



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2009 00202**

(22) Data de depozit: **06.03.2009**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28.10.2011** BOPI nr. **10/2011**

(41) Data publicării cererii:
30.09.2010 BOPI nr. **9/2010**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL DE CHIMIE
MACROMOLECULARĂ "PETRU PONI" DIN
IAȘI, ALEEA GRIGORE GHICA VODĂ
NR.41 A, IAȘI, IS, RO**

(72) Inventatori:
• **DRĂGAN ECATERINA STELA,
ȘOS.NICOLINA NR.110, BL.1005 A, ET.9,
AP.33, IAȘI, IS, RO;**
• **MIHAI MARCELA, STR.TĂNĂȘESCU
NR.23, IAȘI, IS, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 104256; RO 117786 B

(54)

**PROCEDEU DE ÎNDEPĂRTARE A SUSPENSILOR FINE DIN
SISTEME APOASE FOLOSIND COMPLEXI
POLIELECTROLITICI NESTOECHIMETRICI**



1 Invenția se referă la un procedeu de îndepărtare a suspensiilor fine din sisteme
2 apoase, în care se adaugă suspensiei un flocculant constituit dintr-un complex polielectrolitic
3 nestoechiometric, sub formă de dispersie coloidală, având sarcini pozitive sau negative în
4 exces, în funcție de sarcina netă a particulelor suspendate, obținut prin amestecarea în
5 raport nestoechiometric a unui polication sintetic sau natural cu un polianion conținând grupe
6 anionice tari, cu densitate de sarcină variabilă, controlată prin conținutul de monomer neionic
7 și hidrofob, materialul flocculat fiind ulterior separat din sistemul apos prin filtrare.

8 Suspensii fine sau materii organice greu de îndepărtat, precum coloranții cu încărcare
9 redusă apar frecvent în diferite procese industriale precum fabricarea hârtiei, industria alimentară,
10 industria farmaceutică și cosmetică, producerea materialelor ceramice, fabricarea electronicelor
11 etc. Utilizarea flocculanților anorganici, a flocculanților macromoleculari sintetici sau naturali,
12 sau a combinațiilor dintre aceștia rezolvă numai parțial problemele dificile de separare solid/lichid.
13 Astfel, utilizarea flocculanților anorganici prezintă numeroase dezavantaje cum ar fi: volumele
14 mari de nămol greu filtrabil, creșterea conținutului în ioni metalici precum Al, Fe, Ca, îndepărtarea
15 foarte dificilă a speciilor organice de natură proteică, a detergenților și coloranților.

16 Utilizarea polielectrolitilor naturali sau sintetici rezolvă o parte din dezavantajele
17 flocculanților anorganici, concentrațiile optime necesare fiind de cele mai multe ori mari, dar,
18 și în cazul acesta îndepărtarea completă a poluanților refractari este dificil de realizat.
19 Polielectroliti naturali au avantajul că provin din resurse regenerabile și sunt biocompatibili,
20 pe când flocculanții sintetici au o structură uniformă putând fi sintetizați cu diferite grupe
21 funcționale și mase moleculare predeterminate, stabilitate biologică și chimică ridicată.
22 Dezavantajul major al flocculanților macromoleculari de tipul polielectrolitilor este acela că
23 depășirea dozei optime de flocculare conduce la redispersarea particulelor prin schimbarea
24 sarcinii, și ca urmare la îngustarea ferestrei de flocculare, definită ca intervalul între cantitatea
25 minimă și maximă de flocculant în care are loc o separare optimă. Acest dezavantaj a fost
26 parțial redus prin utilizarea a doi polielectroliti de semn contrar adăugați succesiv, primul de
27 semn opus sarcinii materialului ce urmează a fi îndepărtat (**US 3 617 568**), în acest caz, can-
28 titatea de flocculant necesar separării fiind cu mult mai mare decât la utilizarea unui singur
29 flocculant. Îndepărtarea eficientă a coloranților din apă s-a realizat prin adăugarea unui
30 polielectrolit de semn contrar la un raport molar între polielectrolit și colorant mai mare de
31 1:1, urmat de adăugarea unui polielectrolit de semn opus cu primul, până la realizarea
32 separării de faze. Condițiile optime de îndepărtare a coloranților în acest caz sunt specifice
33 fiecărui colorant (**RO 117786**).

34 Este cunoscut faptul că din interacțiunea macromoleculelor încărcate rezultă ma-
35 teriale noi cunoscute sub denumirea de complecși polielectrolitici (**UK 1 187 123**).

36 De asemenea, din brevetul **RO 104256**, se cunosc polielectroliti cationici cu proprie-
37 tăți flocculante având o grupă de sare cuaternară de amoniu și amină tețiară cu o distribuție
38 ordonată a grupelor de sare cuaternară de amoniu, și un procedeu de preparare a acestora
39 prin reacția dintre o amină secundară și epihalohidrină.

40 Proprietățile specifice ale acestor sisteme de complecși polielectrolitici depind de un
41 număr de factori precum: caracteristicile componentelor polielectrolitice, concentrația poli-
42 electrolitilor, raportul între sarcini, modul de preparare și condițiile de mediu (pH, tărie ionică,
43 temperatură).

44 Complecșii polielectrolitici sub formă de dispersii coloidale sunt de interes datorită
45 aplicațiilor potențiale în procese de separare ale unor suspensii fine sau materiale organice
46 precum coloranții, dar comercializarea lor nu a prezentat interes până în prezent întrucât
47 cantitatea de material necesar floccularii optime a fost cu mult mai mare decât cea utilizată
în general în cazul unui singur polielectrolit.

Problema tehnică pe care își propune să o rezolve prezenta invenție constă în realizarea unui procedeu de îndepărtare a suspensiilor fine sau a coloranților din sisteme apoase cu ajutorul unui flocluant polielectrolitic complex, cu lărgime mare a ferestrei de floclurare.	1
Soluția propusă constă într-un procedeu de îndepărtare a suspensiilor fine în care se folosește un complex polielectrolitic nestoechiometric având o lărgime a ferestrei de floclurare de 2-10 ori mai mare decât în cazul policationilor.	3
Invenția se referă la un procedeu de îndepărtare a suspensiilor fine din sisteme apoase, în care se adaugă suspensiei un flocluant constituit dintr-un complex polielectrolitic nestoechiometric, sub formă de dispersie coloidală, având sarcini pozitive sau negative în exces, în funcție de sarcina netă a particulelor suspendate, obținut prin amestecarea în raport nestoechiometric a unui polication sintetic sau natural cu un polianion conținând grupe anionice tari, cu densitate de sarcină de 0,35 - 1,0, controlată prin conținutul de comonomer neionic și hidrofob, în care floclantul se obține prin amestecarea polielectrolitelor de semn contrar la un raport între sarcini de 0,05 - 0,5, masa moleculară a polielectrolitelor de semn contrar fiind cuprinsă în intervalul 50 - 2000 kDa, floclarea realizându-se la un raport între floclant și suspensie de 1,0 - 10 mg/g.	5
Procedeul de îndepărtare a suspensiilor fine din sisteme apoase conform invenției prezintă următoarele avantaje:	7
- floclantul conform invenției este o dispersie apoasă de nanoparticule de complex polielectrolitic, care nu necesită utilizarea unor solvenți toxici;	9
- sedimentarea impurităților se realizează într-un timp scurt, flocoanele formate fiind compacte și ușor de separat.	11
- posibilitatea utilizării drept polication în prepararea complexelor nestoechiometrici a chitosanului, polication provenit din resurse regenerabile, cunoscut pentru proprietățile de biocompatibilitate și biodegradabilitate și disponibil comercial;	13
- atât policationul sintetic cât și polianionii utilizați în prepararea complexelor nestoechiometrici sunt polimeri cu toxicitate redusă;	15
Se dau în continuare 8 exemple de realizare a invenției.	17
Exemplul 1. Într-un pahar de 100 mL, conținând 50 mL suspensie de caolin cu concentrația de 1 g/L, s-au adăugat 0,8 mL de dispersie coloidală de complex polielectrolitic nestoechiometric preparat din chitosan cu masa de 670 kDa și grad de deacetilare de 80%, drept componentă cationică, și poli(2-acrilamido-2-metilpropansulfonat de sodiu) (PAMPS) cu masa molară de 170 kDa, la un raport între sarcinile negative și pozitive de 0,4, reprezentând 0,113 mg floclant, raportul între floclant și caolin fiind de 2,257 mg/g, la o turație de 120 - 150 rpm, timp de 2 min. Agitarea s-a continuat la o turație de 50 rpm timp de 15 min. După 20 min de liniștire, s-a măsurat densitatea optică a supernatantului la 500 nm (OD_{500}) care s-a comparat cu densitatea optică a suspensiei inițiale de caolin. Îndepărtarea caolinului a fost de 100%.	19
Exemplul 2. Într-un pahar de 100 mL, conținând 50 mL suspensie de caolin cu concentrația de 1 g/L, s-au adăugat 2,0 mL de dispersie coloidală de complex polielectrolitic nestoechiometric preparat din chitosan cu masa de 670 kDa și grad de deacetilare de 80%, drept componentă cationică, și PAMPS cu masa molară de 170 kDa, la un raport între sarcinile negative și pozitive de 0,4, reprezentând 0,282 mg floclant, raportul între floclant și caolin fiind de 5,642 mg/g, la o turație de 120 - 150 rpm, timp de 2 min. Agitarea s-a continuat la o turație de 50 rpm timp de 15 min. După 20 min de liniștire, s-a măsurat OD_{500} a supernatantului. Îndepărtarea caolinului a fost de aproximativ 98%.	21
Exemplul 3. Într-un pahar de 100 mL, conținând 50 mL suspensie de caolin cu concentrația de 1 g/L, s-au adăugat 0,8 mL de dispersie coloidală de complex polielectrolitic nestoechiometric preparat din chitosan cu masa de 670 kDa și grad de deacetilare de 80%,	23

drept componentă cationică, și PAMPS cu masa molară de 170 kDa, la un raport între sarcinile negative și pozitive de 0,2, reprezentând 0,095 mg floclant, raportul între floclant și caolin fiind de 1,902 mg/g, la o turație de 120 - 150 rpm, timp de 2 min. Agitarea s-a continuat la o turație de 50 rpm timp de 15 min. După 20 min de liniștire, s-a măsurat OD₅₀₀ a supernatantului. Îndepărtarea caolinului a fost de 100%.

Exemplul 4. Într-un pahar de 100 mL, conținând 50 mL suspensie de caolin cu concentrația de 1 g/L, s-au adăugat 2,0 mL de dispersie coloidală de complex polielectrolitic nestoechiometric preparat din chitosan cu masa de 670 kDa și grad de deacetilare de 80%, drept componentă cationică, și PAMPS cu masa molară de 170 kDa, la un raport între sarcinile negative și pozitive de 0,15, reprezentând 0,2378 mg floclant, raportul între floclant și caolin fiind de 4,7568 mg/g, la o turație de 120 - 150 rpm, timp de 2 min. Agitarea s-a continuat la o turație de 50 rpm timp de 15 min. După 20 min de liniștire, s-a măsurat OD₅₀₀ a supernatantului. Îndepărtarea caolinului la aceasta concentrație de floclant a fost de aproximativ 98%.

Exemplul 5. Într-un pahar de 100 mL, conținând 50 mL suspensie de caolin cu concentrația de 1 g/L, s-au adăugat 1,0 mL de dispersie coloidală de complex polielectrolitic nestoechiometric preparat din chitosan cu masa de 670 kDa și grad de deacetilare de 80%, drept componentă cationică, și poli[(2-acrilamido-2-metilpropansulfonat de sodiu)₅₄-co-(terț-butilacrilamida)₄₆] ca polianion având masa molară de 175 kDa, la un raport între sarcinile negative și pozitive de 0,2, reprezentând 0,1295 mg floclant, raportul între floclant și caolin fiind de 2,5902 mg/g, la o turație de 120 - 150 rpm, timp de 2 min. Agitarea s-a continuat la o turație de 50 rpm timp de 15 min. După 20 min de liniștire, s-a măsurat OD₅₀₀ a supernatantului. Îndepărtarea caolinului la această concentrație de floclant a fost de 100%.

Exemplul 6. Într-un pahar de 100 mL, conținând 50 mL suspensie de caolin cu concentrația de 1 g/L, s-au adăugat 2,5 mL de dispersie coloidală de complex polielectrolitic nestoechiometric preparat din chitosan cu masa de 670 kDa și grad de deacetilare de 80%, drept componentă cationică, și poli[(2-acrilamido-2-metilpropansulfonat de sodiu)₅₄-co-(terț-butilacrilamida)₄₆] ca polianion cu masa molară de 175 kDa, la un raport între sarcinile negative și pozitive de 0,2, reprezentând 0,3238 mg floclant, raportul între floclant și caolin fiind de 6,4755 mg/g, la o turație de 120 - 150 rpm, timp de 2 min. Agitarea s-a continuat la o turație de 50 rpm timp de 15 min. După 20 min de liniștire, s-a măsurat OD₅₀₀ a supernatantului. Îndepărtarea caolinului a fost de 96%.

Exemplu comparativ 1. În acest exemplu suspensia de caolin s-a tratat doar cu chitosan drept floclant.

A. Într-un pahar de 100 mL, conținând 50 mL suspensie de caolin cu concentrația de 1 g/L, s-au adăugat 0,14 mL soluție de chitosan cu masa de 670 kDa și grad de deacetilare de 80%, ca în exemplele 1-6, cu concentrația de 1 g/L, reprezentând 0,14 mg floclant, raportul între floclant și caolin fiind de 2,8 mg/g, la o turație de 120 - 150 rpm, timp de 2 min. Agitarea s-a continuat la o turație de 50 rpm timp de 15 min. După 20 min de liniștire, s-a măsurat OD₅₀₀ a supernatantului. Îndepărtarea caolinului a fost de 100%.

B. Într-un pahar de 100 mL, conținând 50 mL suspensie de caolin cu concentrația de 1 g/L, s-au adăugat 0,25 mL soluție de chitosan cu masa de 670 kDa și grad de deacetilare de 80%, cu concentrația de 1 g/L, reprezentând 0,25 mg floclant, raportul între floclant și caolin fiind de 5 mg/g, la o turație de 120-150 rpm, timp de 2 min. Agitarea s-a continuat la o turație de 50 rpm timp de 15 min. După 20 min de liniștire, s-a măsurat (OD₅₀₀) a supernatantului. Îndepărtarea caolinului la aceasta concentrație de chitosan a fost de aproximativ 94%.

Exemplul 7. Într-un pahar de 100 mL, conținând 50 mL suspensie de caolin cu concentrația de 1 g/L, s-au adăugat 2,0 mL de dispersie coloidală de complex polielectrolitic nestoechiometric preparat dintr-un polielectrolit cationic sintetic de poliadiție-policondensare a epiclorhidrinei cu un amestec de dimetilamină și N,N-dimetil-1,3-diaminopropan, la un raport între amine de 0,95/0,05, și poli[(2-acrilamido-2-metilpropansulfonat de sodiu)₅₄-co-(tert-butilacrilamida)₄₆] ca polianion cu masa molară de 175 kDa, la un raport între sarcinile negative și pozitive de 0,15, reprezentând 0,1924 mg floclant, raportul între floclant și caolin fiind de 3,849 mg/g, la o turație de 120 - 150 rpm, timp de 2 min. Agitarea s-a continuat la o turație de 50 rpm timp de 15 min. După 20 min de liniștire, s-a măsurat OD₅₀₀ a supernatantului. Îndepărtarea suspensiei la aceasta concentrație de floclant a fost de 100%.

Exemplul 8. Într-un pahar de 100 mL, conținând 50 mL suspensie de caolin cu concentrația de 1 g/L, s-au adăugat 3,0 mL de dispersie coloidală de complex polielectrolitic nestoechiometric preparat dintr-un polielectrolit cationic sintetic de poliadiție-policondensare a epiclorhidrinei cu un amestec de dimetilamină și N,N-dimetil-1,3-diaminopropan, la un raport între amine de 0,95/0,05, și poli[(2-acrilamido-2-metilpropansulfonat de sodiu)₅₄-co-(tert-butilacrilamida)₄₆] ca polianion cu masa molară de 175 kDa, la un raport între sarcinile negative și pozitive de 0,15, reprezentând 0,2887 mg floclant, raportul între floclant și caolin fiind de 5,7739 mg/g, la o turație de 120- 150 rpm, timp de 2 min. Agitarea s-a continuat la o turație de 50 rpm timp de 15 min. După 20 min de liniștire, s-a măsurat OD₅₀₀ a supernatantului. Îndepărtarea caolinului la aceasta concentrație de floclant a fost de aproximativ 99%.

Exemplu comparativ 2. În acest exemplu suspensia de caolin s-a tratat doar cu polication sintetic drept floclant.

A. Într-un pahar de 100 mL, conținând 50 mL suspensie de caolin cu concentrația de 1 g/L, s-au adăugat 0,12 mL soluție de polication sintetic ca în exemplele 7 și 8, cu concentrația de 1 g/L, reprezentând 0,12 mg floclant, raportul între floclant și caolin fiind de 2,4 mg/g, la o turație de 120 - 150 rpm, timp de 2 min. Agitarea s-a continuat la o turație de 50 rpm timp de 15 min. După 20 min de liniștire, s-a măsurat (OD₅₀₀) a supernatantului. Îndepărtarea suspensiei la aceasta concentrație de polication a fost de 100%.

B. Într-un pahar de 100 mL, conținând 50 mL suspensie de caolin cu concentrația de 1 g/L, s-au adăugat 0,22 mL soluție de polication sintetic ca în exemplele 7 și 8, cu concentrația de 1 g/L, reprezentând 0,2 mg floclant, raportul între floclant și caolin fiind de 4,4 mg/g, la o turație de 120 - 150 rpm, timp de 2 min. Agitarea s-a continuat la o turație de 50 rpm timp de 15 min. După 20 min de liniștire, s-a măsurat (OD₅₀₀) a supernatantului. Îndepărtarea caolinului la această concentrație de floclant a fost de aproximativ 90%.

1

Revendicare

3

5

7

9

11

Procedeu de îndepărtare a suspensiilor fine din sisteme apoase, în care se adaugă suspensiei un floclant constituit dintr-un complex polielectrolitic nestoechiometric, sub formă de dispersie coloidală, având sarcini pozitive sau negative în exces, în funcție de sarcina netă a particulelor suspendate, obținut prin amestecarea în raport nestoechiometric a unui polianion sintetic sau natural cu un polianion conținând grupe anionice tari, cu densitate de sarcină de 0,35...1,0, controlată prin conținutul de comonomer neionic și hidrofoab, **caracterizat prin aceea că** floclantul se obține prin amestecarea polielectrolitelor de semn contrar la un raport între sarcini de 0,05...0,5, masa moleculară a polielectrolitelor de semn contrar fiind cuprinsă în intervalul 50...2000 kDa, floclarea realizându-se la o un raport între floclant și suspensie de 1,0...10 mg/g.



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci