



MD 3566 G2 2008.04.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **3566** <sup>(13)</sup> **G2**  
(51) Int. Cl.: *C02F 1/52* (2006.01)  
*C02F 1/56* (2006.01)  
*C02F 1/42* (2006.01)  
*C02F 1/62* (2006.01)  
*B01J 20/04* (2006.01)  
*B01J 20/12* (2006.01)  
*B01J 39/02* (2006.01)  
*B01J 39/14* (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

<p>(21) Nr. depozit: a 2007 0126 (22) Data depozit: 2007.05.02</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2008.04.30, BOPI nr. 4/2008</p>
<p>(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: AZZOUZ Abdelkrim, CA; ASSAAD Elias, CA; SAJIN Tudor, MD; NISTOR Ileana Denisa, RO; CRĂCIUN Alexandru, MD; URSU Alina, RO; MIRON Neculai Doru, RO (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD</p>	

(54) **Procedeu de coagulare-floculare la îndepărtarea cationilor de metal din apă**

(57) **Rezumat:**

1  
Invenția se referă la epurarea apei, în particular la un procedeu de coagulare-floculare și poate fi utilizată la îndepărtarea cationilor de metal din apă.

Procedeul prevede utilizarea unei componente minerale in baza unei argile de tip montmorillonit purificată de cuarț, cristobalit și impurități organice, în una din stările native sau modificată cu cationi de schimb de metale alcaline sau alcalino-pământoase, care se amestecă înainte de introducerea in apa

2  
5 tratată cu chitozan macromolecular în bază de chitină având grupările acetil substituie cu atomi de hidrogen la nivel de 95...96%, în stare anhidră la un conținut de chitozan față de montmorillonit de 0,25...9,75% la pH 4,0...7,0.

10  
Revendicări: 1  
Figuri: 5

MD 3566 G2 2008.04.30

## MD 3566 G2 2008.04.30

3

### Descriere:

Invenția se referă la epurarea apei, în particular la un procedeu de coagulare-floculare și poate fi utilizată la îndepărtarea cationilor de metal din apă.

5 Cationii metalici dizolvați în apă au dimensiunea sub  $10^{-9}$  m și viteza de sedimentare sub  $10^{-11}$  m/s, fapt ce impune aplicarea procedurii de coagulare-floculare pentru îndepărtarea lor din apă. Acești cationi sunt asociați, de regulă, cu particulele foarte fine din apă, formând învelișuri ionice pozitive în jurul acestora, astfel încât ele posedă o încărcătură electrică care provoacă respingerea particulelor între ele, pentru agregarea lor fiind necesară învingerea sau anularea acestor forțe de respingere.

10 Toate solurile liofobe (adică particulele între care nu există interacțiuni) sunt alcătuite din două părți: nucleul – partea interioară neutră din punct de vedere electric, care constituie masa micelui; partea exterioară, ionogenă, formată din două straturi de ioni.

Conform concepției stratului dublu electric există un strat de absorbție, care aderă direct la nucleu și este denumit strat fix sau Helmholtz și un strat difuz, care este format din antiioni sau contraioni. Stratul fix este asemănător unui condensator și este denumit strat dublu electric.

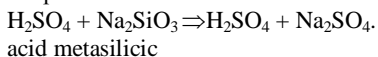
15 Particulele coloidale din apă, datorită încărcării superficiale cu sarcini electrice, apar încărcate cu un potențial negativ, numit potențial zeta sau potențial electrocinetic, încărcare ce le conferă stabilitate sau echilibru stabil, deci nu se sedimentează și se mențin în echilibru mult timp. Destabilizarea echilibrului coloidal se realizează prin neutralizarea sarcinilor electrice, ce conduce la sedimentarea particulelor datorită formării unor particule mai mari, numite flocoane.

20 În scopul îmbunătățirii procesului de coagulare-floculare, în tratarea apei se utilizează diferite substanțe cu efect de mărire a flocoanelor și a vitezei de sedimentare. Aceste substanțe sunt cunoscute sub denumirea de adjuvanți. Adjuvanții utilizați în procesele de coagulare-floculare sunt de origine minerală, sau de origine organică.

Din grupa adjuvanților minerali fac parte:

- 25 - silicea activă (silicat de sodiu neutralizat cu  $H_2SO_4$ );  
- silico-aluminatul (silicatul de sodiu activat cu sulfat de Al);  
- argilele (bentonitele, caolinul);  
- nisipul fin;  
- cărbunele activ;  
30 - carbonatul de calciu;  
- kiselgurul (diatomitea).

Silicea activă este constituită din acid polisilicic obținut prin polimerizarea controlată a acidului silicic, obținut prin neutralizarea silicaturii de sodiu, de la pH=12 până la pH=9±0,2, conform reacției:



35 Acidul metasilicic polimerizează în acid polisilicic. Obținerea unui grad de polimerizare satisfăcător se face prin diluarea soluției, după timpul de activare de 2 h la un pH=9±0,2. Scăderea pH-ului conduce la transformarea solului de silice în gel. Silicea activă este stabilă 24 h. Dozele folosite în tratare sunt de 0,4...4 mg/l  $SiO_2$  (în general, 10% de la doza de sulfat de aluminiu).

Silico-aluminatul de sodiu este analog silicei active și se obține prin neutralizarea silicaturii de sodiu cu sulfat de aluminiu sau cu altă sare de aluminiu [1].

40 Creșterea gradului de impurificare cu nămol, în particular prin adăugarea a mici cantități de argilă, bentonită, are un efect benefic pentru procesul de coagulare-floculare [2].

Bentonita este un material argilos, bogat în montmorillonit, deoarece prezintă o suprafață dublu lamelară datorată structurii sale de tip sandwich 2-1. Dintre speciile chimice prezente în apă, montmorillonitul prezintă un comportament special, și poate fi utilizat în principiu pentru mărirea efectului și micșorarea duratei de floculare, însă posibilitatea aplicării montmorillonitului în calitate de adjuvant încă n-a fost studiată.

La grupa adjuvanților naturali, care sunt polimeri naturali extrași din substanțe de natură animală sau vegetală se referă algiții, amidonul, polizaharidele etc.

50 Algiții de sodiu sunt obținuți din acid alginic extras din algele marine. Prezintă o structură polimerică constituită din acid manuronic și acid glucuronic. Adjuvanții sunt eficace ca floclanți, mai ales cu sărurile de fier, dar dau rezultate bune și cu cele de aluminiu. Dozele utilizate sunt de ordinul 0,1...2 mg/l.

Din grupa polizaharidelor bioactive – glucozaminoglicanilor (GAG) – face parte și chitozanul, un polimer natural biodegradabil, netoxic, hemostatic și anticancerigen. Având proprietăți interesante, GAG au fost utilizate drept biomateriale, datorită proprietăților sale imunostimulatoare și antibiotice, și ca fungicide în agricultură.

55 Chitozanul se comportă și ca adjuvant de coagulare-floculare care îndepărtează metalele din apele contaminate [3]. Chitozanul a fost deja utilizat pentru îndepărtarea materiei organice din apele uzate, în

special, din cele rezultate de la procesarea alimentelor, fiind foarte eficient pentru reducerea consumului chimic de oxigen, demonstrând că utilizarea lui este mai eficientă și mai ecologică decât utilizarea alaunului, deoarece conduce la obținerea unei cantități mai mici de deșeuri.

5 Dezavantajul utilizării adjuvanților cunoscuți, în general, și al utilizării separate a montmorillonitului și chitozanului, în particular, ca adjuvanți de coagulare-floculare la îndepărtarea cationilor metalici din apă este că compoziția chimică și structura acestora n-au fost ajustate pentru reducerea duratei de coagulare-floculare și creșterea gradului de îndepărtare a cationilor metalici din apă, fiind necesară adăugarea în apă a unor cantități relativ mari de adjuvant, ceea ce conduce și la obținerea unor cantități mari de nămoluri, având o eficiență de utilizare limitată, inclusiv și în aspect ecologic.

10 Cea mai apropiată soluție constă în aceea că procedeul de obținere a catalizatorului pentru epurarea apei de compuși organici include utilizarea argilei de tip montmorillonit, purificarea ei de cuarț și cristobalit prin sedimentare repetată într-o baie cu ultrasunet și de impurități organice prin calcinare la temperatura de 450°C timp de 3 ore în curent de aer, cu modificarea acesteia în soluție de sare prin schimb ionic cu cationi, totodată se utilizează argilă cu capacitate de schimb cationic de 1,10...1,15 mg-equiv./g, iar modificarea se efectuează prin impregnarea argilei purificate cu o soluție de 1M de sare de Na<sup>+</sup> sau a unuia din metalele de tranziție, și anume de Fe<sup>+2</sup>, Co<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup>, în raport respectiv de 1:25, prin agitare timp de 4...5 ore, cu dializă repetată în apă deionizată la temperatura camerei, apoi argila se centrifughează și se usucă la 60°C timp de 10...12 ore [4].

20 Dezavantajul utilizării adjuvanților cunoscuți, în general, și al utilizării separate a montmorillonitului ca adjuvanți de coagulare-floculare la îndepărtarea cationilor metalici din apă este că compoziția chimică și structura acestora n-au fost ajustate pentru reducerea duratei de coagulare-floculare și creșterea gradului de îndepărtare a cationilor metalici din apă.

25 Problema pe care o soluționează invenția propusă constă în elaborarea unui adjuvant ecologic pur de coagulare-floculare la îndepărtarea cationilor metalici din apă cu durata redusă de coagulare-floculare și cu un grad înalt de îndepărtare, care poate fi eliminat ușor din apă printr-o metodă clasică de decantare.

30 Esența invenției constă în aceea că procedeul de coagulare-floculare la îndepărtarea cationilor de metal din apă prevede utilizarea unei componente minerale în baza unei argile de tip montmorillonit purificate de cuarț, cristobalit și impurități organice, în una din stările native sau modificată cu cationi de schimb de metale alcaline sau alcalino-pământoase, care se amestecă înainte de introducerea în apa tratată cu chitozan macromolecular în bază de chitină având grupările acetyl substituie cu atomi de hidrogen la nivel de 95...96%, în stare anhidră la un conținut de chitozan față de montmorillonit de 0,25...9,75% la pH 4,0...7,0.

35 Adjuvantul de coagulare-floculare la îndepărtarea cationilor metalici din apă, componenta minerală a căruia se află în una din stările argilei modificate cu cationi metalici de schimb din seria metalelor alcaline sau a metalelor alcalino-pământoase, spre exemplu, cu cationi de potasiu, magneziu sau calciu, iar distanța interlamelară a structurii argilei este corelată cu starea acesteia direct proporțional cu raza ionică a cationului îndepărtat din apă, în ordinea:

$$d_{001}[(Mt)_2Ca^{(2+)}] > d_{001}(Mt \text{ nativ}) > d_{001}[(Mt)_2Mg^{(2+)}] > d_{001}[(Mt)K^+]$$

$$d_{001}[(Mt)Na^+],$$

40 unde  $d_{001}[(Mt)_mMe^{(m+)}]$  este distanța interlamelară a structurii argilei modificate cu cationul metalic de schimb ales, A;

$d_{001}(Mt \text{ nativ})$  - distanța interlamelară a structurii argilei native, A;

(Mt<sup>-</sup>) - suportul anionic al argilei modificate;

Me<sup>(m+)</sup> - cationul metalic de schimb, cu care este modificată argila, spre exemplu, Ca, Mg, K, Na;

45 m - valența cationului.

Rezultatul obținut la realizarea prezentei invenții constă în:

• reducerea de 1,5...2,0 ori a duratei de coagulare-floculare a cationilor metalici din apă pe contul reducerii timpului de coagulare și formare a flocoanelor și creșterii vitezei de precipitare a acestora la nivelul vitezei de precipitare a particulelor fine de argilă și de chitozan (0,07...2 mm/s);

50 • îndepărtarea eficientă a metalelor din apă chiar și în cazul în care ambele componente ale adjuvantului, atât chitozanul, cât și argila tip montmorillonit, sunt utilizate separat;

• gradul de îndepărtare variază în funcție de natura cationului îndepărtat din apă, spre exemplu, în următoarea ordine: Cu<sup>2+</sup> > Ni<sup>2+</sup> > Co<sup>2+</sup>;

55 • în comparație cu argila tip montmorillonit în stare nativă, argilele modificate ionic cu cationi de Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> și Na<sup>+</sup> prezintă linii de difracție cu raze X (DFX<sub>001</sub>) mai ascuțite, indicând un schimb ionic total și uniform care generează straturi perfecte de argilă, în conformitate cu scăderea razei cationului de schimb, ceea ce, în urma comparației adjuvanților argiloși propuși în conformitate cu gradul de îndepărtare a cationilor metalici din apă, îi plasează în următoarea succesiune:

$$[(Mt)K^+] \sim [(Mt)Na^+] > [(Mt)_2Ca^{(2+)}] > [(Mt)_2Mg^{(2+)}] > (Mt \text{ nativ});$$

60 • gradul de îndepărtare a cationilor metalici din apă la utilizarea separată a adjuvanților argiloși constituie 55...79% pentru Cu<sup>2+</sup>, 48...68% pentru Ni<sup>2+</sup> și 45...65% pentru Co<sup>2+</sup>, în cazul când cantitatea de

## MD 3566 G2 2008.04.30

5

adjuvant în apa tratată este de 2 g/l și se încadrează în intervalul 90...100% pentru toți cationii îndepărtați, în cazul când cantitatea de adjuvant este de 14 g/l;

• gradul de îndepărtare a cationilor metalici din apă la utilizarea separată a chitozanului constituie 60% pentru  $\text{Cu}^{2+}$ , 50% pentru  $\text{Ni}^{2+}$  și 45% pentru  $\text{Co}^{2+}$ , în cazul când cantitatea de adjuvant în apa tratată este de 2 g/l și, respectiv, 95, 85 și 80%, în cazul când cantitatea de adjuvant este de 20 g/l;

5 • în cazul în care sunt utilizați simultan, chitozanul și argila tip montmorillonit dezvoltă un efect sinergic în sensul că gradul de îndepărtare a cationilor metalici din apă este mai mare decât suma gradelor de îndepărtare la utilizarea separată în aceleași condiții și în aceleași cantități, ca și la participarea lor în amestec;

10 • cel mai ridicat grad de îndepărtare a cationilor metalici din apă (100% pentru  $\text{Cu}^{2+}$ , circa 83% pentru  $\text{Ni}^{2+}$  și 76% pentru  $\text{Co}^{2+}$ ) s-a obținut pentru un raport masic optim chitozan/ $[(\text{Mt})\text{K}^+]$  de 5%, un pH al apei de 6,8 și la o concentrație a cationilor de  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  și  $\text{Cu}^{2+}$  de 20 ppm în condițiile în care cea mai mică turbiditate a apei s-a obținut la un pH al apei de 5,4 și un raport masic chitozan/ $[(\text{Mt})\text{K}^+]$  de 0,6%.

15 Adăugarea suplimentară la componenta minerală a adjuvantului a unei componente organice naturale, spre exemplu a chitozanului, reduce durata procesului de coagulare-floculare și mărește gradul de îndepărtare a cationilor metalici din apă, cu rezultate maxime în cazul utilizării combinate a acestor componente la un raport masic chitozan/montmorillonit optim. În acest caz intervine efectul sinergic al combinației chitozan-montmorillonit.

20 Folosirea chitozanului macromolecular în bază de chitină având grupările acetil substituie cu atomi de hidrogen la nivel de 95...96% asigură activarea optimă a componentei organice naturale a adjuvantului propus pentru reducerea duratei procesului de coagulare-floculare și creșterea gradului de îndepărtare a cationilor metalici din apă atât la utilizarea separată a chitozanului, cât și la utilizarea acestuia în combinație cu componenta argiloasă.

25 Păstrarea, până la întrebuințare, a ambelor componente ale adjuvantului separate una de alta, în stare anhidră, asigură posibilitatea utilizării separate sau combinate a acestor componente la îndepărtarea cationilor metalici din apă, ceea ce lărgeste aria și modurile de aplicare a adjuvantului.

30 Activarea componentei minerale a adjuvantului în una din stările argilei modificate cu cationi metalici de schimb din seria metalelor alcaline sau a metalelor alcalino-pământoase, spre exemplu, cu cationi de potasiu, magneziu sau calciu, și corelarea distanței interlamelare a structurii argilei cu starea acesteia direct proporțional cu raza ionică a cationului îndepărtat din apă, permite obținerea unor componente argiloase cu gradul de îndepărtare a cationilor metalici din apă controlat. Totodată, există posibilitatea reglării distanței interlamelare a structurii argilei, în conformitate cu micșorarea razei cationului de schimb, ceea ce permite prepararea unui adjuvant individual (selectiv) pentru fiecare tip de cationi metalici îndepărtați din apă.

35 Se dau în continuare și exemple de realizare a invenției în legătură cu materialele grafice, care reprezintă:

- fig. 1, structura componentei minerale a adjuvantului de coagulare-floculare în baza argilei smectitice tip montmorillonit, în stare nativă sau modificată cu cationi de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , notați cu simbolul general  $\text{Me}^{(m+)}$ ;

40 - fig. 2, graficele dependenței gradului de îndepărtare a cationilor de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  și  $\text{Co}^{2+}$  din apă de cantitatea de adjuvant argilos,  $(\text{Mt})\text{K}^+$ , adăugat în apa tratată;

- fig. 3, graficele dependenței gradului de îndepărtare a cationilor de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  și  $\text{Co}^{2+}$  din apă de cantitatea de chitozan, adăugat în apa tratată;

45 - fig. 4, graficele dependenței gradului de îndepărtare a cationilor de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  și  $\text{Co}^{2+}$  din apă și a turbidității reziduale a apei de raportul masic chitozan/ $[(\text{Mt})\text{K}^+]$  al adjuvantului combinat chitozan-argilă tip montmorillonit, adăugat în apa tratată;

- fig. 5, diagramele dependenței gradului de îndepărtare a cationilor la utilizarea separată a adjuvantului argilos și a chitozanului, sumei gradelor de îndepărtare a cationilor la utilizarea separată a adjuvanților și gradului de îndepărtare a cationilor la utilizarea adjuvantului combinat chitozan-argilă tip montmorillonit în  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  și  $\text{Co}^{2+}$  din apă de cationul îndepărtat ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  și  $\text{Co}^{2+}$ ) și în condiții identice de tratare a apei.

50 Compoziția chimică a argilelor de zăcământ este următoarea:  $\text{SiO}_2=63,98...71,86\%$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3=10,18...18,62\%$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3=1,82...2,46\%$ ;  $\text{MgO}=2,74...3,46\%$ ;  $\text{CaO}=1,03...1,41\%$ ;  $\text{Na}_2\text{O}=1,85...2,38\%$ ;  $\text{K}_2\text{O}=0,42...0,84\%$ ;  $\text{TiO}_2=0,11...0,34\%$ ;  $\text{PAF}=6,18...10,06\%$ .

55 Componenta minerală a adjuvantului în baza argilei tip montmorillonit (fig. 1) are structură lamelară, în sandvici, constituită din două straturi periferice de siliciu tetraedric și un strat central de aluminiu octaedric cu coordonare hexagonală. Unii atomi de siliciu din straturile periferice sunt substituiți izomorfic cu atomi de aluminiu care au o valență liberă, alcătuiind sistemul anionic al structurii cu sarcină excedentară negativă. Această structură se numește montmorillonit – faza preponderentă a argilei folosite.

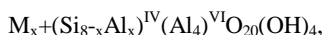
Uneori, se adaugă și atomi de magneziu care pot substitui izomorfic unii atomi de aluminiu din stratul central, generând o altă structură, mai acidă, numită beidellit.

60 Formulele chimice ale celor două structuri extreme sunt următoarele:

- beidellitul,

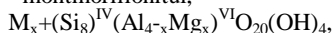
## MD 3566 G2 2008.04.30

6



compoziție în care sarcina negativă este tetraedrică în totalitate;

- montmorillonitul,



5 compoziție în care sarcina negativă este octaedrică în totalitate.

Argilele naturale sunt, de regulă, un amestec din cele două structuri extreme, montmorillonitul fiind preponderent.

Atomii de siliciu, aluminiu și magneziu sunt legați între ei cu atomi intercalați de oxigen. Sarcina excedentară negativă a anionilor de aluminiu și magneziu este compensată de stratul cationic constituit din protoni ( $\text{H}^+$ ) generați prin schimb ionic cu cationi de sodiu ( $\text{Na}^+$ ), potasiu ( $\text{K}^+$ ), magneziu ( $\text{Mg}^{2+}$ ), calciu ( $\text{Ca}^{2+}$ ) sau alții din seria metalelor alcaline sau a metalelor alcalino-pământoase.

Distanța interlamelară a structurii argilei se stabilește prin alegerea cationului metalic de schimb din seria metalelor alcaline sau a metalelor alcalino-pământoase.

Apa tratată interacționează cu lamelele montmorillonitului, dispersate în mediul apos. Interacțiunile rezultate sunt puternic influențate de natura cationilor prezenți fie în mediul apos, fie pe suprafața argilei. Datorită capacității de schimb cationic, care în general variază de la 0,70 la 1,60 mg-echiv./g argilă, argilele pot fixa atât moleculele de apă, tipurile de cationi conținuți în apă. La dispersia în apă, montmorillonitul dezvoltă suprafețe accesibile moleculelor de apă, iar sarcina cationilor de compensație atrage moleculele de apă. Acești cationi pot fi schimbați de asemenea în concordanță cu valența lor, raza ionică și capacitatea de hidratare. În conformitate cu capacitatea lor de hidratare, aceștia vor dezvolta un strat dublu electric la o anumită distanță de suprafață, dând naștere astfel unor particule coloidale; ulterior, acestea vor atrage ioni cu sarcini opuse, generând două straturi dublu electrice. Aceștia vor da naștere unui strat fix STERN de ioni și unui strat ușor mobil de contraioni GOUY, a căror densitate scade brusc cu distanța de la suprafață.

Componenta organică naturală a adjuvantului propus, chitozanul macromolecular în bază de chitină având grupările acetil substituie cu atomi de hidrogen la nivel de 95...96%, conține grupări amino și hidroxil reactive care interacționează cu suprafețele încărcate negativ și cu metalele tranzitionale din soluție, formând geluri cu polianioni. Comportarea chitozanului are la bază doi factori, respectiv: interacțiunile hidrofobe și posibilitatea asocierii lanțurilor prin punți de hidrogen. Interacțiunile hidrofobe se datorează funcțiunilor metil din moleculele de acetamidă, și grupărilor CH și CH<sub>2</sub> din inelul glucozic. Punțile de hidrogen sunt generate în general de funcțiunile caracteristice alcoolilor, aminelor, amidelor, eterilor din lanțul chitozanului. Aceste grupări chimice sunt implicate în formarea competitivă a legăturilor de hidrogen intra- și intermoleculare și în interacțiunile cu alte substraturi. Astfel, comportarea chitozanului variază în funcție de mediul lichid.

Se remarcă în acest sens o competiție acerbă între forțele de atracție și de repulsie. În soluții acide diluate, protonarea grupărilor amino poate modifica structura și proprietățile chitozanului. Prin creșterea pH-ului se poate mări efectul de deprotonare, iar grupările amino devin mai disponibile pentru formarea punților de hidrogen. La valori critice ale pH-ului, care pot depinde de nivelul de dezacetilare și de greutatea moleculară, moleculele de chitozan dezvoltă suficiente punți de hidrogen pentru a forma un gel. Din această perspectivă, apa joacă un rol major, formând punți de hidrogen, care sunt responsabile de solubilizarea chitozanului.

Adăugarea chitozanului activat la componenta argiloasă a adjuvantului în raport masic optim, are un efect sinergic benefic pentru procesul de coagulare-floculare. Dintre speciile chimice prezente în apă, montmorillonitul prezintă un comportament special care poate fi utilizat pentru mărirea efectului și micșorarea duratei de floculare. Mecanismele implicate în interacțiunile dintre argilă, chitozan, cationi și particulele chimice în scopul eliminării unor substanțe din apă nu sunt încă pe deplin elucidate, stabilirea raportului masic optim chitozan/Mt sau chitozan/[(Mt)<sub>m</sub>Me<sup>(m+)</sup>] fiind posibilă în prezent doar pe cale experimentală, în funcție de starea de modificare a componentei argiloase, de concentrația în apă a cationilor metalici îndepărtați, de turbiditatea inițială și de pH-ul apei tratate. Spre exemplu, raportul masic optim chitozan/[(Mt)K<sup>+</sup>] constituie 5% pentru apa tratată cu concentrație de cationi metalici de 20 ppm, cu turbiditate inițială de 150 NTU și cu pH=6,8.

### Exemple

Produsele și materialele necesare preparării și testării adjuvanților propuși au fost asigurate de Fisher Scientific: acid acetic 2%, HCl, HNO<sub>3</sub>, CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, etanol 90%, eter etilic anhidru, pastile de NaOH, NaOH 0,1 N, precum și soluții standard de Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> și Na<sup>+</sup> (grad spectroscopic).

Altele (HCl 0,1N, bentonită, etanol 90%, AgNO<sub>3</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> și soluțiile- tampon) au fost asigurate de Aldrich Ltd, în timp ce chitozanul a fost obținut în laborator.

Echipamentele utilizate în acest studiu au fost: conductometru Accumet -1033, difractometru cu raze X ( $\lambda=1,789 \text{ \AA}$ ), liofilizator CPC Instrument 480B10-1, pH-metru Accumet-925, echipament de adsorbție atomică Varian AA-1475, instrument FTIR BOMEM-GRAMS MB100, turbidimetru HF Scientific DRT-100B și spectrofotometru UV-VIS Varian Cary 1E.

# MD 3566 G2 2008.04.30

7

Chitozanul a fost extras și activat conform procedurii descris în brevetul MD 3508 G2 2008.02.29.

După purificarea completă a bentonitei prin metoda sedimentărilor repetate, se obține un material bogat în montmorillonit (Mt, fără cenușă, cuarț, cristobalită sau alte impurități). Materialul astfel purificat a fost apoi schimbat ionic cu alcalii ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ori  $\text{Mg}^{2+}$ ), conform procedurii descris în brevetul MD 3508 G2 2008.02.29.

Probele de Mt schimbat ionic obținute astfel au fost caracterizate ulterior cu FTIR, conform metodei lui Marel (Marel H., Beutelspacher. Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures. Elsevier Scientific, Amsterdam, 1976). O probă de 1,7 mg Mt a fost încălzită la 120°C timp de 24 h, apoi amestecată cu cca 300 mg de KBr uscat și apoi s-a scanat în domeniul spectral 4000...400  $\text{cm}^{-1}$ . Spectrele IR indică principalele benzi caracteristice montmorillonitului, precum și faptul că montmorillonitul este componentul majoritar al materialului argilos. Regiunea de vibrație pentru gruparea OH (3630...3650  $\text{cm}^{-1}$ ) este cea mai importantă, dar investigarea acesteia cere condiții speciale de operare.

Difracția cu raze X (DRX) a fost utilizată pentru a stabili cantitatea de montmorillonit din bentonita originală și pentru a stabili distanța interlamelară pentru fiecare din cele patru probe sintetizate. Analizele semicantitative au confirmat faptul că materialul argilos conține cu preponderență smectite (un amestec de montmorillonit cu beidellit, în proporție de 86%). Cele mai importante impurități sunt cuarțul (3,66%), cristobalitul (2,46%) și feldspații (1,91%). După purificarea completă prin sedimentări repetate, se obține materialul argilos bogat în Mt, care conține 95% smectite. Cu ajutorul DRX s-a stabilit distanța interlamelară  $d_{001}$  pentru fiecare probă schimbată ionic (tab. 1).

Tabelul 1

Distanța  $d_{001}$  pentru diferite probe de Mt

Montmorillonit	Mt nemodificat	Mt-Na	Mt-K	Mt-Ca	Mt-Mg
$2^\circ\Theta$	7,2	10,2	9,8	6,8	7,51
$d_{001}(\text{Å})$	14,26	10,06	10,47	15,08	13,68

Se observă că valorile distanței  $d_{001}$  variază în conformitate cu micșorarea razei cationului. În comparație cu Mt brut, probele schimbate ionic prezintă linii DRX  $d_{001}$  mai ascuțite, indicând un schimb ionic total și uniform care generează straturi perfect paralele de argilă.

Capacitatea de schimb cationic (CSC) a fost estimată prin schimbul ionic al probei Mt-Na în forma Mt-Ca, într-o soluție concentrată de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , reinnoindu-se de trei ori soluția proaspătă cu pH-ul adus la valoarea 7 cu tampon de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Cantitatea de  $\text{Na}^+$  eliberată a fost măsurată prin adsorbție atomică. Capacitatea de schimb cationic (CSC) este egală cu 1,1 mg-equiv./g la pH neutru.

1. Îndepărtarea cationilor metalici din apă prin utilizarea montmorillonitului.

Acest experiment s-a realizat cu proba de Mt-K. Au fost variați trei parametri:

1) pH-ul (între 2,5 și 7,4) prin adăugarea de HCl sau NaOH, o cantitate constantă de Mt-K (100 mg) și o concentrație fixă a soluțiilor de cobalt, nichel și cupru (20 ppm);

2) cantitatea de Mt-K (între 0 și 700 mg), la concentrații fixe ale soluțiilor de cobalt, nichel sau cupru (20 ppm) și un pH=5,5;

3) concentrația soluțiilor de cationi (între 0 și 200 ppm), cantitatea de argilă rămânând constantă (100 mg), ca și pH-ul (6,8).

Aceste investigații au fost orientate în direcția studiului efectului prezenței suspensiei de argilă în ape cu conținut de metale asupra gradului de îndepărtare a cationului. Astfel, au fost preparate „ape nămolose” respectiv care conțin diferite suspensii de argilă modificată, probe de Mt-K, Mt-Na, Mt-Ca și Mt-Mg au fost utilizate pentru coagulare-floculare în scopul eliminării cationilor din soluții aflați în concentrație de 20 ppm. În tabelul 2 este ilustrată o comparație între gradul de îndepărtare a cationilor în cazul utilizării adjuvanților în baza argilei tip montmorillonit nativ și schimbat ionic cu diferiți cationi.

Tabelul 2

Comparare între gradul de îndepărtare a cationilor pentru diferite probe ale montmorillonitului schimbat ionic:

$V=50 \text{ mL}$ ;  $m(\text{montmorillonit}) = 100 \text{ mg}$ ;  $[\text{Me}^{2+}] = 20 \text{ ppm}$

Proba de argilă	pH-ul inițial intrinsec	Gradul de îndepărtare al cationilor, % mas.		
		$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$
Mt nativ	4,53	45,23	47,89	54,83
Mt-Mg	4,32	46,29	48,12	56,69
Mt-Ca	4,46	49,54	50,93	59,41
Mt-Na	4,67	64,71	67,36	77,85
Mt-K	4,51	65,02	68,46	79,24

Se observă că adjuvanții argiloși după gradul de îndepărtare a cationilor metalici din apă îndepartează într-o măsură mai mare cationii  $\text{Cu}^{2+}$ , apoi  $\text{Ni}^{2+}$  și într-o măsură mai mică  $\text{Co}^{2+}$ . Cu creșterea cantității de adjuvant argilos adăugat în apa tratată (fig. 2), gradul de îndepărtare a cationilor metalici crește rapid până la cantitatea de Mt-K de 2,0...2,5 mg/ml, ca apoi să tindă asimptotic către valoarea limită de îndepărtare (100%). La cantități constante de adjuvant argilos adăugat în apă, gradul de îndepărtare a cationilor metalici crește proporțional cu creșterea pH-ului apei tratate.

2. Îndepărtarea cationilor metalici din apă prin utilizarea chitozanului. Soluțiile de cationi au fost preparate prin utilizarea sărurilor de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Cantitatea de chitozan a fost aleasă judicios, după încercări preliminare, astfel încât să avem îndepărtarea aproape completă a metalului din soluție, în condiții optime. În aceste încercări preliminare în care s-a utilizat chitozanul au fost variați trei parametri:

1) pH-ul (între 3 și 7,4) prin adăugarea de HCl sau NaOH, cantitate fixă de chitozan (100 mg) și o concentrație fixă a soluțiilor de cobalt, nichel și cupru (200 ppm);

2) cantitatea de chitozan (între 0 și 100 mg) la concentrații constante ale soluțiilor de cobalt, nichel sau cupru (200 ppm) și pH = 5,5;

3) concentrația soluțiilor de cationi (între 0 și 500 ppm), la o cantitate constantă de chitozan (100 mg) și pH = 6,8. Aceste încercări preliminare au fost realizate în baloane de 50 ml, în condiții de agitare puternică timp de 24 h, până când sistemul a atins echilibrul. Amestecurile au fost apoi centrifugate, și s-au efectuat ulterior determinări ale pH-ului și analiza prin adsorbție atomică de masă a supernatantului obținut.

La utilizarea chitozanului gradul de îndepărtare a cationilor metalici din apa tratată variază în funcție de natura cationului, în ordinea  $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ . Secvența corespunde razei ionice: cupru (0,69 Å), nichel (0,72 Å), cobalt (0,74 Å), dar aceste valori sunt foarte apropiate și nu pot, totuși, explica acest rezultat. În opinia noastră, acesta se datorează diferenței dintre capacitatea de hidratare a cationilor și diferenței între dimensiunea cationilor hidratați și interacțiunea acestora cu chitozanul.

Totodată, gradul de îndepărtare a cationilor prin utilizarea doar a chitozanului crește cu creșterea pH-ului soluției, probabil datorită unei succesiuni de diferite procese. În intervalul pH = 3...5,5 se presupune că capacitatea de schimb ionic al grupărilor amino ale chitozanului va crește cu pH-ul, ca rezultat al deprotonării chitozanului datorită creșterii numărului de grupări hidroxil din soluție, urmată de fixarea cationului metalic pe acești centri. Totuși, valorile excesive ale pH-ului pot cauza precipitarea hidroxizilor metalici, care pot fi adsorbiți pe chitozan dar, pe de altă parte, aceasta explică ușoara modificare a pantei curbei corespunzătoare pH-ului de 5,5. Astfel, valoarea pH-ului de 5,5 va fi considerată ca valoare-cheie în experimentele următoare.

În fig. 3 este ilustrat gradul de îndepărtare a fiecărui cation în parte, la pH=5,5; se observă că acesta crește aproape liniar cu concentrația de chitozan din soluție de la 0 la aproximativ 2 mg/ml, indiferent de cationul metalic. Peste această valoare, creșterea este atenuată dramatic, probabil datorită scăderii intensității interacțiunilor chitozan-cation, cauzate de apariția asocierilor competitive chitozan-chitozan.

Se remarcă faptul că, în aceste condiții, este necesară o cantitate de chitozan de 20 mg/ml pentru a îndepărta simultan mai mult de 95% cupru, 80% nichel și aproximativ 78% cobalt din 50 ml soluție care conține 200 ppm din fiecare cation, în timp ce doar 2 mg/ml pot îndepărta între 40 și 60% din fiecare tip de cationi. Concentrația ionilor de metale îndepărtate din apă scade odată cu micșorarea concentrației de chitozan.

Pentru soluții diluate de metale, care conțin până la 100 ppm cationi, creșterea concentrației cationilor induce o creștere a cantității de cationi îndepărtați la un gram de chitozan. Totuși, se atinge un echilibru datorită saturației centrilor de adsorbție a chitozanului. La saturare, sunt atinse valori maxime corespunzătoare capacității de îndepărtare a cationilor. În cazul cuprului, s-au observat două etape de saturație. Prima etapă trebuie să corespundă capacității intrinseci de îndepărtare a cuprului, iar a doua este, probabil, datorată precipitării parțiale a cuprului la pH=6,6.

Determinarea cu acuratețe a capacității de îndepărtare a fiecărui cation în parte de către chitozan se poate realiza utilizând modelul Langmuir, exprimat de următoarea ecuație:

$$\frac{C_e}{(J/m)} = \frac{1}{K \cdot b} + \frac{C_e}{b},$$

unde:  $C_e$  – concentrația cationului la echilibru (ppm), J – masa de cation adsorbit (mg), m – cantitatea de chitozan din soluție (g), k – o constantă care exprimă energia de adsorbție, b – cantitatea maximă de cationi necesară pentru a obține un monostrat pe suprafață (mg  $\text{Me}^{2+}$ /g chitozan). Acest model presupune următoarele afirmații:

- suprafața chitozanului are un număr limitat de centri de adsorbție;
- fiecare dintre aceștia reține câte un cation;
- adsorbția fiecărui cation pe un centru dat nu este influențată de centrul deja ocupați de cationii adsorbiți;
- nu au loc interacțiuni între cationii adsorbiți.

# MD 3566 G2 2008.04.30

9

Liniaritatea curbelor dependenței gradului de îndepărtare a cationilor metalici de concentrația lor în apă indică faptul că fixarea tuturor cationilor pe chitozan se potrivește cu modelul Langmuir de adsorbție. Valorile ambelor constante Langmuir au fost determinate experimental cu ajutorul pantelor și coordonatelor originale ale acestor dependențe (tabelul 3).

5

Tabelul 3

Constantele Langmuir pentru adsorbția cationilor pe chitozan

Constantele	Cobalt	Nichel	Cupru
b(mg/g)	76,34	89,29	112,36
K	0,0351	0,0303	0,0300
r <sup>2</sup>	0,99	0,98	0,99

10 Valorile b exprimă capacitatea de îndepărtare a cationului pe chitozan. Acestea arată că afinitatea chitozanului față de cei trei cationi scade în următoarea ordine:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ , probabil datorită reducerii caracterului acid al cationilor metalici față de caracterul bazic al chitozanului. Aceasta explică scăderea ușoară a valorii K, ce corespunde unei descreșteri ușoare a energiei de adsorbție. Totuși, se observă clar faptul că chitozanul joacă un rol de chelat față de metalele din mediul apos. Valoarea anormală a lui b în cazul cuprului se datorează îndepărtării prin precipitare parțială sub formă de hidroxizi la pH=6,8.

15

3. Îndepărtarea cationilor metalici din apă prin utilizarea amestecului chitozan-adjuvant argilos.

Acest experiment s-a realizat la un raport masic variabil (chitozan/Mt-K) respectiv între 0 și 8%, o cantitate de Mt-K de 100 mg, la pH=6,8 și cu soluții de cationi având o concentrație de 20 ppm.

20

Concentrația cationilor s-a determinat prin adsorbție atomică în conformitate cu metodele 3500-Co B, 3500-Cu B și 3500-Ni B (catalogul APHA, 1998). Probele au fost tratate anterior cu soluție concentrată de acid azotic concentrat. Pentru fiecare cation metalic s-a utilizat o sursă catodică de lumină specifică și flacăra aer-acetilenă.

25

După adăugarea amestecului chitozan-adjuvant argilos, pH-ul apei a fost ajustat imediat la valoarea dorită. După limpezirea apei tratate s-a făcut analiza supernatantului. Turbiditatea reziduală a fost evaluată după 10 minute de sedimentare, pH-ul s-a determinat după centrifugare și obținerea supernatantului limpede. Turbiditatea a fost măsurată cu ajutorul unor cuve de 2 cm, la temperatura camerei.

30

Pentru studiul gradului de îndepărtare a cationilor metalici și al turbidității apei tratate s-a întocmit un program factorial. S-a cercetat influența turbidității inițiale, exprimate sub forma cantității inițiale de argilă (X<sub>1</sub>), a pH-ului (X<sub>2</sub>) și a raportului chitozan/adjuvant argilos, respectiv: turbiditatea și gradul de îndepărtare a cobaltului, nichelului și cuprului, în domeniile de variație date în tab. 4 și 5.

Tabelul 4

Domeniile de variație pentru îndepărtarea turbidității reziduale în apa fără cationi

Nivelul parametrului	Valoarea redusă	Mt-K (mg) (X <sub>1</sub> )	Turbiditatea inițială (NTU)	pH (X <sub>2</sub> )	Raportul masic chitozan/Mt-K% (X <sub>3</sub> )
Minim	-1	50	105	4,5	0,5
Mediu	0	100	150	5,5	1
Maxim	+1	150	215	6,5	1,5

35

Tabelul 5

Domeniile de variație pentru turbiditatea reziduală și îndepărtarea cationilor

Nivelul parametrului	Valoarea redusă	Raportul masic (M <sup>2+</sup> /Mt-K),%	[Me <sup>2+</sup> ] (ppm)	pH (X <sub>2</sub> )	Raportul masic chitozan/Mt-K% (X <sub>3</sub> )
Minim	-1	1	20	4,0	0,25
Mediu	0	4	80	5,5	5
Maxim	+1	7	140	7,0	9,75

40

Aceste domenii de variație a parametrilor au fost fixate pe baza experimentelor preliminare. Trebuie menționat faptul că domeniile de variație pentru raportul masic chitozan/Mt-K, %, diferă pentru ambele experimente. În scopul investigării efectelor individuale și a interacțiunilor parametrilor majoritari care influențează puternic turbiditatea și gradul de îndepărtare a cationilor, s-au utilizat două programe factoriale



## MD 3566 G2 2008.04.30

10

de tip 3<sup>3</sup>, respectiv cu câte 27 de experimente. Studiile au arătat faptul că asemenea programe factoriale care prezintă o selecție judicioasă și riguroasă a parametrilor-cheie și o alegere convenabilă a domeniilor de variație pot fi foarte utile și pot furniza date valoroase în ceea ce privește investigațiile acestui proces complex.

5 Rezultatele arată (fig. 4) că cel mai ridicat grad de îndepărtare a cationilor s-a obținut pentru un raport masic optim [chitozan/Mt-K] de 5%, un pH de 6,8 și la o concentrație a cationilor de Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> și Cu<sup>2+</sup> de 20...100 ppm în condițiile în care cea mai mică turbiditate s-a obținut la un pH de 5,4 și un raport masic [chitozan/Mt-K] de 0,6%.

10 În cazul în care sunt utilizați simultan, chitozanul și montmorillonitul dezvoltă un efect sinergetic (gradul de îndepărtare la utilizarea simultană este mai mare decât suma gradelor de îndepărtare la utilizarea separată a acestor două categorii de adjuvanți), datorită interacțiunii dintre principalii parametri (fig. 5). Un exces de chitozan în raport cu necesarul optim influențează gradul de îndepărtare a cationilor.

15 Rezultatele obținute în cadrul cercetării furnizează date valoroase care demonstrează faptul că chitozanul și montmorillonitul sunt adjuvanți eficienți de coagulare și că prezența unei materii organice sau a unei suspensii de argilă este o cerință esențială pentru îndepărtarea cationilor metalici din apele uzate.

20

### (57) Revendicări:

25 Procedeu de coagulare-floculare la îndepărtarea cationilor de metal din apă, ce prevede utilizarea unei componente minerale în baza unei argile de tip montmorillonit purificată de cuarț, cristobalit și impurități organice, în una din stările native sau modificată cu cationi de schimb de metale alcaline sau alcalino-pământoase, care se amestecă înainte de introducerea în apa tratată cu chitozan macromolecular în bază de chitină având grupările acetil substituie cu atomi de hidrogen la nivel de 95...96%, în stare anhidră la un conținut de chitozan față de montmorillonit de 0,25...9,75% la pH 4,0...7,0.

30

### (56) Referințe bibliografice:

1. Nistoreanu Viorica. Procese unitare pentru tratarea apelor, Editura AGIR, București, 2000, găsit în internet 2008.02.07, <http://www.pub.ro/tratarea.htm>
2. Beaudry, J.P. Traitement des Eaux. Le Griffon d'argile, Quebec, 1984
3. Yang, T.C., Zall, R.R. Absorption of metals by natural polymers generated from seafood processing wastes, Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development 23, 1984, p. 168-172
4. MD 3508 G2 2008.02.29

Șef Secție: GROSU Petru

Examinator: EGOROVA Tamara

Redactor: CANȚER Svetlana

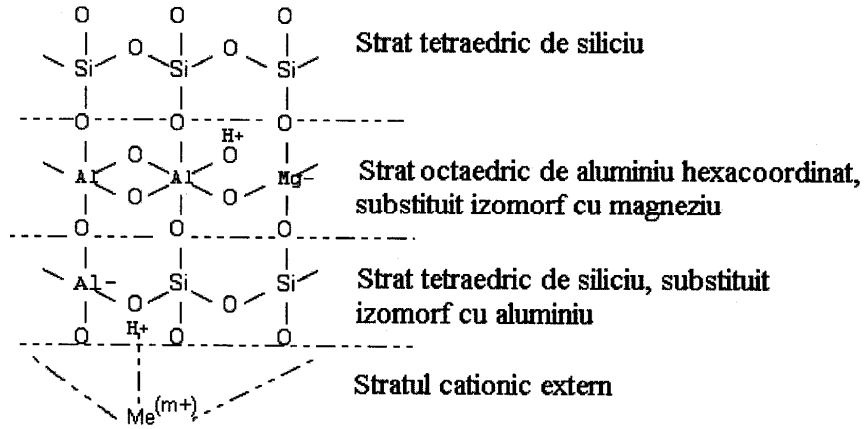


Fig. 1

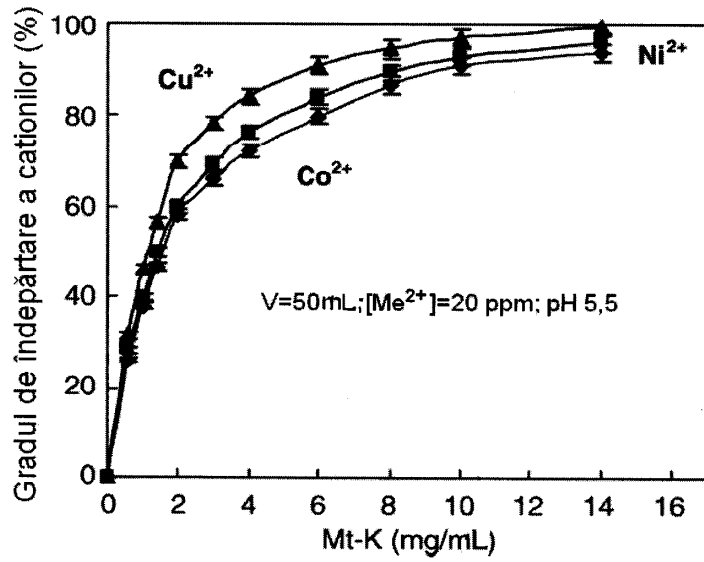


Fig. 2

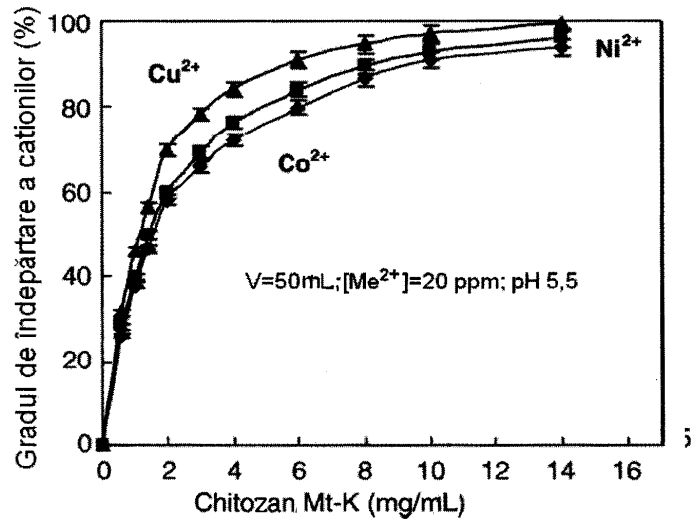


Fig. 3

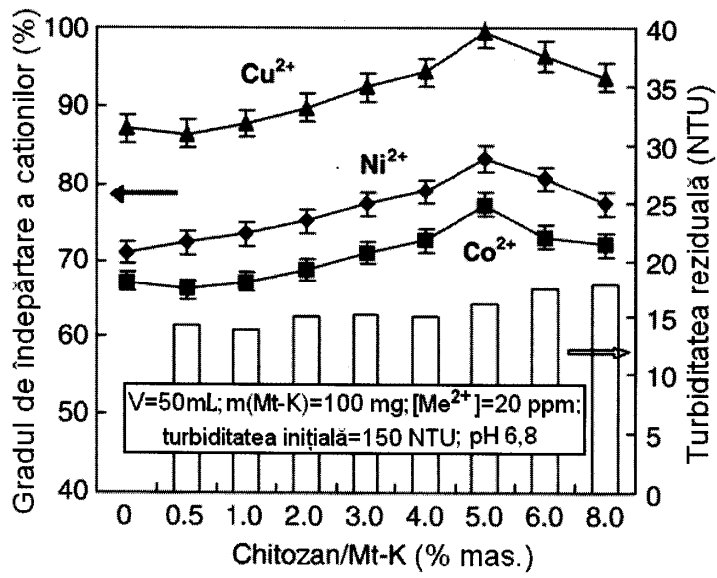


Fig. 4

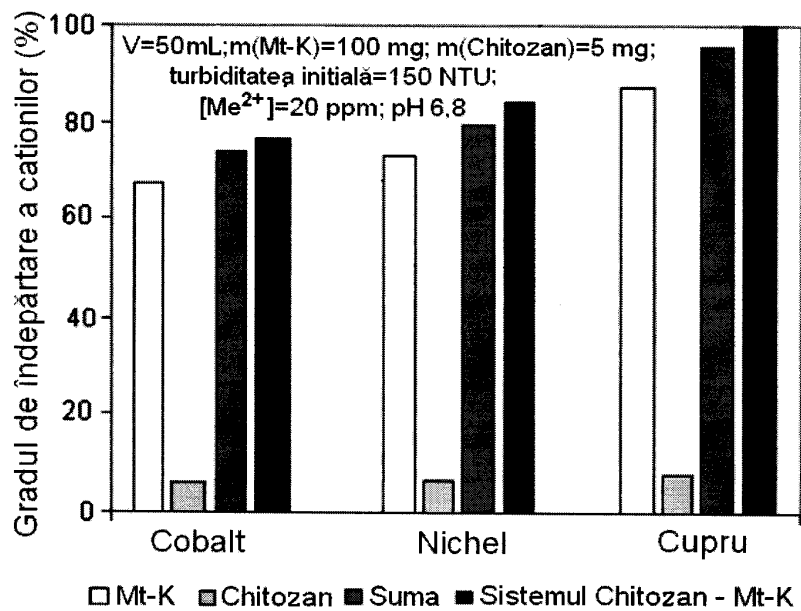


Fig. 5