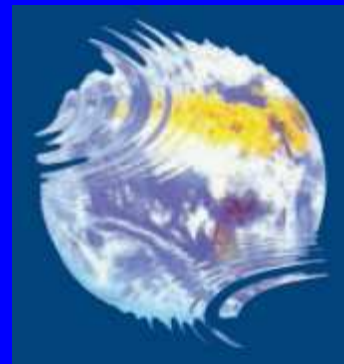


# ***POLIMERI SOLUBILI IN APA***



**SNF FLOERGER®**

# ***I. INTRODUCERE***

***Polimerii solubili in apa acopera un domeniu larg al unor foarte variate familii de produse, de origine naturala sau sintetica, si care au numeroase utilizari.***

***Printre aceste familii de produse, polimerii sintetici, si in special coagulantii si floculantii, sunt folositi in principal pentru a imbunatati separarea materiilor in suspensie din mediile apoase. Aceste produse pot ajuta de asemenea si la optimizarea deshidratarii namolurilor provenite din diverse procese de separare.***

***Separarea solidelor intr-un mediu lichid se produce rapid cand densitatea particulelor este diferita in mod considerabil fata de densitatea mediului lichid. In functie de aceasta diferenta, particulele pot sedimenta sau flota la suprafata lichidului.***

***Dificultatile apar atunci cand dimensiunile particulelor favorizeaza ramanerea acestora in suspensie in mediul lichid. In acest caz, utilizarea coagulantilor si floculantilor permite realizarea separarii.***

# II. CUPRINS

<b>I INTRODUCERE</b>	<b>2</b>
<b>II CUPRINS</b>	<b>3</b>
<b>III PRINCIPII DE BAZA ALE TEORIEI COLOIDALE</b>	<b>5</b>
<i>III-1 Suspensii coloidale</i>	<i>5</i>
<i>III-1-1 Coloizi hidrofobi</i>	<i>5</i>
<i>III-1-2 Coloizi hidrofilii</i>	<i>6</i>
<i>III-2 Masurarea concentratiei coloizilor</i>	<i>6</i>
<b>IV COAGULAREA SI FLOCULAREA</b>	<b>7</b>
<i>IV-1 Neutralizarea sarcinilor electrice</i>	<i>7</i>
<i>IV-2 Adsorbția</i>	<i>7</i>
<i>IV-3 Destabilizarea suspensiei prin coagulare</i>	<i>9</i>
<i>IV-4 Destabilizarea suspensiei prin floculare</i>	<i>9</i>
<i>IV-4-1 Initierea formarii flocoanelor</i>	<i>9</i>
<i>IV-4-2 Cinetica dezvoltării floconului</i>	<i>11</i>
<i>IV-4-3 Consistența flocoanelor</i>	<i>11</i>
<i>IV-5 Destabilizarea altor sisteme in suspensie</i>	<i>12</i>
<i>IV-5-1 Sisteme capsulate</i>	<i>12</i>
<i>IV-5-2 Sisteme bi-component de coagulare cu polimeri</i>	<i>13</i>
<i>IV-5-3 Sisteme de microparticule</i>	<i>13</i>
<i>IV-6 Eficienta flocularii si coagularii</i>	<i>14</i>
<i>IV-7 Parametri care au influenta asupra eficientei flocularii si coagularii</i>	<i>14</i>
<i>IV-7-1 Influenta particulelor</i>	<i>14</i>
<i>IV-7-2 Influenta polimerilor</i>	<i>15</i>
<i>IV-7-3 Influenta amestecării polimerului in solutie</i>	<i>16</i>
<i>IV-7-4 Influenta pH-lui si temperaturii solutiei</i>	<i>17</i>
<i>IV-7-5 Influenta naturii organice a suspensiei</i>	<i>17</i>
<i>IV-8 Avantajele coagulantilor sintetici</i>	<i>17</i>
<b>V POLIMERI SOLUBILI IN APA</b>	<b>18</b>
<i>V-1 Coagulanti</i>	<i>18</i>
<i>V-1-1 Poliamine cuaternare</i>	<i>18</i>
<i>V-1-2 Poli-DADMAC</i>	<i>19</i>
<i>V-1-3 Rasini dician-diamide</i>	<i>20</i>
<i>V-2 Floculanti</i>	<i>21</i>
<i>V-2-1 Floculanti ne-ionici</i>	<i>21</i>
<i>V-2-2 Floculanti anionici</i>	<i>21</i>
<i>V-2-3 Floculanti cationici</i>	<i>22</i>
<i>V-3 Copolimeri amfoteri</i>	<i>23</i>
<i>V-4 Alti polimeri</i>	<i>23</i>
<i>V-5 Produse in solutie</i>	<i>24</i>
<i>V-6 Polimeri ramificati</i>	<i>25</i>
<i>V-7 Agenti de ingrosare</i>	<i>25</i>

<b>VI FORMELE FIZICE ALE POLIMERILOR</b>	<b>26</b>
<i>VI-1 Pudre</i>	<b>26</b>
<i>VI-2 Emulsii</i>	<b>27</b>
<i>VI-3 Poliacrilamide sub forma de granule</i>	<b>29</b>
<i>VI-4 Produse in solutie</i>	<b>30</b>
<b>VII CARACTERISTICILE CHIMICE ALE POLIMERILOR</b>	<b>31</b>
<i>VII-1 Vascozitatea</i>	<b>32</b>
<i>VII-2 Determinarea masei moleculare</i>	<b>33</b>
<i>VII-2-1 Metoda difuziei luminii</i>	<b>33</b>
<i>VII-2-2 Metoda vascozitatii intrinsece</i>	<b>34</b>
<i>VII-3 Stabilitatea</i>	<b>36</b>
<i>VII-3-1 Stabilitatea chimica si biochimica</i>	<b>36</b>
<i>VII-3-2 Stabilitatea mecanica</i>	<b>36</b>
<i>VII-4 Ionicitatea</i>	<b>37</b>
<i>VII-5 Continut de polimer rezidual</i>	<b>37</b>
<i>VII-6 Toxicitatea</i>	<b>37</b>
<b>VIII TESTE DE LABORATOR SI EXPERIMENTE INDUSTRIALE</b>	<b>38</b>
<i>VIII-1 Principii</i>	<b>38</b>
<i>VIII-2 Principalele procese de laborator pentru tratarea si epurarea apelor</i>	<b>40</b>
<i>VIII-3 Utilizarea polimerilor</i>	<b>41</b>
<i>VIII-3-1 Polimeri sub forma de pudra sau granule</i>	<b>41</b>
<i>VIII-3-2 Polimeri in emulsie</i>	<b>41</b>
<i>VIII-3-3 Polimeri in solutie</i>	<b>41</b>
<b>IX DOMENII GENERALE DE APLICARE</b>	<b>42</b>
<i>IX-1 Procese de separare care utilizeaza floccularea</i>	<b>42</b>
<i>IX-1-1 Decantarea</i>	<b>42</b>
<i>IX-1-2 Centrifugarea</i>	<b>43</b>
<i>IX-1-3 Filtrarea (filtre cu banda)</i>	<b>45</b>
<i>IX-2 Apa potabila</i>	<b>46</b>
<i>IX-3 Apa de proces</i>	<b>46</b>
<i>IX-4 Efluentii industriali</i>	<b>47</b>
<i>IX-5 Ape reziduale orasenesti</i>	<b>48</b>
<i>IX-6 Ingrosarea si deshidratarea namolului</i>	<b>49</b>
<b>X DOMENII SPECIALE DE APLICARE</b>	<b>51</b>
<i>X-1 Industria miniera</i>	<b>51</b>
<i>X-2 Industria hartiei</i>	<b>52</b>
<i>X-3 Industria petroliera</i>	<b>54</b>
<i>X-4 Industria cosmeticelor</i>	<b>54</b>
<i>X-4-1 Agenti de conditionare si peliculogeni – produse de ingrijire personala</i>	<b>55</b>
<i>X-4-2 Agenti de ingrosare si stabilizatori de emulsii</i>	<b>55</b>
<i>X-5 Industria textila</i>	<b>56</b>
<i>X-5-1 Agenti de ingrosare sintetici</i>	<b>56</b>
<i>X-5-2 Agenti de apretare</i>	<b>56</b>
<i>X-5-3 Agenti de fixare</i>	<b>56</b>
<i>X-6 Agricultura – Agenti de conditionare a solului</i>	<b>57</b>

# III. PRINCIPII DE BAZA ALE TEORIEI COLOIDALE

*In mediul lichid si in special in mediul apos, materiile organice sau anorganice sunt prezente in forma dizolvata sau solida.*

*Aceste doua forme se deosebesc prin dimensiunile particulelor.*

**Compusii dizolvati sunt :**

- Compusi anorganici, ioni si/sau compusi organici cu greutati moleculare scazute, avand dimensiunile particulelor de cel mult  $10^{-3}$   $\mu\text{m}$  ;*
- Compusi organici solubili cu greutati moleculare ridicate, cum sunt proteinele si polimerii, cu dimensiuni ale particulelor putin mai mari, intre  $10^{-3}$  si  $10^{-2}$   $\mu\text{m}$ .*

**Compusii solizi sunt :**

- Coloizii cu dimensiunile particulelor intre  $10^{-2}$  si  $1$   $\mu\text{m}$  ;*
- Materii in suspensie cu dimensiunile particulelor peste  $1$   $\mu\text{m}$ .*

## III-1 Suspensii coloidale

*Particulele coloidale, invizibile cu ochiul liber, se supun unei intense miscari Browniene – viteza este intre 0.004 m/s in cazul celor mai mari particule si 100 m/s in cazul celor mai mici. Aceste particule au de asemenea si o suprafata specifica foarte mare (invers proportional cu diametrul particulelor). Acestea sunt deci mai sensibile la fenomenele de suprafata decat la fortele gravitationale. Astfel, cele mai mari particule coloidale vor avea pe o inaltime de 1 m de apa un timp de sedimentare naturala de aproape doi ani.*

*Particulele coloidale pot asadar sa formeze suspensii care sunt foarte stabile in timp.*

*Stabilitatea unei suspensii coloidale depinde de echilibrul existent intre cele doua tipuri de forte opuse implicate.*

*Acestea sunt fortele de tip Van der Waals – forta de atractie universala intre atomi si molecule, si fortele de interactiune electrostatica.*

*Aceste doua forte actioneaza diferit, in functie de natura intrinseca a coloizilor, care sunt fie hidrofilii, cand moleculele de apa sunt adsorbite pe suprafata lor, fie, dimpotriva, hidrofobi.*

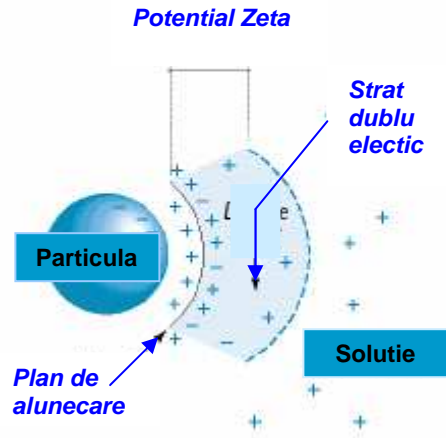
### III-1-1 Coloizi hidrofobi

*Coloizii de natura hidrofoba (de exemplu, argilele) formeaza suspensii stabile deoarece sarcina suprafetei lor este identica si ei se resping reciproc. Aceste sarcini pot proveni dintr-o adsorbtie selectiva a ionilor pe suprafata sau din caracteristicile inele ale suprafetei (defecte ale retelei cristaline).*

*Suprafata particulei incarcate electric este la un potential diferit de mediul de solvent.*

*Echilibrul electrostatic intre suprafata particulei si mediul de solvent este atins prin intermediul a doua straturi intermediare.*

*Primul strat este fix si ramane atasat de suprafata particulei. Al doilea strat, separat de primul printr-un plan de alunecare, este mai difuz.*



**Figura 1 - Straturile de echilibru ale particulei coloidale**

Diferența de potențial între planul de alunecare și soluție se numește potențial zeta. Această diferență de potențial este de 10 - 200 mV. Când se reduce la zero sau aproape de zero (la punctul izoelectric), particulele tind să se aglomereze sub influența forțelor Van der Waals și suspensia coloidală începe să se destabilizeze.

### **III-1-2 Coloizi hidrofili**

Coloizii de natură hidrofila (în general substanțe organice) își datorează stabilitatea stratelor de molecule de apă legate de suprafața particulelor. Legăturile sunt de natură chimică iar sarcinile electrostatice au doar un rol secundar. Straturile de molecule de apă împiedică orice aglomerare a particulelor.

*In acest caz, nu există o interfață reală între particula și mediul de solvent.*

Sarcinile electrice au influență asupra solubilității coloizilor hidrofili. Importanța rolului acestor sarcini depinde de gradul de ionizare al grupelor funcționale ale particulei. Gradul de ionizare depinde de însuși de valoarea pH a mediului. În general, solubilitatea este minimă în jurul punctului izoelectric, care corespunde unui pH din domeniul 4.0 - 6.5.

Suspensiile coloidale hidofile sunt prin urmare asemănătoare cu soluțiile de molecule foarte mari sau de agregate de molecule mici, cu o foarte mare afinitate pentru solvent.

*In anumite cazuri, coloizii hidrofili pot fi adsorbiți pe suprafața coloizilor hidrofobi, cum ar fi de exemplu argilele, și astfel să imprime și o natură hidrofila particulei hidrofobe. Asemenea suspensii coloidale devin astfel mult mai greu de destabilizat.*

## **III-2 Masurarea concentrației coloizilor**

*Nu există o metodă directă de măsură a concentrației coloizilor.*

*Particulele coloidale pot fi observate direct la microscop. În mod indirect, sunt vizibile prin reflectia luminii sau Efectul Tyndall, care este și motivul pentru care soluțiile coloidale prezintă turbiditate.*

*Turbiditatea poate fi determinată cantitativ prin nefelometrie, o măsurare relativă exprimată în unități nefelometrice de turbiditate (**NTU = Nephelometric Turbidity Unit**) față de o soluție de calibrare de formazina în apă, care are turbiditate zero (conform Standardului francez NF T 90.053).*

# **IV. COAGULAREA SI FLOCULAREA**

*Metodele conventionale de separare solid-lichid, cum sunt filtrarea, sedimentarea, centrifugarea si flotatia, nu pot fi utilizate direct in cazul suspensiilor stabilizate. Particulele sunt prea fine si raman separate unele de altele.*

*Coagularea si flocularea destabilizeaza aceste suspensii si permit separarea solid-lichid.*

*Sunt implicate in principal doua mecanisme, neutralizarea sarcinilor si adsorbția.*

## **IV-1 Neutralizarea sarcinii**

*In mediu apos, particulele coloidale hidrofobe sunt in general incarcate negativ. Cresterea continutului cationic al solutiei reduce potentialul zeta si prin urmare si grosimea stratului dublu electric care inconjoara particula coloidala.*

*Cand protectia electrica a particulei a fost indepartata sau redusa suficient, particulele in miscare Browniana pot sa se ciocneasca una cu alta, datorita impulsului miscarii Browniene, miscarii fluidului in care sunt continute si miscarii relative a particulelor prin sedimentare. Fortele Van der Waals si fenomenele de adsorbție la suprafata devin apoi predominante. Atunci cand particulele se pot lega una de alta, suspensia este destabilizata.*

*Mecanismul de neutralizare a sarcinii este reversibil. Exista o concentratie cationica limita care permite producerea destabilizarii. Peste aceasta concentratie critica, daca se continua adaugarea de cationi, poate fi creat un nou dezechilibru ionic intre particula si solutie, conducand la formarea unui nou strat dublu si la restabilizarea suspensiei. Eficienta neutralizarii sarcinii unui electrolit creste odata cu valenta sa (conform regulii Schulze & Hardy).*

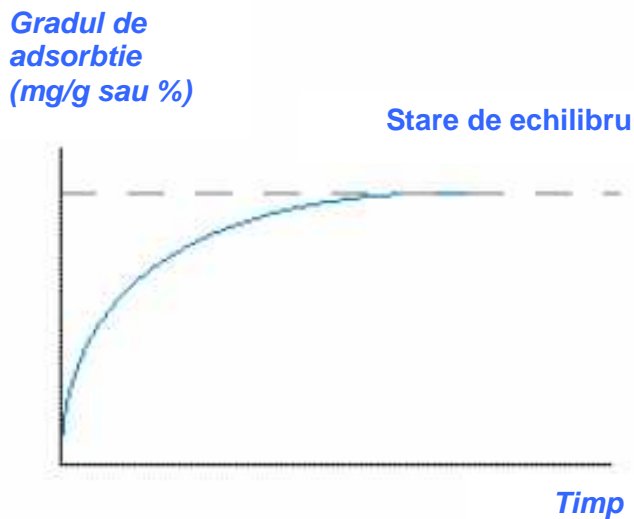
*Aceasta explica utilizarea predominanta a electrolitilor bivalenti sau trivalenti pentru destabilizarea suspensiilor coloidale.*

## **IV-2 Adsorbția**

*Adsorbția este un mecanism de suprafata care permite ca doua particule aflate in contact sa se lege una de alta prin forte Van der Waals sau prin legaturi de hidrogen.*

*Prin masurarea cantitatii de polimer adsorbit de o suspensie coloidala, in functie de timp, se poate trasa o curba caracteristica, denumita izoterma Langmuir:*

**Figura 2 – Izoterma de adsorbție**



Curba caracteristică este izoterma, atâta timp cât adsorbția este puternic dependentă de temperatură și orice măsurătoare trebuie efectuată la temperatură constantă.

Adsorbția este un mecanism ireversibil care se produce în două etape.

Prima are loc în câteva secunde, când reacția ajunge aproape completă.

După o etapă secundară relativ lungă, se atinge un echilibru, care este limitat de numărul de locuri disponibile de pe suprafața particulei. Când sunt ocupate toate locurile disponibile, nici o altă moleculă nu mai poate fi atașată la suprafața particulei.

**Adsorbția este un mecanism complex, care implică un număr mare de parametri referitori la :**

**Coagulant :**

- structura lanțului molecular
- densitatea de sarcină ionică
- greutatea moleculară

**Sistemul coloidal :**

- numărul de zone disponibile
- sarcină suprafeței
- suprafața specifică
- concentrația particulelor

**Mediul apos :**

- pH-ul
- conductivitatea
- prezența altor substanțe
- turbulența
- temperatura și viteza de forfecare
- amestecarea produselor

Complexitatea acestor tipuri de sisteme explică dificultățile întâmpinate și în prezent, în înțelegerea și modelarea matematică a acestui fenomen.

Verificarea experimentală este indispensabilă.

## IV-3 Destabilizarea suspensiei prin coagulare

Coagularea reprezinta destabilizarea unei suspensii coloidale utilizand produse cu o mare densitate a sarcinii ionice. Se poate produce prin doua tipuri de mecanisme.

In primul tip de mecanism, se adauga cationi la suspensia coloidala intr-o cantitate egala, necesara pentru a neutraliza sarcina negativa. Coagularea se produce direct, prin neutralizarea sarcinii.

Acest tip de coagulare se aplica preponderent la tratarea pentru potabilizarea apei, cu cationi de fier si aluminiu.

Un al doilea tip de coagulare se realizeaza cu utilizarea polimerilor cu greutate moleculara scazuta (**LMW = Low Molecular Weight**) de 20.000 pana la 1 milion, cu o sarcina cationica ridicata. Cand un asemenea tip de polimer este in contact cu particule anionice, lanturile polimerice pot fi adsorbite in intregime pe o parte a suprafetei particulelor coloidale, formand astfel zone de natura cationica.

**Figura 3 – Coagularea cu polimer cu greutate moleculara scazuta**



Aceasta adsorbție a unor ioni cu sarcina electrica de semn contrar reduce potentialul de suprafata si protectia particulelor. Devenind adevarati dipoli, aceste particule sunt atrase intre ele si suporta coliziuni. Forțele Van der Waals intra in actiune, leaga cele doua particule si destabilizeaza suspensia.

Coagularea prin acest tip de mecanism are in general grade de agregare mai inalte decat cele obtinute prin mecanismul unei simple neutralizari electrice.

## IV-4 Destabilizarea suspensiei prin floclulare

Floclurarea reprezinta destabilizarea unei suspensii coloidale hidrofobe prin realizarea unor legaturi intre particule, utilizand polimeri cu lant lung.

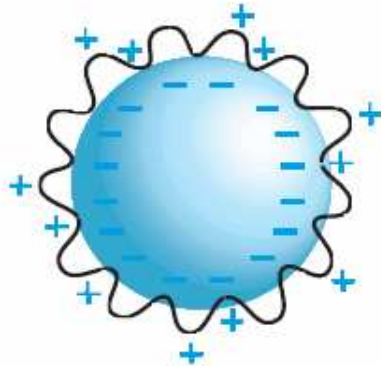
Aceasta presupune folosirea polimerilor cu greutate moleculara ridicata (mai mare de 1 milion) si se produce in doua etape principale : initierea formarii flocoanelor si cresterea flocoanelor.

### IV-4-1 Initierea formarii flocoanelor

Pentru a initia formarea flocoanelor, polimerii actioneaza in principal printr-un mecanism de adsorbție ireversibila a coloizilor de-a lungul lantului molecular. Efectul acestui mecanism depinde de concentratia polimerului, de concentratia particulelor si de dimensiunea particulelor.

*Daca un exces de polimer acopera suprafata particulei, aceasta va fi izolata si suspensia se va restabiliza.*

**Figura 4 – Izolarea unei particule de catre un polimer**

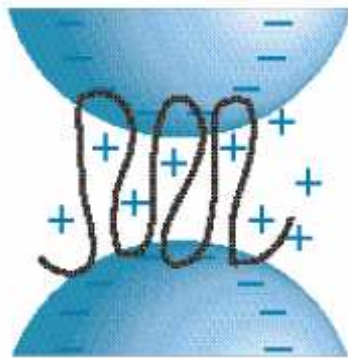


*In cazul unei suspensii care contine particule cu un domeniu larg de variatie a dimensiunilor, aceasta poate fi restabilizata la utilizarea diferitelor concentratii de polimer, care corespund anumitor distributii a dimensiunilor particulelor. Astfel, pot fi obtinute rezultate bune utilizand un tip de polimer pentru particule de o anumita dimensiune, dar nu si pentru altele de dimensiuni diferite.*

*Ca regula generala, cand are loc acest fenomen, este observata o floclare relativ buna, dar solutia ramane foarte turbure.*

*In cazul in care concentratia polimerului este la o valoare care permite ca anumite zone ale particulei sa ramana libere, acelasi lant polimeric poate fi adsorbit simultan pe doua particule diferite :*

**Figura 5 – Puncti de legatura intre doua particule**



*Prin acest mecanism, polimerul permite unei parti a lantului sau molecular sa se desfasoare in solutie dincolo de stratul dublu electric al particulei.*

*Capatul liber al lantului molecular al polimerului este adsorbit apoi pe suprafata unei a doua particule, si creaza astfel puncti de legatura intre cele doua particule.*

*In general, s-a stabilit ca valoarea optima a concentratiei de polimer este aceea la care peste jumatate din locurile disponibile pentru adsorbtie de pe particule raman libere.*

*Lungimea catenelor polimerului complet desfasurate este de circa 1  $\mu\text{m}$ , posibil de cateva zeci de  $\mu\text{m}$  in cazul lanturilor celor mai lungi. Aceste lungimi trebuie comparate cu dimensiunile particulelor, care sunt in jur de 1  $\mu\text{m}$ .*

Formarea punctilor de legatura intre particule se produce cu polimeri neionici, cationici sau anionici. In prezenta acestui mecanism, fenomenul de neutralizare a sarcinii electrice are o influenta secundara. Acest fapt explica de ce reactiile de floclurare au loc cu polimeri care poarta sarcini electrice de acelasi semn cu cel al suspensiei coloidale.

Sarcinile electrice pot avea o influenta care sa accelereze o mai buna desfasurare a lanturilor polimerice datorita efectului de respingere electrostatica. Configuratia lantului polimeric poate fi de asemenea un factor cheie de influentare in acest proces.

Ionicitatea solutiei poate fi influentata de asemenea de gradul de desfasurare al catenei, prin limitarea sau eliminarea efectului de respingere. Acest fenomen este cunoscut ca efect salin sau efect contraion.

Pentru fiecare polimer, modul de formare al punctilor de legatura depinde in principal de doi parametri : numarul de locuri libere disponibile pentru adsorbție pe suprafata particulelor si viteza de coliziune a particulelor.

#### **IV-4-2 Cinetica dezvoltarii flocoanelor**

In functie de mecanismele descrise anterior, dezvoltarea flocoanelor are loc in cateva etape succesive :

- dispersia polimerului in mediu ;
- difuzia polimerului spre interfata solid-lichid ;
- adsorbția polimerului pe suprafata particulei ;
- coliziunea particulelor care poarta un floclurant adsorbit, cu alte particule ;
- adsorbția floclurantului pe o a doua particula in sensul formarii unei punti de legatura si a microflocoului ;
- cresterea microflocoulor prin coliziuni si adsorbții succesive ;
- ruperea unora dintre flocoanele formate, datorita fortelor de forfecare.

Fiecare etapa are loc conform propriei sale cinetici si rezultatul final, in termenii formarii flocoanelor, depinde de vitezele relative ale diverselor etape implicate. Astfel, de exemplu, daca faza de adsorbție este mult mai rapida decat faza de crestere, vor fi multe flocoane mici, in timp ce daca viteza de crestere este mai mare, flocoanele vor fi mai mari si mai putin numeroase.

In general, fenomenul de adsorbție este foarte rapid. In dezvoltarea flocoanelor, etapa limitativa de viteza este datorata in special frecventei coliziunii intre particule si coliziunii cu flocoanele deja formate.

#### **IV-4-3 Consistenta flocoanelor**

Flocoanele pot avea doua tipuri de consistenta, denumite „slaba” (**soft**), care este reversibila, sau „puternica”(hard), care este ireversibila.

Cand floconul asigura o buna retinere a particulelor fine pentru viteze de forfecare scazute intr-o zona in repaus, pe masura ce viteza creste, scade capacitatea de retinere a particulelor fine. Daca la revenirea la conditiile initiale de viteza, floconul isi recapata structura initiala, poarta numele de flocon slab. Acestia sunt obtinuti in general cu polimeri de masa moleculara scazuta.

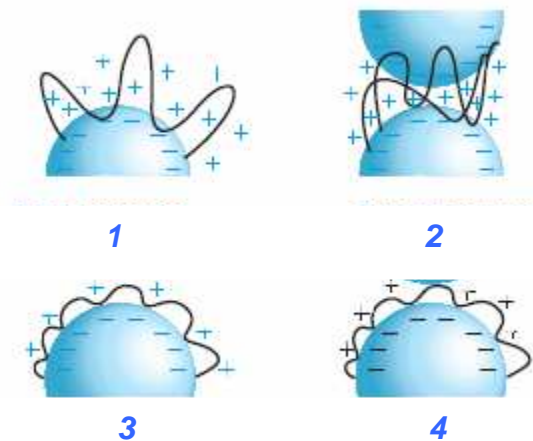
Un flocon puternic este mai rezistent, mentine o buna retentie a particulelor fine in prezenta turbulentei si creste rata de forfecare.

Totusi, daca se mentine o turbulenta ridicata pentru o durata excesiva de timp, scade capacitatea de retinere a particulelor fine. Floconul devine atunci slab.

Motivatia pentru desfasurarea acestui fenomen deriva din configuratia catenei polimerice pe suprafata particulei. Un flocon puternic este compus din particule conectate prin puncti de legatura ale catenelor moleculare care se desfasoara in spatiul din jurul particulei :

**Figura 6 – Flocoane cu consistenta puternica, prin dubla floclurare**

1. adsorbție initială
2. floclurare initială
3. modificare a conformației
4. refloclurare



Datorita influentei fortelor ionice, lanturile moleculare au dupa forfecare tendinta de a acoperi mai mult din suprafata particulei producand, prin intermediul punctilor de legatura, un flocon cu consistenta slaba.

## IV-5 Alte sisteme de destabilizare a suspensiilor

**Mai sunt intalnite si alte trei sisteme de destabilizare – care folosesc aceleasi doua mecanisme de baza, neutralizarea sarcinii electrice si adsorbția.**

### IV-5-1 Sisteme de „capsulare”

Sistemul punctilor de legatura descris anterior se bazeaza pe interactiunea primara dintre lantul polimeric si particula, pentru initierea floclurarii.

In cazul mecanismelor de capsulare, acestea se produc cand doua sau mai multe catene polimerice reactioneaza mai intai intre ele datorita interactiunilor electrostatice sau legaturilor de hidrogen. Se produce o retea reticulata de lanturi polimerice, in care particula este blocata mecanic. In acest mecanism, care nu este inca pe deplin explicat, interactiunile electrostatice intre particule si polimer nu joaca un rol important.

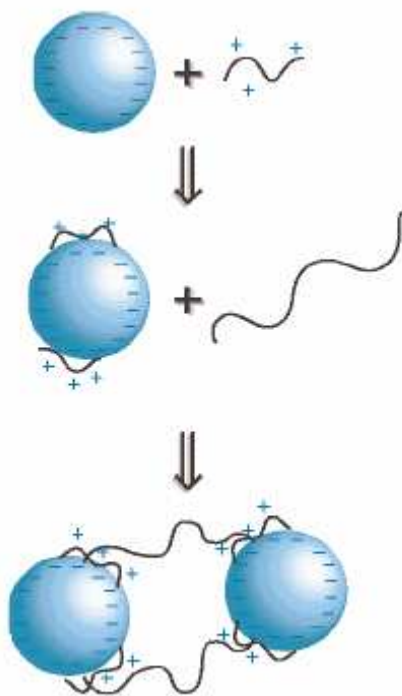
### IV-5-2 Sisteme bi-component de coagulare cu polimeri

Aditia secventiala a doi polimeri cu sarcini diferite permite realizarea unei foarte bune coagulari. In practica, se introduce mai intai in solutie un polimer cationic cu greutate moleculara scazuta sau moderata, urmat de un polimer anionic cu greutate moleculara ridicata.

Polimerul cationic cu greutate moleculara scazuta este adsorbit pe particula si formeaza regiuni cationice in care se fixeaza polimerul anionic cu greutate moleculara mare. Catenele moleculare anionice tind sa se desfasoare in solutie, datorita efectului sarcinilor de acelasi tip existente pe particula.

Catenele pot fi eventual adsorbite pe alte particule, prin intermediul puntilor de legatura.

Figura 7 – Coagularea bi-component



Este important ca atunci cand se adauga polimerul anionic, sa ramana in solutie un mic exces de polimer cationic. Daca acesta nu exista, polimerii pot reactiona unul cu altul in faza lichida, formand un gel.

### IV-5-3 Sisteme de microparticule

Sistemele de microparticule implica in general un polimer cationic si particule anionice anorganice fine (bentonita, silice, etc.).

Acestea permit obtinerea unor flocoane mici, foarte rezistente, care nu retin apa.

## IV-6 Eficienta flocularii si coagularii

Eficienta coagularii si flocularii este masurata in principal prin dimensiunea si caracteristicile flocoanelor, cantitatea de materie in suspensie floculata sau coagulata si prin turbiditatea supernatantului lichid.

Acesti diversi parametri depind de caracteristicile specifice ale flocoanelor, dar si de tipul de proces de separare aplicat. In scopul masurarii eficientei flocularii, este deci necesar sa se efectueze testele in conformitate cu procesul de separare aplicat.

**Tabelul 1**  prezinta principalele caracteristici ale flocoanelor, pentru diferite procese de separare :

**Tabel 1**

Separare	Caracteristici flocon
Filtrare	Poros, puternic, permeabil
Sedimentare	Dens, puternic, mare, aspect uniform, porozitate minima
Centrifugare	Puternic, dens, mare
Flotatie	Densitate scazuta, puternic, dimensiuni uniforme, mare

## IV-7 Parametri care au influenta asupra eficientei flocularii si coagularii

Eficienta coagularii si flocularii depinde de mai multi parametri referitori la particulele, polimerii utilizati si solutia care trebuie tratata.

Pana in prezent, au fost publicate multe studii despre acest subiect, in particular pentru a furniza modele simplificate, care permit extrapolarea.

Fara pretentia de a prezenta toti parametri care influenteaza eficacitatea proceselor de coagulare si floclare, urmatoarele sunt cele mai importante :

### IV-7-1 Influenta particulelor

De obicei, floclarea se produce pentru particulele individuale mai mici de 50  $\mu\text{m}$ . Particulele mai largi (mai mari de 100  $\mu\text{m}$ ) in general nu floculeaza, atata timp cat vitezele de coliziune sunt prea scazute.

Este dificil pentru polimeri sa se fixeze pe suprafata acestora in timpul ciocnirilor si viteza spargerii flocoanelor formate este foarte ridicata.

Totusi, floclarea particulelor mari poate avea loc folosind polimeri adecvati, cu o greutate moleculara mare.

**Flocularia** materiilor in suspensie poate fi, in functie de natura si concentratia lor :

- **Difuza** – in care toate flocoanele sunt separate si au dimensiuni diferite. Flocoanele mari sedimenteaza rapid, lasand flocoanele si microflocoanele fine in suspensie, acestea nefiind capabile sa sedimenteze si parasind deseori sistemul prin antrenare in supernatant. Timpul de floclare este lung (1 – 15 minute) ;
- **Omogena** - in care flocoanele au dimensiuni asemanatoare si sedimenteaza cu aceeasi viteza, eliberand o apa interstitiala limpede.

*In cazul argilelor de exemplu, flocularea este de tip difuz pentru concentratii mai mici de 2 g/l si de tip omogen pentru concentratii de 2 - 5 g/l.*

*Peste o asemenea concentratie, amestecarea floclant-suspensie nu mai are loc si nu se formeaza flocoane.*

*Concentratia particulelor in suspensie are un efect asupra naturii fenomenelor implicate. In general s-a stabilit ca fenomenul dominant implicat in cazul concentratiei scazute a particulelor este neutralizarea sarcinilor electrice, in timp ce pentru concentratii mai mari, fenomenele predominante sunt adsorbtia si formarea puntilor de legatura.*

*In plus, flocoanele formate in cazul concentratiei mai mari a particulelor sunt mai puternice si au un concentratie mai mare de materii in suspensie.*

## **IV-7-2 Influenta polimerilor**

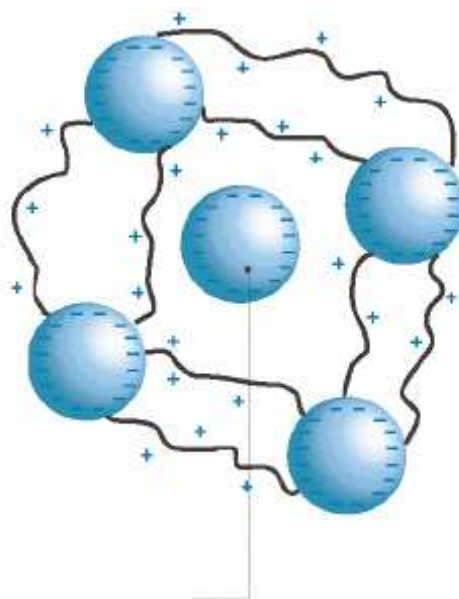
*Natura polimerului este elementul principal in procesul de floclare.*

*In acest caz sunt implicate trei caracteristici principale : greutatea moleculara, concentratia si sarcina ionica.*

*In general, eficienta polimerului este mai mare cand lantul molecular este mai mare, lungimea sa fiind dependenta de greutatea moleculara si de configuratia spatiala a moleculei. Cu cat lantul molecular este mai lung, cu atat este mai crescuta posibilitatea crearii puntilor de legatura, si a utilizarii unei cantitati mai mici de polimer folosit pentru obtinerea aceluasi rezultat. Suplimentar, polimerii cu greutate moleculara mare pot avea si un efect secundar: efectul de filtrare, in care o particula nefloculata ramane captiva in reseaua floconului.*

*Sructura lantului polimeric (linear, ramificat sau reticulat) are de asemenea un rol important.*

**Figura 8 – Efect de filtrare**



*Totusi, lantul molecular nu trebuie sa fie prea lung atata timp cat eficienta este limitata de problemele pe care le implica difuzia in solutie si impiedicarea sterica. In plus, cresterea lungimii lantului polimeric are efect asupra viscozitatii solutiei si a timpului necesar pentru dizolvarea polimerului.*

Aceste probleme legate de difuzia și dizolvarea polimerului depind de asemenea și de doza necesară a fi utilizată (cantitate de polimer per tonă de substanță uscată). Apariția flocoanelor indică domeniul dozei potrivite a fi adăugată. De exemplu, pentru filtrare, un aspect opac indică o bună floculare, în timp ce un aspect limpede arată că a fost adăugat prea mult polimer.

În practică, pentru o doză ridicată sau moderată (cantități de polimer de 1 - 10 kg per tonă de substanță uscată la namolurile orasenesti), dimensiunea flocoanelor este direct dependentă de greutatea moleculară a polimerului. Cu cât este mai mare greutatea moleculară, cu atât și floconul este mai mare.

Pe de altă parte, polimerii cu greutate moleculară moderată dau rezultate mai bune datorită amestecării mai lente a polimerilor cu greutate moleculară mare și tendinței lor de a reține particulele nefloculate.

Influența sarcinii electrice a polimerului asupra flocoanelor se manifestă în relația cu starea ionică a mediului.

Sarcinile electrice slabe favorizează apariția unor flocoane flexibile, cu o bună rezistență la rupere, dar proprietățile lor filtrante nu sunt prea bune.

Pe de altă parte, sarcinile electrice moderate sau puternice favorizează apariția flocoanelor cu proprietăți filtrante mai bune, dar flocoanele obținute sunt mult mai sensibile la rupere.

Un caz particular îl constituie flocularea în centrifuge de înaltă presiune. În acest caz, polimerul trebuie să fie prezent în forma liberă în întreaga cantitate de namol, pentru a permite atât flocularea inițială, cât și reflocularea, după ce flocoanele inițiale au fost rupte. În acest caz, un exces de polimer nu trebuie să producă un efect de redispersare a namolului.

### **IV-7-3 Influența amestecării polimerului în soluție**

Condițiile în care polimerul este amestecat în soluție sunt esențiale pentru a se realiza o bună coagulare și floculare.

Deoarece reacțiile de adsorbție sunt ireversibile și foarte rapide, calitatea amestecării trebuie să fie suficient de înaltă pentru a permite difuzia rapidă a polimerului în suspensie.

În plus, fiindcă polimerii se utilizează în general în forma concentrată și în cantități mici, ei trebuie distribuiți uniform în tot mediul de reacție.

Din punct de vedere experimental trebuie realizat un compromis, astfel ca în funcție de punctul de injecție al polimerului, calitatea amestecării să fie satisfăcătoare, fără a produce însă ruperea flocoanelor formate. Acest lucru este necesar pentru că, peste o anumită dimensiune, flocoanele devin foarte sensibile la rupere.

Datorită rezistenței lor intrinsece la forfecare și a forței de forfecare a mediului, flocoanele se pot rupe în flocoane mai mici sau particule individuale. În timp, se stabilește un echilibru între formarea și dispariția flocoanelor.

Și starea hidrodinamică a soluției are importanță în cazul amestecării. Flocularea da bune rezultate în cazul curgerii laminare sau turbulente. În acest ultim caz, datorită ruperii, se obțin flocoane mai mici. În stare intermediară, eventualele performanțe ce pot fi obținute nu sunt previzibile.

#### **IV-7-4 Influenta pH-lui si temperaturii solutiei**

S-a prezentat deja ca valoarea pH a solutiei are un efect direct asupra comportarii lanturilor polimerului. Poate avea insa si alte efecte.

Modificarea pH-lui solutiei permite precipitarea hidroxizilor metalici, ceea ce poate interfera direct cu floccularea, prin capturarea de exemplu a coloizilor in masa de hidroxizi.

Hidroliza, si ca urmare, si sarcina electrica a polimerului, depind de valoarea pH.

Polimerii puternic anionici sunt foarte eficienti in mediu bazic, dar performanta lor nu este tot atat de buna in mediu acid datorita gruparilor functionale tip carboxilat /carboxilic, care nu disociaza intr-un asemenea mediu. Polimerii neionici sau slab cationici au cele mai bune performante in mediu acid.

Temperatura solutiei influenteaza direct cinetica reactiilor implicate si activitatea coloizilor. Astfel, se reduce floccularea prin scaderea temperaturii.

#### **IV-7-5 Influenta naturii organice a suspensiei**

Un factor final important referitor la suspensie este natura sa organica.

In general, cu cat este mai accentuata natura organica a suspensiei, cu atat este mai mare cationicitatea polimerului.

Dimpotriva, polimerii anionici sunt mai eficienti in solutii anorganice.

### **IV- 8 Avantajele coagulantilor sintetici**

**Chiar daca este cunoscut ca au un pret de cost mai mare decat substantele anorganice, utilizarea polimerilor organici se poate dovedi, in multe cazuri, ca fiind mai economica in utilizare decat cea a substantelor anorganice, datorita unor avantaje specifice, cum ar fi :**

- Cantitatile necesare sunt in general de 10 ori mai scazute decat cele de substante anorganice ;
- Nu se produce cresterea cantitatii de materii solide care trebuie indepartate si ajuta la scaderea costurilor pentru tratarea namolului rezidual ;
- Flocoanele obtinute prin utilizarea polimerilor organici au o mai mare rezistenta la rupere decat acelea formate la utilizarea substantelor anorganice, punctile inter-particule rezultand din legaturi elastice mai puternice ;
- Flocoanele obtinute prin utilizarea coagulantilor anorganici nu sunt foarte compresibile. Acestea ocupa mai mult spatiu in mediul filtrant si cresc rapid pierderea de presiune ;
- Polimerii organici sunt mai putin sensibili la variatiile de pH si pot fi utilizati ca urmare pentru tratarea unei mai mari varietati de tipuri de apa ;
- Polimerii organici ajuta la reducerea cantitatii de saruri trivalente dizolvate in apa (in particular, exista o teama in folosirea aluminiului datorita maladei Alzheimer) ;
- Polimerii sintetici pot fi utilizati impreuna cu substantele anorganice, polimerii organici consolidand mecanic structura formata de substantele anorganice.

# V.

# **POLIMERI SOLUBILI IN APA**

## V- 1 Coagulanti

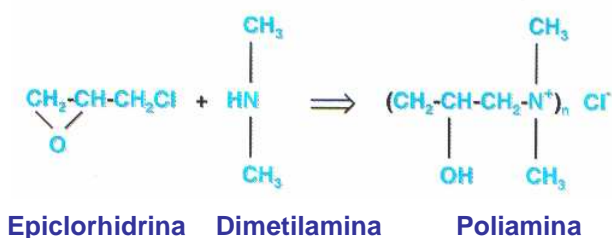
**Cele doua caracteristici principalele ale unui coagulant sunt :**

- o sarcina cationica foarte ridicata, pentru a neutraliza sarcinile negative ale coloizilor;
- o masa moleculara relativ scazuta, pentru a permite difuzia rapida in mediul de reactie si in jurul particulelor.

**Se utilizeaza trei familii principale de produse, din clasele poliamine cuaternare, poliDADMAC si rasini tip diciandiamide.**

### V-1-1 Poliamine cuaternare

Reactia de condensare a epiclohidrinei cu o amina primara sau secundara, de obicei dimetilamina, produce un polimer cu o greutate moleculara medie, in care atomii de azot sunt in forma cuaternizata :



Greutatea moleculara poate fi variata prin controlarea in reactor a procesului de aditie a monomerului.

Modul de ramificare si lungimea totala a lantului polimeric pot fi controlate prin aditia poliaminelor.

Poliaminele difera de alti polimeri, pentru ca sarcina cationica este amplasata pe lantul principal.

**Acesti polimeri au urmatoarele caracteristici :**

- Greutate moleculara : 10.000 - 1.000.000
- Forma lichida cu concentratie de 40-50%
- Amplasare a sarcinilor cationice pe lantul principal al polimerului
  - Vascozitate (la 50%) : 40-20.000 cP
- Stabilitate in prezenta clorului
- Compatibilitate cu coagulantii anorganici
- Stabilitate buna la depozitare
- Utilizabili cu sau fara diluare preliminara

Poliaminele sunt coagulanți organici care pot înlocui total sau parțial coagulanții anorganici (sulfat de aluminiu, perclorura de aluminiu, clorura ferică, etc.). Aceste substanțe sunt aprobate pentru apa potabilă în SUA, America de sud, Marea Britanie, Rusia și Coreea.

**Poliaminele sunt utilizate de asemenea în industria hârtiei, la noroaiele de foraj, coagularea latexului, etc.**

## V-1-2 PoliDADMAC

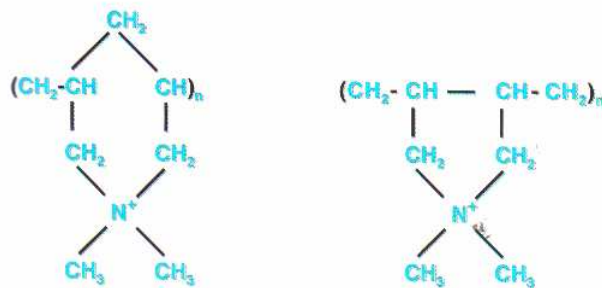
Clorura de dialildimetil amoniu (DADMAC) se obține prin reacția clorurii de alil cu dimetilamina.

Polimerizarea DADMAC, limitată de reactivitatea radicalului alil, produce un polimer ciclic solubil în apă, având o greutate moleculară scăzută spre medie :



Clorura de alil    Dimetilamina    DADMAC

Prin polimerizarea prin mecanismul ciclizării se obțin următoarele două tipuri de structuri :



poliDADMAC

**Compușii tip poliDADMAC au următoarele caracteristici principale :**

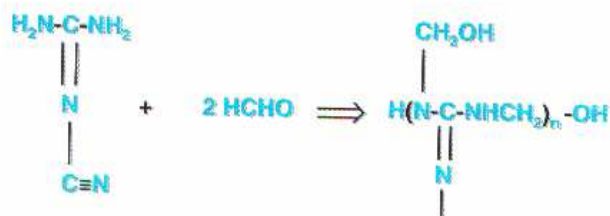
- Greutate moleculară : 10.000 - 1.000.000
- Forma lichidă sau granulată, cu conținut activ de 20 - 100 %
- Amplasare a sarcinilor cationice pe catenele laterale
- Vâscozitate (la 40 %) : 1.000 – 20.000 cP
- Stabilitate în prezența clorului
- Compatibilitate la amestecare cu coagulanții anorganici
- Stabilitate bună la depozitare
- Utilizabili cu sau fără diluare preliminară
- Stabilitate a pH-ului

### Principalele utilizari ale produselor tip poliDADMAC sunt :

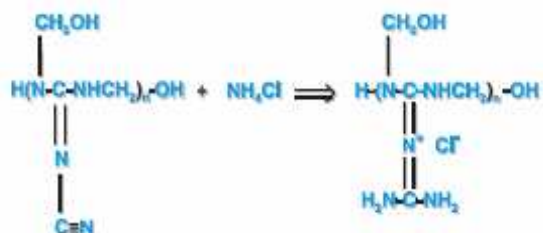
- Coagulanti pentru potabilizarea apei, cu aceeași situație de reglementare ca a poliaminelor. În plus, reactivii tip poliDADMAC sunt în prezent singurii aprobați pentru potabilizarea apei în China;
- Coagulanti pentru procesele aplicate apei;
- Agenți de condiționare pentru cosmetice;
- Agenți de neutralizare pentru substanțele coloidale anionice daunătoare;
- Copolimeri cu acrilamida pentru tratarea apei și pentru creșterea temporară a rezistenței la rupere în stare umedă a hârtiei ;
- Agenți pentru tratarea produselor ultrafine din apa de recirculație din industria hârtiei.

### V-1-3 Rasinile tip diciandiamide

Rasinile tip diciandiamide sunt obținute prin condensarea diciandiamidei cu formaldehida :



Diciandiamida    Formaldehida    Polidiciandiamida    urmata de cuaternizare cu clorura de amoniu :  
(DMD)



DMD    Clorura de amoniu    Rasina diciandiamida

### Principalele caracteristici ale rasilor de tip diciandiamide sunt :

- Greutate moleculară : 3000 – 150.000
- Amplasarea sarcinilor cationice pe catenele laterale
- Lichid cu concentrație 40 - 60%
- Vâscozitatea lichidelor : 50-300 cP
- Cationicitate foarte ridicată

Principalele utilizari sunt în tratarea apelor, ca agenți de fixare a vopselelor la imprimarea textilă și în industria hârtiei.



**Principalele caracteristici ale copolimerilor sunt :**

- Greutate moleculara= 3 – 30.000.000
- Vazcozitate la 5 g/l :200 - 2800 cP

**Principalele utilizari sunt prezentate in Capitolele IX si X. Acestea sunt legate de tratarea apei si de industria miniera. Se utilizeaza si ca agenti de ingrosare in industriile petroliera, textila, a cosmeticelor si in alte industrii.**

### V-2-3 Floculanti cationici

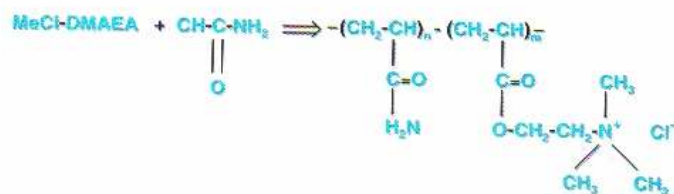
Floculantii cationici sunt in principal derivati din copolimerizarea acrilamidei cu dimetilaminoetil acrilat (DMAEA) in forma cuaternara.

O prima reactie a DMAEA cu clorura de metil permite convertirea acesteia intr-o sare de amoniu cuaternar, in forma de clorometilat DMAEA (DMAEA-MeCl) :



DMAEA      Clorura de metil                  DMAEA-MeCl

Copolimerizarea DMAEA-MeCl cu acrilamida produce polimerul cationic :



Sarcina cationica a copolimerului este determinata de proportia fiecarui monomer si poate varia intre 0 si 100%.

Gruparea esterica a copolimerului este foarte sensibila la valori pH peste 6 :



Hidroliza polimerului reduce eficacitatea sa prin formarea polimerilor amfoteri si apoi a polimerilor anionici. Este deci esential ca acesti polimeri sa fie preparati la un pH de aproximativ 5.5, chiar daca flocularea este efectuata la un pH mai mare. Totusi, in timpul flocularii, floconul poate fi transformat prin modificari chimice ale polimerului, cand timpul de contact este mai lung, de exemplu in timpul sedimentarii.

**Principalele caracteristici ale produselor obtinute sunt :**

- greutate moleculara : 3- 10 milioane,
- vazcozitate la 5 g/l : 100 – 1.700 cPs

**Principalele utilizari sunt prezentate in Capitolele IX si X.**

## V-3 Polimeri amfoteri

Polimerii amfoteri manifesta atat comportari cationice cat si anionice, de exemplu acrilamida - acid acrilic - DMAEA-MeCl sau acid acrilic DADMAC.

Concentratia si numarul relativ de zone cu natura ionica opusa pot fi variabile.

## V-4 Alti polimeri

Exista multe alte forme ale polimerilor, iar imaginatia chimistilor este nelimitata.

Totusi, in ciuda proprietatilor lor remarcabile, utilizarea industriala a acestor produse este adesea limitata de pretul lor sau de performanta unui singur produs, in comparatie cu domeniul larg de poli-acrilamide. Printre produsele care si-au gasit utilizare industriala, se pot mentiona :

### Polietilenimine :

Polimerizarea etileniminei :



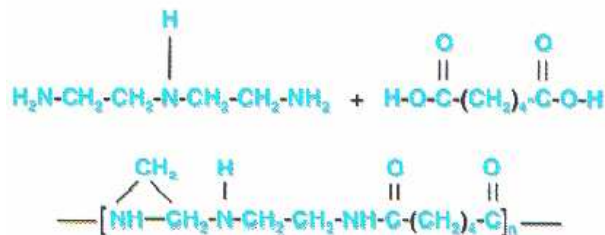
produce un polimer cu greutate moleculara scazuta si puternic cationic, folosit in special ca adjuvant de drenare in industria fabricarii hartiei.

### Poli-amida-amine :

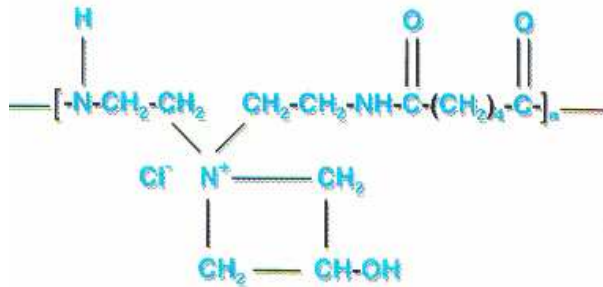
Condensarea acidului adipic cu dietilentriline si cu epichelhidrina produce un copolimer cu o greutate moleculara scazuta, in care toate gruparile tip amine sunt cuaternizate de catre epichelhidrina.

Procesul are loc in doua etape :

- condensarea dietilentrilinei cu acid adipic :



- urmata de condensarea cu epichelhidrina in scopul obtinerii gruparilor aminice terciare si a provoca ramificarea si reticularea :



Solubilitatea este pastrata prin controlarea gradului de ramificare intre grupele epoxi de pe un lant polimeric si aminele secundare de un alt lant.

Poliamida-aminele sunt folosite in industria hartiei ca aditivi pentru cresterea rezistentei in stare uscata.

### Polimeri pe baza de poliamine :

Acestia sunt produse de condensare a compusilor halogenati (dicloroetan, epiclorhidrina, etc.) cu poliamine. Acestea acopera o intreaga familie de polimeri, o parte fiind studiati la utilizarile flocularii.

### Polietilen oxizi (PEO) :

Acestea au o greutate moleculara foarte mare (2- 8.000.000) si chiar daca nu au sarcina electrica, sunt de natura ne-ionica datorita perechii de electroni liberi ai atomului de oxigen. Aceste produse sunt specifice utilizarii la flocularea silicei. Mai sunt folosite pentru flotatia minereurilor si reducerea pierderilor de presiune, si in industria hartiei ca agent de retentie in producerea hartiei de ziar si ca agent de directionare a fibrelor in hartia igienica.

### Compusi sulfonati :

- Compusi de tip polistiren sulfonat de sodiu sau polivinilsulfonat de sodiu, care sunt polimeri puternic anionici cu greutate moleculara scazuta ;
- Copolimeri ai acidului acrilic cu (mai ales) acid 2-acrilamido-2-metilpropansulfonic (AMPSA).

### Dispersanti de tip poliacrilat :

Dispersantii sunt poliacrilati de sodiu cu greutate moleculara scazuta.

## V-5 Produse in solutie

**Pentru a fi utilizati in coagulare, de exemplu pentru dispersie, polimerii trebuie sa aiba o greutate moleculara scazuta sau foarte scazuta.**

**Tehnica polimerizarii in solutie este singura care permite obtinerea acestor tipuri de polimeri, printr-o metoda relativ simpla.**

**Principalele produse in solutie sunt :**

- Produsul reactiei Mannich, in care poliacrilamida reactioneaza cu formaldehida si cu o amina secundara, cum este dimetilamina. Aceasta reactie poate fi urmata de cuaternizare si se obtine un polimer care este folosit ca floculant ;

- Produsul reactiei cu glioxal, principala utilizare fiind ca agent de crestere a rezistentei in stare umeda, in industria fabricarii hartiei ;

- Produsul degradarii Hoffman cu hipoclorit, care da un copolimer acrilamida-vinilamina utilizat in tratarea namolului si pentru cresterea rezistentei in stare umeda sau uscata a hartiei.

## V-6 Polimeri ramificati

*Acesti polimeri se formeaza prin introducerea unor cantitati reduse de monomeri multifunctionali in polimerizarea monomerilor monofunctionali.*

*Produsele prezinta avantajul formarii unor flocoane mai stabile, fara aparitia riscului restabilizarii suspensiei. Aceste proprietati deriva din caracteristicile acestor polimeri. Fiind mai putin deformabili, ei nu au capacitatea de a acoperi toate punctele active ale aceleiasi particule. Cateva molecule de polimer pot fi adsorbite ca urmare pe aceeasi particula.*

*Aceasta permite formarea unor flocoane mai structurate, si ca urmare mai stabile, chiar daca sunt mai mici.*

## V-7 Agenti de ingrosare

*O ultima familie de polimeri este asemanatoare cu agentii de ingrosare sintetici. Aceste produse deriva din copolimerii acrilici, in general cu masa moleculara ridicata, cu un numar scazut de ramuri (acid acrilic, acid maleic, acrilamide, etc.).*

*Acestea poarta grupari functionale carboxilice la capatul lantului polimeric care, in prezenta apei, sunt usor hidratate, astfel incat dezvolta o actiune de umflare. In aceasta stare, volumul acestor asa numiti agenti de ingrosare este de o suta de ori mai mare.*

*In mediu acid, polimerul are o tendinta slaba de a fi ionizat si are putine sarcini electrice de-a lungul lantului sau, care ramane flexibil si tinde sa se infasoare.*

*In timpul alcalinizarii, lantul polimeric poarta grupari cu sarcini negative care se resping reciproc. Lantul molecular se extinde si devine rigid, provocand actiunea de ingrosare in apa. Aceste produse sunt sensibile la prezenta electrolitilor, provocand scaderea vascozitatii.*

# VI. FORMELE FIZICE ALE POLIMERILOR

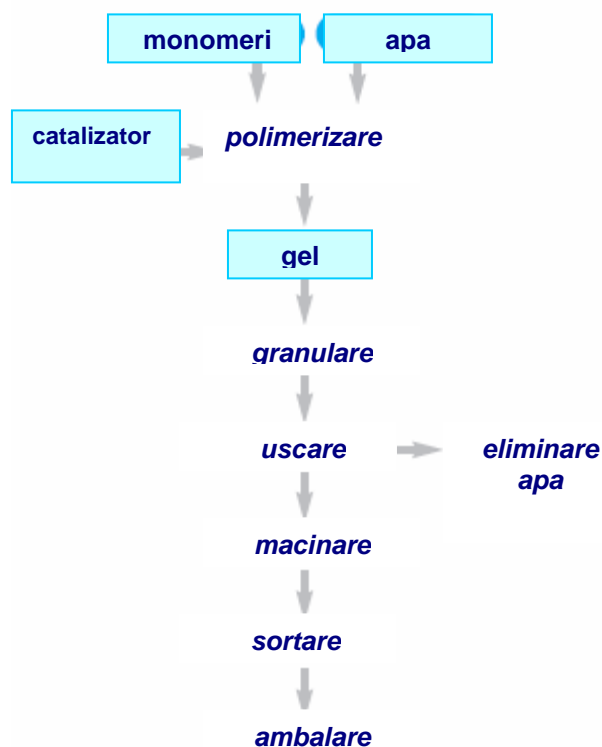
Principalele forme fizice ale polimerilor sunt cele de pudre, emulsii, granule si solutii lichide.

Fabricate pornind de la aceiasi monomeri, aceste produse se diferentiaza dupa procesul tehnologic prin care sunt obtinute.

## VI-1 Pudre

Pudrele sunt obtinute printr-o polimerizare cu gelifiere, ca tip de proces de productie de baza. Procesul tehnologic este urmatorul :

Figura 9 – Procesul de gelifiere



Monomerii sunt polimerizati in forma lichida. Apoi, gelul obtinut este macinat si apoi uscat. Calitatea produsului obtinut prin acest proces, in special solubilitatea, este extrem de ridicata si greutatea moleculara este foarte mare.

Pudrele astfel obtinute au diametrul particulelor de 0 - 1mm si pot fi dizolvate in 30 - 240 minute, in functie de tipul produsului si de greutatea moleculara.

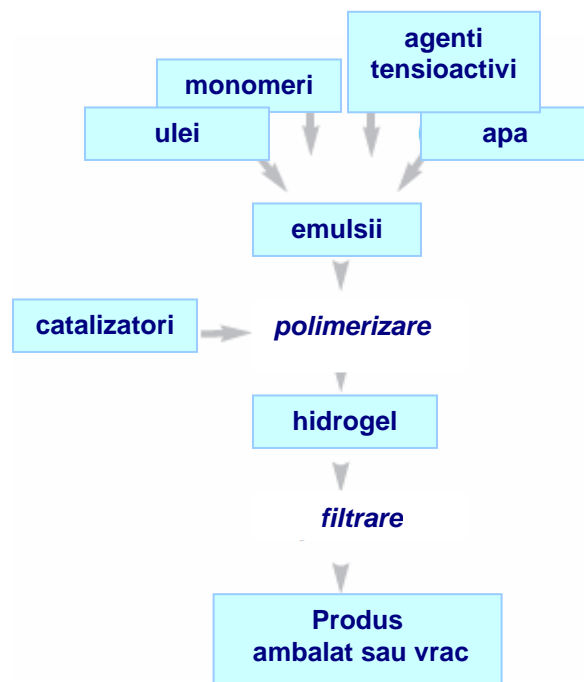
Este esential ca acesti polimeri sa fie dispersati in apa fara a se produce aglomerari de produs, folosind diverse tipuri de instalatii de dispersare, sub forma de palete, pompe, ejectoare cu transfer pneumatic, sau instalatii similare.



## VI-2 Emulsii

*Emulsiile sunt suspensii ale hidrogelurilor de polimer intr-un ulei. Ele contin in general 25 - 50% substanta activa. Hidrogelul – un polimer hidratat – este in forma de microsfera cu un diametru mediu de 1  $\mu\text{m}$ . Aceste microsfera sunt dispersate intr-un ulei si protejate de aglomerare cu agenti tensioactivi de suprafata. Procesul obisnuit de fabricatie nu include faza de uscare si acest fapt permite obtinerea de polimeri cu greutate moleculara mare si cu solubilitate ridicata. Procesul tehnologic este urmatorul :*

**Figura 10 – Procesul de emulsionare**



Prin schimbarea cantitatii de agent activ de suprafata, este posibil sa se creeze semi-microemulsii (cu dimensiuni de  $0.2 \mu\text{m}$ ) sau microemulsii (transparente si cu dimensiuni mai mici de  $0.1 \mu\text{m}$ ) care au proprietati similare emulsiilor.

Emulsiile se formeaza utilizand agenti hidrofobi (cu coeficientul  $HLB \leq 6$  = balanta hidrofil-lipofila = **Hydrophilic Lipophilic Balance**), care creaza emulsii insolubile in apa, de tip apa in ulei. Daca este necesar, dupa polimerizare sau uneori in timpul acesteia, se adauga agenti activi hidrofili, pentru a permite inversarea emulsiei la contactul cu apa, prin dizolvarea particulelor de hidrogel.

In functie de conditiile de dizolvare mecanica, timpul de dizolvare poate varia de la cateva secunde la cateva minute. Este important sa se observe concentratia optima in solutie, care corespunde la aproximativ 5 g/l material activ.

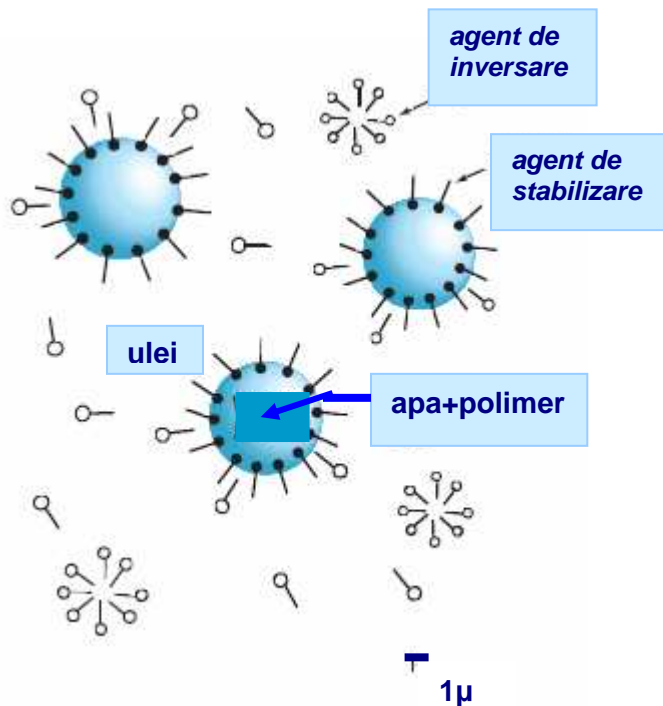
Este recomandat ca aceste emulsii sa fie depozitate in mediu uscat, la temperaturi de  $0 - 35^\circ\text{C}$  si sa se utilizeze rezervoare de stocare tip S tockEMUL<sup>TM</sup>, care permit o contorizare simpla.



**Un proces alternativ consta in distilarea emulsiilor, in scopul indepartarii apei. Astfel, se obtin urmatoarele caracteristici :**

- concentratie ridicata, ceea ce reduce cheltuielile de ambalare si transport
  - stabilitate buna in timp (durata de viata 12 luni)
  - fluiditate crescuta, pentru manipulare usoara
- dar,
- costuri mai mari si o usoara pierdere a eficientei, datorita incalzirii din timpul distilarii.

Figura 11 – Emulsia de poliacrilamida

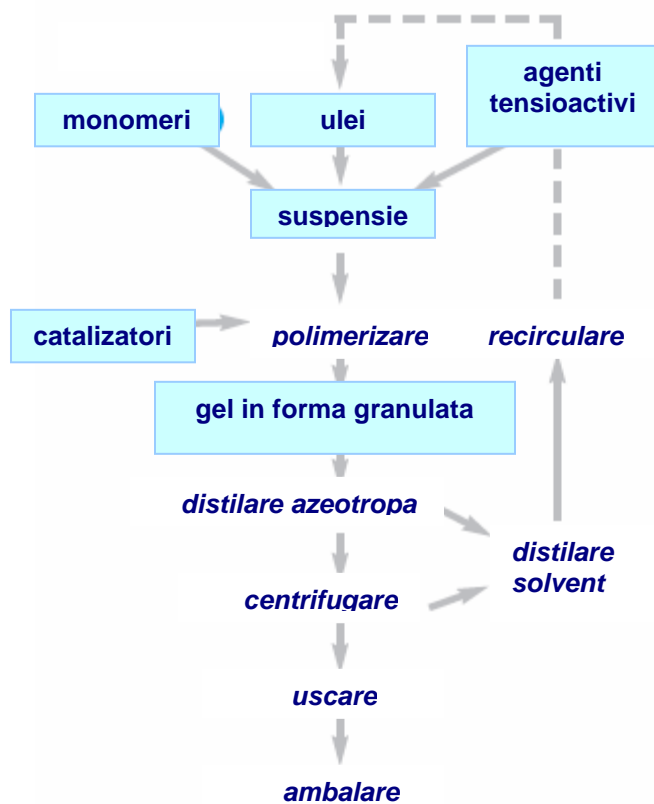


## VI-3 Poliacrilamide in forma de granule

Alta metoda folosita pentru sinteza polimerilor este producerea de granule.

Procesul tehnologic este urmatorul :

Figura 12 - Procesul de granulare



### **Granulele au urmatoarele avantaje importante :**

- Un timp de dizolvare mai scurt (de circa 30 minute), deoarece dimensiunile particulelor sunt sub  $300\ \mu\text{m}$  ;
- O curgere usoara, dar care necesita totusi utilizarea unor sisteme de dispersie (ca si la pudre) ;
- Lipsa prafului.

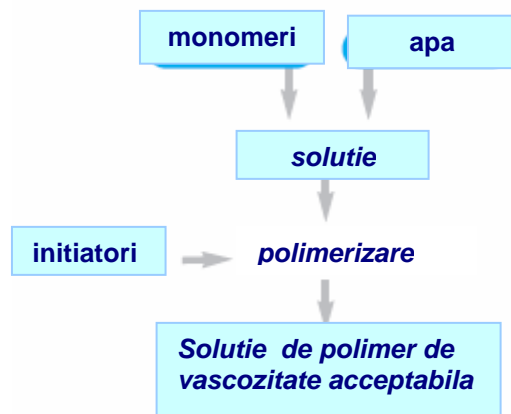
Greutatile moleculare obtinute sunt mai scazute decat cele din procesele in solutie, in emulsie sau ca pudra. Pentru anumite utilizari specifice (industria textila, foraj titei, etc.) pot fi produsi polimeri cu greutate moleculara foarte mica.

## **VI-4 Produse in solutie**

Pentru a fi utilizat drept coagulant sau dispersant, este necesar ca produsul sa aiba o greutate moleculara scazuta sau foarte scazuta.

Aceste produse sunt obtinute prin polimerizarea in solutie a monomerilor, urmata de o post-reactie cu reactivi specifici. Atata timp cat polimerii in solutie sunt foarte vascosi, nu este posibil sa se obtina concentratii ridicate.

**Figura 13 – Procesul in solutie**



# VII. CARACTERISTICILE CHIMICE ALE POLIMERILOR

Principalii parametri utilizati de obicei pentru caracterizarea polimerilor sunt :

• **Natura monomerilor si a polimerilor :**

- poliacrilamide
- poliacrilati
- copolimeri acrilamide-dimetilaminoetil acrilati
- poliamine
- polietileneimine
- poliamidoamine
- polietilen oxizi

• **Greutatea moleculara :**

- scazuta (**LMW = low molecular weight**): 1 – 3.000.000
- medie : 3 – 6.000.000
- standard : 6 – 10.000.000
- ridicata : 10 – 15.000.000
- foarte ridicata : peste 15.000.000

• **Natura sarcinii ionice :**

- neionica
- anionica
- cationica
- amfotera

• **Distributia moleculara :**

- polidispersitate scazuta
- polidispersitate ridicata

• **Densitatea de sarcina :**

- scazuta : 1 - 10 %
- medie : 10 - 40 %
- ridicata : 40 - 80 %
- foarte ridicata : 80 - 100 %

• **Distributia sarcinii :**

- polimeri dezordonati
- polimeri bloc

• **Vascozitatea**, care depinde de sarcina si de greutatea moleculara

• **Forma fizica :**

- emulsie
- solutie
- pudra
- granule

• **Stabilitatea :**

- stabilitatea la depozitare
- stabilitatea fata de temperatura
- stabilitatea fata de pH
- stabilitatea gelului
- stabilitatea fata de umezeala

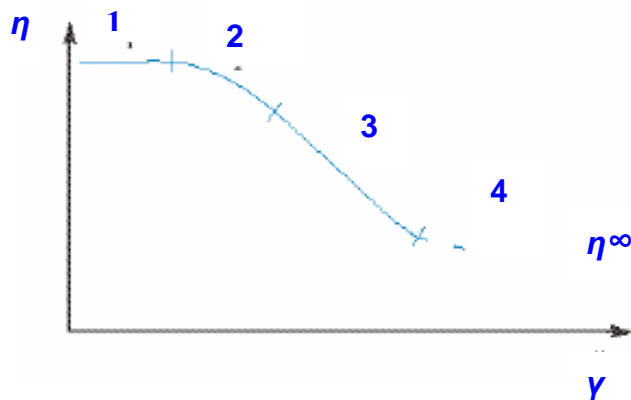
## VII-1 Vazcozitatea

Vazcozitatea  $\eta$  este un coeficient de proportionalitate intre tensiunea  $\sigma$  si viteza de forfecare  $\gamma$  :

$$\eta = \sigma / \gamma$$

Vazcozitatea solutiei unui anumit polimer depinde in general de forfecarea aplicata :

Figura 14- Variatia vazcozitatii functie de viteza de forfecare



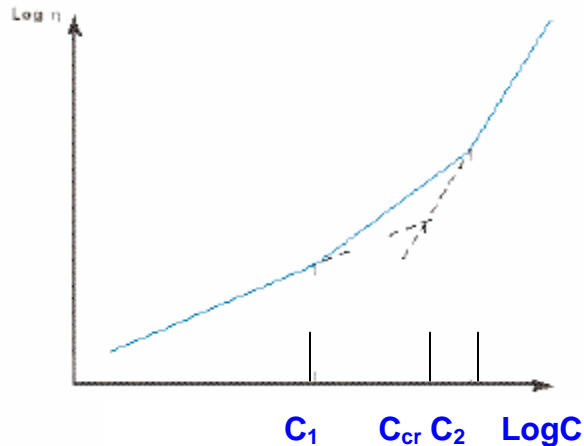
Se evidentiaza **patru zone** distincte :

- 1. Zona de vazcozitate constanta**, in care comportarea solutiei este Newtoniana. Aceasta zona este asociata cu o forfecare scazuta si/sau concentratii scazute.
- 2. Zona de tranzitie**, care corespunde cu deformarea moleculelor de polimer datorita efectului cresterii vitezei de forfecare.
- 3. Zona in care vazcozitatea scade** odata cu cresterea vitezei de forfecare. Cu cat este mai mare forfecarea, cu atat se orienteaza mai bine catenele moleculare in directia curgerii. Comportarea solutiei este pseudo plastica.
- 4. Zona de tranzitie**, care corespunde cu nivele ridicate ale forfecarii.

Vazcozitatea depinde de asemenea si de concentratia polimerului in solutie.

Cand variatia vazcozitatii unei solutii este reprezentata ca functie de concentratie intr-un grafic log-log, se disting in general trei zone :

**Figura 15 - Variatia vascozitatii unei solutii de polimer functie de concentratie**



La concentratie redusa, moleculele de polimer individuale se retrag impreuna, ca firele unui ghem de ata, separat de molecule de solvent. Cand creste concentratia, sferele se misca, apropiindu-se. Peste o anumita concentratie C<sub>1</sub>, acestea incep sa vina in contact unele cu altele. Prin cresterea ulterioara a concentratiei, sferele incep sa se intrepatrunda prin contact, peste concentratia C<sub>2</sub>.

Concentratia critica - C<sub>cr</sub> – defineste punctul in care sferele sunt in contact unele cu altele si este punctul de la care incepe intrepatrunderea.

*Daca se doreste masurarea comportarii macromoleculelor individuale si in particular masurarea masei moleculare a polimerului, este important sa se determine aceste concentratii limita. In acest caz, masuratorile de vascozitate trebuie conduse la concentratii mai mici de C<sub>1</sub>.*

*Viteza critica de forfecare depinde de greutatea moleculara a polimerului. Aceasta viteza critica scade pe masura ce creste greutatea moleculara.*

## VII-2 Masurarea masei moleculare

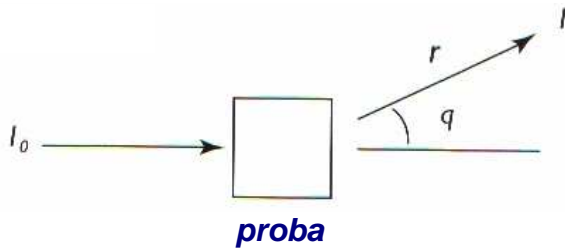
*Masa moleculara poate fi masurata printr-o metoda directa, si anume difuzia luminii, sau o metoda indirecta, cea a vascozitatii intrinsece.*

### VII-2-1 Metoda difuziei luminii

*Daca macromoleculele in solutie diluata sunt iluminate cu un laser, lumina este difuzata in spatiu.*

*Daca intensitatea luminii incidente este I<sub>0</sub>, iar intensitatea luminii difuzate este I, pentru o solutie data, exista o functie unica intre distanta r si unghiul θ :*

Figura 16



Pentru o solutie ideala, diferenta de intensitate a luminii difuzate intre solutia de polimer si solvent este proportionala cu masa moleculara a polimerului.

Se aplica urmatoarea ecuatie :

$$\frac{I_{\text{solution}} - I_{\text{solvent}}}{I_0} = K \frac{(1 + \cos^2\theta)}{r^2} C M_w$$

Unde :

**K** este o constanta

**C** este concentratia polimerului, in g/l

**M<sub>w</sub>** este masa moleculara, in g/mol

Constanta **K** poate fi mai precis definita prin ecuatia :

$$K = \frac{2 \pi^2 n_0^2}{\lambda_0^4 N_a} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2$$

Unde :

**n<sub>0</sub>** = 1.33 (indice de refractie solvent)

**λ<sub>0</sub>** = 632.8 nm (lungime de unda laser)

**N<sub>a</sub>** = 6.023x10<sup>23</sup> (numarul Avogadro)

**dn/dc** = 0.15 ( increment al indicelui de refractie al polimerului in solvent si la lungimea de unda a laserului)

Pentru solutiile reale, trebuie luate in considerare si anizotropia si fluctuatiile de intensitate in procesul de difuzie.

## VII-2-2 Metoda viscozitatii intrinsece

In scopul determinarii masei moleculare a polimerilor, se utilizeaza o metoda indirecta care consta in calcularea masei moleculare cu ecuatia Mark-Houwink :

$$h = k M^a$$

Unde :

$h$  este viscozitatea intrinseca,

$M$  este masa moleculara medie si

$k$  si  $a$  sunt doua constante care depind de cuplul polimer-solvent si de temperatura.

Pentru poliacrilamide, constantele au de obicei urmatoarele valori pentru masuratorile prin viscozimetrie capilara :

$$k = 3.73 \times 10^{-4} \text{ si } a = 0.66$$

Viscozitatea intrinseca este extrapolarea, la concentratie zero, a viscozitatii reduse, care este definita prin ecuatia :

$$h_{red} = \frac{h - h_0}{h_0 C}$$

Unde :

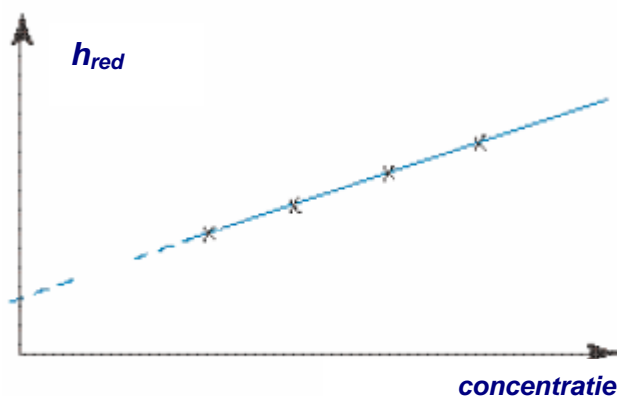
$h$  este viscozitatea solutiei de polimer,

$h_0$  este viscozitatea solventului la aceeași temperatura,

$C$  este concentratia polimerului in solutie.

In scopul determinarii viscozitatii intrinsece, viscozitatea redusa la diferite concentratii este de obicei masurata prin viscozimetrie capilara. Viscozitatea intrinseca se obtine prin extrapolare la concentratie zero.

Figura 17 – Determinarea viscozitatii intrinsece



## VII-3 Stabilitatea

*In general, polimerii sunt stabili pentru perioade de cateva luni. Totusi, in solutie, degradarea chimica, mecanica sau bacteriologica pot avea loc mai rapid.*

### VII-3-1 Stabilitatea chimica si biochimica

*Degradarea chimica a polimerilor poate fi evidentiata prin procese precum hidroliza si atacul molecular al unor corpuri straine. .*

*In ceea ce priveste degradarea hidrolitica, stabilitatea poli(acril)amidelor depinde de pH-ul specific naturii lor ionice :*

*neionice: stabile la pH 1 - 12*

*anionice: stabile la pH 4 - 12*

*cationice: stabile la pH 4- 6*

*Poli(amin)amele si poli(DADMAC)-ul sunt stabili in domeniul de pH 1 - 14.*

**Factorii externi care afecteaza degradarea polimerilor solubili in apa sunt :**

*- radicali liberi care provoaca ruperea lantului molecular si scaderea rapida a greutatii moleculare. Produsele care rezulta in sisteme redox sunt cele mai daunatoare, asa cum sunt perechile ionice oxigen / ioni ferosi, deseori intalnite in apele de adancime ;  
- bacterii aerobe si anaerobe care, formand precipitate, reduc rapid eficacitatea produselor ;*

*- ioni bivalenti si trivalenti care precipita polimerii si prezenta polimerilor cu sarcina electrica de semn contrar ;*

*- radiatii UV, care degradeaza lantul polimeric prin formarea de radicali liberi. Este recomandat ca solutiile sa fie ferite de lumina.*

**In Tabelul 2 sunt prezentati timpii de stabilitate pentru solutiile de polimer preparate cu apa demineralizata :**

**Tabel 2**

Stabilitate (5 g/l):	anionice: 8 zile	cationice: 24 h
Stabilitate (1 g/l):	anionice: 2 zile	cationice: 4 h

### VII-3-2 Stabilitatea mecanica

*Din punct de vedere mecanic, asa cum s-a mentionat deja, lanturile lungi de polimer pot fi rupte sub actiunea fortelor de forfecare. Cu cat este mai lung lantul polimeric, cu atat este mai sensibil la rupere.*

*In conditii de exploatare, utilajele – centrifuge, pompe, agitatoare, ejectoare – pot fi surse ale unei degradari mecanice semnificative.*

## VII-4 Gradul de ionicitate

*Gradul de ionicitate al polimerului, exprimat in %mol este masurat de obicei prin metoda coloidala.*

*Sarcinile anionice sunt masurate prin reactia unui coloid cationic, cum este metil glicol chitosan-ul, care reactioneaza stoechiometric cu sarcinile anionice. In practica, masei de polimer anionic i se adauga un exces cunoscut de polimer cationic. Apoi, excesul este retitrat cu polivinil sulfat de potasiu (un polimer anionic) in prezenta de albastru de toluidina.*

*Culoarea vireaza spre violet atunci cand se atinge punctul de echivalenta.*

*Sarcinile cationice sunt masurate direct, folosind polivinil sulfat de potasiu in prezenta de albastru de toluidina.*

*Precipitarea polimerilor cu sarcini opuse modifica semnificativ timpul de titrare si precizia masuratorii.*

## VII-5 Continutul rezidual de polimer

*In anumite cazuri – cum ar fi studii de proces in minerit sau caracterizarea efluentilor – este necesar sa se determine continutul de polimer rezidual in apa.*

*Cand tipul polimerului este cunoscut, se utilizeaza metoda coloidala pentru a determina concentratia acestuia, cand este de ordinul a 100 ppm.*

*Pentru concentratii de ordinul a 1 ppm, se folosesc de obicei metode de floclare comparativa.*

*Sub 1 ppm, numai metodele analitice moderne, de ultima generatie, permit determinarea continutului.*

## VII-6 Toxicitatea

*In general, polimerii prezentati in acest material nu prezinta pericol pentru sanatatea umana. Mai mult chiar, unii polimeri joaca un rol important in domenii cu reguli foarte stricte, legate de alimentatia umana : apa potabila, hartie de impachetat alimentele, tratarea zaharului, etc., aceste produse fiind de asemenea folosite si in domenii sensibile in scopul protectiei mediului. In prezent se desfasoara multe studii si rezultatele sunt publicate, pentru a se determina daca aceste produse au vreun impact.*

*In particular, au fost efectuate studii privind efectele imbatranirii polimerului asupra toxicitatii acvatice a poliacrilamidelor cationice, care sunt printre cei mai utilizati polimeri. S-a demonstrat astfel ca o hidroliza foarte rapida indeparteaza sarcinile cationice si prin urmare si efectul asupra organismelor acvatice.*

*In ceea ce priveste poliacrilamidele anionice, s-a demonstrat ca nu exista toxicitate sistemica fata de organismele acvatice sau micro-organisme. Singurele efecte daunatoare, observate in testele de laborator, au fost la concentratii mai mari de 100 mg/l si se datoreaza probabil vascozitatii crescute a mediului de testare.*

*Poliacrilamidele sunt foarte sensibile la radiatii UV. Fotoliza produce degradarea lantului polimeric si formarea de molecule mult mai mici, care pot fi degradate biologic. Ca urmare, poliacrilamidele nu sunt nici persistente si nici nu se acumuleaza in mediu.*

# VIII. TESTE DE LABORATOR SI EXPERIMENTE INDUSTRIALE

*Complexitatea sistemelor de coagulare si floculare impune ca pentru o aplicatie data, selectarea polimerului sa nu poata fi facuta fara niste teste preliminare.*

*Testarile se efectueaza de obicei in doua etape :*

- teste de laborator pentru selectarea tipului de produs si in particular ionicitatea optima*
- experimente industriale pentru confirmarea alegerii produsului si pentru determinarea dozei si greutatii sale moleculare.*

## VIII-Principii generale

*Simularea in laborator a conditiilor reale de operare industriale nu este posibila. In particular, conditiile de amestecare (in agitatoare industriale, in conducte, in instalatii de separare, filtre, centrifuge, etc.), care sunt factorul cheie in alegerea greutatii moleculare, sunt dificil de reprodus in laborator.*

*Numai efectul cumulativ al experientei si rigurozitatea metodelor aplicate permite determinarea unei solutii optime. Totusi, pot exista cazuri in care rezultatele de laborator sa nu fie confirmate de experimentarile industriale.*

***Exista doua argumente principale pentru aceasta :***

***- Nereprezentativitatea specimenului utilizat in laborator***

*In cazul in care caracteristicile efluentilor variaza in timp, trebuie folosita o proba medie reprezentativa.*

*Daca esantioanele isi schimba compozitia in timp, testele trebuie efectuate cat mai rapid in teren, sau modificarile trebuie limitate doar la racirea esantioanelor sau tratarea lor cu un bactericid.*

*In sfarsit, dificultati pot aparea in cazul schimbarii diferitelor materii prime si auxiliare din proces (de exemplu, apa de dizolvare sau apa pentru post-dilutie).*

***- Dificultatea amestecarii in conditii industriale***

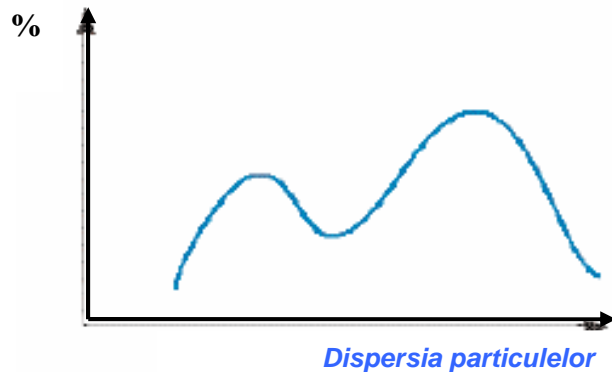
*Daca polimerul este amestecat in solutie prea devreme sau prea tarziu fata de momentul optim al flocularii, se pot obtine in experimentele industriale dimensiuni diferite ale flocoanelor fata de cele obtinute in laborator.*

*In acest caz, pot fi luate in considerare urmatoarele optiuni :*

- modificarea concentratiei polimerului,*
- modificarea punctului de introducere a polimerului,*
- introducerea polimerului in cateva puncte,*
- posibila inlocuire a polimerului.*

Este evident ca nu pot fi excluse erorile de laborator. Acestea pot aparea de exemplu cand esantioanele studiate sunt heterogene, in ceea ce priveste diametrul particulelor sau sarcina ionica, in particular ca functie a suprafetei specifice a particulelor.

**Figura 18 – Distributia dimensiunilor particulelor**



Heterogenitatea suspensiei (diametrul diferit al particulelor, prezenta unor substante organice, etc.) poate permite ca in laborator sa fie selectati polimeri de cationicitati diferite. Este selectat produsul care ofera cea mai buna limpezire sau cea mai buna rezistenta a flocoanelor.

Totusi, cand apar asemenea heterogenitati, poate fi dificil sa se selecteze polimerul. In particular pentru instalatiile industriale poate fi necesar un exces de polimer de 0 - 30%, comparativ cu cel din conditiile de laborator.

Este deci absolut necesar sa se efectueze experimente care iau in considerare acest exces, precum si efectele sale asupra redispersiei ionice.

Etapa de floclurare, care consta in aducerea in contact a solutiei de polimer cu suspensia care trebuie tratata, se dovedeste a fi in practica foarte complicata. Ea depinde de instalatia existenta si adesea este necesar sa se adapteze calitatea, cantitatea si gradul de dilutie al floclulantului la tipul de instalatie.

#### **Ca regula generala :**

- **In cazul decantarii** unei suspensii diluate (floclurare difuza), amestecarea are loc intr-un floclator cu o viteza scazuta.

Timpul de contact este invers proportional cu concentratia materiei in suspensie. Acest timp de contact poate varia intre 10 secunde si 15 minute. In instalatiile cu recirculare sau cu strat de namol, floclurarea este mult mai rapida. In acest caz, floclantul este preamestecat cu apa de tratat, chiar inaintea amestecarii acestuia cu namolul.

- **In cazul filtrelor cu banda**, namolul si floclantul sunt introdusi intr-un amestecator cu viteza variabila. Situatia optima se obtine tocmai prin varierea acestei viteze.

- **In cazul centrifugelor**, o teava centrala de injectie permite amestecarea in interiorul centrifugei. Concentratiile de dizolvare si de dilutie sunt factori cheie in determinarea nivelului de performanta obtinut.

## VIII-2 Principalele teste de laborator pentru cazul tratarii apelor de proces si a apelor uzate orasenesti

*Testele de laborator sunt teste comparative, care permit stabilirea eficientei diferitelor produse testate si clasificarea fiecaruia in raport cu celelalte.*

*Principalele teste utilizate sunt :*

*- Metoda standard Jar-test : determinarea gradului de limpezire.*



- Metoda in care o suspensie cu concentratie medie (1 g/l substanta uscata) este agitata.*
- Metoda in care probele sunt aranjate descrescator (DIN 23007 Standard cu 6 probe) pentru suspensii care produc floculari de tip omogen, fie direct, fie dupa formarea unui strat de namol.*
- Teste de flotatie in care in apa saturata este injectat aer la presiune de 7 bar.*
- Teste de filtrare sub vid: cu palnii Büchner si metoda cu celula imersata.*
- Teste de deshidratare a namolului prin drenare, cu inregistrarea vitezei de filtrare.*



- Masurarea vitezei de difuzare prin straturi poroase (**CST = Capillary Suction Time** = timp de aspiratie capilara).*
- Masurarea limitei de deshidratare sub presiune.*
- Masurarea potentialului zeta*
- Masuratori prin detectie in flux continuu (**SCD = Streaming Current Detection**).*

*Aceste metode sunt mai mult sau mai putin standardizate, dar adesea trebuie sa fie adaptate la conditiile practice in care se folosesc floculantii.*

## VIII-3 Utilizarea polimerilor

### VIII-3-1 Polimeri in forma de pudra si granule

Utilizarea polimerilor in forma de pudra necesita mai intai o dizolvare corespunzatoare, in scopul evitarii formarii unor aglomerari. Timpul de dizolvare poate varia de la 30 min la 4 h, in functie de natura produsului.

**Acesti timpi depind si de alti parametri :**

- **Concentratia de dizolvare:** cu cat este mai mare concentratia solutiei, cu atat este mai scurt timpul de dizolvare, cand conditiile de amestecare sunt satisfacatoare ;
- **Temperatura apei :** 35 - max 40°C, asigura stabilitatea polimerului. Sub 5°C, are loc doar o dizolvare foarte lenta ;
- **Natura produsului,** in particular sarcina ionica si dimensiunea particulelor.

**In scopul asigurarii unei dizolvari corespunzatoare a polimerilor, este esential sa se asigure parcurgerea urmatoarelor etape :**

- **Dispersare** eficienta la cea mai mare concentratie posibila, compatibila cu instalatia utilizata (3 - 10 g/l). Aceste concentratii ridicate fac posibil atat reducerea dimensiunilor instalatiei, cat si cresterea solubilitatii polimerului. Exista mai multe tipuri de instalatii de dispersie : amestecatoare pneumatice, pompe, palete de umectare, ejectoare, etc.
- **Dizolvare** sub agitare la concentratia de dispersie, pentru un timp minim recomandat pentru fiecare polimer.
- **Transfer** spre un rezervor de stocare, in care se face agitare pentru a preveni aglomerarea sau sedimentarea particulelor slab dizolvate.
- **Dozare si diluare** pana la concentratia finala de utilizare, cu un amestecator static.

Pentru prevenirea degradarii polimerilor, este recomandat sa fie folosite pompe volumetrice (tip Moineau, cu roti dintate sau cu rotoare) si pompe ne-centrifugale, precum si amestecatoare a caror viteza periferica sa nu fie mai mare de 8 m/s.

Este de asemenea important sa se verifice ca apa de dizolvare sa nu contina elemente care pot afecta stabilitatea polimerului (durtate, cationi ferosi, etc.).

Instalatiile specifice sunt disponibile pe piata si asigura o preparare eficienta si corespunzatoare a solutiilor de polimer.

### VIII-3-2 Emulsii de polimer

Emulsiile sunt de obicei mai eficiente cand operatia de dizolvare se efectueaza in mod continuu. Acest fapt este important in special cand se folosesc in centrifuge.

Echipamentul specific este disponibil pe piata atat pentru adaptarea concentratiei de dizolvare, cat si pentru injectarea emulsiei.

Pentru depozitarea emulsiilor trebuie luate masuri speciale de precautie. Instructiunile specifice din manualul de utilizare ("Emulsion handbook") recomanda pentru fiecare emulsie conditiile de depozitare si materialele care pot fi folosite.

### VIII-3-3 Solutii de polimer

In functie de natura lor, solutiile de polimer sunt fie diluate in-line, fie dozate direct. Pentru o amestecare rapida, este recomandat sa se limiteze viscozitatea solutiei diluate la 10 cPs.

# IX. DOMENII GENERALE DE APLICARE

Principalele utilizari ale polimerilor sunt in tratarea, coagularea si flocularea apei, precum si in tratarea namolurilor.

Multe alte proprietati ale polimerilor sunt utilizate in mod particular in aplicatii specifice :

- Agenti de ingrosare in industria textila
- Agenti de ingrosare in industria cosmetica
- Agenti de conditionare pentru ingeijirea parului
- Adjuvanti in industria farmaceutica
- Agenti de reducere a fortelor de frecare, etc.

In cazul tratarii apei, pot fi luate in considerare doua categorii de polimeri, chiar daca actiunile lor sunt adesea comune :

- Coagulanti organici, de exemplu poliaminele, poliDADMAC, etc., sunt folositi pentru tratarea apelor cu continut scazut de suspensii solide si inlocuiesc (complet sau partial) coagulantii anorganici (de exemplu sulfatul de aluminiu, policlorura de aluminiu si clorura ferica).

Polimerii comerciali se folosesc la concentratii de 1 - 10 ppm.

- Floculanti organici, in special poliacrilamidele si polietilen-oxizii, sunt folositi pentru sedimentare la concentratii de 0.1 - 10 ppm si pentru tratarea namolurilor, cu 0.5 - 15 kg / tona.

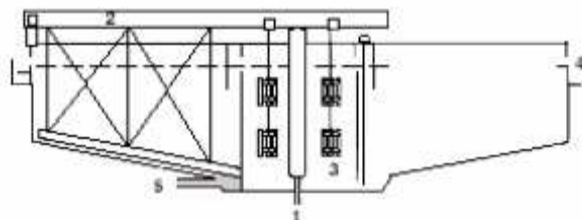
## IX-1 Procese de separare care folosesc flocularea

### IX-1-1 Decantarea

Flocularea conventionala are loc intr-o trecere prin bazine cu amestecare sau statice cu sicane. Sunt disponibile mai multe tipuri de instalatii.

In **Figura 19** este un exemplu de bazin de floclare /decantare.

**Figura 19 - Bazin de floclare/decantare**



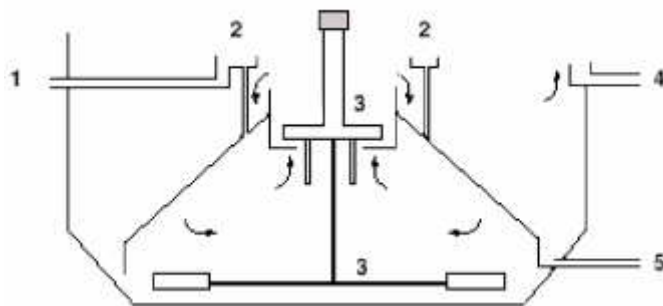
1. Intrare apa bruta
2. Pod raclor rotativ
3. Zona de floclare
4. Apa limpezita
5. Evacuarea namol

Cresterea masei de namol favorizeaza contactul intre flocoane si microflocoane si imbunatateste astfel eficacitatea procesului de floculare. Acest principiu este folosit in procesele de floculare prin contact cu namolul, fie prin recirculare, fie cu strat de namol. Aceste procese sunt mai specifice la tratarea pentru potabilizarea apei. In sistemele cu recirculare, namolul concentrat preluat de la baza decantorului, este transmis din nou in sistem in scopul mentinerii unei concentratii optime. In sistemele cu strat de namol, viteza fluxului ascendent de apa are rolul de a incetini depunerea namolului si, peste o anumita concentratie a namolului, se formeaza un strat de namol care are un anumit grad de coeziune.

**Aceste sisteme de imbunatatire a contactului prezinta multe avantaje :**

- **Indepartarea tuturor particulelor fine, prin adsorbție pe flocoane**
- **Formarea de flocoane omogene**
- **Reducerea timpilor de floculare si de decantare**
- **Existenta unor viteze de decantare de tip omogen**

**Figura 20 - Bazin de decantare cu recircularea namolului**



1. Intrare apă brută
2. Sistem de distribuție a apei brute
3. Turbină pentru recircularea namolului
4. Evacuare apă limpezită
5. Evacuarea namol

## **IX-1-2 Centrifugarea**

Centrifugarea folosește acțiunea forței centrifugale pentru a separa particulele dintr-un amestec solid-lichid în două faze distincte - sedimentul, care este colectarea particulelor solide, și centratul, care constă în general dintr-o fază lichidă bine limpezită. Accelerarea generată de rotația centrifugelor, permite o separare foarte rapidă datorită forțelor centrifugale care variază de la 800g la 4000g, în funcție de dimensiunile utilajului. Cea mai răspândită utilizare este la separarea materiilor solide aflate în suspensii foarte concentrate, la tratarea namolurilor reziduale.

Utilajele industriale folosite pentru această aplicație sunt separatoarele centrifugale continue.

Acest tip de centrifuga are o cuva orizontală de forma conic – cilindrică, ce se rotește la o viteză ridicată. În interiorul cuvei, pe aceeași axă, se rotește cu o viteză puțin mai scăzută, un surub elicoidal de alimentare. Conformarea surubului se adaptează perfect suprafeței interne a cuvei, și permite menținerea unui spațiu liber tip interstitiu între cuva și surub.

Suspensia este alimentată în centrifuga, de-a lungul axei, folosind un distribuitor și apoi este propulsată de forța centrifugală în spațiul inelar dintre cuva și corpul surubului. Sedimentarea are loc în special în zona cilindrică. Viteza relativă a surubului față de cuva permite produselor decantate să înainteze în interiorul cuvei spre zona conică, pe unde se evacuează namolul.

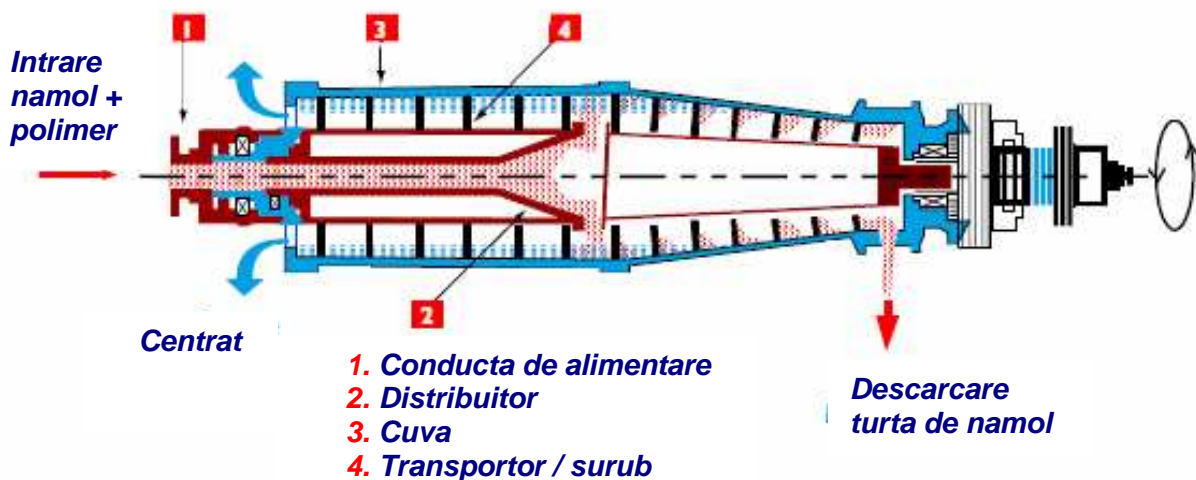
Lichidul limpezit este evacuat la celalalt capat, prin curgere peste un prag de preaplin reglabil, care mentine un inel de lichid pe suprafata cilindrica.

Cand au fost indepartate solidele din inelul de lichid, in restul partii conice se produce golirea prin evacuarea finala a namolului.

### **Centrifugarea continua prezinta multe avantaje :**

- Operare continua si exacta ;
- Separare rapida ;
- Transferul continuu al namolului ingrosat, prevenindu-se orice risc de blocare ;
- Producerea unui sediment omogen cu continut ridicat de solide, datorita utilizarii polimerilor.

**Figura 21 – Centrifuga continua solid-lichid**



### **Se folosesc doua tipuri de sisteme centrifugale continue :**

- **Sistemele co-curent**, in care namolul este introdus la capatul partii cilindrice, iar lichidul si solidul avanseaza in aceeași directie. Sedimentarea are astfel loc fara perturbari si pe o distanta mai lunga. Aceste sisteme prezinta avantajul de a fi mai usor aplicabile suspensiilor cu densitate si /sau concentratie redusa. Totusi, utilajele sunt mai sensibile la uzura abraziva, au o capacitate hidraulica mai redusa, iar sedimentul are umiditate mai mare.

- **Sistemele contracurent** in care namolul este alimentat la imbinarea intre zonele conica si cilindrica.

Separarea materiilor solide este deci foarte rapida. Acest sistem prezinta avantajul de a fi usor aplicabil namolurilor dense si de a avea o capacitate hidraulica mai mare.

Pentru obtinerea unor performante optime, este absolut necesar sa se selecteze cel mai potrivit polimer. Flocoanele obtinute trebuie sa fie voluminoase si foarte rezistente. Este dificil sa se interpreteze testele de laborator in scopul de a prevedea comportarea dinamica a namolului, datorita fortelor de rupere si turbulentei. Experimentarile industriale raman din aceasta cauza indispensabile.

## X-1-3 Filtrarea cu filtre cu banda

### Procesul de filtrare prezinta urmatoarele etape :

- Flocularea in bazine de floculare cu timp redus de stationare, sau direct in conducta;
- Eliminarea apei interstitiale printr-un mediu filtrant ;
- Deshidratarea namolului intre doua benzi filtrante care formeaza o presa si comprima gradual namolul. Cele doua benzi sunt infasurate pe tambururi perforate care se rotesc decalat, dupa o configuratie stabilita.

Eficacitatea deshidratarii depinde de presiunea rezultata din intinderea panzelor pe tambururi.

Datorita rezistentei mecanice a benzilor si tamburilor, aceasta presiune ramane moderata (0.3 – 1.0 bar).

Daca presiunea este prea ridicata, se distruge coeziunea stratului de namol. Namolul este aruncat in lateral, in afara spatiului de filtrare, prin fenomenul de migrare a namolului.

Presiunea care provoaca migrarea depinde de structura fizica a namolului.

Eficacitatea depinde si de timpul de presare, care la randul lui depinde de suprafata activa si de viteza de deplasare a benzilor filtrante.

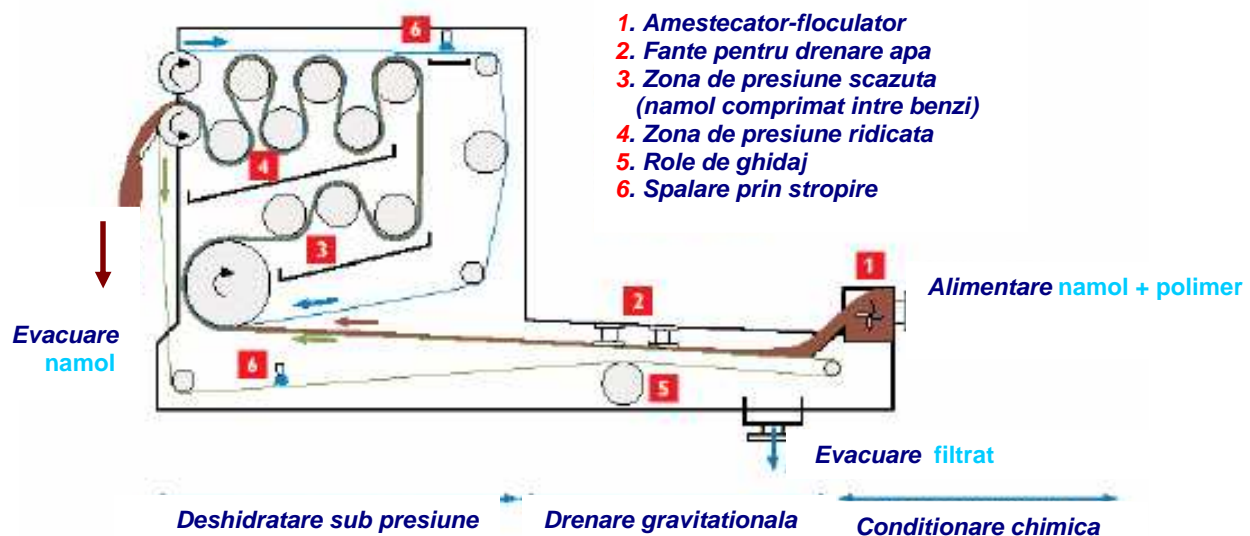


Figura 22

Utilizarea acestor polimeri a permis perfectionarea acestor tipuri de utilaje, specifice pentru tratarea namolului rezidual.

### Principalele avantaje sunt :

- O operare simpla, cu control vizual asupra namolului, in timpul deshidratarii.
- Costuri reduse de investitie si de exploatare ;
- Proces continuu, cu spalarea permanenta a benzii filtrante ;
- Mecanism mecanic simplu ;
- Producerea de brichete de namol.

## IX-2 Apa potabila

Apa potabila contine in principal substante humice (acid humic si acid fulvic), care reprezinta de la 50% la 80% din **COD (Chemical Oxygen Demand = consumul chimic de oxigen)** in apele de suprafata care sunt tratate pentru potabilizare. Aceste substante puternic anionice pot fi coagulate cu agenti organici puternic cationici.

In coagularea primara, coagulantii organici pot fi utilizati direct sau in combinatie cu saruri metalice.

Principalul mecanism al coagularii este neutralizarea sarcinii electrice.

Totusi, prin varierea greutatii moleculare, poate fi obtinut si un efect de blocare chimica.

Polimerii utilizati au o greutate moleculara scazuta sau medie, cu o densitate de sarcina cationica ridicata, asa cum sunt poliDADMAC-ul sau poliaminele.

Dupa ce suspensiile coloidale sunt destabilizate cu coagulanti organici sau anorganici, deseori se utilizeaza doze scazute (0,05 - 0,5 ppm) de flocculanti polimerici, pentru a imbunatati performantele procesului de limpezire. Datorita greutatii lor moleculare foarte ridicate, acesti flocculanti sunt extrem de eficienti in legarea microflocoanelor formate in timpul coagularii si producerea de flocoane mai mari.

Flocculantii sunt indispensabili in functionarea platformelor moderne de tratare (bazine de decantare lamelare, strat de nisip fin, etc.).

In cazul apelor „moi” (lipsite de duritate), exista unele probleme cu performantele coagularii, datorita efectului coagulantilor anorganici asupra pH-lui.

Alcalinitatea apei trebuie deci sa fie crescuta, utilizand de exemplu var, in scopul obtinerii unor rezultate superioare.

Atata timp cat coagulantii organici si flocculantii nu au efect asupra pH-lui, ei pot imbunatati semnificativ acest tratament.

Coagulantii organici, in special cei de tip poliDADMAC, au un efect algicid semnificativ. Ei permit atat floccularea cat si distrugerea algelor microscopice, care pot fi astfel incorporate in microflocoane.

## IX-3 Ape de proces (cazane, turnuri de racire)

**Apa de proces utilizata pentru schimb de caldura trebuie sa suporte tratamente specifice anti-crusta, anti-redepunere sau de dezincrustare. Aceste tratamente se efectueaza cu ajutorul produselor formulate, iar polimerii sunt folositi in diferite etape ale acestor tratamente :**

Homopolimerii de poliacrilat de sodiu cu greutate moleculara scazuta, care previn formarea de depozitie de suprafata de carbonat de calciu, sulfat de calciu, sulfat de bariu, hidroxid de magneziu si alte saruri cu solubilitate scazuta ;

Copolimerii acid acrilic - AMPS fac posibila stabilizarea fosfatului de calciu. Aceste produse sunt dispersanti foarte eficienti pentru turnurile de racire. Se mentin sarurile de fier in solutie si se previne depozitarea acestora pe peretii turnurilor ;

Poliaminele si flocculantii anionici pentru tratarea apei de alimentare a cazanelor, in special pentru industria nucleara.



## IX-4 Efluentii industriali

**Exista o gama larga de domenii de utilizare si tipurile de tratamente corespunzatoare sunt :**

- *Tratamente biologice pentru ape care contin materii organice : epurarea apelor folosind bacterii si deshidratarea namolurilor folosind floclulanti ;*
- *Tratamente fizico-chimice folosind coagulanti si floclulanti pentru sedimentare si deshidratare namol.*

*Diversitatea acestor aplicatii nu permite prezentarea detaliilor despre caracteristicile polimerilor pentru fiecare dintre acestea. Totusi, este posibil, pe baza experientei, sa se stabileasca unele reguli generale, prezentate in **Tabelul 3** :*

**Tabelul 3**

	Coagulanti anorganici	Coagulanti organici	Floclulanti neionici	Floclulanti anionici	Floclulanti cationici	Rasini tip dicianamide
<b>Industria agroalimentara</b>						
Tratare namol					*	
Tratare apa	*	*		*	*	*
<b>Vopsitorii</b>						
Tratare namol					*	*
Tratare apa	*	*		*		
<b>Industria hartiei</b>						
Tratare namol	*	*		*	*	
Tratare apa	*	*		*	*	*
<b>Industria chimica</b>						
Tratare namol				*	*	
Tratare apa	*	*	*	*	*	*
Efluentii cu uleiuri		*			*	*
<b>Industria mecanica</b>						
Tratare namol			*	*	*	
Tratare apa		*	*	*		
Efluentii cu uleiuri		*			*	*
<b>Efluentii orasenesti</b>						
Tratare namol	*	*		*	*	
Tratare apa	*	*	*	*	*	

## IX-5 Apele uzate orasenesti

*La nivel mondial, consumul de apa pe cap de locuitor variaza intre 4 si 1000 litri / zi. Nivelul de poluare care se descarca odata cu acestea este foarte diferit, in functie de stilul de viata, de obiceiurile alimentare si igienice, de conditiile de viata si cele climatice.*

*Tratarea apelor reziduale orasenesti variaza, ca urmare, in functie de natura calitativa si cantitativa a poluantilor.*

**Se aplica doua tipuri de tratamente :**

### **1- Tratamentul biologic, care are de obicei ca etape principale :**

- *tratarea preliminara pentru indepartarea grosiera a particulelor solide prin trecerea prin sisteme de gratare si site ;*
- *indepartarea prin aerare a grasimilor ;*
- *tratarea primara pentru indepartarea solidelor in suspensie prin sedimentare sau flotatie ;*
- *aerarea in scopul formarii flocoanelor biologice ;*
- *tratarea secundara pentru sedimentarea flocoanelor biologice ;*
- *in anumite cazuri, se efectueaza si o tratare terciara, in scopul completarii indepartarii anumitor poluanti specifici (fosfati).*

*Floculantii pot fi utilizati in diferite etape ale procesului : in rezervoarele de decantare sau in ingrosatoarele de namol din fazele primara sau secundara, dar cea mai utilizata aplicatie este pentru deshidratarea namolurilor prin filtrare sau centrifugare.*

### **2- Tratamentul fizico-chimic in care apa este tratata direct cu un coagulant si un floculant :**

*Namolul este apoi deshidrat prin filtrare sau centrifugare, utilizand un floculant. Aceasta metoda, care are o eficienta mai redusa fata de tratarea biologica, este adesea utilizata ca treapta intermediara de investitie.*



## IX-6 Ingrosarea si deshidratarea namolului

*Utilizarea polimerilor pentru accelerarea deshidratarii namolului reprezinta una dintre cele mai importante aplicatii ale acestor polimeri.*

*In Tabelul 4 sunt prezentate valorile continutului de substante solide in namolurile specifice platformelor de tratare a apei :*

**Tabel 4**

TRATAREA NAMOLULUI	Concentratie la intrare (% solide)	Concentratie la iesire (% solide)
Sedimentare statica	0.03 – 0.2	1 – 5
Ingrosare continuua cu polimer	0.03 – 0.2	3 – 9
Ingrosare continuua fara polimer	0.03 – 0.2	1 – 5
Centrifugare	1 – 5	12 – 30
Filtrare cu filtre presa	1 – 5	30 – 50
Filtrare cu filtre cu banda	1 - 5	12 - 27

*Polimerii sunt utilizati pentru a se obtine flocoane mai mari si mai dense, ceea ce favorizeaza separarea de un supernatant lichid limpede.*

*Atata timp cat flocoanele sunt compresibile fara a se rupe, sunt inlesnite atat filtrarea cat si centrifugarea. In aceste cazuri, centrul centrifugei si filtratul contin concentratii destul de ridicate de polimer (5-20 ppm) si pot fi recirculate in influentul instalatiei. Acolo, acestea accelereaza sedimentarea primara fara a afecta treapta de aerare.*

**criteriile dupa care sunt selectati polimerii sunt :**

- **Natura namolului**, proportia de continut organic/anorganic ; polimerii cationici sunt folositi in general pentru namoluri organice si polimerii anionici pentru namoluri anorganice. In cazul namolurilor foarte fine, sau chiar coloidale anorganice, se pot obtine rezultate bune si prin utilizarea coagulantilor.
- **Valoarea pH** ; polimeri cationici in mediu acid (polimerii cationici se degradeaza in mediu bazic) si polimeri anionici in mediu bazic.
- **Echipamentul de deshidratare**, in functie de caracteristicile flocoanelor (conform Capitol IX) ;
- **Marimea si taria flocoanelor**, in functie de greutatea moleculara a polimerului ;
- **Concentratia namolului**.

*Natura sarcinii depinde de ionicitatea namolului. Namolurile coagulate cu alauni sunt in general cationice cand sunt proaspete, dar devin anionice prin imbatranire. Polimerii utilizati vor fi asadar de tip anionic sau cationic in functie de caz. Pe de alta parte, namolul activ este de natura anionica si prin urmare trebuie tratat folosind polimeri cationici.*

*In cazul namolului organic, continutul de materii organice si gradul de fermentare aeroba sau anaeroba determina cationicitatea si cantitatea de polimer necesara.*

*Continutul de materii organice si gradul de fermentare sunt masurate prin valoarea pH, pierderile la calcinare si continutul de carbon organic total. Un namol bine fermentat are in mod normal un pH de 7-8 si o pierdere la calcinare de 30-55% greutate, calculate raportat la substanta uscata. Namolul slab fermentat, namolul proaspat si namolul activ au un pH de 5-7 si o pierdere la calcinare de 55-80% greutate.*

### **Ca reguli generale :**

***Cu cat este mai completa fermentarea, cu atat cationicitatea poate fi mai redusa ;***

***Cu cat este mai mare proportia de namol activ, cu atat cationicitatea trebuie sa fie mai mare.***

***In cazul namolurilor fermentate obisnuite, polimerii cu o cationicitate de la scazut spre mediu dau cele mai bune rezultate, in timp ce pentru namolurile proaspete, active si mixte, se utilizeaza polimerii cu o cationicitate ridicata.***

***Tratarea namolurilor poate fi de asemenea efectuata folosind polimeri partial reticulati.***



# **X. DOMENII SPECIALE DE APLICARE**

## **X-1 Industria miniera**



**Industria miniera este o mare consumatoare de apa :**

**- In spalarea si flotatia minereului, cand sterilul (adesea argile) este separat de minereul care se supune procesarii**

*In aceste faze flocculantii sunt utilizati pentru :*

- *separarea apei din steril si recircularea apei*
- *deshidratarea namolului obtinut (prin centrifugare, filtrare, ingrosare, etc.)*
- *separarea suspensiilor din apa (prin sedimentare, filtrare, centrifugare, etc.);*

*Exista multe tipuri de minereuri pentru care se folosesc aceste procese : fier, carbune, fosfati, diamante, nisip, zinc, uraniu, etc.);*

**- In timpul procesarii, pentru obtinerea de metal sau metaloid**

*In acest caz, minereul, care poate fi si un concentrat obtinut prin metode fizice, este dizolvat intr-o solutie acida, alcalina sau specifica, in care impuritatile sunt precipitate folosind un flocculant. Metalul este apoi recuperat in forma de hidroxid sau de sare, adesea prin flocculare.*

*Flocculantii utilizati in general pentru ingrosarea concentratelor de la flotatie, pentru sedimentarea prafului de carbune si pentru tratarea efluentilor sunt poliacrilamide neionice sau anionice cu greutate moleculara ridicata. Flocculantii neionici sunt specifici pentru solutii acide (solutii de lesiere) sau solutii cu continut ridicat de saruri (pe baza de potasiu).*

**Principalele utilizari sunt prezentate in Tabelul 5.**

**In industria miniera se folosesc polimeri pentru diverse alte utilizari.**

**In special :**

**Granulare :**

*Acest proces este aplicat pentru aglomerarea particulelor umede fine sub forma de granule. In timp ce particulele sunt supuse miscarii de rotatie in instalatia de granulare, polimerii anionici permit consolidarea granulelor, care se formeaza sub efectul greutatii particulelor in miscare.*

**Dispersie :**

Polimerii sunt utilizati pentru a mentine argilele, carbonatul de calciu sau oxidul de titan in suspensie, sau pentru sfaramarea lor. Produsele utilizate sunt poliacrilati de sodiu cu greutate moleculara scazuta.

**Tabel 5**

	Suspensii	Limpede	Efluenti	Limpezire dupa tratament acid	Ingrosare	Sedimentare Filtrare
<b>Aluminiu</b>	*	*	*		*	*
<b>Calcar</b>					*	
<b>Huma</b>	*					
<b>Argile</b>						*
<b>Cupru</b>				*		
<b>Aur</b>		*				
<b>Plumb</b>				*		
<b>Nichel</b>				*		
<b>Fosfati</b>			*			
<b>Nisip</b>						*
<b>Argint</b>		*				
<b>Oxid de titan</b>				*		
<b>Uraniu</b>						*
<b>Zinc</b>				*		

## X-2 Industria hartiei

Industria hartiei foloseste polimeri pentru o gama larga de utilizari : tratarea apei de la decojire si a lesiei verzi, retinerea, deshidratarea, tratarea substantelor adezive, tratarea sistemelor ultrafine, tratarea apei si namolului, etc.

Utilizarea polimerilor permite ca aceasta industrie – care este cea mai mare consumatoare de apa de proces – sa scada consumul de apa, sa creasca productivitatea instalatiilor, sa imbunatateasca calitatea hartiei si sa reduca impactul asupra mediului.

## Principalele utilizari ale polimerilor din domeniu sunt :

- **Retentia in hartie a materialelor de umplutura** (oxid de titan, caolin, carbonat de calciu, etc.):

Polimerul este introdus in cuva de alimentare a masinii de hartie in scopul floclurii fibrelor si materialelor de umplutura. Floclurarea permite o mai buna retinere a umpluturii in masa de hartie. Operatiile pot fi de asemenea desfasurate prin combinarea polimerilor cu sisteme de microparticule (silice, bentonite, etc.).

Polimerii utilizati sunt poliacrilamide anionice sau cationice, in functie de caracteristicile proceselor implicate.

- **Deshidratarea** : polimerii sunt utilizati pentru a creste viteza masinii de fabricat carton si viteza de productie, prin imbunatatirea operatiei de deshidratare in partea umeda a masinii, imbunatatind astfel si operatia de uscare.

- **Recuperarea fibrelor**, folosind polimeri cu sarcina cationica moderata sau ridicata.

- **Cresterea rezistentei in stare uscata**, prin adaugarea de polimeri cu greutate moleculara mica si cu sarcina cationica redusa.

- **Cresterea temporara a rezistentei in stare umeda** in banda umeda de hartie, folosind de exemplu glioxalati poliacrilamide.

- **Tratarea impuritatilor** anionice din hartie, folosind poliDADMAC sau poliamine.

- **Tratarea apei de alimentare, apelor reziduale si namolului**, utilizand diversi polimeri corespunzatori.

- **Limpezirea deseurilor de la tipografie**, si tratarea apelor produse, utilizand, de exemplu, coagulanti urmati de floclulant cu masa moleculara mare.

- **Fixarea vopselelor pe fibre**.

- **Cationizarea agentilor de apretare** tip AKD (Alkyl Ketene Dimer = dimer alchil cetena).



## X-3 Industria petroliera



**In industria petrolului, polimerii sunt utilizati in mod constant in multe cazuri:**

- **In noroaiile de foraj in care polimerii au mai multe functii** : modificator de vascozitate, agent de reducere a filtratului, adaos de umplutura al bentonitei, inhibitor de expandare pentru argilele cu sensibilitate la apa, etc. In corelatie cu functiile lor, polimerii sunt alesi dintr-o gama de produse, care variaza de la greutate moleculare scazute pana la medii si de la nivele de anionicitate moderate pana la foarte ridicate.

- **Cresterea gradului de recuperare a petrolului (EOR = Enhanced Oil Recovery)**, in care o solutie apoasa, a carei vascozitate este modificata cu un polimer moderat anionic, este injectata in scopul inlocuirii petrolului din zacamant. Greutatea moleculara a polimerului este determinata in functie de permeabilitatea stratului de zacamant si de vascozitatea petrolului in situ.

- **Reducerea presiunii de pompare a apei de injectie**, in care se utilizeaza un polimer moderat anionic cu greutate moleculara mare. Datorita fortelor de coeziune ale acestuia, se reduc fortele de frecare si turbulenta, cand se injecteaza apa cu un debit ridicat.

- **Blocarea apei**, in care debitul de apa la intrarea in sonda este blocat prin injectarea unei solutii de polimer, care este apoi gelifiata in-situ prin reticulare. Permeabilitatea apei din zacamant este modificata prin adsorbtiia polimerului, fara a se afecta permeabilitatea petrolului.

- In sfarsit, polimerii se aplica de obicei pentru utilizari mai conventionale, cum ar fi **separarea ulei-apa prin flotatie sau centrifugare, sau tratarea apei inainte de re-injectare sau de evacuare.**

## X-4 Industria cosmeticelor

Industria cosmetica este unul din domeniile cele mai complexe si inovatoare. In fiecare zi apar noi materii prime si ingrediente activi pentru compozitiile produselor cosmetice. Variatele proprietati ale polimerilor sunt folosite pentru numeroase utilizari.

## **X-4-1 Agenti de conditionare si peliculogeni pentru produsele de ingrijire personala**

### **Produse pentru ingrijirea parului :**

Polimerii se pot depune pe suprafata parului intr-o pelicula continua, datorita proprietatilor lor adsorbante. Ei pot fi fixati si prin legaturi electrostatice. Aceasta pelicula confera parului o mai buna flexibilitate si usurinta la pieptanat, si o stralucire dupa aplicare.

Atata timp cat parul este de natura anionica, compusii cationici sunt folositi de obicei ca agenti de conditionare.

### **Produse pentru ingrijirea pielii :**

Proprietatile peliculogene ale polimerilor sunt folosite in fabricarea produselor pentru ingrijirea pielii. Acestea confera la atingere senzatia de moliciune si catifelare.

## **X-4-2 Agenti de ingrosare si stabilizatori de emulsii**

### **In mod conventional, emulsiile sunt formulate :**

- Cu agenti activi de suprafata, selectionati atent in functie de valoarea balantei hidrofil-lipofila a sistemului (**HLB = Hydrophilic Lipophilic Balance**) ;
- Cu un agent de ingrosare, in scopul structurarii fazei externe, pentru imbunatatirea stabilitatii emulsiei si pentru cresterea vascozitatii produsului.

### **Polimerii acrilici reticulati si ramificati pot fi si ei alesi pentru anumite proprietati :**

- **agent de emulsionare** pentru formularea emulsiilor, fara a se adauga agenti tensioactivi pentru emulsionare. Aceasta reduce riscul aparitiei iritatiilor si limiteaza re-emulsionarea produsului dupa aplicarea acestuia ;
- **agent de ingrosare si modificador de proprietati reologice** prin obtinerea unei structuri pseudoplastice si netixotropice. Pe parcursul aplicarii, produsul devine fluid si permite o intindere uniforma.
- **stabilizator** pentru emulsii si suspensii ale particulelor solide (creme de protectie solara) ;
- **pentru simplificarea atat a formularii cat si a obtinerii emulsiilor**, atata timp cat nu mai este necesar sa se calculeze valoarea HLB ; poate fi emulsionata o gama larga de uleiuri.



## X-5 Industria textila

**Cele trei utilizari importante ale polimerilor in industria textila sunt ca agenti de ingrosare, de fixare si de apretare.**



### X-5-1 Agenti de ingrosare sintetici

Agentii sintetici de ingrosare sunt utilizati in compozitia pastelor de imprimare si le confera acestora o comportare reologica specifica. Cei cu vascozitate ridicata si efect de forfecare redus previn orice intindere a pastei in repaus, favorizand astfel obtinerea unor modele foarte clare.

Cei cu vascozitate scazuta si efect de forfecare ridicat permit aplicarea cu usurinta a pastei. In plus, aceste produse au un continut scazut de substante solide.

In timpul tratamentului termic, agentii alcalini sunt indepartati si doar o cantitate mica de substanta uscata ramane pe tesatura.

In final, in timpul fixarii, agentii de ingrosare, datorita acestor poliacizi, actioneaza ca un dozator acid, care ajuta peliculei de liant sa adere la fibre.

### X-5-2 Agenti de apretare

Apretul confera protectie temporara fata de rasucirea firelor in scopul reducerii cat mai mult posibil a numarului de fire rupte.

Apretul imbunatateste elasticitatea si rezistenta la frecare si reduce scamosarea firelor in cauza, in timpul tesutului.

Oferind natura temporara apretarii, produsele utilizate trebuie sa fie fixate numai prin legaturi slabe, fara nici o reactie chimica.

**Polimerii utilizati sunt homopolimeri ai acidului acrilic sau copolimeri acid acrilic - acrilamida.**

**Acestia asigura urmatoarele proprietati:**

- Excelenta coeziune intre fibre ;
- Performanta ridicata la razboaiele de tesut in mediu uscat ;
- Lipsa oricarei tendinte de aderare a atelor pe firele de urzeala ;
- Lipsa depunerilor pe razboaiele de tesut ;
- Preparare usoara si capacitate de descleiere.

### X-5-3 Agenti de fixare

Agentii de fixare previn migrarea in timpul uscarii a colorantilor directi si reactivi.

Natura cationica a anumitor polimeri face posibila blocarea gruparilor functionale anionic solubile ale colorantilor si astfel se reduce solubilitatea lor si afinitatea pentru apa.

Produsele utilizate sunt compusi cuaternari de amoniu sau derivati alifatici ai poliaminelor si poliamidelor (metilolamide, diciandiamide).

## X- 6 Agricultura - Agenti de conditionare a solului

Agricultura moderna consuma aproape 40% din totalul apei pompate utilizate la nivel mondial. Odata cu diminuarea accentuata a resurselor de apa, au fost facute tot mai multe demersuri pentru scaderea consumului si cresterea gradului de reutilizare a apei. Polimerii organici au multe calitati care permit o utilizare optima a apei in agricultura, in special polimerii pentru conditionarea solului.

Utilizarea principala acopera un domeniu larg de polimeri in emulsie, pudra sau bloc, adecvati pentru orice tip de irigare gravitationala sau prin aspersiune. Sub actiunea polimerului, particulele fine de la suprafata formeaza agregate printr-un mecanism similar cu procesul flocularii argilei. Acest fenomen imbunatateste porozitatea solului, reducand astfel in mod considerabil efectele formarii unor cruste la suprafata in cazul irigarii prin aspersiune, respectiv a eroziunii in cazul irigarii gravitationale.

**Aceste produse sunt poliacrilamide anionice si utilizarea lor prezinta urmatoarele avantaje :**

- Reducerea de peste 95% a pierderilor de sol datorita fenomenului de migrare ;
- Rezistenta la compactare, eroziune de suprafata si consolidare a solurilor supuse irigarii ;
- Prelucrarea solului este mai usoara, in special realizarea aratului, cu reducerea costurilor ;
- Protectia mediului, prin reducerea suprafetei de migrare a pesticidelor si fertilizantilor ;
- O a doua aplicare acopera acelasi domeniu de produse pentru stabilizarea solului ;
- Terenurile aride sunt foarte sensibile la eroziune datorita actiunii vantului si ploii. In scopul imbunatatirii solului degradat, prin acoperirea sa cu vegetatie protectoare si rezistenta, acesti polimeri permit stabilizarea suprafetei solului, astfel ca plantele pot fi fixate mai usor.
- Fiind imprastiati deasupra suprafetei supuse tratarii, polimerii favorizeaza formarea unui strat protector sintetic, care imbunatateste atat coeziunea cat si permeabilitatea solului.

Astfel, datorita proprietatilor hidrofile superioare, solul este mai stabil la suprafata sa, ceea ce face ca semintele sa incolteasca mai usor si sa se asigure o buna fixare a radacinilor plantelor.



**Utilizarea acestor polimeri are urmatoarele avantaje :**

- Pot fi utilizate usor si pot fi imprastiate odata cu semintele si cu fertilizantii, folosind instalatiile tip semanatori hidraulice ;
- Pot imbunatati coeziunea solului si reduc efectele eroziunii ;
- Este usor de amenajat o patura de strat vegetal, chiar si in zonele in panta ;
- Reduc costurile de ameliorare ale solului ;
- Rezista la fenomenele de eroziune a solului si de desertificare.



**SNF FLOERGER®**

## **SNF S.A.**

Zac de Milieux, 42163, Andrezieux Cedex, France

Telefon : +33 (0)4 77 36 86 00

Fax: +33 (0)4 77 36 86 00

E-mail : [info@snf.fr](mailto:info@snf.fr)

[www.snf-group.com](http://www.snf-group.com)

## **Flochem Romania**

Str. Mihail Cioranu 4, sector 5, Bucuresti

Telefon : +40 (0) 21 410 78 09

+40 (0) 744 567 466

+40 (0) 744 425 079

Fax : +40 (0) 21 410 30 26

E-mail : [flochem@floerger.ro](mailto:flochem@floerger.ro)

[office@snf.ro](mailto:office@snf.ro)

[www.snf.ro](http://www.snf.ro)