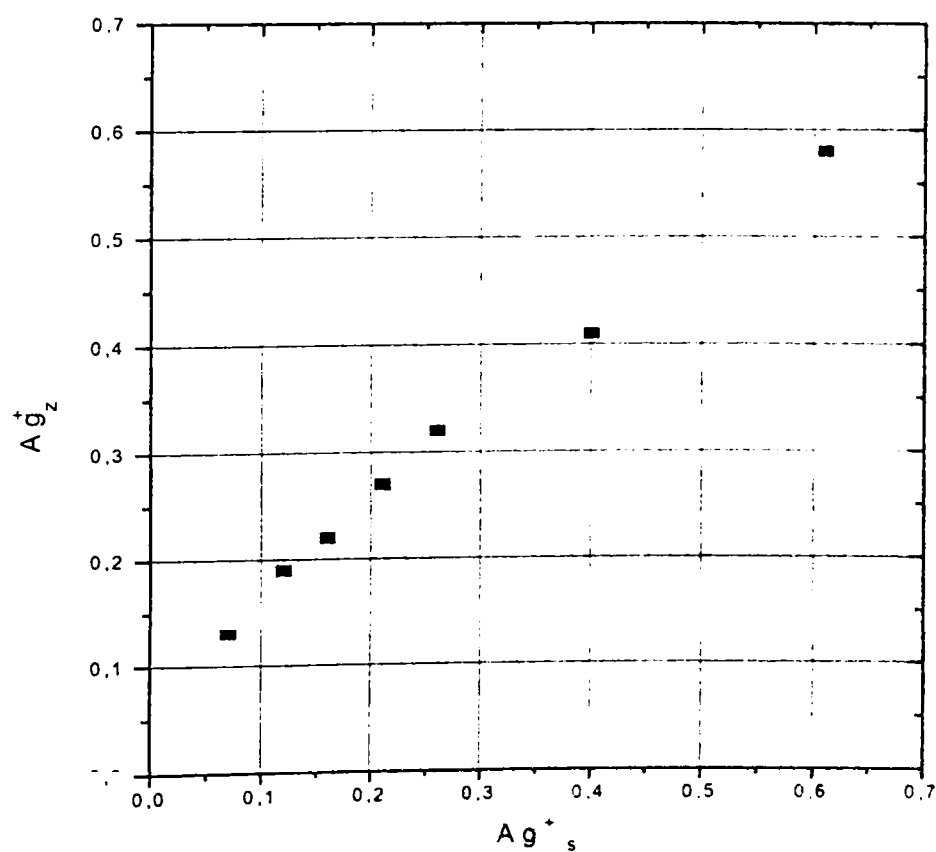
$$\text{Ag}_s^+ + \text{Na}_s^+ = 1$$

Datele obținute sunt redate în tabelul 25.

**Tabelul 25.** Valorile fracțiilor echivalente ale cationilor participanți la procesul de schimb  $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+$

Nr proba	$\text{Ag}_z^+$	$\text{Ag}_s^+$	$\text{Na}_z^+$	$\text{Na}_s^+$
1	0,58	0,61	0,42	0,39
2	0,41	0,40	0,59	0,60
3	0,32	0,26	0,68	0,74
4	0,27	0,21	0,73	0,79
5	0,22	0,16	0,78	0,84
6	0,19	0,12	0,81	0,88
7	0,13	0,07	0,87	0,93

Pe baza datelor din tabelul 25 s-a construit izoterma de schimb (figura 30.).



**Figura 30.** Izoterma de schimb ionic pentru procesul  $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+$

Calculul coeficientului rațional de selectivitate  $K_{Na^+}^{Ag^+}$  respective a coeficientului de selectivitate corectat  $K'_{Na^+}^{Ag^+}$  s-a făcut conform relațiilor 4.4. și 4.5., valorile obținute sunt prezentate în tabelele 26. și 27.

**Tabelul 26.** Valorile coeficienților de activitate

Nr. probei	$\gamma_{\pm AgNO_3}$	$\gamma_{\pm NaNO_3}$
1	0,9462	0,9549
2	0,9549	0,9447
3	0,9627	0,9388
4	0,9664	0,9369
5	0,9709	0,9347
6	0,9738	0,9336
7	0,9794	0,9317

**Tabelul 27.** Valorile parametrilor calculați

Nr. probei	$K_{Na^+}^{Ag^+}$	$(\gamma_{\pm AgNO_3}^2)$	$(\gamma_{\pm NaNO_3}^2)$	$K'_{Na^+}^{Ag^+}$	$\log K'_{Na^+}^{Ag^+}$
1	0,8829	0,8952	0,9120	0,9018	-0,0449
2	1,0423	0,9120	0,8924	1,0592	0,025
3	1,3393	0,9268	0,8814	1,2735	0,105
4	1,3913	0,9340	0,8778	1,3212	0,121
5	1,4807	0,9427	0,8737	1,3708	0,137
6	1,7201	0,9484	0,8717	1,6032	0,205
7	1,9852	0,9594	0,8681	1,7947	0,254

Pe baza datelor din tabelele 25, 26 și 27 s-a determinat grafic (figura 31.) valoarea integralei din membrul drept al relației 4.7., calculându-se constanta termodinamică de echilibru  $K_a$ , pentru procesul  $Na^+ \leftrightarrow Ag^+$  la temperatura de 298°K.

Valoarea acestuia este:  $\ln K_a = 0,2748$

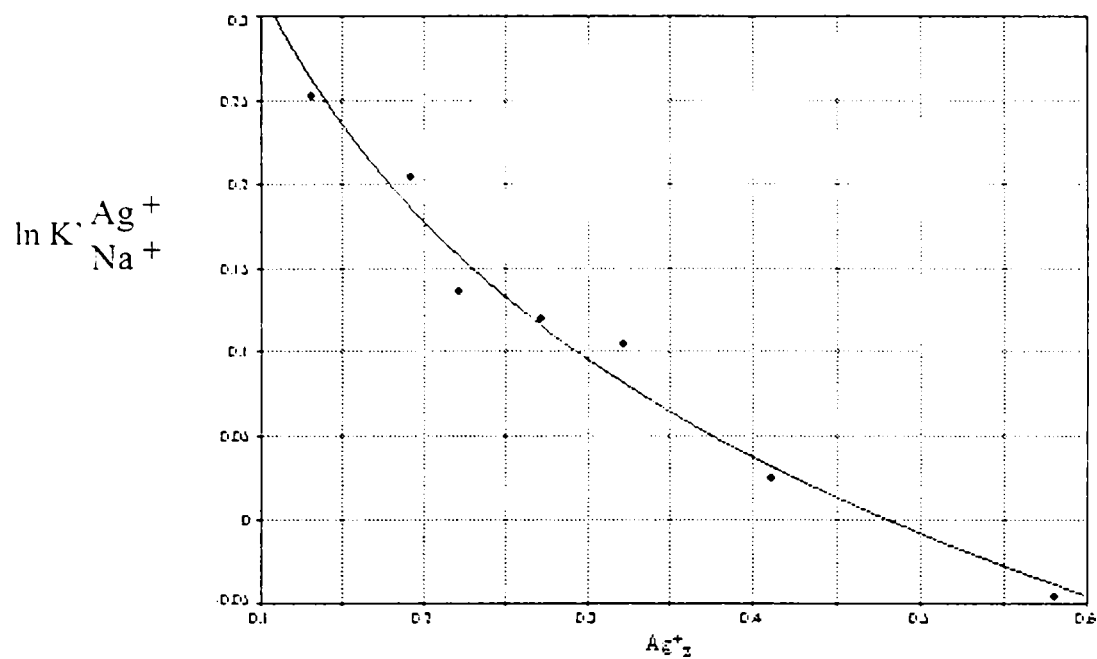


Figura 31. Dependența  $\ln K_{Na^+}^{Ag^+}$  de fracția echivalentă  $Ag_2^{+2}$  la 25°C.

Cu ajutorul relației termodinamice a lui Gibbs:

$$\Delta G_T^0 = -\frac{RT}{Z_{Na^+} \cdot Z_{Ca^{2+}}} \cdot \ln K_a \quad (4.8.)$$

s-a calculat entalpia liberă a procesului:

$$\Delta G_T^0 = -680,83 \text{ J/mol}$$

Pe baza izotermei de schimb (figura 30) pentru o valoare bine definită a fracției echivalente cu ajutorul relației:

$$\alpha_{Na^+}^{Ag^+} = (Ag_z \cdot Na_s) / (Ag_s \cdot Na_z) \quad (4.9.)$$

s-a determinat factorul de separare la 25°C:

$$\alpha_{Na^+}^{Ag^+} = 1,04$$

Poziția izotermei de schimb deasupra diagonalei (figura 30.) precum și valoarea supraunitară a factorului de separare, indică selectivitatea zeolitului clinoptilolitic pentru ionul argint, schimbul ionic fiind spontan [38, 39].

#### 4.4. STUDII ÎN REGIM DINAMIC PRIVIND REȚINEREA $\text{Cu}^{2+}$ ȘI $\text{Ag}^+$ PE ZEOLIT

Cercetările experimentale au vizat testarea zeolitului clinoptilolitic activat chimic în forma sodiu (Z-Na) în procesul reținerii ionilor de cupru și argint, în vederea utilizării în dezinfectia apei.

##### 4.4.1. Mod de lucru

S-a lucrat cu ape sintetice la concentrații diferite, atât pentru cupru, cât și pentru argint, utilizând  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , respectiv  $\text{AgNO}_3$ , reactiv chimic pur.

Instalația de laborator este formată din coloana cu diametrul de 1.5 cm, în care s-a introdus  $10 \text{ cm}^3$  zeolit tratat chimic (Z-Na), cu o granulație cuprinsă între 315-500  $\mu\text{m}$ .

Influentul cu conținut de cupru, respectiv de argint, este percolat peste patul fix de zeolit Z-Na la o încărcare specifică a coloanei de  $10 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{h}$ . Influentul circulă de sus în jos peste zeolitul activat chimic Z-Na când se rețin cationii prin schimb ionic, coloana fiind în stare de funcționare până când concentrația finală a efluentului prelevat este egală cu concentrația inițială a influentului.

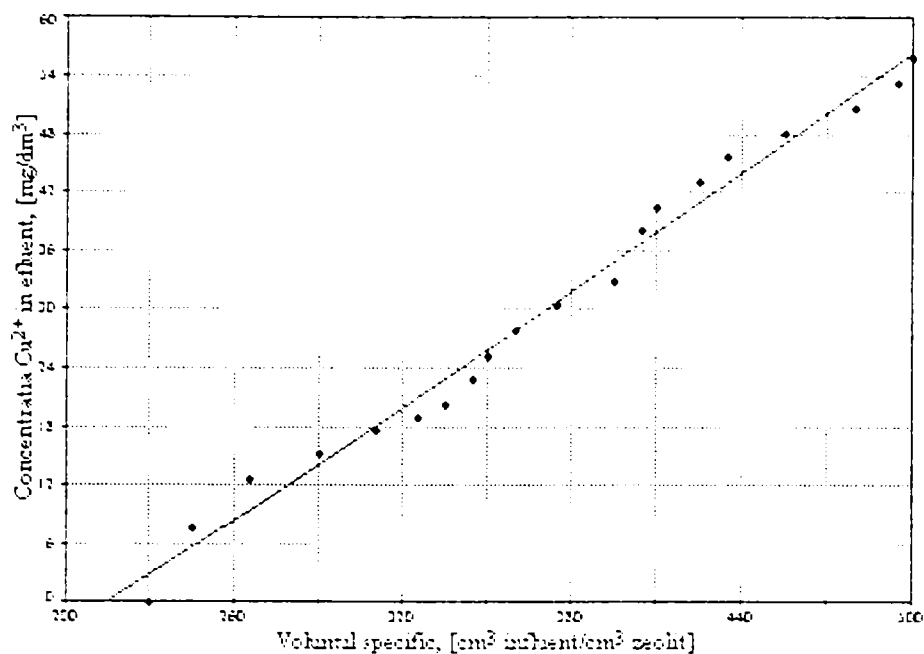
#### 4.4.2. Studiul procesului de reținere a cuprului pe zeolit (Z-Na)

Rezultatele experimentale privind reținerea cuprului pe zeolit în forma sodiu (Z-Na) pentru diferite concentrații ale cuprului în influent sunt prezentate în tabelele 28, 29, 30 și 31 respectiv în figurile 32, 33, 34 și 35 pentru concentrații de 55.100 .300 și 500 mg Cu<sup>2+</sup> /dm<sup>3</sup>.

**Tabel 28.** Dendența de volumul specific de influent a concentrației reziduale a cuprului în efluent și a cantității de cupru reținută de zeolit la o concentrație de 55 mg Cu<sup>2+</sup>/dm<sup>3</sup> în influent.

Volumul specific [cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> ]	Concentrația reziduala [mg Cu <sup>2+</sup> /dm <sup>3</sup> ]	Cantitatea Cu <sup>2+</sup> reținută		
		[g /cm <sup>3</sup> ]	[mg /g tuf]	[mval /g tuf]
230	0	12.85	14.98	0.47
245	7.62	13.57	15.81	0.49
265	12.7	14.44	16.83	0.52
290	15.24	15.45	18.01	0.56
310	17.78	16.22	19.90	0.59
325	19.05	16.77	19.54	0.61
335	20.32	17.12	19.95	0.62
345	22.86	17.45	20.34	0.63
350	25.4	17.60	20.51	0.64
360	27.94	17.88	20.84	0.65
375	30.48	18.26	21.28	0.66
395	33.02	18.72	21.82	0.68
405	38.1	18.90	22.03	0.69
410	40.64	18.98	22.12	0.69
425	43.18	19.17	22.34	0.70
435	45.72	19.27	22.46	0.70
455	48.26	19.42	22.63	0.71
480	50.8	19.55	22.78	0.71
495	53.34	19.59	22.83	0.71
500	55.88	19.59	22.83	0.71

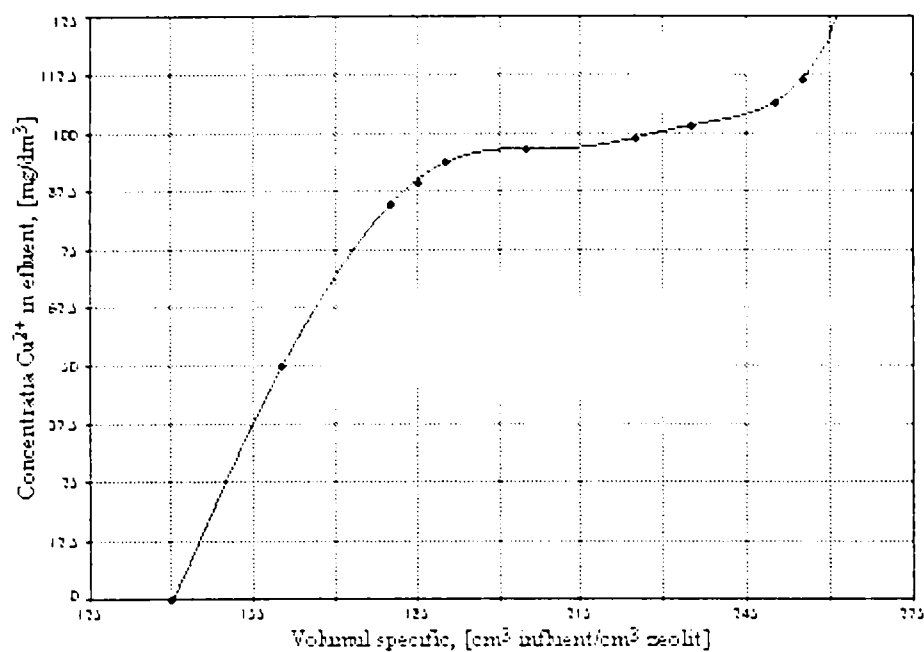




**Figura 32.** Dependența concentrației ionilor de  $\text{Cu}^{2+}$  din effluent în funcție de volumul specific, la o concentrație a influentului de  $55 \text{ mg Cu}^{2+}/\text{dm}^3$

**Tabel 29.** Dendența de volumul specific de influent a concentrației reziduale a cuprului în effluent și a cantității de cupru reținută de zeolit la o concentrație de  $100 \text{ mg Cu}^{2+}/\text{dm}^3$  în influent.

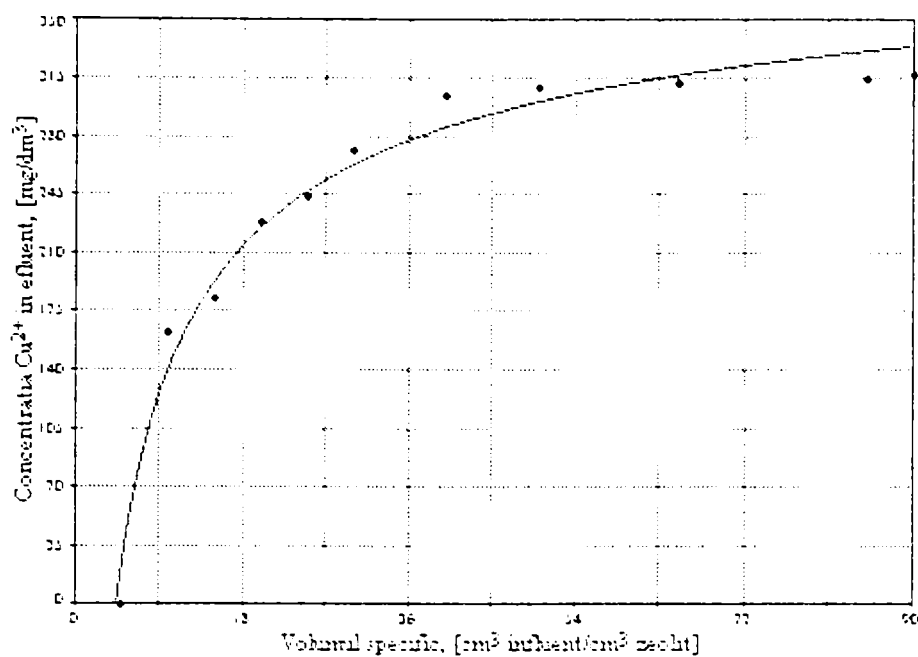
Volumul specific [ $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ ]	Concentrația reziduală [ $\text{mg Cu}^{2+}/\text{dm}^3$ ]	Cantitatea $\text{Cu}^{2+}$ reținută		
		$\text{mg}/\text{cm}^3$	$\text{mg}/\text{g tuf}$	$\text{mval}/\text{g tuf}$
140	0	15.64	18.23	0.57
160	49.96	16.94	19.74	0.62
180	85.04	17.47	20.36	0.64
185	89.53	17.61	20.52	0.64
190	93.98	17.69	20.63	0.64
205	96.52	17.92	20.88	0.65
225	99.06	18.18	21.19	0.66
235	101.6	18.28	21.30	0.66
250	106.68	18.35	21.39	0.67
255	111.76	18.35	21.39	0.67



**Figura 33.** Dependenta concentrației ionilor de  $\text{Cu}^{2+}$  din effluent în funcție de volumul specific, la o concentrație a influentului de  $100 \text{ mg Cu}^{2+}/\text{dm}^3$

**Tabel 30.** Dependenta de volumul specific de influent a concentrației reziduale a cuprului în effluent și a cantității de cupru reținută de zeolit la o concentrație de  $300 \text{ mg Cu}^{2+}/\text{dm}^3$  în influent.

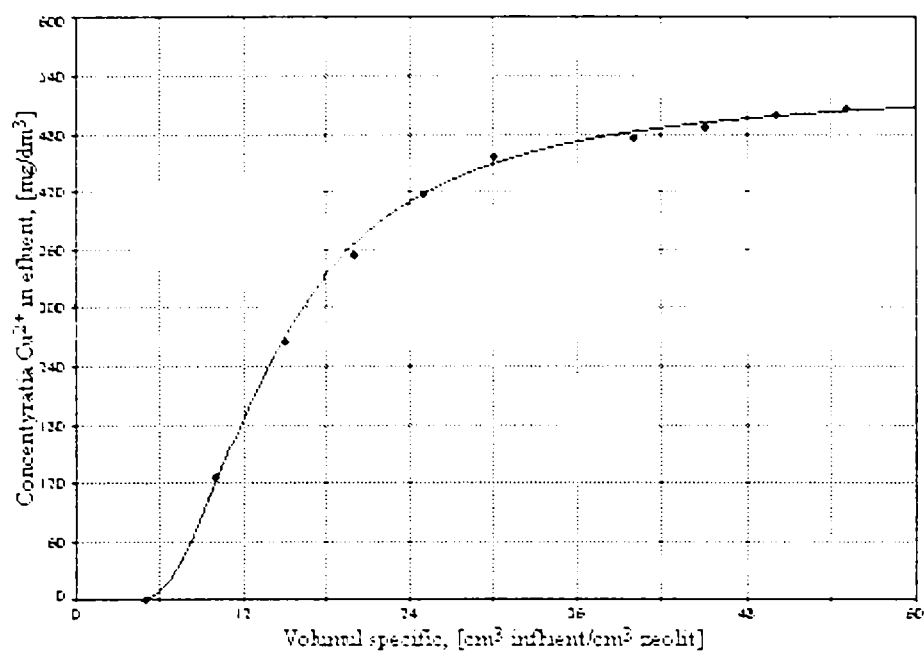
Volumul specific [ $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ ]	Concentrația reziduală [ $\text{mg Cu}^{2+}/\text{dm}^3$ ]	Cantitatea $\text{Cu}^{2+}$ reținută		
		[ $\text{mg}/\text{cm}^3$ ]	[ $\text{mg}/\text{g tuf}$ ]	[ $\text{mval}/\text{g tuf}$ ]
5	0	6.35	7.40	0.23
10	162.56	9.45	11.01	0.34
15	182.88	12.14	14.15	0.44
20	228.6	13.92	16.22	0.51
25	243.84	15.39	17.94	0.56
30	271.78	16.31	19.01	0.59
40	304.8	16.81	19.59	0.61
50	309.88	17.12	19.95	0.62
65	312.42	17.42	20.30	0.63
85	314.96	17.63	20.55	0.64
90	317.5	17.63	20.55	0.64



**Figura 34.** Dependenta concentrației ionilor de  $\text{Cu}^{2+}$  din effluent în funcție de volumul specific, la o concentrație a influentului de  $300 \text{ mg Cu}^{2+}/\text{dm}^3$

**Tabel 31.** Dependenta de volumul specific de influent a concentrației reziduale a cuprului în effluent și a cantității de cupru reținută de zeolit la o concentrație de  $500 \text{ mg Cu}^{2+}/\text{dm}^3$  în influent.

Volumul specific [ $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ ]	Concentrația reziduală [ $\text{mg Cu}^{2+}/\text{dm}^3$ ]	Cantitatea $\text{Cu}^{2+}$ reținută		
		[ $\text{mg}/\text{cm}^3$ ]	[ $\text{mg}/\text{g tuf}$ ]	[ $\text{mval}/\text{g tuf}$ ]
5	0	5.08	5.92	0.18
10	127	8.89	10.36	0.32
15	266.7	11.30	13.17	0.41
20	355.6	12.83	14.95	0.47
25	419.1	13.72	15.99	0.50
30	457.2	14.22	16.57	0.52
40	476.25	14.86	17.32	0.54
45	488.95	15.05	17.54	0.55
50	501.65	15.11	17.61	0.55
55	508	15.11	17.61	0.55



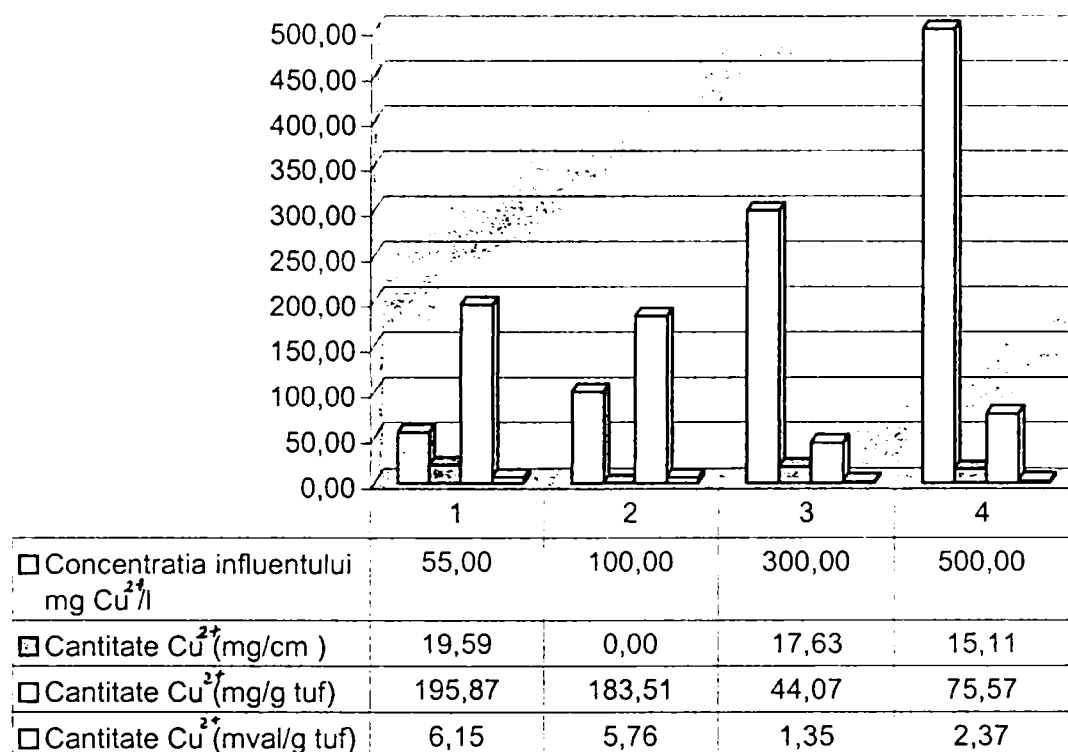
**Figura 35.** Dependența concentrației ionilor de  $\text{Cu}^{2+}$  din effluent în funcție de volumul specific, la o concentrație a influentului de  $500 \text{ mg Cu}^{2+}/\text{dm}^3$

Prelucrarea datelor experimentale a permis determinarea cantității de cupru reținută pe zeolit pentru diferitele concentrații de cupru ale influentului.

Cantitatea totală de cupru reținută pe zeolit (Z-Na) în funcție de concentrațiile inițiale ale influentului este prezentată în tabelul 32 și figura 36.

**Tabel 32.** Dependența cantității totale de cupru reținut de zeolit pentru diferite concentrații ale influentului.

Concentrația influentului, [mg/dm <sup>3</sup> ]	Cantitatea de $\text{Cu}^{2+}$ reținută		
	[mg/cm <sup>3</sup> ]	[mg/g]	[mval/g]
55	19.589	22.83	0.71
100	18.35	21.39	0.67
300	17.63	20.55	0.64
500	15.11	17.61	0.55



**Figura 36.** Dependența cantității totale de cupru reținută de zeolit de concentrația influentului

Se constată că la concentrații mai mici ale influentului cantitatea de cupru reținută pe zeolit este mai mare decât în cazul tratării soluțiilor mai concentrate.

Gradul de retenție scade cu creșterea concentrației, datorită faptului că în procesul de schimb ionic, concentrația lui este limitată de capacitatea totală de schimb a zeolitului.

#### 4.4.3. Studiul procesului de reținere a argintului pe zeolit (Z-Na)

Studiile experimentale au urmărit reținerea argintului pe zeolit la diferite concentrații ale influentului.

Rezultatele experimentale privind reținerea argintului pe zeolit în forma sodiu (Z-Na) pentru diferite concentrații ale argintului în influent sunt prezentate în tabelele 33 și 34, respectiv în figurile 37 și 38 pentru concentrații de 300 și 500 mg Ag<sup>+</sup>/dm<sup>3</sup>.

**Tabel 33.** Dependența de volumul specific de influent a concentrației reziduale a argintului în efluent și a cantității de argint reținută de zeolit la o concentrație de 300 mg Ag<sup>+</sup>/dm<sup>3</sup> în influent

Volumul specific [cm <sup>3</sup> influent / cm <sup>3</sup> zeolit]	Concentrația Ag <sup>+</sup> reziduală [mg /dm <sup>3</sup> ]	Cantitatea Ag <sup>+</sup> reținută		
		[mg /cm <sup>3</sup> ]	[mg /g tuf]	[mval /g tuf]
10	86.4	12.96	25.92	0.24
40	172.8	38.88	77.76	0.72
45	216	42.12	84.24	0.78
60	259	48.615	97.23	0.9

**Tabel 34.** Dependența de volumul specific de influent a concentrației reziduale a argintului în efluent și a cantității de argint reținută de zeolit la o concentrație de 500 mg Ag<sup>+</sup>/dm<sup>3</sup> în influent

Volumul specific [cm <sup>3</sup> influent / cm <sup>3</sup> zeolit]	Concentrația Ag <sup>+</sup> reziduală [mg /dm <sup>3</sup> ]	Cantitatea Ag <sup>+</sup> reținută		
		[mg /cm <sup>3</sup> ]	[mg /g tuf]	[mval /g tuf]
10	86.4	17.28	43.2	0.4
15	172.8	24.192	60.48	0.56
25	259.2	34.56	86.4	0.8
40	345.6	44.928	112.32	1.04
45	432	46.656	116.64	1.08
50	518.4	46.656	116.64	1.08

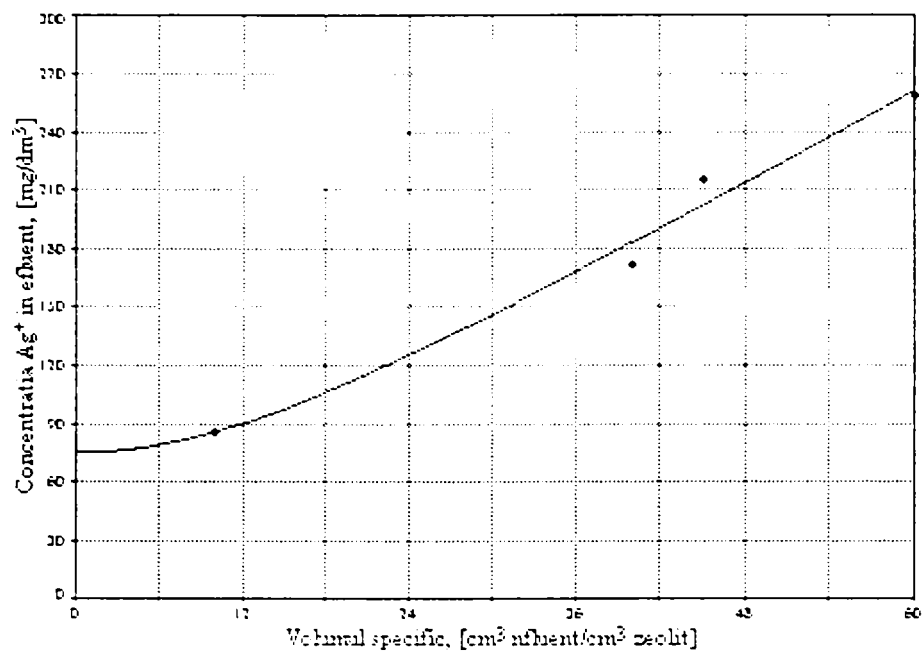


Figura 37. Dependența concentrației ionului de  $Ag^+$  din efluent în funcție de volumul specific, la o concentrație de  $300 mg Ag^+/dm^3$

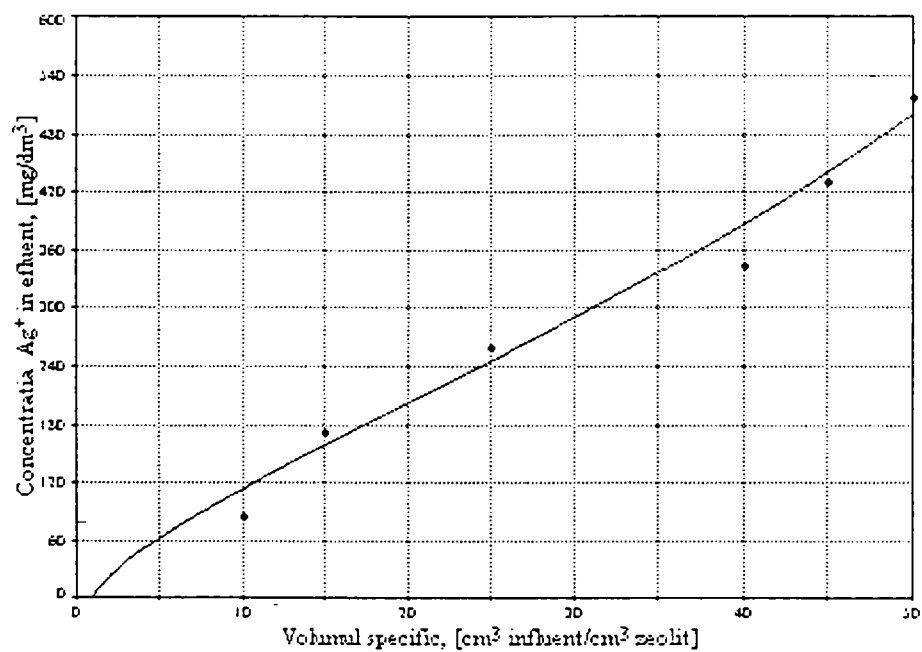
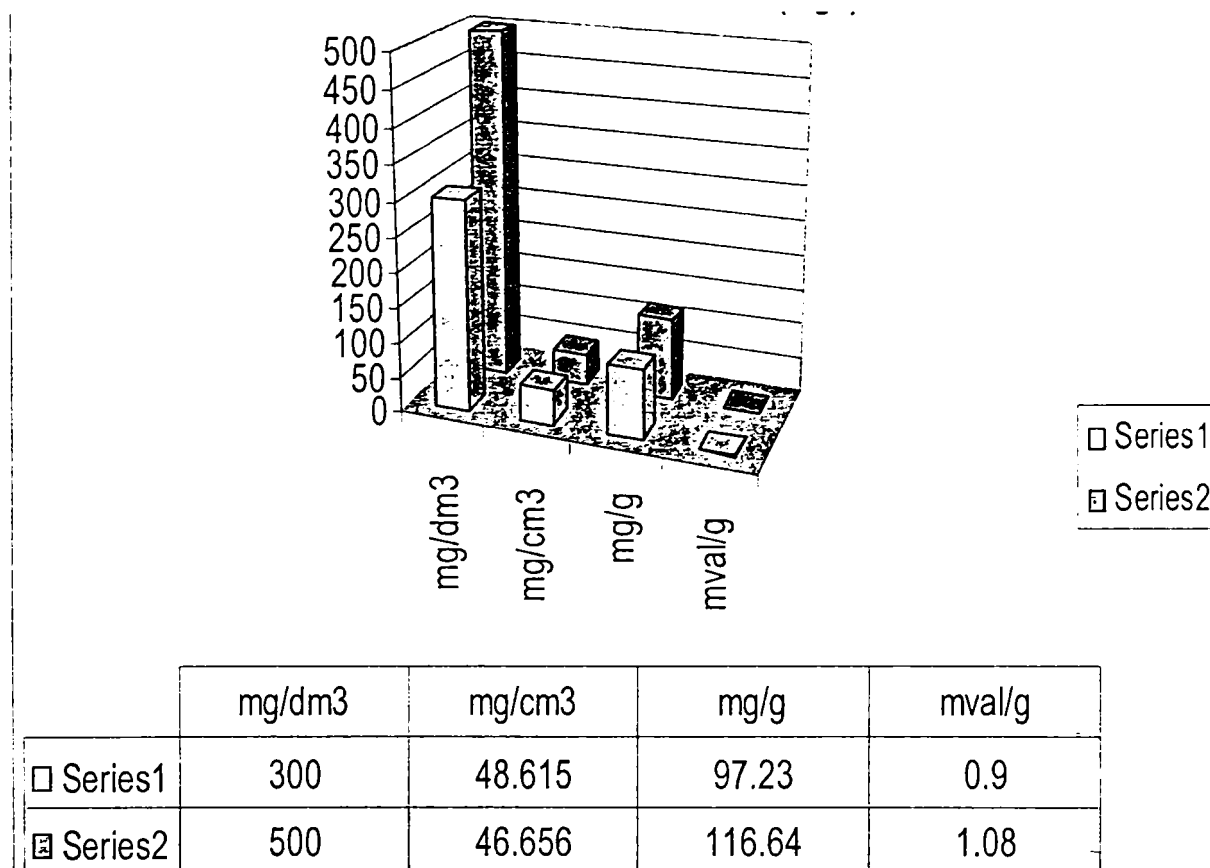


Figura 38. Dependența concentrației ionilor de  $Ag^+$  din efluent în funcție de volumul specific, la o concentrație de  $500 mg Ag^+/dm^3$

Prelucrarea datelor experimentale a permis determinarea cantității de argint reținută pe zeolit în funcție de concentrația influentului, tabelul 35 și figura 39.

**Tabel 35.** Dependența cantității totale de argint reținută de zeolit, pentru diferite concentrații ale influentului.

Concentrația influentului [mg/dm <sup>3</sup> ]	Cantitatea de Ag <sup>+</sup> reținută		
	[mg/cm <sup>3</sup> ]	[mg/g]	[mval/g]
300	48.615	97.23	0.90
500	46.656	116.64	1.08



**Figura 39.** Dependența cantității totale de argint reținută de zeolit de concentrații ale influentului, [mg/dm<sup>3</sup>]



După cum se observă din tabelul 36 figura 40, capacitatea de reținere a ionului  $\text{Ag}^+$ , comparativ cu cea a  $\text{Cu}^{2+}$ , este mai mare, ceea ce confirmă datele din literatura de specialitate cu privire la scara de selectivitate:  $\text{Ag}^+ > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$  [38].

**Tabelul 36.** Variația concentrației în timp, comparativ între  $\text{Cu}^{2+}$  și  $\text{Ag}^+$  la o concentrație a influentului de  $500 \text{ mg/dm}^3$

Nr. crt	Timp [min.]	$\text{Cu}^{2+}$ reținut [mg/g tuf]	$\text{Cu}^{2+}$ reținut [mval/g tuf]	$\text{Ag}^+$ reținut [mg/g tuf]	$\text{Ag}^+$ reținut [mval/g tuf]
1	30	25.40	0.799	21.60	0.20
2	60	19.050	0.599	21.60	0.20
3	90	12.065	0.379	17.28	0.16
4	120	7.621	0.239	12.96	0.12
5	150	4.445	0.139	12.96	0.12
6	180	2.540	0.079	8.64	0.08
7	210	1.588	0.049	8.64	0.08
8	240	1.588	0.049	8.64	0.08
9	270	0.952	0.029	4.32	0.04
10	300	0.318	0.010	0	0
<b>TOTAL</b>	300	75.567	2.371	116.64	1.08

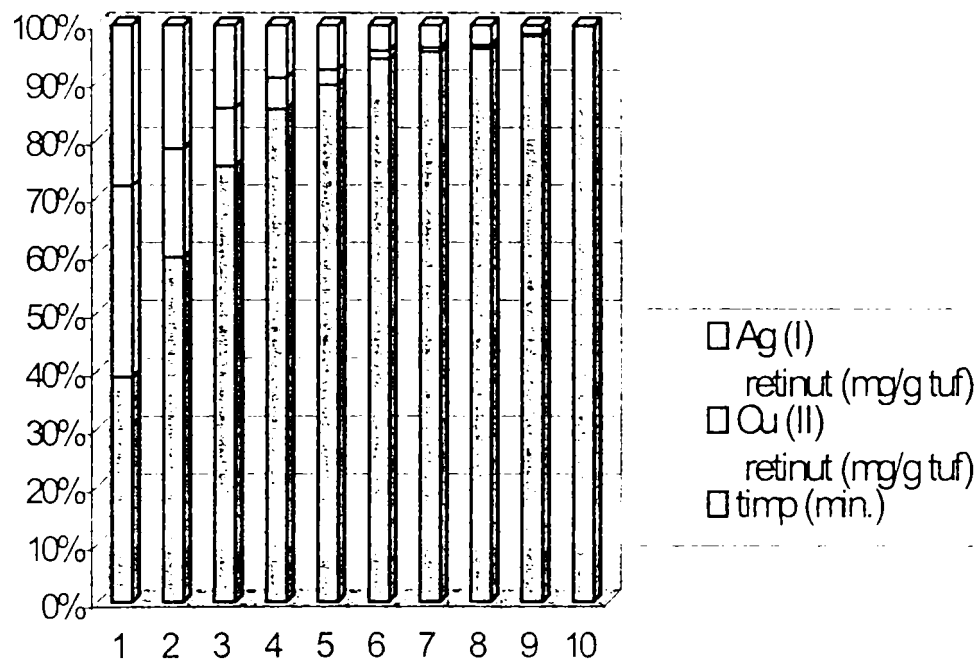


Figura 40. Variația concentrației in timp, comparativ între  $\text{Cu}^{2+}$  și  $\text{Ag}^+$  la o concentrație de  $500 \text{ mg/dm}^3$

## 4.5. TESTAREA MATERIALELOR COMPOZITE PE BAZĂ DE ZEOLIT CLINOPTILOLITIC DOPAT CU ARGINT, ÎN DEZINFECȚIA APEI DE PROCES DIN INDUSTRIA ALIMENTARĂ

### 4.5.1. CONSIDERAȚII GENERALE

Industria alimentară trebuie să utilizeze în tehnologiile concrete, apă sigură, fără agenți patogeni, pentru protecția consumatorilor. În situația actuală a creșterii impurificării apelor, tehnologia clasică trebuie reconsiderată, adoptându-se variante noi ale tratării apei. Dezinfecția apei este necesară, atât pentru distrugerea eventualelor bacterii prezente în special a acelor patogene cât și pentru evitarea unei contaminări pe rețeaua de distribuție [4, 18].

Pentru obținerea acestui efect se utilizează în special agenți oxidanți cum ar fi clorul, dioxidul de clor și ozonul. În anumite condiții compușii oxidanți reacționează cu substanțele organice impurificatoare din apă, formând produși periculoși pentru sănătatea umană. Dezinfecția sigură și minimizarea concentrațiilor produșilor toxici din apă, necesită adoptarea unor noi metode de tratare a apei, care să garanteze obținerea de alimente salubre. În acest context se realizează o serie de cercetări în domeniul tehnologiilor competitive și durabile în domeniul creșterii calității vieții, reprezentate prin suporturi solide schimbătoare de ioni dopate cu oligometale, cu acțiune dezinfectantă asupra apei potabile [10].

Pentru specularea efectului catadin, inhibarea echipamentului enzimatic al microorganismelor patogene prin adăugarea în constituția acestora a metalelor care

prezintă acest efect (Ag, Cu) studiul își propune testarea proprietăților antimicrobiene la dezinfectia apei a zeolitului dopat cu argint.

Utilizarea oligoelementelor pentru dezinfectia apei potabile se justifică prin faptul că acestea acționează asupra microorganismelor împiedicând metabolismul respirator, ducând la blocarea enzimatică a bacteriilor .

#### 4.5.2. MODUL DE LUCRU

S-a utilizat zeolit clinoptilolitic dopat cu argint, de granulație 315-500  $\mu\text{m}$ , uscat în etuvă la 105°C. O parte din acest zeolit a fost tratat termic, la 600°C, în mediu reducător, când argintul trece din forma ionică în argint metallic fiind diseminat.

S-au cântărit probe de câte 0,25g zeolit, care au fost puse în contact cu 250 ml apă de adâncime. Probele de apă au fost colectate în pahare sterile, și analizate în timp, chimic (concentrația argintului rezidual) și bacteriologic urmărind indicatorii de apreciere a potabilității apei STAS 1342-91, determinându-se NTG-numărul total de germeni și NPBC – numărul probabil de bacterii coliforme (coliformi totali /100  $\text{cm}^3$ ) conform metodei de analiză STAS 3001-91 respectiv ISO 7899-2. Determinările bacteriologice s-au efectuat în cadrul laboratorului de bacteriologie de la Direcția Sanitar Veterinară a jud. Timiș. S-au pregătit patru seturi de probe, fiecare set fiind analizat din 10 în 10 zile.

Argintul rezidual al probelor de apă a fost determinat prin absorbție atomică folosind aparatul SPECTR SAA-110.

### 4.5.3. REZULTATELE EXPERIMENTALE

Studiile experimentale efectuate pe probe de apă de adâncime au urmărit comportarea în timp a apei brute netratate comparativ cu probele în care s-a adăugat zeolit dopat cu argint (Z-Ag<sup>+</sup>) respectiv zeolit dopat cu argint și tratat termic (Z-Ag) determinându-se, atât conținutul de argint metalic, cât și încărcarea bacteriologică.

În tabelul 37 sunt prezentate sintetic rezultatele obținute în cadrul testării efectuate.

**Tabelul 37.** Dependența de timp și de tipul zeolitului dopat cu argint asupra dezinfecției apei

Nr. crt. probă	Timp (zile)	Apa								
		brută			Z-Ag <sup>+</sup>			Z-Ag <sup>+</sup>		
		mg Ag <sup>+</sup> / dm <sup>3</sup>	NTG /ml	NTBC /100ml	mg Ag <sup>+</sup> / dm <sup>3</sup>	NTG /ml	NTBC /100ml	mg Ag <sup>+</sup> / dm <sup>3</sup>	NTG /ml	NTBC /100ml
1	10	0	17	13	2.63	4	0	3.70	2	0
2	20	0	40	37	5.12	2	0	3.95	2	0
3	30	0	72	50	8.30	2	0	4.63	1	0
4	40	0	110	80	13.0	1	0	5.5	0	0

Analizând rezultatele obținute în figura 41. și 42 se prezintă variația în timp a parametrului numărului total de germeni NTG, pentru cele trei situații. Se observă clar efectul dezinfectant al zeolitului dopat cu argint față de apa netratată (brută).

În ceea ce privește conținutul de argint rezidual din probele de apă tratate, în figura 42. sunt prezentate comparativ concentrațiile reziduale de argint.

Se remarcă, o concentrație moderată a argintului rezidual în proba de apă care a fost tratată cu zeolit dopat cu argint și tratat termic în mediu reducător.

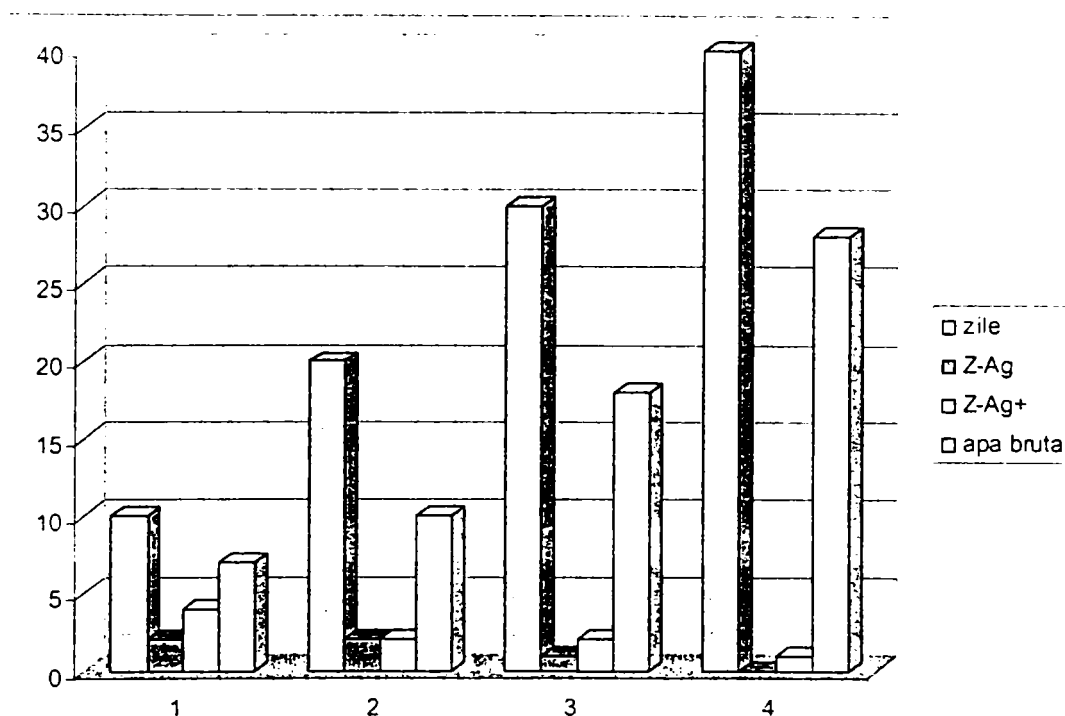


Figura 41. Variația în timp a NTG pentru apa brută Z-Ag<sup>-</sup> și Z-Ag

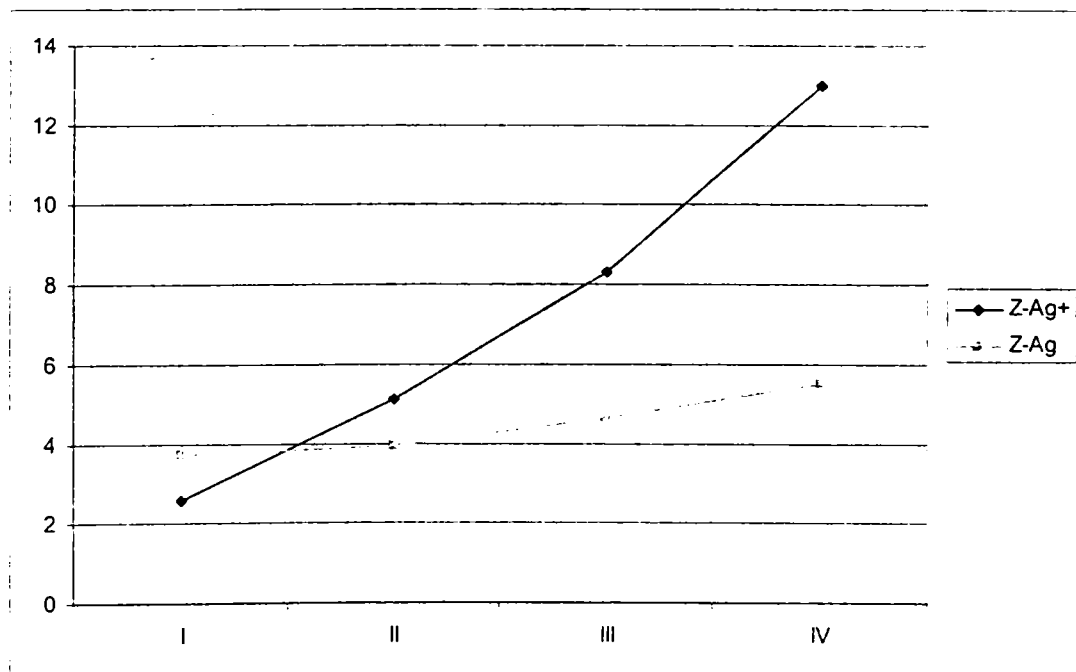


Figura 42. Conținutul de argint rezidual pentru cele patru etape de analiză, în funcție de tipul zeolului dopat cu argint

De remarcat că spre deosebire de schimbătorii de ioni sintetici care pot fi utilizați cu succes la recuperarea ionilor de argint și cupru din soluții reziduale, ei prezentând o capacitate de schimb mult mai mare decât zeolitul clinoptilolitic, aceștia nu pot fi tratați termic pentru obținerea formei de argint metalic. În diseminat, formă care prezintă performanțe în dezinfectia apei. Această performanță fiind determinată de concentrațiile mici de argint necesare pentru dezinfecție, efect realizat prin utilizarea zeolitului dopat cu argint și tratat termic în mediu reducător. Efectul oligodinamic al metalelor grele (Cu, Ag) în particular al argintului este bazat pe solubilitatea coloidală a metalului și de viteza de pătrundere a argintului coloidal în protoplasma bacteriilor, efect realizat de zeolitul clinoptilolitic dopat cu argint și tratat termic în mediu reducător.

## CONCLUZII

- Zeolitul utilizat în studiu a fost clinoptilolit din depozitul de la Bârsana și s-a lucrat cu o concentrație a acestuia cuprinsă între 315-500 $\mu$ m.
- Zeolitul activat în forma Na a fost dopat cu oligoelemente, cupru respectiv argint, doparea s-a realizat prin reținerea ionilor de  $\text{Cu}^{2+}$  și  $\text{Ag}^+$  în regim dinamic pe coloane echipate cu zeolit.
- Zeolitul în forma Z-Na reține eficient ionii luați în studiu, lucrându-se la o încărcare specifică a coloanei de 10 $\text{m}^3/\text{m}^3\text{h}$ .
- În cazul dopării cu  $\text{Cu}^{2+}$ , utilizându-se concentrații de 0.05g/l; 0.1g/l; 0.3g/l și 0.5g/l, cantitatea de  $\text{Cu}^{2+}$  reținută a fost în domeniul: 15.113-19.586 $\text{mg}/\text{cm}^3$  tuf.
- În cazul dopării cu  $\text{Ag}^+$  s-a lucrat cu concentrații de 0.5g/l, respectiv 0.3g/l, iar cantitatea de  $\text{Ag}^+$  reținută a fost între: 48.615-46.654 $\text{mg}/\text{cm}^3$  tuf.
- Pentru a evidenția mai bine, care dintre cei doi ioni este reținut mai bine de către zeolitul activat în forma Na, în tabelul 4.16 și figura 4.13 sunt prezentate comparativ ciclurile de funcționare ale  $\text{Cu}^{2+}$ , respectiv  $\text{Ag}^+$ , pentru concentrația de 0.5g/l și încărcare specifică de 10 $\text{m}^3/\text{m}^3\text{h}$ .
- Zeolitul utilizat în studiu a fost clinoptilolit din depozitul de la Bârsana și s-a lucrat cu o concentrație a acestuia cuprinsă între 315-500 $\mu$ m.
- Zeolitul activat în forma Na a fost dopat cu oligoelemente, cupru respectiv argint, doparea s-a realizat prin reținerea ionilor de  $\text{Cu}^{2+}$  și  $\text{Ag}^+$  în regim dinamic pe coloane echipate cu zeolit.
- Zeolitul în forma Z-Na reține eficient ionii luați în studiu, lucrându-se la o încărcare specifică a coloanei de 10 $\text{m}^3/\text{m}^3\text{h}$ .



- În cazul dopării cu  $\text{Cu}^{2+}$ , utilizându-se concentrații de 0.05g/l; 0.1g/l; 0.3g/l și 0.5g/l, cantitatea de  $\text{Cu}^{2+}$  reținută a fost în domeniul: 15.113-19.586mg/cm<sup>3</sup> tuf.
- În cazul dopării cu  $\text{Ag}^+$  s-a lucrat cu concentrații de 0.5g/l, respectiv 0.3g/l, iar cantitatea de  $\text{Ag}^+$  reținută a fost între: 48.615-46.654mg/cm<sup>3</sup> tuf.
- Pentru a evidenția mai bine, care dintre cei doi ioni este reținut mai bine de către zeolitul activat în forma Na, în tabelul 4.16 și figura 4.13 sunt prezentate comparativ ciclurile de funcționare ale  $\text{Cu}^{2+}$ , respectiv  $\text{Ag}^+$ , pentru concentrația de 0.5g/l și încărcare specifică de 10m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>h.
- De remarcat că spre deosebire de schimbătorii de ioni sintetici care pot fi utilizați cu succes la recuperarea ionilor de argint și cupru din soluții reziduale, ei prezentând o capacitate de schimb mult mai mare decât zeolitul clinoptilolitic, aceștia nu pot fi tratați termic pentru obținerea formei de argint metalic, fin diseminat, formă care prezintă performanțe în dezinfectia apei. Această performanță fiind determinată de concentrațiile mici de argint necesare pentru dezinfecție, efect realizat prin utilizarea zeolitului dopat cu argint și tratat termic în mediu reducător. Efectul oligodinamic al metalelor grele (Cu, Ag) în particular al argintului este bazat pe solubilitatea coloidală a metalului și de viteza de pătrundere a argintului coloidal în protoplasma bacteriilor, efect realizat de zeolitul clinoptilolitic dopat cu argint și tratat termic în mediu reducător.

## CAPITOLUL 5. UTILIZAREA ZEOLITULUI CLINOPTILOLITIC EPUIZAT LA RECONDIȚIONAREA SOLULUI ÎN CONTEXTUL UNEI AGRICULTURI DURABILE

### 5.1. GENERALITĂȚI

Conștientizarea limitelor agriculturii a determinat, apariția așa numitei „agriculturi durabile”, pornind de la diferite tipuri de agricultură alternativă cum ar fi: agricultura biodinamică, agricultura biologică, agricultura ecologică [123-127].

Agricultura durabilă trebuie să păstreze calitatea resurselor naturale, să amelioreze dinamica agroecosistemului în ansamblu, de la om la microorganismele solului. Resursele locale vor fi utilizate astfel încât să se minimizeze pierderile de elemente minerale, de biomasă, de energie, evitând orice poluare.

Solul este o resursă naturală complexă, cu funcții multiple, atât din punct de vedere ecologic, cât și din punct de vedere socio-economic. Solul constituie principalul factor de producție agricolă și forestieră și implicit principala resursă naturală în producția de hrană. O agricultură durabilă „trebuie să realizeze producția de hrană astfel încât necesitățile populației actuale să fie satisfăcute fără a compromite posibilitatea generațiilor viitoare de a-și satisface propriile necesități” [128, 132]. Din acest punct de vedere, solul constituie principala resursă epuizabilă. Starea de sănătate a plantelor de cultură și indicatorii cantitativi și calitativi ai producției agricole sunt strict dependente de cantitățile de macro și microelemente din sol.

Indicatorii fertilității solului [132] sunt sistematizați în trei grupe:

- **agrofizici:** textura, structura, porozitatea, compactarea, însușirile

hidrofizice, volumul edafic util;

- **agrochimici:** reacția solului, capacitatea de reținere și schimb a ionilor, conținutul de elemente nutritive;
- **agrobiologici:** humusul, starea fitosanitară și activitatea biologică din sol.

Conform datelor din literatură [133-134] starea de fertilitate a solurilor din România este limitată de o serie de factori cum ar fi: rezerva insuficientă de elemente nutritive și humus.

Din aceste date rezultă că o mare parte a solurilor agricole din România se caracterizează printr-o stare de aprovizionare slabă, foarte slabă sau cel mult medie.

Utilizarea necorespunzătoare sau dezechilibrată a îngrășămintelor are ca efect modificarea proprietăților solului, scăderea productivității terenurilor agricole. Terenurile agricole epuizate devin improprii ca surse de producere a biomasei și își pierd cea mai importantă funcție ecologică, de suport al vieții vegetale.

În contextul unei agriculturi durabile, în scopul conservării calității solului se impune găsirea unor modalități de remediere, refacere a solurilor degradate [135-137].

O astfel de posibilitate este oferită de zeoliții naturali care pot fi utilizați ca amelioranți ai solului, agenți aglutinanți, suport pentru condiționarea pesticidelor, adsorbanți ai metalelor grele, fertilizanți ecologici.

Toate aceste aplicații se datorează faptului că zeoliții conțin inițial sau pot reține prin schimb ionic o serie de cationi de:  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ,  $Na^+$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  etc., pe care îi pot ceda parțial solului, deci pot fi considerați fertilizatori neconvenționali.

Solurile slab fertile sunt solurile care prin caracteristicile fizice și chimice specifice nu îndeplinesc cerințele optime de nutriție ale plantelor de-a

lungul fazelor de vegetație. Apar astfel carențe de macro și microelemente prin lipsa unor forme accesibile ale acestora în sol sau pierderi ale acestora prin levigare [138, 139]. Solurile acide sau alcaline cât și cele cu tendințe de acidifiere sau alcalinizare sunt considerate drept slab fertile [140-142]. Asigurarea unui optim în balanța hidrică a plantelor este direct influențată de capacitatea de reținere a apei în sol [139-141, 143-150].

Utilizarea clinoptilolitului cu rol de condiționator de sol face posibilă o îmbunătățire a fertilității acestuia, datorită influenței acestuia asupra reacției solului, capacității de reținere a apei în sol cât și a accesului la micro-macroelemente prin schimb cationic [151-160].

Cercetările experimentale au urmărit efectele administrării în sol a zeolitului clinoptilolitic epuizat rezultat ca reziduu din tehnologia de tratare a apei de proces din industria alimentară. Zeolitul din coloana de schimb în urma utilizării în faza de dedurizare parțială a apei, după un număr mare de cicluri de funcționare-regenerare, își modifică dimensiunile (mărunțindu-se), fapt ce determină disfuncționalități în procesul de schimb.

Coloanele de schimb ionic în acest caz sunt reechipate cu zeolit proaspăt.

Studiile experimentale s-au desfășurat în paralel pe două tipuri de sol cu fertilități diferite, urmărindu-se proprietățile fizice și chimice ale solului tratat cu anumite doze de zeolit, în timpul perioadei de vegetație pe o durată de 8 săptămâni.

## **5.2. MODUL DE LUCRU**

Studiul variației parametrilor caracteristici ai solului în amestec cu zeolit în timpul perioadei de vegetație cuprinde două experimente organizate pe două tipuri de sol cernoziom cambic caracterizat printr-o fertilitate medie

și luvisol albic cu fertilitate redusă, a căror caracteristici fizico-chimice sunt prezentate în tabelul 38.

**Tabelul 38.** Caracteristicile fizico-chimice ale solurilor

Tipul solului	pH	Conținutul humus, %	Fosfor solubil P, ppm	Potasiu solubil K, ppm	Fertilitatea
Cernoziom cambic	6,90	3,00	40,0	35,2	Medie
Luvisol albic	6,35	2,40	31,0	30,4	Slabă

Studiul s-a desfășurat în vase de vegetație amplasate în laboratorul de Agrochimie de la Facultatea de Agronomie, Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară a Banatului.

S-au semănat 17 boabe/vas, folosind 500 gr. sol/vas, adâncimea de semănat 3 cm. S-a analizat p-eriada de plantă verde, iar udarea s-a făcut periodic cu volume egale de apă, raport sol: apă=1:5.

Fiecare experiment s-a desfășurat pe o variantă martor și cinci variante cu doze crescătoare de zeolit, prezentate în tabelul 39.

**Tabelul 39.** Variantele experimentale de aplicare a zeolitului cu rol de condiționator de sol

Varianta experimentală	Cantitatea de zeolit g/vas de vegetație	Doza de zeolit (t/ha)	Raport zeolit:sol
M (martor)	-	-	-
V1	3,3	20	1:150
V2	10	60	1:50
V3	16,7	100	1:30
V4	50	300	1:10
V5	100	600	1:5

Caracteristicile solului urmărite au fost modificarea reacției solului prin valoarea pH-ului, capacitatea de reținere a apei în sol prin determinarea umidității solului și capacitatea de schimb cationic prin analizarea compoziției extractului apos din sol.

Analizele efectuate au avut la bază metodologia utilizată în laboratoarele pedologice, folosind pH-metru tip CAST SA, și spectrofotometru de absorbție atomică.

În vederea asigurării statisticii de desfășurare a cercetării variantele experimentale au avut loc în patru repetiții.

### **5.3. REZULTATELE EXPERIMENTALE**

Determinările de laborator au fost efectuate la 3 săptămâni, respectiv la 8 săptămâni de la însămânțare, astfel încât redau modificările apărute pe perioada de plantă verde.

Rezultatele obținute, prezentate în tabelul 40 și figurile 43-48 (pentru cernoziom) și tabelul 41 și figurile 49-54 (pentru luvisol albic) prezintă modificarea valorilor pH-ului, a umidității solului, cât și compoziția cationică a extractului apos de sol.

Cifrele reprezintă medii aritmetice ale celor 4 repetiții pentru fiecare variantă experimentală.

**Tabelul 40.** Modificarea unor proprietăți fizice și chimice ale cernoziomului în raport cu doza de zeolit administrată (I-după 3 săptămâni de vegetație; II-după 8 săptămâni de vegetație)

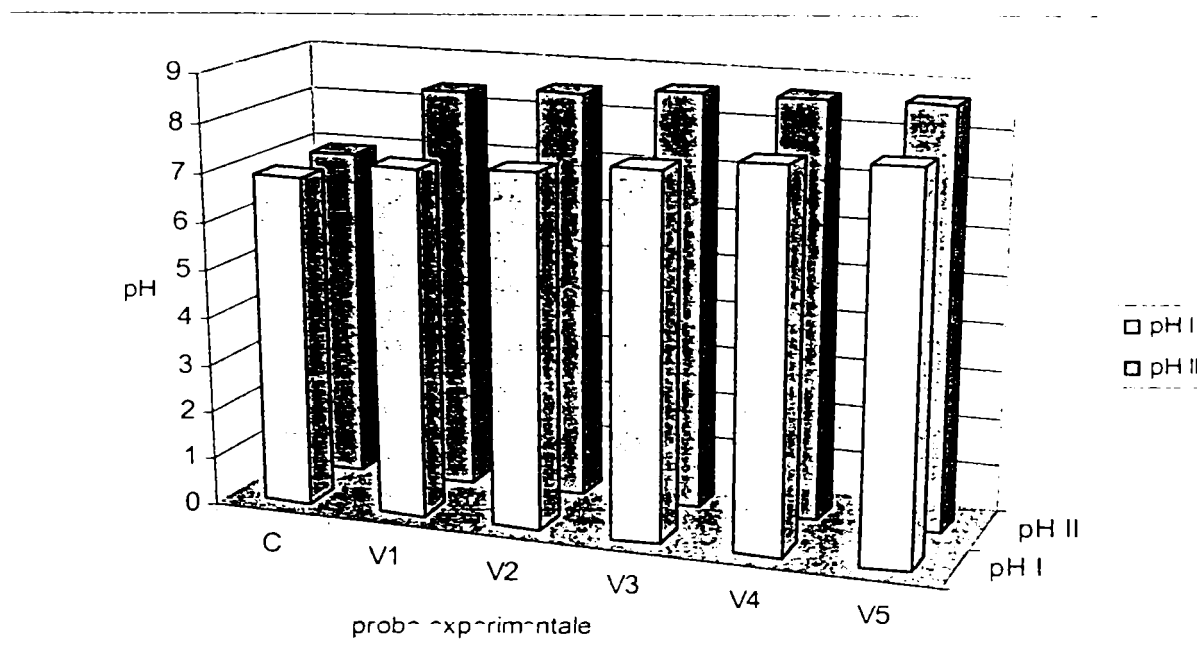
Varianta experimentală	pH		Umiditatea, (%)		Ca <sup>2+</sup> , (mg/l)		Mg <sup>2+</sup> , (mg/l)		K <sup>+</sup> , (mg/l)		Na <sup>+</sup> , (mg/l)	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
M Cernoziom	6,90	6,95	4,02	5,30	5,00	6,43	16,81	20,36	1,80	2,10	10,40	12,50
V1	7,25	8,40	4,40	12,47	7,50	13,67	26,00	54,19	2,49	11,89	11,07	29,73
V2	7,35	8,53	5,51	12,80	7,75	16,94	27,06	64,76	3,19	12,84	12,55	31,00
V3	7,58	8,67	6,13	13,44	8,33	17,49	298,39	84,45	4,13	14,68	13,15	32,44
V4	7,83	8,69	5,30	12,12	7,50	16,39	36,96	85,34	8,35	15,46	13,64	37,00
V5	7,95	8,73	4,62	11,72	6,50	15,25	41,48	91,69	9,49	17,42	14,30	38,01

**Tabelul 41.** Modificarea unor proprietăți fizice și chimice ale luvisol albic în raport cu doza de zeolit administrată (I-după 3 săptămâni de vegetație; II-după 8 săptămâni de vegetație)

Varianta experimentală	pH		Umiditatea, (%)		Ca <sup>2+</sup> , (mg/l)		Mg <sup>2+</sup> , (mg/l)		K <sup>+</sup> , (mg/l)		Na <sup>+</sup> , (mg/l)	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
M luvisol albic	6,35	6,30	7,30	8,50	2,50	4,20	36,75	38,97	13,06	16,05	11,15	13,03
V1	6,36	7,59	9,19	13,85	3,50	5,30	41,23	75,68	17,50	31,67	12,25	26,18
V2	6,40	7,61	10,31	14,57	5,00	7,50	42,23	82,62	17,98	43,38	14,01	28,65
V3	6,58	7,64	11,07	15,09	8,23	9,10	43,25	83,23	19,23	51,51	16,03	30,76
V4	6,75	7,87	10,07	13,85	10,11	15,20	50,30	85,27	21,57	67,62	17,53	46,12
V5	6,90	7,89	8,86	11,63	15,0	18,20	51,46	90,75	23,20	74,62	23,95	51,52

Pentru ambele tipuri de sol se constată o modificare a reacției solului în sensul creșterii pH-ului proporționale cu doza de zeolit administrată. În cazul cernoziomului, se remarcă o creștere a valorii pH-ului simultan cu creșterea dozei de zeolit, de la neutru la slab alcalin cu 0,35-1,05 unități de pH după trei

săptămâni de vegetație și de 1,45-1,78 unități de pH după 8 săptămâni (figura 43).

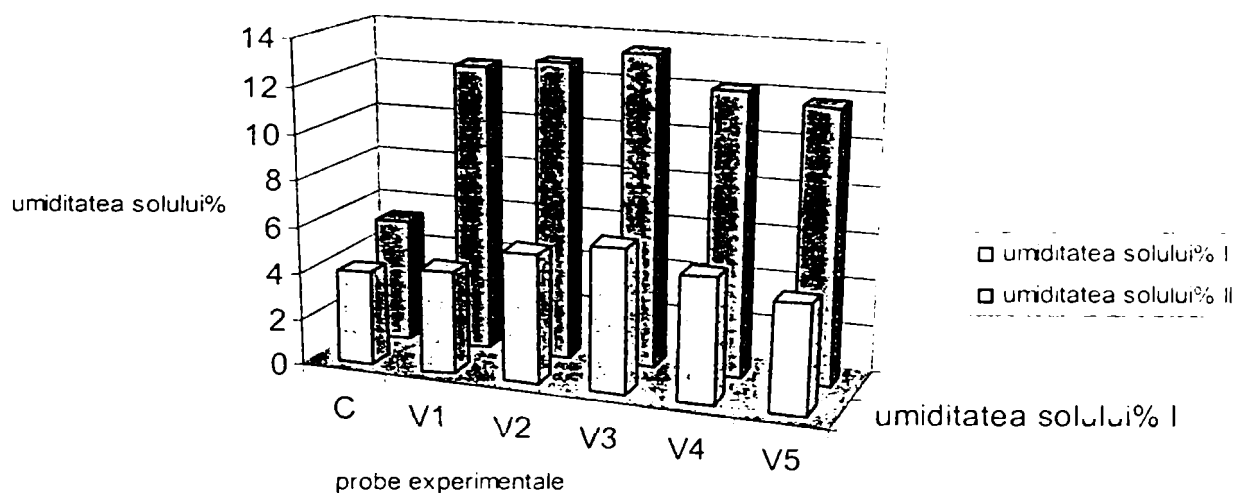


**Figura 43.** Dependența pH-ului de doza de zeolit aplicată pentru amestecul cernoziom: zeolit

Valorile umidității cresc proporțional cu dozele administrate, (figura 44), astfel rezultă creșteri de 9-55% față de martor după trei săptămâni și până la 135-153% după 8 săptămâni.

Pentru dozele de 300t zeolit/ha varianta V4 respectiv 500t zeolit/ha, varianta V5, umiditatea înregistrează o scădere față de variantele V1-V3.





**Figura 44.** Dependența umidității funcție de doză de zeolit aplicată pentru amestecul cernoziom: zeolit

Schimbul cationic în toate variantele experimentale este mai intens față de varianta martor. Creșterea conținutului de calciu a fost de 50-66% pentru primele trei variante (V1, V2, V3) și de circa 30-50% pentru ultimele (V4 și V5). După 8 săptămâni conținutul de calciu din soluția solului a fost mult mai mare de 112-172% (figura 45), respectiv creșterile concentrației magneziului în soluția solului a fost de 54-147% după 3 săptămâni, respectiv 166-350 după două luni (figura 46).

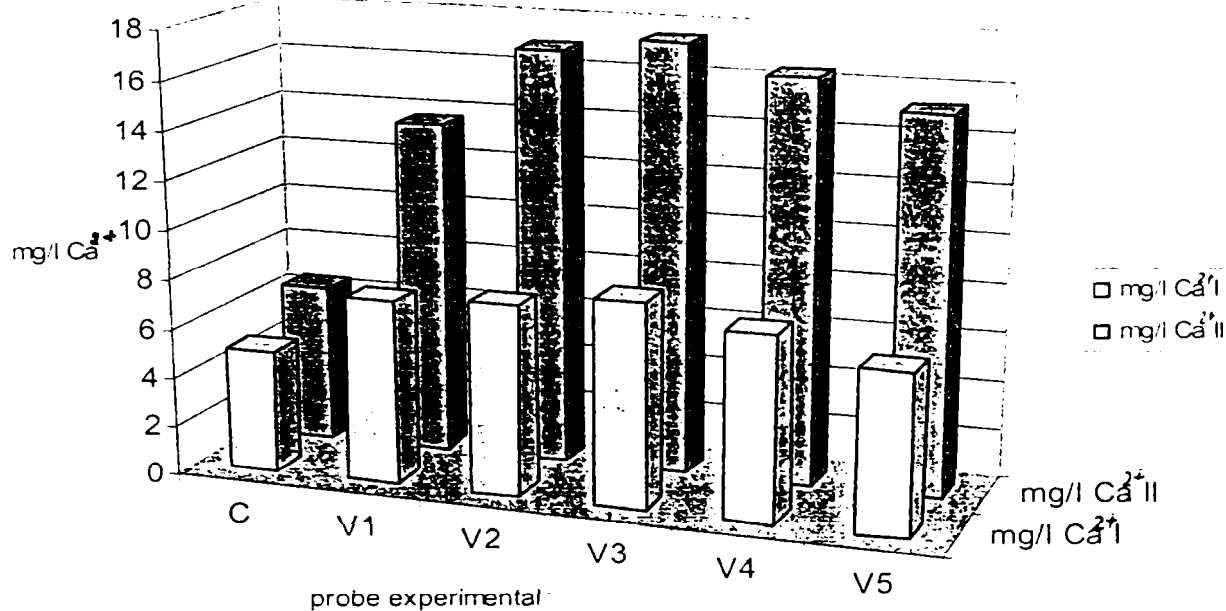


Figura 45. Dependența conținutului de calciu în soluția solului în funcție de doza de zeolit aplicată pentru amestecul cernoziom:zeolit

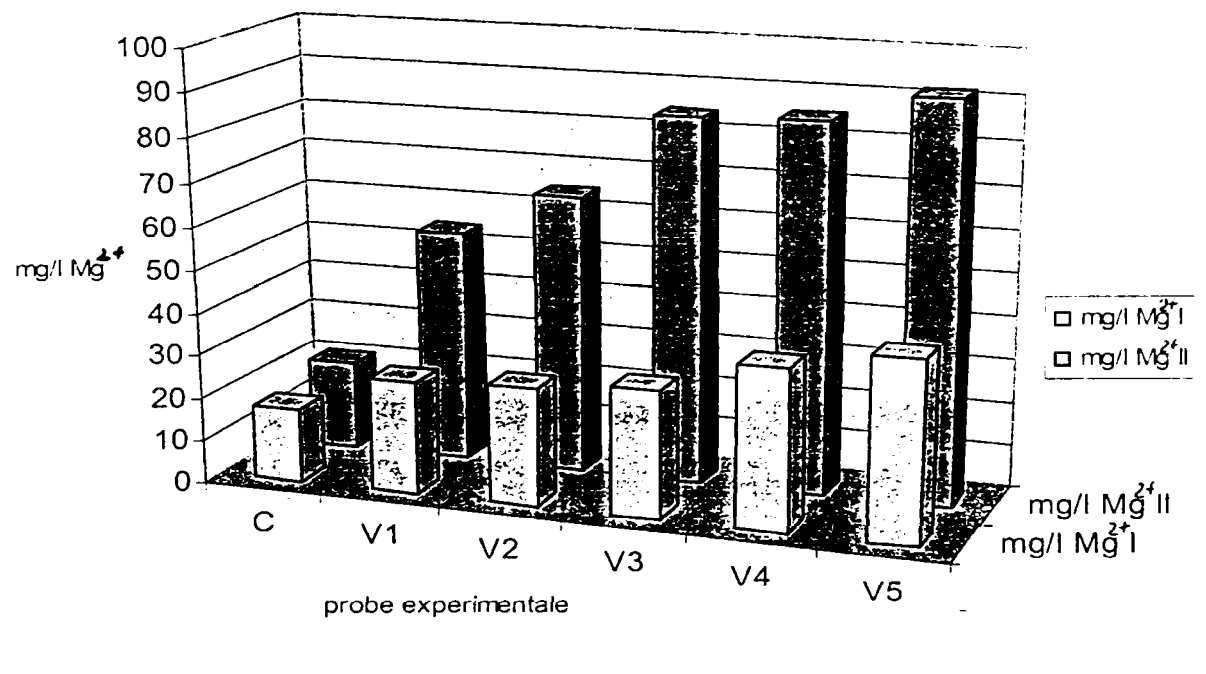


Figura 46. Dependența conținutului de magneziu în soluția solului în funcție de doza de zeolit aplicată pentru amestecul cernoziom:zeolit

Aceleași creșteri se remarcă și în cazul potasiului (figura 47) respectiv sodiului (figura 48).

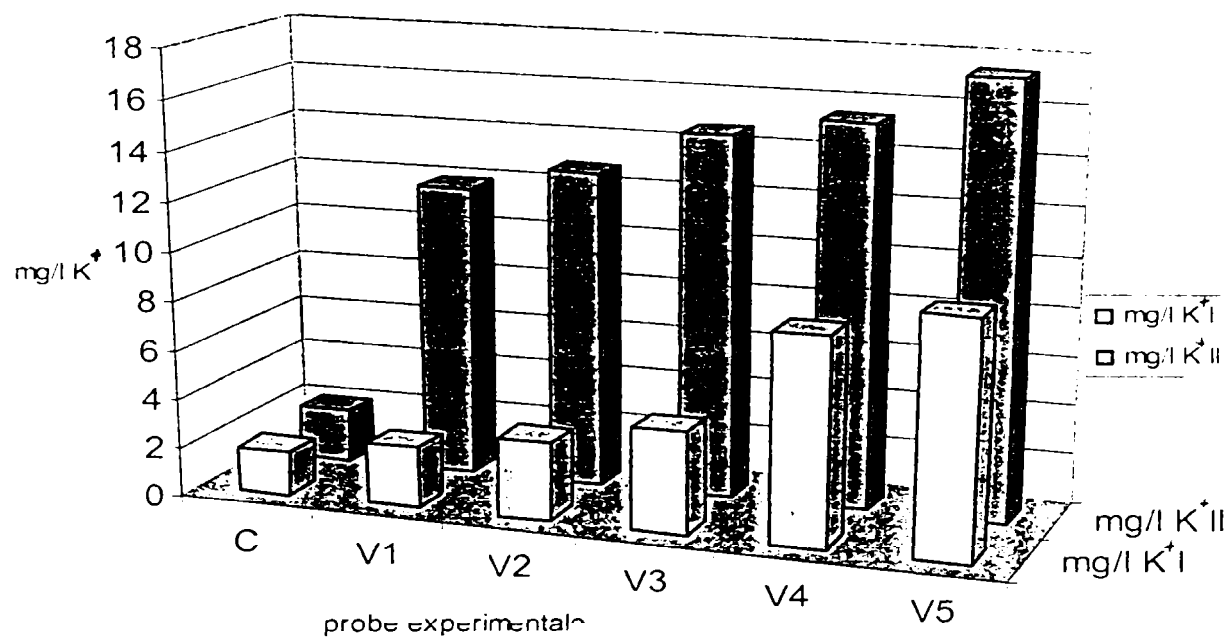


Figura 47. Dependența conținutului de potasiu în soluția solului în funcție de doza de zeolit aplicată pentru amestecul cernoziom:zeolit

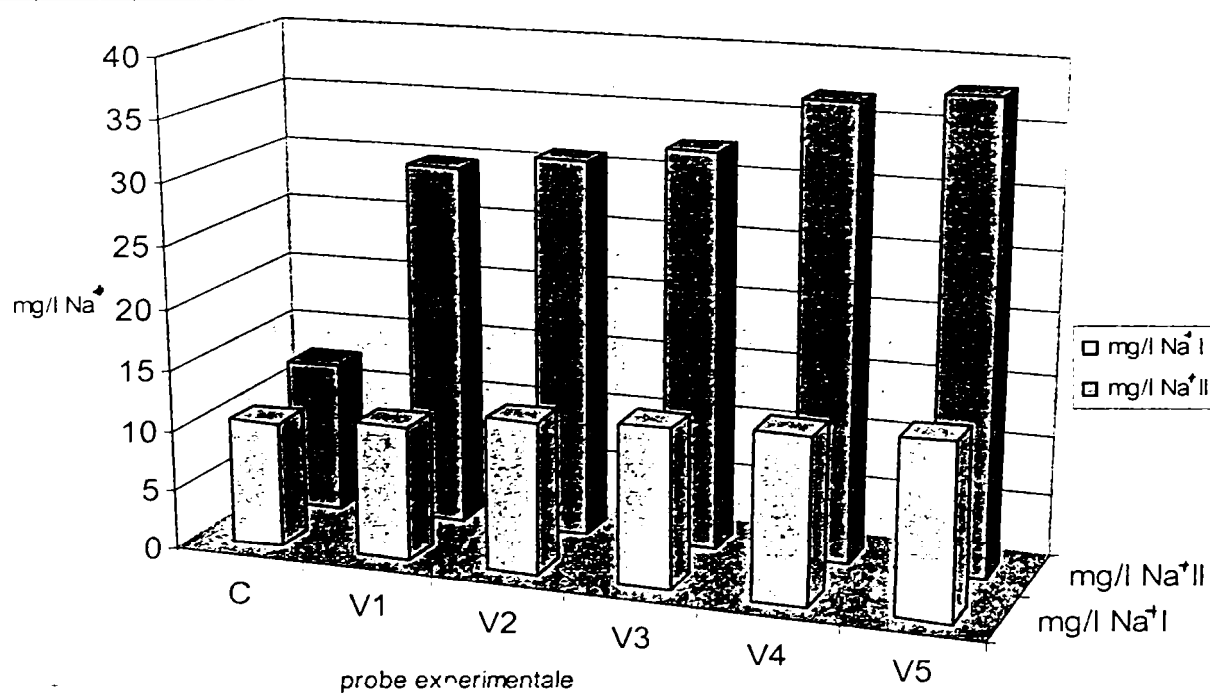
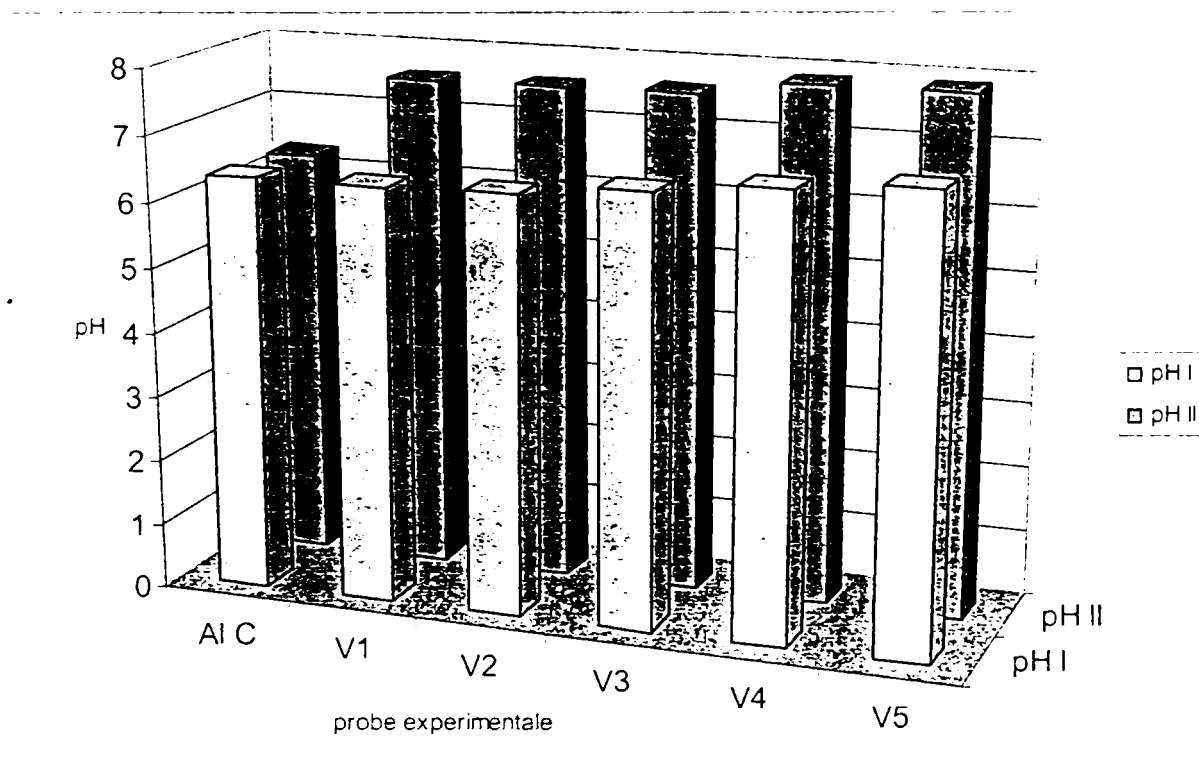


Figura 48. Dependența conținutului de sodiu în soluția solului în funcție de doza de zeolit aplicată pentru amestecul cernoziom:zeolit

Pentru experimentele cu luvisol albic, reacția solului este modificată de la slab acid la slab alcalin cu 0,55 unități de pH (pentru 3 săptămâni) respectiv după două luni cu 1,59 unități de pH (figura 49).



**Figura 49.** Dependența pH-ului de doza de zeolit aplicată pentru amestecul luvisol albic: zeolit

Creșteri remarcabile (figura 51) s-au înregistrat pentru conținutul de calciu din soluția solului (luvisol albic) de 37-500% după trei săptămâni de vegetație și de 26-333% după cele două luni de vegetație în funcție de doza de zeolit administrată, conținutul crescând odată cu doza aplicată. Creșteri mari se remarcă și în cazul conținutului de magneziu, potasiu și sodiu din soluția solului, (figurile 52, 53 și 54) în funcție de doza de zeolit aplicată.

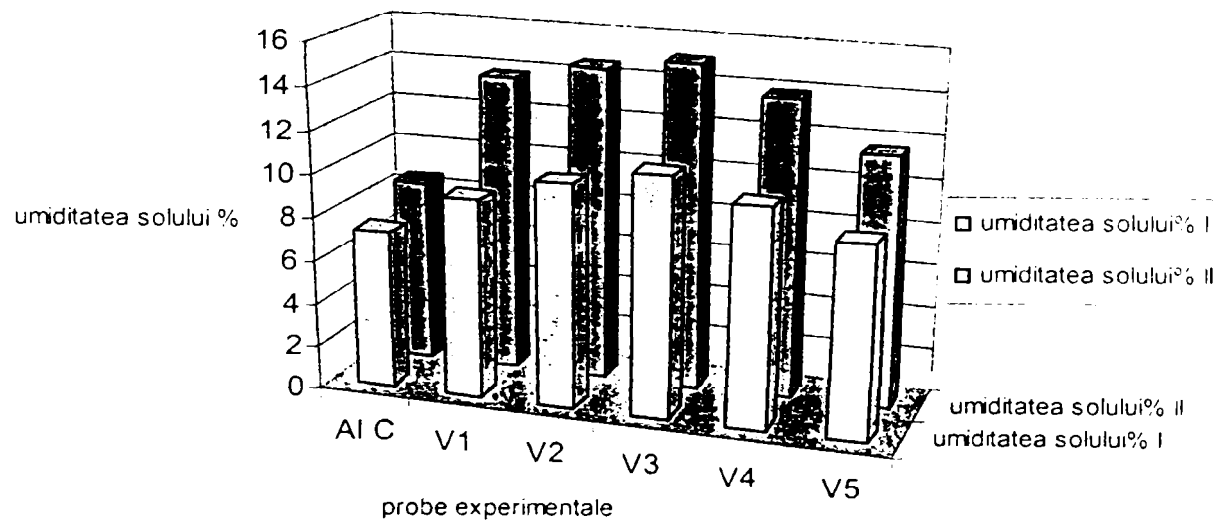


Figura 50. Dependența umidității funcție de doza de zeolit aplicate, pentru amestecul luvisol albic: zeolit

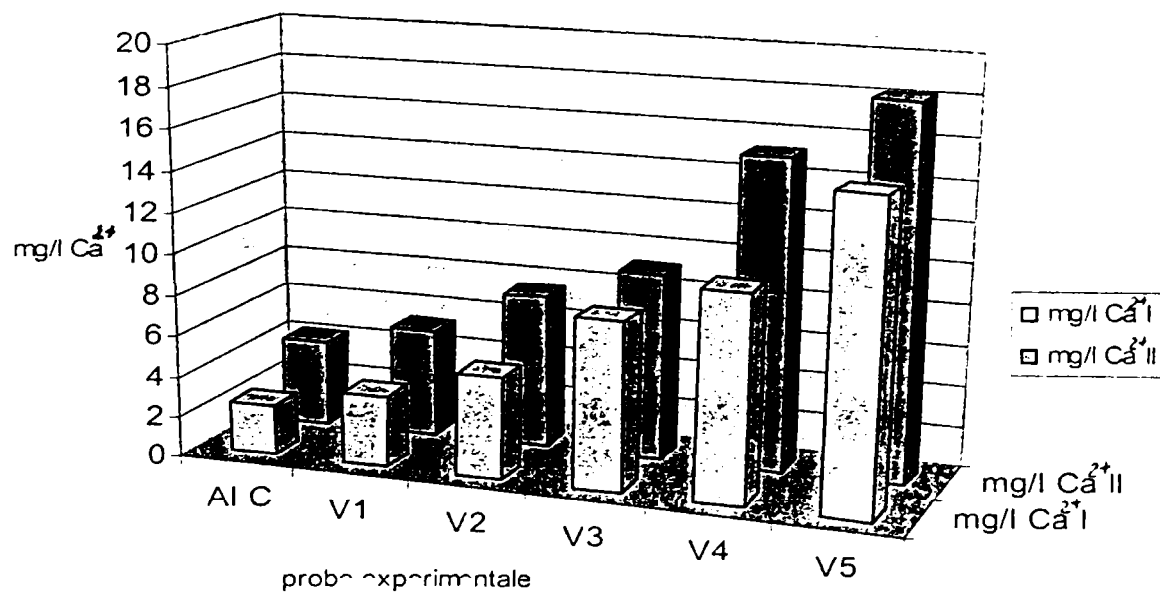
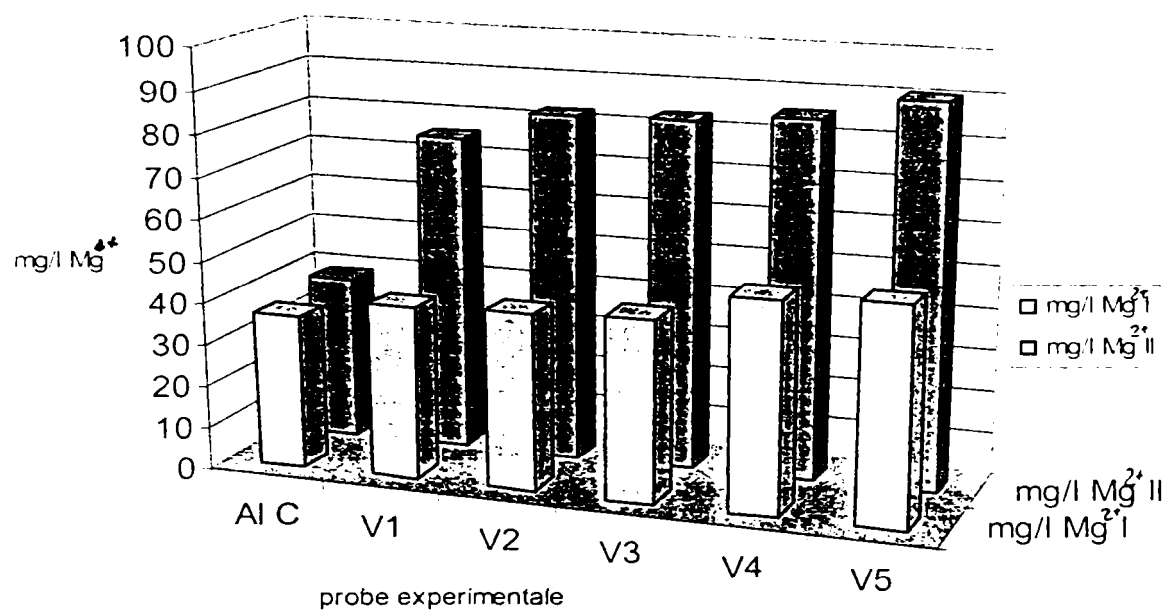
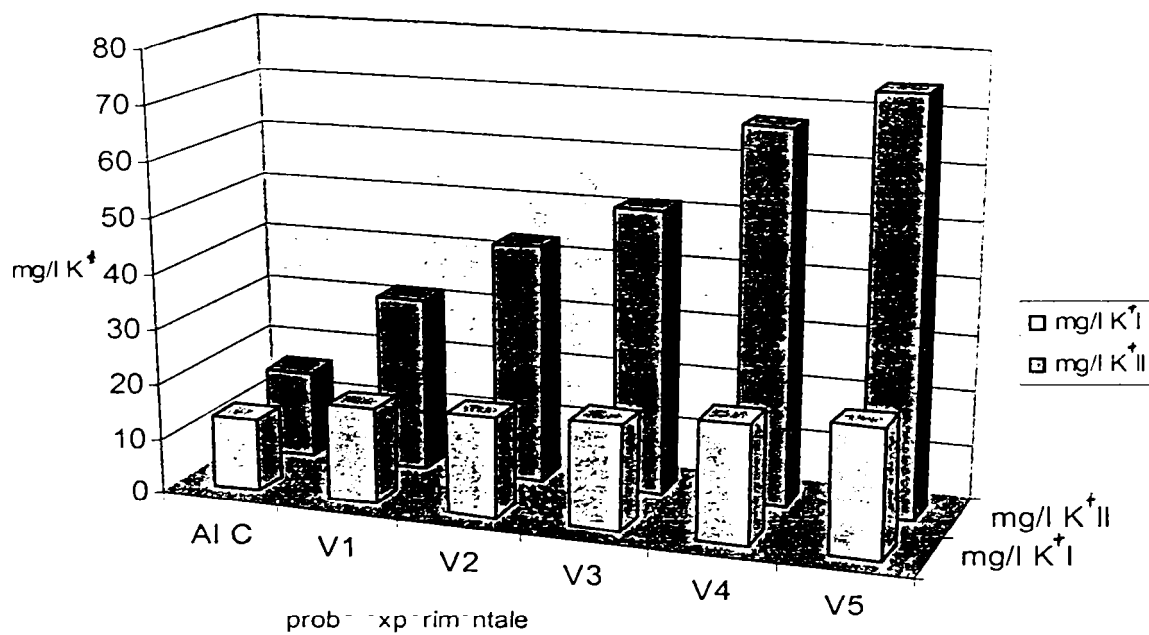


Figura 51. Dependența conținutului de calciu în soluția solului în funcție de doza de zeolit aplicată pentru amestecul luvisol albic:zeolit



**Figura 52.** Dependența conținutului de magneziu în soluția solului în funcție de doza de zeolit aplicată pentru amestecul luvisol albic:zeolit



**Figura 53.** Dependența conținutului de potasiu în soluția solului în funcție de doza de zeolit aplicată pentru amestecul luvisol albic:zeolit

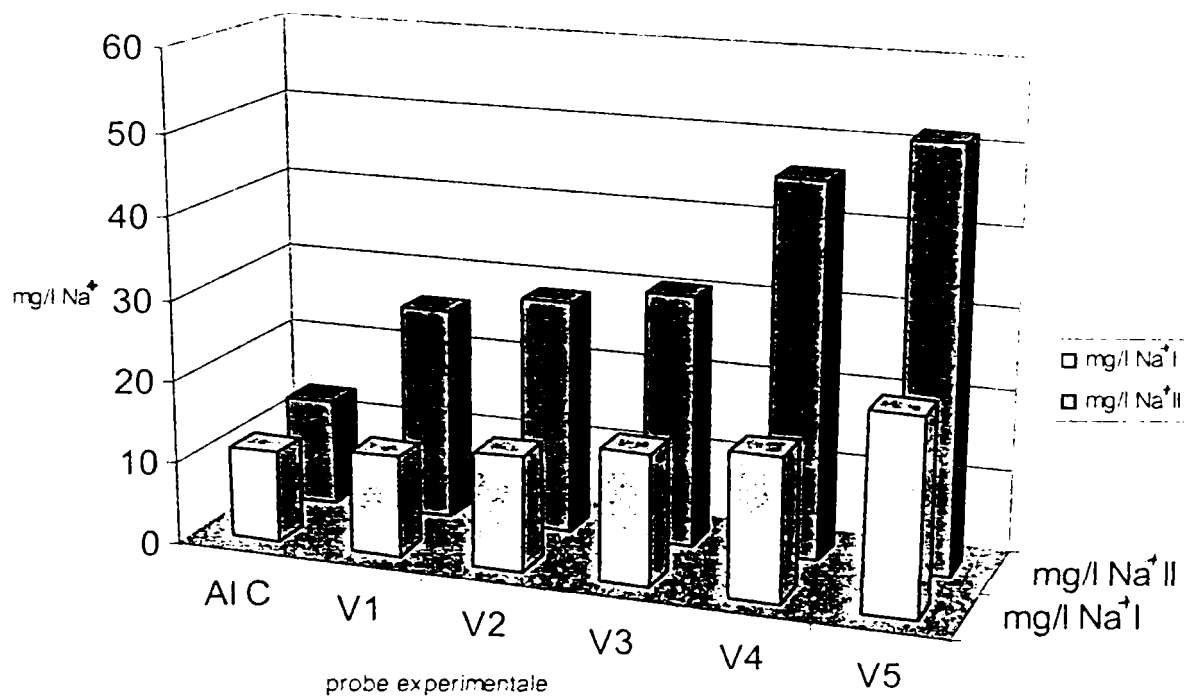


Figura 54. Dependența conținutului de sodiu în soluția solului în funcție de doza de zeolit aplicată pentru amestecul luvisol albic:zeolit

## CONCLUZII

1. În conformitate cu rezultatele obținute se poate afirma că zeolitul clinoptilolitic, în anumite doze, poate avea rol de condiționator de sol. Dozele de 20, 40, 60 și 100 t/ha influențează asupra reacției solului prin creșterea pH-ului, deplasând reacția luvisolului albic de la domeniul slab acid la slab alcalin iar cea a cernoziomului de la neutru la alcalin.
2. Se constată o creștere a umidității față de proba martor pentru ambele tipuri de sol. Valoarea maximă a umidității se înregistrează pentru varianta V3 după care prin creșterea dozei de zeolit umiditatea solului scade (V4 și V5).
3. Adăusul de zeolit în toate dozele experimentate este benefic pentru intensificarea schimbului cationic și îmbogățirea soluției solului cu macro și microelemente.
4. Studiile experimentale efectuate evidențiază efectele administrării zeolitului clinoptilolitic asupra proprietăților fizice și chimice ale solului tratat. Structura poroasă cât și proprietățile specifice ale aluminosilicatului din compoziția clinoptilolitolui au determinat în timp modificări ale reacției solului prin creșterea valorii pH-ului, sporirea capacității de reținere a apei prin creșterea umidității solului, cât și o îmbunătățire a capacității de schimb ionic a solului tratat față de varianta de sol netratat.
5. De menționat că prin valorificarea pe sol a zeolitului epuizat, rezultat din tehnologia de tratare specială a apei de proces din industria alimentară, zeolit îmbogățit cu ioni de calciu și magneziu din faza de dedurizare a apei, se realizează un efect dublu ecologic. În primul rând,



materialul natural, zeolitul clinoptilolitic dedurizează apa, acționând ca un schimbător de ioni, iar în etapa de valorificare a produsului epuizat acesta nu este un reziduu, ci are efect benefic asupra solurilor epuizate sau acide prin condiționarea acestora, în contextul unei agriculturi durabile.

## CAPITOLUL 6

### CONCLUZII

Cercetările întreprinse pe parcursul elaborării tezei de doctorat au avut ca premiză realizarea de tehnologii nepoluante pentru îmbunătățirea calității apei de proces din industria alimentară, apă care pe lângă condiția de bază impusă, de potabilitate, mai trebuie să îndeplinească unele condiții speciale, în funcție de tehnologiile concrete în care este utilizată.

Plecând de la aceste considerații, studiile experimentale au încercat să răspundă la următoarele întrebări:

- de ce apa de proces din industria alimentară?
- de ce modificarea compoziției chimice a apei de proces?
- de ce căutarea unor noi materiale de dezinfectie a apei?

Apa de proces din industria alimentară este una din materiile prime de bază în foarte multe tehnologii alimentare, viabile la noi în țară, calitatea produselor alimentare depinde de calitatea apei de proces.

În industriile de obținere a băuturilor, a produselor lactate, precum și în alte industrii alimentare, durezza apei modifică proprietățile calitative ale produsului finit datorită precipitării ionilor de calciu și magneziu prezenți în apa de proces, motiv pentru care este obligatoriu îndepărtarea unei părți a durezza apei.

În dezinfectia apei, utilizarea substanțelor chimice cum ar fi, clorul, dioxidul de clor, ozonul, determină formarea unor produși organici halogenați cu caracter potențial toxic (teratogen, cancerigen, mutagen) motiv pentru care se caută alte alternative de dezinfectie.

Cercetările originale, au urmărit rezolvarea a trei aspecte: utilizarea zeolitului natural indigen modificat chimic pentru eliminarea durtății apei, obținerea unor noi materiale compozite pe bază de zeolit clinoptilolitic dopat cu oligoelemente (Cu, Ag) pentru dezinfecția apei și valorificarea zeolitului epuizat rezultat din tehnologia de tratare a apei de proces pentru recondiționarea solurilor slab fertile.

Teza de doctorat este structurată în două părți.

Prima parte este consacrată studiului teoretic, cuprinzând materialul bibliografic acumulat pe parcursul perioadei de pregătire a doctoratului, fiind inclus în două capitole.

Capitolul 1 cuprinde considerații generale privind apa de proces din industria alimentară, surse de apă și condiții de calitate impuse pentru acestea. În general prin compararea calității apei naturale care este aleasă ca sursă de alimentare cu apă și cerințele beneficiarului privind calitatea apei tratate, rezultă procesul tehnologic de tratare. În acest context, în capitolul 1, se acordă o atenție sporită noilor reglementări privind calitatea apei potabile (Legea 458 din 2002), calitate care influențează direct sănătatea consumatorilor. De asemenea sunt prezentate o serie de tehnologii alimentare care necesită în cantități mari, o apă de proces cu durtate scăzută și lipsită de microorganisme patogene.

Capitolul 2 este consacrat zeoliților naturali și cuprinde o sinteza bibliografică privind structura, principalele proprietăți și metodele de activare care conduc la îmbunătățirea proprietăților de schimb ionic. În continuare se prezintă teoria schimbului ionic pe zeoliți și în final sunt redată succint principalele utilizări ale zeoliților naturali.

Partea a doua a tezei este consacrată cercetărilor experimentale.

Capitolul 3 cuprinde studii privind obținerea apei parțial dedurizate utilizată în industria alimentară, folosind în acest scop zeolitul clinoptilolitic

modificat chimic. S-a urmărit capacitatea de schimb ionic a zeolitului activat în forma sodiu cu ionii de calciu și magneziu din apă.

Capitolul 4 al tezei de doctorat prezintă studii privind doparea cu oligoelemente a zeolitului natural modificat chimic în vederea utilizării în dezinfectia apei de proces din industria alimentară. Sunt redată studii cinetice și termodinamice asupra procesului de  $Z\text{-Na}^+ \leftrightarrow Z\text{-Ag}^+$ , precum și studii în regim dinamic privind reținerea cuprului și argintului pe zeolit în forma sodiu. Deasemenea sunt prezentate rezultatele experimentale privind testarea zeolitului dopat cu argint utilizat pentru dezinfectia apei de adâncime.

Capitolul 5 se referă la utilizarea zeolitului epuizat la recondiționarea solului în vederea îmbunătățirii fertilității acestuia în contextul unei agriculturi durabile.

Rezultatele cercetărilor întreprinse fac obiectul unui număr de 7 lucrări prezentate și publicate în cadrul unor conferințe și simpozioane naționale și internaționale și o lucrare acceptată să fie prezentată la simpozionul de zeoliți „14<sup>th</sup> International Zeolite Conference”, Cape Town, 25-30 April, 2004.

Cercetările prezentate în această teză de doctorat evidențiază următoarele contribuții de natură teoretică și aplicată.

1. Studiile cinetice asupra procesului de schimb  $Z\text{-Na}^+ \leftrightarrow Z\text{-Ca}^{2+}$ , au permis să se stabilească valoarea coeficientului de difuzie a ionilor de calciu din zeolit, ( $D_1 = 21,131 \cdot 10^{-8}$  cm/s). Folosind datele cinetice, s-a urmărit modelarea și simularea în procesului de reținere a ionilor de calciu din soluție pe particula de zeolit. Rezultatele obținute la modelare (folosind programarea în Matlab) au permis stabilirea evoluției concentrației ionului de calciu reținut în timp în lungul razei particulei de zeolit precum și în volumul soluției aferent particulei.

2. Studiile cinetice asupra procesului de schimb  $Z\text{-Na}^+ \leftrightarrow Z\text{-Ca}^{2+}$ , au evidențiat selectivitatea deosebită a zeolitului pentru ionul de calciu, schimbul ionic fiind spontan, prin urmare acesta poate fi utilizat în procesul de eliminare a ionului de calciu din apa de proces din industria alimentară.

3. Cercetările în regim dinamic privind reținerea calciului și magneziului din ape pe zeolit au permis să se stabilească cantitatea de calciu și magneziu reținută pe zeolit în funcție de concentrația acestora în influenți stabilindu-se că gradul de reținere scade cu creșterea concentrației ionului divalent în influent, iar zeolitul ( $Z\text{-Na}^+$ ) are o afinitate mult mai mare pentru ionul de calciu, comparativ cu ionul de magneziu.

4. Pe baza datelor obținute în regim dinamic se propune un model original pentru schimbul cationic,  $Z\text{-Na}^+ \leftrightarrow Z\text{-Ca}^{2+}$ , rezultatele obținute în urma programării în Matlab, confirmă o bună corelare cu rezultatele experimentale.

5. În procesul de schimb,  $Z\text{-Na}^+ \leftrightarrow Z\text{-Ag}^+$ , studiile cinetice au permis determinarea coeficientului de difuzie a ionilor de argint în zeolit ( $D_1=0,759 \cdot 10^{-10}$  cm/s), iar studiile termodinamice au stabilit că zeolitul prezintă selectivitate pentru ionul argint, schimbul ionic fiind spontan.

6. Studiile în regim dinamic au permis să stabilească condițiile optime ale procesului de obținere a zeolitului dopat cu ionii de argint respectiv cupru, evidențiind că odată cu creșterea concentrației ionului metalic în influent scade cantitatea de metal reținută de zeolit. Capacitatea de reținere a ionului de argint de către zeolit este mai mare, comparativ ce cea a ionului de cupru.

7. Materialele compozite pe bază de zeolit dopate cu argint, au fost testate în procesul de dezinfecție a apei, stabilindu-se că zeolitul dopat cu argint și tratat termic prezintă cele mai bune performanțe în distrugerea germenilor patogeni din apă.

8. Studiile experimentale efectuate evidențiază efectele administrării zeolitului clinoptilolitic asupra proprietăților fizice și chimice ale solului tratat. Structura poroasă cât și proprietățile specifice ale aluminosilicatului din compoziția clinoptilolitului au determinat în timp modificări ale reacției solului prin creșterea valorii pH-ului, sporirea capacității de reținere a apei prin creșterea umidității solului, cât și o îmbunătățire a capacității de schimb ionic a solului tratat față de varianta de sol netratat.

De menționat că prin valorificarea pe sol a zeolitului epuizat, rezultat din tehnologia de tratare specială a apei de proces din industria alimentară, zeolit îmbogățit cu ioni de calciu și magneziu din faza de dedurizare a apei, se realizează un efect dublu ecologic. În primul rând, materialul natural, zeolitul clinoptilolitic dedurizează apa, acționând ca un schimbător de ioni, iar în etapa de valorificare a produsului epuizat acesta nu este un reziduu, ci are efect benefic asupra solurilor epuizate sau acide prin condiționarea acestora, în contextul unei agriculturi durabile.

## BIBLIOGRAFIE

1. Roșu Al., Terra-geosistemul vieții, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1987
2. Erlicli P.R., Erlicli A.H., Healing the Planet, Addison-Wesley Publ. Co. Reading Mass, USA, 1991
3. Harper D.M., Ferguson A.J.D., The ecological Basis for River Management. John Wiley & Sons ed. Chichester, 1995
4. Burtică G., Vlaicu I, Negrea A., Tratarea cu clor a apei în scop potabil, Editura Politehnica, Timișoara, 2002
5. Coste I., Omul, biosfera și resursele naturale, Editura Facla, Timișoara, 1981
6. Puric I., Soran V., Agrosistemele și alimentația omenirii. Editura Ceres. București, 1981
7. Rojanschi V., Bran F., Diaconu G., Protecția mediului, Editura Economică, București, 1997
8. Negulescu N. și colab., Politica mediului înconjurător, Editura Tehnică, București, 1995
9. Ionescu A., Șorop G., Ecologie și protecția ecosistemelor, Editura Craiova, 1982
10. Strâmbeanu N., Rus V, Ursoiu N, Schimbul ionic, principii teoretice și aplicații în alimentările cu apă, Vol. I, Editura Eurostampa, 1999
- 11.\*\*\*, Environmental Law Legal Background on Land. UEP/CEE 207.

12. Manole I., *Continentul albastru*, Editura Ceres București, 1984
13. Negulescu M., *Protecția calității apelor*, Editura Tehnică, București, 1982
14. \*\*\*, *The Council of the European Communities Water for human consumption*, 80,77, EEC, 183
15. \*\*\*, *Ape de suprafață, Categori și condiții de calitate*, STAS 4706-88
16. \*\*\*, *Legea nr. 458 privind calitatea apei potabile*, Monitorul Oficial nr. 552 din 29 iulie 2002
17. \*\*\*, *Normative privind metodele de măsurare și frecvența de prelevare și analiză a probelor din apele de suprafață destinate producerii de apă potabilă*- Monitorul Oficial nr. 130 din 19.02.2002
18. Burtică G., Pode R., Vlaicu I., Pode V., Negrea A., Micu D., *Tehnologii de tratare a efluenților reziduali*, Editura Politehnica, Timișoara, 2000
19. Moțoc D. ș.a., *Manualul inginerului din industria alimentară*, Editura Tehnică, București, 1968
20. Eyben D., *La technique de l'eau*, 335, 1979, 103
21. Sanciulescu Gh., *Fabricarea băuturilor alcoolice naturale*, Editura Tehnică București, 1973
22. Gantier J., *Nuisance et Environment*, 33, 1974, 150
23. \*\*\*, *Nomenclator de produse al Fabricii de Bere*, Timișoara, 1998
24. Rus V., Strâmbeanu N., *Schimbul ionic, principii teoretice și aplicații în alimentările cu apă*, Vol. II, Editura Eurostampa, 1999
25. Pomohaci N., *Oenologie*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1990
26. Cotea D.V., *Tratat de oenologie*, Editura Ceres, București, 1985
27. Iuroaș R., *Analele Univ. Cluj-Napoca, Biologie*, 1987
28. Muhlporte H., *Wasserwirtschaft, Wassertechnik*, 2, 1962, 65
29. Kramer D., *Zucker*, 15, 1962, 475



30. Schweider F., ș.a., Zucker, 17, 1964, 401
31. Davic N.E., Public Works, 8, 1959, 133
32. Edeline F., CEBEDEAU, 257, 1965, 192
33. Dickinson D., The Origin, Treatment and Disposal of Effluents in the Food Canning and Freezing Industries, Ed. Pergamon Press, London, 1960
34. Eldrige E.F., Ind. Eng. Chem., 5, 1967, 619
35. \*\*\*, Manual on Industrial Water and Industrial Wastewater, ASTM, Philadelphia, 1996
36. Permans I.L., CEBEDEAU, 257, 1965, 192
37. Nehrkom A., Reploh H., Gesundheits, Ingenieur, 5, 1966, 143
38. Cruceanu M., Popovici E., Bălbă N., Naum N., Vlădescu L., Russu R., Vasile A., Site moleculare zeolitice, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1986.
39. Bărbat A., Marton A., Tufurile vulcanice zeolitice, Editura Dacia, Cluj-Napoca, 1989.
40. Smith J. V., Zeolites, 4, 1984, 309.
41. Liebau F., Zeolites, 3, 1983, 191.
42. Moscou L., Introduction to Zeolite Science and Practice, Elsevier, Amsterdam – Oxford – New York – Tokyo, 1991.
43. Breck D. W., Zeolite Molecular Sieves, Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1984.
44. Mortier W. J., Van den Bossche E., Uytterhoeven J. B., Zeolites, 4, 1984, 41.
45. Todință T., Geantă M., Modelarea și simularea proceselor chimice, Ed. Politehnica, 1999
46. Ionescu T., Schimbători de ioni, Editura Tehnică, București, 1964.

47. Catană G., Frunză L., Pode R., Burtică G., *Analele Științ. ale Univ. Al. Cuza Iași*, Tom. I, seria Chimie, 1993, 181.
48. Roman I., *Zeoliții în tehnologia modernă*, Simpozion, Iași, 1983, 477.
49. Herman S., Burtică G., Pode R., Iovi A., *Zilele Academice Timișene*, 1997, 313.
50. Burtică G., Pode R., Chiriac A., *Analele Universității de Vest Timișoara*, Seria Chimie, 1991, 1.
51. Burtică G., Pode R., Vlaicu I., Preda G., *Eco-Conference Environmental Protection of Urban and Suburban Settlements*, vol. II, 1999, 175
52. Van Bekkum F. L., Flanigen E. M., Jonsen J. C., *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Elsevier, Amsterdam – Oxford – New York – Tokyo, 1991.
53. Burtică G., Pode R., Pode V., Iovi A., *Rev. Chim.*, 44, nr. 1-2, 1992, 1.
54. Burtică G., Pode R., Herman S., Jitea V., *Analele Universității de Vest Timișoara*, Seria Chimie, nr. 2, 1994, 1.
55. Burtică G., Pode R., Herman S., Jitea V., *Analele Universității de Vest Timișoara*, Seria Chimie, nr. 3, 1994, 18.
56. Polyakov V. E, Polyakova I. G., Tarasevich Y. I., *Himiya i tehnologhiya vodî*, 19, 5, 1997, 493.
57. Tarasevich Y. I., *Himiya i tehnologhiya vodî*, 20, 1, 1998, 42.
58. O. Schäf, H. Ghobarkar, A.C. Steinbach and U. Guth, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 367, 2000, 388
59. Burtică G., Herman S., Pode R., Iovi A., Vlaicu L., *Interntional Symposium on Zeolites and Microporous Crystals, Extended Abstract, Sendai, Japonia*, 2000, 192.

60. Ostapenko V. T., Tarasevich Y. I., Kulişenko A. E., Kravcenko T. B., Himiya i tehnologhiya vodi, 22, 2, 2000, 169.
61. Burtică G., Chem. Bull. "Politehnica" Univ. Timișoara, 41 (55), 1996, 177.
62. Iovi A., Pode R., Burtică G., Chem. Bull. Univ. Tehnică Timișoara, 39 (53), 1994, 106.
63. Pode R., Burtică G., Iovi A., Pode V., Mihalache T., Rev. Chim., 46, 6, 1995, 530.
64. Pode R., Iovi A., Burtică G., Zilele Academice Timișene, 1995, 77.
65. Pode R., Iovi A., Burtică G., Conferința de chimie și Inginerie Chimică, București, vol. I, Partea I, 1995, 191.
66. Burtică G., Herman S., Pode R., Intellectus, 2, Chișinău, 1999, 67.
67. Pode R., Chem. Bull. "Politehnica" Univ. Timișoara, 41 (55), 1996, 190.
68. Kalló D., Sherry H.S., (Editors), Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Akadémiai Kiadó, Budapesta 1988.
69. Kalló D., Papp J., Porous Material in Environmentally Friendly Processes, Studies in Surface Science and Catalysis, Ed. Elsevier, Vol. 125, 1999, 699.
70. Rustamov S. M., Bashirova Z. Z., Nasiry F. M., Yagubov A. I., Bayramov A. M., Natural Zeolites, Proceedings of the 4<sup>th</sup> Bulgarian-Soviet, Symposium on Natural Zeolites, Burgas, Sofia, 1986, 269.
71. Bowman R. S., Haggerty G. M., Huddleston D. N., Flynn M. M., ACS Symposium Series 594, Washington, Dc 1995, 54.
72. Pode R., Science and Technology of Environmental Protection, 3, 2, 1996, 85.
73. Haggerty G. M., Bowman R. S., Environmental Science and Tehnology, 28, 1994, 452.

74. Misaelides P., Godelitsos A., Filippidis A., Charistor D., Anousis I., *The Science of the Total Environment*, 173/174, 1995, 237.
75. Andreeva N. R., Cherngavskaya N. B., *Radiochimia*, 24 (1), 1982, 9.
76. Grodev G. D., Milonov M. V., Chernova , *Natural Zeolites, Proceedings of the 4<sup>th</sup> Bulgarian-Soviet, Symposium on Natural Zeolites. Burgas, Sofia, 1986*, 121.
77. Nicașina V. A., Turina Grodev G. D., Stefanova I. G., Avramova A. G., *Natural Zeolites, Proceedings of the 4<sup>th</sup> Bulgarian-Soviet, Symposium on Natural Zeolites, Burgas, Sofia, 1986*, 129.
78. Holman W. F., Hopping W. D., *Journal WPCF*, 12, 1980, 2887.
79. Godelitsas A., Misaelides P., Filippidis A., Charistos D., Anousis I., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, 208, nr. 2, 1996, 393.
80. Bedeleian I., Stoica S., *Zeoliți, Editura Tehnică, București, 1984*.
81. \*\*\* Patent U. S. 3.017.242, 1962.
82. Untea I., Pincovschi E., *Site moleculare zeolitice: obținerea și caracterizarea, Editura ARS Docendi, București, 2000*.
83. Pode R., Burtică G., Pode V., Iovi A., Popovici E., *Porous Material in Environmentally Friendly Processes, Studies in Surface Science and Catalysis, Ed. Elsevier, Vol. 125, 1999*, 769.
84. Pode R., Pode V., Iovi A., Herman S., *Science and Technology of Environmental Protection*, 5, nr. 2, 1998, 68.
85. Burtică G., Micu D., Pode R., Radoveț R., Negrea A., *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. Timișoara*, 43 (57), 2, 1998, 405.
86. Burtică G., Pode R., Bura M., Grozea A., Pode V., *3<sup>rd</sup> International Symposium Interdisciplinary Regional Research (Hungary, Romania, Yugoslavia), Novi - Sad, Part II, 1998*, 889.

87. Bedelean I., Ghergari L., Mârza I., (Editors), The Volcanic Tuffs from the Transylvania Basin Romania, Cluj-Napoca, 1991.
88. Popovici E., Jica S. C., Popovici F. R., Pode R., Negrea P., Chem. Bull. "Politehnica" Univ. Timișoara, 43 (57), 3, 1998, 416.
89. Bărbat A. și colaboratorii – Cercetări de valorificare a tufurilor vulcanice din România. Simpozion 26-28 noiembrie 1979, I.C.P.M.S.N. Cluj-Napoca
90. Radoveț R., Iovi A., Pode R., Burtica G., Negrea P., Analele Universității "Aurel Vlaicu" din Arad, Seria Chimie, Chimia și protecția mediului, 2000, 238.
91. Likarec M., Burtică G., Pode R., Micu D., Iovi A., Zilele Academice Timișene, Mai 2003, 35
92. Renaud C., Le Cloirec P., Blanchard G., Martin G., T.S.M. - L'eau, 6, 1980, 259.
93. Pode R., Teză de doctorat, Univ. Tehnică Timișoara, 1995.
94. \*\*\*, Methodes d'analyses complexonometrique par ly titriplex, 3° Edition, E. Merck, Darmstadt.
95. Reichenberg D.J., Am.Chem. Soc., 75, 1953, 597
96. Pode R., Iovi A., Burtică G., Sava M. I., Analele Științifice ale Universității "Al. I. Cuza" Iași, Tom III, Seria Chimie, 1995, 85.
97. Popovici E., Burtică G., Pode R., Bedeleanu I., Călbă I., "Natural Microporous in Environmental Technology" (P. Misaelides et al. Editors), Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1999, 345.
98. Popovici E., Iacomi F., Singurel G., Trif E., Analytical Letters, 21, 1992, 1903
99. Sardashti A.R., Kazemian H., Ardakani A.M., Zeolites and Mesoporous Materials at The Dawn of the 21<sup>st</sup> Century, Montpellier, France, 2001

100. Perry R. H., Creen D. W., Perry's Chemical Engineers' Handbook. Seventh Mcraw-Hill Edition, 1997.
101. Gilbert J.E., Mosset A., Mater.Res.Bull., 7, 1998, 997
102. Armenante P. M., Kirwan D. J., Chemical Engineering Science, 44 (12), 1989, 2781
103. Radoveț R., Todinca T., Pode R., Iovi A., "12<sup>th</sup> Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering", București, septembrie, 2000.
104. Burtică G., Pop A., **Likarec M.**, Negrea A., Pode V., Dalea V., Environment & Progress, Presa Universitară Clujană, Cluj-Napoca, 2003, 87
105. Radoveț R., Todinca T., Pode R., Iovi A., Rev. Roum. de Chimie, 48 (3), 2003, 171
106. Pode R., Todinca T., Iovi A., Radoveț R., Burtică G., 2<sup>nd</sup> FEZA Conference, "Impact of Zeolites and Other Porous Materials on the New Technologies at the Beginning of the New Millennium", Giardin Naxos, Italy, 2002, , (în curs de publicare).
107. Burtică G., **Likarec M.**, Pop A., Pode R., Popovici E., Iovi A., Negrea A., B.E.N.A. on „Transboundary Pollution”, Belgrade, 2002, 115
108. Pode R., Iovi A., Burtică G., Rev. Chim., 48, 1997, 208.
109. Burtică G., Chem. Bull. Tech. Univ. Timișoara, 41 (55), 1996, 183.
110. Roger G.E., Franks – Modelarea și simularea în ingineria chimică, Editura Tehnică, București, 1979
111. Jean Pierre Nougier – Methodes de calcul numerique, Masson, Paris, Milan, Barcelone, Bonn, 1991
112. Stanners D., Bourdeau Ph., Europes environment, EEA, Copenhagen, 1995

113. \*\*\*, Principles of Environmental Assessment, E.P.A., Poland, 1992
114. \*\*\*, Program de acțiune pentru Protecția Mediului în Europa Centrală și de Est, Lucerna, Elveția, 1993
115. Farouq S., Kuruncz C.N., Waite T.D., Water research, 27, 1993, 1177
116. Burtică G., Pode R., Herman S., Popovici E., Duca Gh., Analele Univ. Chișinău, 2000, 321
117. \*\*\*, E.P.A., Drinking water, Fed. Ped., 59 (145), 1994, 386
118. \*\*\*, World health Organization Report of the Review Group on Disinfectants and Disinfection by-products, Geneva, 1991
119. Burtică G., Pode R., Pop A., **Likarec M.**, Negrea P, Environment & Progress, Presa Universitară Clujană, Cluj-Napoca, 2003, 93
120. Yutes W.R., Stenstrom M.K., American Water Works Assoc., Annual Conference Proceedings, San Antonio, TX, 1993
121. Pontius F.W., Journal Am. Water Works Assoc., 85(11), 1992, 22
122. Burtică G., Pode R., **Likarec M.**, Micu D., Conferința Națională pentru dezvoltare durabilă C.N.D.D., București, 2003, 465
123. \*\*\*, International Energy Agency: „Renewables in Global Energy Supply, Am. IEA Fact Sheet, November, 2002
124. \*\*\*, EEA, Europe’s Environment: The Second Assessment, European Environment Agency, Copenhagen, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1998
125. \*\*\*, Les Indicateurs de l’agriculture durable, Ensa/Agrara, Rennes, 1999
126. Landais E., Agriculture Durable, Revue Travaux et Innovations, nr. 43, 1997
127. Berranger C., Cossee B., L’agriculture durable. Developpement Durables-Fourrages, 154, 1995, 211

128. **Likarec M.**, Burtică G., Pop A., Pode R., Popovici E., Negrea A., BENA, Istanbul, 2003
129. Ambruster T., Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21<sup>st</sup> Century, France, 2001, 13
130. Polyac K., Hlavay, Maixner J., Proprieties and Utilization of Natural Zeolites, Program and Abstracts Zeolite ,93, Boise, 1993, 165
131. Tarasevich Yu., Polyakov V.E., Polyacova I.G., Properties and Utilization of Natural Zeolites, Program and Abstracts, Zeolite ,97, 1997, 282
132. Pode R., Burtică G., Popovici E., Herman S., 1<sup>st</sup> International Conference of the Chemical Sciences and Industry, Book of Abstracts, vol. II, Halkidiki, Greece, 548
133. Tsitsishvili G.V., Properties and Utilization of Natural Zeolites, in Occurances D. Kallo and Sherry H.S. (eds) Akademiai Kiado, Budapest, Hungary, 1988, 367
134. Allen E.R., Ming D.W., Occurence, Properties, Use in Natural Zeolites '93: Ming D.W. and Mumpton F.A. (eds) Int. Comm. Natural Zeolites, Brockport, New York, 1995, 447
135. Andronikashvili T.G., Kardova M.A. and Gamsonia M.K., Proc. of the Sofia Zeolite Meeting ,95, in Natural Zeolites Sofia ,95, Kirov G., Filizova L and Petrov O., (eds) pen soft, Sofia, Bulgaria, 1997, 111
136. Minato H. In Occurence, properties and utilization of Natural Zeolites, D. Kallo and H.S. Sherry (eds) Akademiai Kiado, Budapest, Hungary, 1988, 395
137. Iskenderov I.Sh. and Mamedova S.N., Properties and utilization of Natural Zeolites, in Occurence, D.Kallo and H.S. Sherry (eds), Akademiai Kiado, Budapest, Hungary, 1988, 717



138. Allen E.R. and Ming D.W., in Natural Zeolites '93: Occurrence, properties, Use., D.W. Ming and F.A. Mumpton (eds), Int. Comm. Natural Zeolites, Brockport, New York, 1995, 447
139. Haggerty G.M., Bowman R.S., Environ. Sci. Technol., 28, 1994, 452
140. Gupta V.K., Srivastava S.K., Tyahi R., Wat. Res., 34, 2000, 1543
141. Langella A., De Gennaro M., Colella C., Di Lorenzo G. and Sasso G. in Alti 1° Conv. Naz. Scienza e Tecn. Zeoliti, C. Colella (ed.) De Freste Pub., Napoli, Italy, 1991, 163
142. Lumbaranja J., Evangelou V.P., Soil Sci. Soc. A.J., 154, 1990, 355
143. Mumpton F.A., in Occurance, Properties and Utilization of Natural Zeolites, D. Kallo and H.S. Sherry (eds.), Akademiai Kiado, Budapest, Hungary, 1988, 333
144. Gowarek J., Stefaniak W., J. Porous. Mater., 121, 1996, 12
145. \*\*\*, Guidelines for the control of soil degradation, FAO, Rome, UNEP/FAO, 1983
146. \*\*\*, Land Use and Water quality, EUR/ICP/CWSOOL, WHO, 1991
147. Răuță C., Cârstea S., Prevenirea și combaterea poluării solului, Editura Ceres, București, 1978
148. \*\*\*, Status of Desertification and implementation of the UN Plan of Action to Combat Desertification, UNEP, Nairobi, 1991
149. \*\*\*, Legea 5/1982, Protecția plantelor cultivate, a pădurilor și regimul - pesticidelor.
150. \*\*\*, Norme tehnice de protecția calității solului, 1977
151. Tsitsishvili V., Dolaberidze N., Alelishvili M., Georgian Engineering News, 2 (6), 1998, 61

152. Colella C., Ion exchange equilibria in zeolite minerals, *Mineral, Deposita*, 31, 1996, 554-562
153. Damian Gh., Reabilitarea ecologică și managementul siturilor degradate de industria minieră, Ed. Universității de Nord Baia Mare, 2000, 68-71
154. Damian Gh. Pop N., Kovacs P., The volcanic tuffs from the Transylvanian Basin, 1991, 233
155. Minato H., Utilization and Properties of Natural Zeolites, Tokyo, Univ. Press., 1994, 318
156. Siegl S.M., Galum M., Siegl B.Z., *Water, Air and Soil Pollut.*, 53, 1990, 335
157. Tarasevich Yu., *Theor. Experim. Chem.*, 59, 2001, 197
158. Lemic I., Burtică G., Tomasevic-Canovic M., **Likarec M.**, Grubisic M., Duricic M., Stanic T., 17<sup>th</sup> Sqavetovanje Agronoma, Veterinara; Tehnologa Instituta PKB Agroekonomija, Beograd, 2003, 25
159. Rivera A., Rodriques-Fuentes G., Altshuler E., *Micropor. Mesop. Materials*, 40, 2000, 173
160. Rădulescu H., Burtică G., Negrea A., Vlaicu I., Pode R., **Likarec M.**, 14<sup>th</sup> International Zeolite Conference, Cape Town, 25-30 April, 2004, (sub tipar).