

## ADSORBANȚI MINERALI NATURALI. PROSPECTIUNI

*Dr. hab. Vasile RUSU,  
conferențiar cercetător*

### NATURAL MINERAL ADSORBENTS. PROSPECTS

*The physicochemical properties of mineral adsorbents from Moldova (bentonites, diatomite, tripoli) also their practical application (for purification of wastewater obtained in production of dairy and meat products, for refinement of sunflower oil, for optimization of drinking water) were briefly analyzed. Some directions for improving the properties of adsorbents were outlined, particularly emphasizing the potentialities of a new class of porous materials synthesized from clay minerals by pillaring with oxides of different metals (pillared clays, PILCs).*

*Se dedică profesorului universitar  
Mihail Cherdivarenco,  
fondatorul Școlii adsorbanților minerali  
din Moldova*

Adsorbantii minerali naturali reprezintă materiale de origine minerală, având structură poroasă, chimie a suprafeței complexă și proprietăți sorbtive pronunțate. În funcție de structură, componența chimică și proprietățile fizico-chimice, adsorbantii minerali sunt clasificați în trei categorii principale, incluzând silicați dispersi, silicați stratificați și sub forme de panglici, silicați cu structură în carcasă (zeoliți).

Silicații dispersi (diatomite, tripoli, opoci) sunt de origine sedimentară și se caracterizează printr-un conținut mare (60-95 %) de bioxid de siliciu. Diatomitul s-a format ca rezultat al depunerii în perioade îndelungate geologice a scheletelor algelor monocelulare (diatomeelor). Tripoli (trepel) după compoziția chimică este apropiat diatomitului, deosebindu-se însă prin origine, considerat în majoritate de proveniență minerală. Spre deosebire de diatomit, particulele de tripoli au o formă sferoidală, având diametrul 1-2 μm. În Republica Moldova zăcăminte mai însemnate de diatomit și tripoli sunt localizate în lungul fluviului Nistru, pe traseul Naslavcea – Camenca.

Silicații stratificați și sub forme de panglici sunt clasificați în mai multe grupe. Din punct de vedere cristalo-chimic, mineralele argiloase prezintă silicați cristalini de aluminiu sau magneziu, având

o structură stratificată, un “sandviș” din straturi tetraedrice și octaedrice. Straturile tetraedrice și octaedrice, suprapuse, formează pachete de tipul 1:1 (strat tetraedric:strat octaedric) sau 2:1 (strat tetraedric:octaedric:tetraedric).

Minerale cu structura de tip 1:1 sunt caolinitul, dickitul, nacritul, hallouzitul. Mineralele de tip 2:1 se clasifică în două categorii. O categorie include mineralele care se dilată în apă sau solvenți polari, de exemplu montmorilonitul, nontronitul, vermiculitul, sauconitul, saponitul, hectoritul. Altă categorie reprezintă mineralele 2:1 care nu se dilată, de exemplu ilitul, muscovitul, biotitul, flogopitul. Un grup distinct îl constituie mineralele sub forme de panglici sau fibroase, precum atapulghitul, paligorschitul, sepiolitul, structura cărora prezintă un strat dublu de tetraedre de siliciu, care se leagă formând fibre prin intermediul ionilor de magneziu, aluminiu, fier.

Montmorilonitul în stare pură nu este prea răspândit în natură, mai frecvent acest mineral constituind componentul principal al bentonitelor. Zăcăminte mai însemnate de bentonite în Republica Moldova se află în localitățile nordice – Prodanеști (r-l Florești) și Naslavcea (r-l Camenca), de asemenea la sud-vestul republicii, în localitățile Cociulia-Lărguța (r-l Cantemir). Componentul principal al bentonitelor de la sud-vestul republicii este montmorilonitul. Valorile capacității de schimb cationic al acestui bentonit ating 70-100 mechiv/100g de argilă, suprafața specifică atinge 120 m<sup>2</sup>/g, razele efective ale porilor constituie 0,7 și 3-4 nm, mărimi caracteristice pentru montmorilonit. Proprietățile sorbționale ale bentonitului față de adsorbanți standard (benzen, azot, metanol, apă) sunt apropiate capacității adsorbționale a ascangelului (Georgia), considerat cel mai bun bentonit industrial în ex-URSS. Bentonitul din Naslavcea are un conținut mai mic de montmorilonit, incluzând în cantități diferite hidromică, cuarț, calcit, caolinit. Suprafața specifică atinge valori până la 75 m<sup>2</sup>/g, capacitatea de schimb cationic ajunge la 90 mechiv/100g, în complexul de schimb cationic predominând ionii Ca<sup>2+</sup> și Mg<sup>2+</sup>.

În procesul adsorbției adsorbanților polari montmorilonitul se dilată. Grație acestei proprietăți bentonitele au capacitatea de a adsorbi nu numai molecule cu dimensiuni mici, dar și macromolecule, de exemplu aminoacizi și compuși proteici, coloranți și oxiacizi [1, 2]. Bentonitele pot fi aplicate în tehnologii de purificare a apelor uzate obținute în producerea lactatelor și produselor din carne, de asemenea pentru purificarea borhotului obținut la producerea coniacurilor [3], pentru

clarificarea (rafinarea) uleiului de floarea soarelui [4-6].

S-au efectuat studii ample în vederea utilizării bentonitelor pentru optimizarea tehnologiilor de potabilizare a apelor în Moldova [7-9]. Schemele tehnologice utilizate actualmente pentru potabilizarea apei cuprind mai multe etape, incluzând dezinfecția apei prin clorurare. Cercetările din ultimul timp dovedesc că substanțele humice din apă pot interacționa cu clorul în procesul clorurării, formându-se halogen-alcani (derivați clorurați ai alcanilor), fiind constatată acțiunea cancerigenă și mutagenă a diferitelor „fragmente”, obținute din substanțele humice la clorurare. Studiile efectuate demonstrează că procesul de coagulare cu sulfat de aluminiu se intensifică în prezența bentonitului, procedeul fiind recomandat pentru utilizare în tehnologiile de potabilizare a apei [7].

Investigațiile recente evidențiază încă un aspect important al efectului coagulării în prezența bentonitului, și anume intensificarea adsorbției substanțelor humice în prezența bentonitului și ionilor  $Fe^{3+}$  sau  $Al^{3+}$  [8]. Astfel, incluzând în tehnologiile de potabilizare a apei etapa de coagulare cu sulfat de aluminiu în prezența bentonitului, se îmbunătățesc o serie de indici de calitate a apei – indicatorii organoleptici, se intensifică adsorbția substanțelor humice și eliminarea ionilor metalelor, inclusiv a ionilor de aluminiu reziduali din coagulant, se micșorează riscul formării halogenmetanilor la etapa următoare de dezinfecție a apei prin clorurare.

În linii generale, suprafața specifică a adsorbanților minerali naturali variază într-un interval comensurabil cu cel înregistrat pentru silicagel și alți adsorbanți sintetici. Datorită structurii micro-mezoporoase și gradului fin de dispersare, adsorbanții naturali posedă proprietăți sorbționale mai largi și pot fi aplicați pentru adsorbția substanțelor cu dimensiuni moleculare într-un diapazon destul de mare sau chiar a formațiunilor coloidale. Posedând proprietăți structural-sorbționale comensurabile cu cele ale adsorbanților sintetici, adsorbanții naturali sunt mult mai ieftini, în consecință fiind rentabilă utilizarea lor într-un singur ciclu, fără a se pune problema regenerării, ceea ce din nou avantajează costul lor.

În perioada anilor 70-80, Republica Moldova importa cantități impunătoare de bentonite (ascangel, Georgia) folosite pentru clarificarea (limpezirea) vinurilor și sucurilor, de diatomite (opoca Zikeevka, Breansk) folosite pentru regenerarea uleiurilor minerale, de diatomite (kieselgure din Ahalțih,

Georgia și Lapland, peninsula Kola) folosite pentru filtrarea vinurilor, sucurilor, pectinelor etc. [1].

Analize comparative ale caracteristicilor fizico-chimice și sorbționale-structurale ale adsorbanților naturali (diatomite, tripoli, bentonite și subbentonite) din cca. 50 de localități din Moldova relevă că aceștia posedă proprietăți comparabile cu cele ale unor adsorbanți importați [1]. Bentonitele din localitățile Lărguța, Prodanești, Naslavcea, precum și diatomitele din localitățile Ghidirim, Camenca, Senătăuca, pot fi utilizate în locul celor importate.

Pentru îmbunătățirea proprietăților sorbționale și catalitice ale bentonitelor din republică, s-au efectuat studii complexe în vederea activării lor chimice, fiind elucidate modificările în rețeaua cristalină a montmorilonitului, modificările chimiei suprafeței, capacității sorbționale și de schimb cationic [1, 4-6]. În scopul modificării chimiei suprafeței montmorilonitului se practică diferite procedee, incluzând tratarea lor cu soluții acide diluate sau concentrate, la rece sau la diferite temperaturi.

În ultimele decenii au început cercetări intense pe plan global în vederea sintezei unei clase noi de materiale cu proprietăți de site-moleculare, având dimensiunile porilor mai mari în comparație cu zeoliții obișnuiți. Astfel de materiale au fost obținute prin interstratificarea mineralelor argiloase, îndeosebi din clasa montmorilonitului cu proprietăți de dilatare pronunțate, cu specii oligomerice căpătate prin hidroliză hidraților oxizilor cationilor polivalenti, mai cu seama ale  $Al^{3+}$ . Ele se caracterizează printr-o înaltă stabilitate termică și suprafețe mari. Prin procedee speciale pot fi obținuți oligomeri ai oxihidroxi complecșilor de aluminiu într-un diapazon larg, cu sarcini de la  $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$  până la ionul Keggin,  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ .

Activitatea catalitică a argilelor “pilonate” (“pivotate”) se datorează modificărilor acidității suprafeței mineralului și/sau introducerii unor poziții (centri) active în procesul intercalării oligomerilor, de aceea procedeul utilizat devine un factor crucial în formarea caracteristicilor finale ale produsului. Grație îmbunătățirii proprietăților (crește suprafața specifică, volumul porilor, stabilitatea termică, caracteristicile acide), în comparație cu argilele inițiale folosite pentru sinteze, adsorbanții intercalați pot fi utilizați în calitate de catalizatori acizi la efectuarea unui spectru larg de reacții și sinteze chimice fine, exemple fiind reacții de hidroxilare, disproporționare, esterificare, alchilare, izomerizare, aromatizare etc. Alt domeniu foarte promițător de aplicare a argilelor “pilonate” este utilizarea lor în calitate de catalizatori în producerea

biocombustibilului din uleiuri vegetale, în speță, din cele de palmier, soia, floarea soarelui sau rapiță.

În ultimul timp, se atrage o atenție deosebită mineralizării complete a poluanților organici din ape, aceste tehnologii asigurând un tratament avansat al apelor uzate (TAAU). Metodele principale, aplicate în cadrul tehnologiilor TAAU, sunt oxidarea fotocatalitică omogenă sau eterogenă folosind oxigen, ozon, peroxid de hidrogen sau în îmbinare. Oxidarea fotocatalitică eterogenă cu peroxid de hidrogen, numită oxidarea umedă catalitică cu peroxid de hidrogen (OUCP), este efectuată în prezența argilelor “pilonate” cu oxizi ai diferitelor metale (Al, Cu, Cr, Fe, Ru, Ti etc.) și reprezintă o tehnologie TAAU de perspectivă.

Oxidarea umedă catalitică cu peroxid de hidrogen (OUCP) în prezența montmorilonitului “pilonat” a fost testată pentru tratamentul diferitelor categorii de ape uzate, precum cele provenite de la întreprinderile textile, de prelucrare a lemnului, de producere a vopselelor, coloranților, hârtiei etc. Avantajele aplicării argilelor “pilonate” sunt net superioare în comparație cu alte categorii de catalizatori, permițând eliminarea selectivă a substanțelor organice și înlesnind costul purificării apelor uzate.

O categorie aparte prezintă apele uzate provenite de la unele întreprinderi alimentare (de producere a uleiurilor din măslina, a sucurilor din citrice, fabrici de bere, de vin), conținând compuși polifenolici toxici și slab biodegradabili. Pentru oxidarea completă a acestor poluanți se aplică oxidarea umedă catalitică cu peroxid de hidrogen în prezența montmorilonitului “pilonat”. Tehnologia OUCP a fost testată, de asemenea, pentru oxidarea completă a compușilor organici clorurați, cum sunt agro-chimicalele din ape (de exemplu, erbicidele), compușii policlorurați ai difenilului (folosiți în industria electronică sau componenți ai lacurilor, cleiurilor, materialelor plastice), clor-derivații metanului, fenolului, substanțelor humice (proveniți la etapa de dezinfectare a apei cu clor în tehnologiile de potabilizare).

Adsorbanții intercalați posedă o structură poroasă mult mai dezvoltată în comparație cu alți adsorbanți minerali, ceea ce face foarte atractivă utilizarea lor în calitate de membrane pentru separarea gazelor, schimb ionic, sorbția compușilor organici. Acest domeniu de aplicare este avantajos atât din punct de vedere economic, cât și din cel ecologic, de exemplu pentru controlul și evitarea deversărilor pesticidelor, erbicidelor și altor agro-

chimicale în mediul acvatic. Adsorbanții intercalați sunt utilizați pentru purificarea apelor uzate, poluate cu metale grele, de exemplu pentru eliminarea Cr, Ni, Pb, Cd.

Analiza literaturii de specialitate relevă că în perioada anilor 2000-2006 au fost publicate peste 20 000 de publicații dedicate adsorbanților minerali, dintre care cca. 85 la sută se referă la utilizarea lor în calitate de catalizatori [10]. Din publicațiile consacrate catalizatorilor, circa 46 la sută s-au referit la catalizatorii obținuți pe bază de minerale argiloase și argilele intercalate, demonstrând interesul sporit pentru această categorie de catalizatori. De menționat că în perioada dată, numărul de patente cu aplicarea mineralelor argiloase (mai frecvent, montmorilonit modificat) în calitate de catalizatori acizi a fost mult mai mare, în comparație cu numărul de patente ce au referințe la argilele intercalate (în calitate de catalizatori acizi). De asemenea, utilizarea în această perioadă a argilelor intercalate în calitate de catalizatori comerciali pentru cracare a fost mai redusă, dându-se preferință argilelor neintercalate, mult mai ieftine. Statistica menționată evidențiază faptul că argilele intercalate sunt deocamdată mai mult la nivel de studiu de laborator, motivația principală fiind costul lor înalt de preparare și comercializare. Pe de altă parte, perspectivele menționate de utilizare a argilelor intercalate vor stimula creșterea consumului acestora, ceea ce va stimula creșterea producerii lor prin metode mai mecanizate. În consecință este posibilă scăderea costului lor de comercializare [10].

Un alt factor ce ar stimula utilizarea acestei categorii de catalizatori pe o scară industrială largă este sistematizarea metodologică. Or, numeroasele cercetări de laborator s-au soldat cu anumite succese de aplicare industrială, acestea însă având mai mult un caracter accidental decât sistemic.

De menționat că, deocamdată, în literatura de specialitate nu există anumite criterii fizico-chimice pentru constatarea condițiilor optime pentru sinteze, în funcție de diferiți factori. Obiectivele studiilor inițiate în Institutul de Chimie al AȘM la etapa dată presupun aplicarea metodelor electrometrice (pH-metrice, conductimetrice), ca indicii pentru stabilirea condițiilor optime pentru sinteze a adsorbanților intercalați [11].

În ansamblu, constatăm că Republica Moldova este relativ bogată în zăcăminte de adsorbanți minerali, cu proprietăți fizico-chimice relevante, ceea ce evidențiază posibilități reale de utilizare a acestora în practică.

## REFERINȚE

1. Кердиваренко М.А. Молдавские природные адсорбенты и технология их применения. Кишинев: Картя молдовеняскэ. 1975. -190 с.
2. Институт Химии АН МССР (1959-1984). Отв. ред. Влад П. Ф.. Кишинев: Штиинца, 1987.
3. Ропот В.М., Стратулат Г.В., Руссу В.И. и др. Очистка коньячной барды от взвешенных веществ. Виноделие и виноградарство СССР, 1979, № 3, с.44-45.
4. Кердиваренко М.А., Шеремет Н.В., Кренис Г.А., Руссу В.И. Влияние химической активации на адсорбционно-структурные свойства основных типов природных адсорбентов МССР. Известия АН МССР, сер. биол. и хим. наук, 1974, № 1, с. 61-66.
5. Кердиваренко М.А., Шеремет Н.В., Руссу В.И., Василеску Т.Н., Русу В.К., Ропот В.М. Кислотная активация глин для адсорбционного осветления масел. Известия АН МССР, серия биол. и хим. наук, 1990, Nr. 5, p.56-62.
6. Кердиваренко М.А., Шеремет Н.В., Руссу В.И., Василеску Т.Н., Русу В.К., Ропот В.М. Роль активных центров активированных глин в адсорбционном осветлении масел. Известия АН МССР, серия биол. и хим. наук 1991, Nr. 1, p.56-61.
7. Индричан Л.Л., Кондрась П.С., Тоток Г.Т., Русу В.И., Ропот В.М., Болотин О.А. Рекомендации на применение бентонитовых глин МССР для очистки природных вод. Утверждены Министерством Жилищно-коммунального хозяйства МССР. Кишинев: Штиинца, 1986.
8. Rusu V., Maftuleac A., Vrînceanu A., Lupașcu T. Adsorbția substanțelor humice pe adsorbânți minerali. Revista de Chimie (București). 2006, Vol. 57, Nr. 7, p. 759-764.
9. Rusu V., Vrînceanu A., Polevoi I. Composition of mineral phases of the Ghidirim diatomite. Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry. 2007, Vol. 2, No. 1, p. 63-66.
10. Centi G., Perathoner S. Catalysis by layered materials: A review. Microporous and Mesoporous Materials. 2008, Vol. 107, p. 3-15.
11. Vasile Rusu, Raisa Nastas, Aliona Vrinceanu, Tudor Lupașcu. Synthesis of pillared montmorillonite by aluminum oligomers as cross-linking agents. IX International Symposium on Chemistry of Colloids and Surfaces, 29-30 May 2008, Galatzi, Romania. Abstracts Book.



Elizabeth Ivanovsky. Studiu pentru cover, a. 1926