Separarea Cu(II) din soluþii apoase diluate prin flotaþie ioncã cu colector 2-hidroxi-5-nonilbenzaldoximã

LIGIA STOICA [1], IOANA LĂCĂTUªU[1]*, FLOREA COCU[2]

[1] Universitatea "Politehnica" Bucureºti, Facultatea de Chimie Aplicatã ºi ªtiinþa Materialelor, Str. Polizu, Nr.1, 011061, Bucureºti, România

[2] Institutul Naþional de Cercetare ºi Dezvoltare Chimico-Farmaceuticã, Calea Vitan, Nr. 112, 031299, Bucureºti, România

Ion flotation is a separation method for removing and recovering metal ions from diluted aqueous solutions. In this process, a collector is used to transport non-surface active colligend ions of the opposite charge from a bulk solution to the solution – gas interface. This paper presents Cu(II) separation from diluted aqueous solutions by ion flotation (DAF technique), using 2-hydroxy-5-nonyl-benzaldoxime (BAO) as collector. The objective of this work is to present 2-hydroxy-5-nonyl-benzaldoxime as a versatile collector reagent for Cu(II) separation, via flotation of Cu(II) – BAO green insoluble chelate complex. The influence of main factors (solution pH, colligend concentration, molar ratio $C_{BAO} : C_{Cu(II)}$, air flow, flotation time so on) on the separation efficiency (%R) was studied and the optimal parameters were established. The sublate isolated at optimum parameters, has been investigated by physico – chemical methods: FT-IR spectrometry, thermal analysis, reflectance electronic spectra and elemental chemical analysis, for interaction of collector – colligend. Under the studied conditions, 2-hydroxy-5-nonyl-benzaldoxime was found to be effective collector for copper removal with almost 100% separation yield achived.

Keywords: ion flotation, Cu(II), 2-hydroxy-5-nonyl-benzaldoxime, diluted aqueous solution

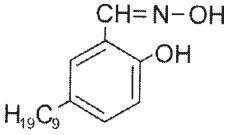
Separarea Cu(II) din soluþii apoase diluate este studiatã atât pentru protecþia mediului înconjurător, cât ºi pentru recuperarea acestui metal valoros. Pentru separarea metalelor grele din soluþii apoase existã mai multe metode ca: precipitare, coagulare, filtrare, extracþie cu solvenþi, schimb ionic, osmozã inversã, flotaþie º.a. [1-6]. Dintre acestea flotaþia cu variantele ei (flotaþia ionicã, a precipitatelor ºi de adsorbþie coloidalã), prezintã o serie de avantaje ca: selectivitate, eficienþã, flexibilitate, rapiditate, economicitate º.a. [1-3]. Flotaþia ionicã se aplicã pentru separarea din soluþii apoase a ionilor, specii hidrofile – superficial inactive, cu ajutorul surfactanþilor ionici care îi transformã în specii hidrofobe. Transferul acestora din faza lichidã în spumã se realizeazã prin intermediul unui flux de microbule care permite separarea ºi concentrarea speciilor ionice într-un volum mic de spumã colapsatã [1, 4, 6].

În ultimele douã decenii s-au facut progrese semnificative în domeniul reactivilor chimici utilizaþi în tehnicile flotaþiei, al carei succes depinde ºi de folosirea unor reactivi organici eficienþi pentru o separare cantitativã a ionilor metalici, cu controlul atent al balanþei hidrofil/hidrofob, în sensul creºterii hidrofobiei speciilor ce fac obiectul separãrii [7]. Ultimele descoperiri semnalate în domeniu includ atât noi reactivi chimici cât ºi reactivi cunoscuþi cãrora li se studiazã aplicaþii noi [7, 8, 9].

Diversitatea tehnologiilor generatoare de poluanþi ºi creºterea cerinþelor pentru tehnicile de separare implicã folosirea flotaþiei ca metodã de separare – recuperare ºi implicit necesitã noi reactivi de flotaþie mai economici, versatili ºi mai ecologici. [1, 7, 8].

Obiectivul acestei lucrări este de a prezenta 2-hidroxi-5-nonilbenzaldoxima – ca un reactiv colector versatil pentru separarea Cu(II) din soluþii apoase diluate prin flotaþie (tehnica DAF) ºi de a include acest reactiv în categoria colectorilor utilizaþi în flotaþia ionicã. Selecþia 2-hidroxi-5-nonilbenzaldoximei drept reactiv colector, are la bazã trei considerente:

- este un compus cu structurã heteropolarã, caracteristicã substanþelor tensioactive, are lanþ hidrocarbonat liniar cu C > 8, respectiv $–C_9H_{19}$, ºi douã grupări polare chelatizante, –OH ºi =N-OH:



2-hidroxi-5-nonilbenzaldoxima (BAO)

- poate interacþiona cu Cu(II) care are afinitate pentru liganzi cu N donor, cu formare de complecºi chelaþi stabili [10-12];
- datele din literaturã o încadrează în clasa salicil-aldoximelor, reactivi analitici utilizaþi în tehnici de separare a ionilor metalici prin extracþie cu solvenþi [13-16].

Pe baza acestor aspecte s-a considerat oportun un studiu privind funcþia de ligand în cazul grefării pe nucleul benzenic a unui radical alchil cu C > 8.

Partea experimentalã

Reactivi: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (Merck) din care s-a preparat soluþia stoc 0,05 M, folositã în continuare pentru prepararea soluþiilor de lucru în domeniul de concentraþie de 20 – 500 mg/L; 2-hidroxi-5-nonilbenzaldoximã (BAO) din care s-a preparat soluþia 0,05 M în etanol p.a.; soluþii KOH 1M si 0,1 M, utilizate ca regulator de *p*H.

Echipamente: instalaþie de flotaþie cu aer dizolvat cu dimensiunea celulei h = 30 cm, ϕ = 4,5 cm [1]; pH-metru A 250 ORION; spectrofotometru de absorbþie atomicã PAY UNICAM SP9; spectrometru FT – IR 620, Jasco, Japonia (domeniul 4000 – 400 cm^{-1}), pastilã în KBr spectralã (Merck), ~ 0,30 g KBr + ~ 0,003 g substanþã analizatã; spectrometru UV – VIS – NIR V 570, Jasco, Japonia (domeniul 230 – 2300 nm); analiza de reflexie difuzã executatã cu dispozitivul ILN - 472 dotat cu sferã integratoare; derivatograf Erdey-Paulik: interval de temperaturã: t_i = 24 ºC; t_f = 1000 ºC, cu Δt = 10 ºC/min,

* *Tel.: 0727717036*

masă probă luată în lucru, m_p = 50 – 100 mg, sensibilitatea canalului de masură: S_{TG} = 250μV, S_T = 500 μV, S_{DTG} = 500 μV, S_{DTA} = 500 μV, sensibilitatea balanței, S_B = 500 mg, viteza hârtiei pentru înregistrare: v_h = 2 mm/min.

Metodologie

Experimentele de flotație ionică (tehnica DAF) efectuate în scopul separării Cu(II) din sisteme apoase diluate (probe model), în prezența 2-hidroxi-5-nonilbenzaldoximei, au urmărit: studiul factorilor care influențează eficiența separării, în vederea stabilirii parametrilor optimi de separare: *p*H-ul, prin funcția R% = f(*p*H); concentrația colectorului, prin raportul molar colector – coligand, prin funcția R% = f(C_{BAO}:$C_{Cu(II)}$); concentrația coligandului, prin funcția R% = f($C_{Cu(II)}$); gazul necesar formării fluxului de microbule, prin funcția R% = f(p), raportul de diluție, prin %R = f(V_{proba}:$V_{apa\ pres}$) și echilibrul de separare, prin R% = f($\tau_{flotație}$).

Sublatul format prin interacția BAO – Cu(II) la parametri optimi s-a caracterizat prin metode specifice chimiei coordinative, în vederea stabilirii interacției BAO – Cu(II), iar compoziția probabilă a sublatului, geometria și stoichiometria speciilor formate, s-a stabilit prin corelarea datelor oferite de analizele spectrale FT-IR și electronice în reflexie, analiză termică și analiză chimică elementală.

Concentrația ionului metalic remanent s-a determinat prin spectrometrie de absorbție atomică, utilizând două variante: fără decantarea efluentului (end) și cu decantarea efluentului (ed). Randamentele de separare s-au calculat cu relația: $R\% = \left(1 - \frac{C_f}{C_i}\right) \cdot 100$

unde:

C_f = concentrația finală a Cu(II) (mg/L);

C_i = concentrația inițială a Cu(II) (mg/L).

Rezultate și discuții

Factori de influență în vederea stabilirii parametrilor optimi de separare

*p*H-ul soluției

Majoritatea cationilor metalici se află în soluții apoase sub formă de aquacomplecși $[M(H_2O)_x]^{n+}$. Pentru orice specie chimică există un anumit *p*H la care flotația ionilor se realizează cu randament maxim, acesta diferă de la specie la specie și corespunde punctului de minimă hidratare [1]. În figura 1 se prezintă diagrama de echilibru a speciilor Cu(II) la diferite valori ale *p*H [17]. Formele aquatate sunt stabile la valori mici ale *p*H-ului. Creșterea *p*H-ului favorizează echilibrele de deprotonare ale aquacomplecșilor cu formarea de specii polimere de tip hidroxoaquacomplecși care în final trec în hidroxospecii insolubile. Astfel, prin olare și oxolare balanța hidrofil - hidrofob se deplasează în sensul accentuării hidrofobiei, respectiv al creșterii flotabilității [1].

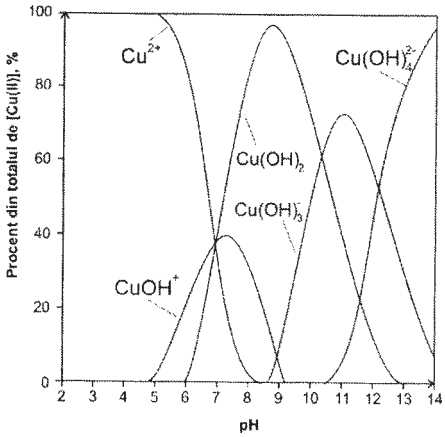


Fig. 1. Speciațiile Cu(II), funcție de *p*H, în sistemul Cu(II) - H_2O [7]

Pentru studiul influenței *p*H-ului asupra separării Cu(II) cu colector 2-hidroxi-5-nonilbenzaldoxima s-au efectuat experimente pe soluții model de Cu(II) ($C_{i\ Cu(II)}$ = 200 mg/L), pentru 4 rapoarte molare C_{BAO} : $C_{Cu(II)}$ (1,1:1; 1:1; $5 \cdot 10^{-5}$:1; $1 \cdot 10^{-1}$:1), variind *p*H-ul soluției (3,5 ≤ *p*H ≤ 9). Rezultatele experimentale reprezentate prin funcțiile R = f(*p*H) și $C_{f\ Cu(II)}$ = f(*p*H) (fig. 2 a, b) evidențiază următoarele:

- la valori mici ale *p*H (3,5 ≤ *p*H ≤ 6) randamentele de separare sunt foarte mici, ionul Cu(II) rămâne în cantitate mare în soluție ($C_{f\ Cu(II)}$ = 138 – 100 mg/L), ceea ce se poate explica prin stabilitatea aquacomplecșilor în aceste condiții, când la *p*H mic, nu se formează un complex stabil chelat BAO – Cu(II), și apare o competiție între speciile hidrolizate ale Cu(II) (ex. $CuOH^+$, fig.1) și colector pentru atașarea la suprafața bulelor de aer, astfel încât flotează colectorul liber și nu complexul BAO - Cu(II);
- în probele decantate, la *p*H ~ 7 ce corespunde și formării precipitatului de $Cu(OH)_2$, are loc o creștere bruscă a eficienței separării, aceasta atingând valori > 99,7%, iar în domeniul 7 ≤ *p*H ≤ 9, curba prezintă un palier, eficiența separarii menținându-se în intervalul 99,7 – 99,9%;

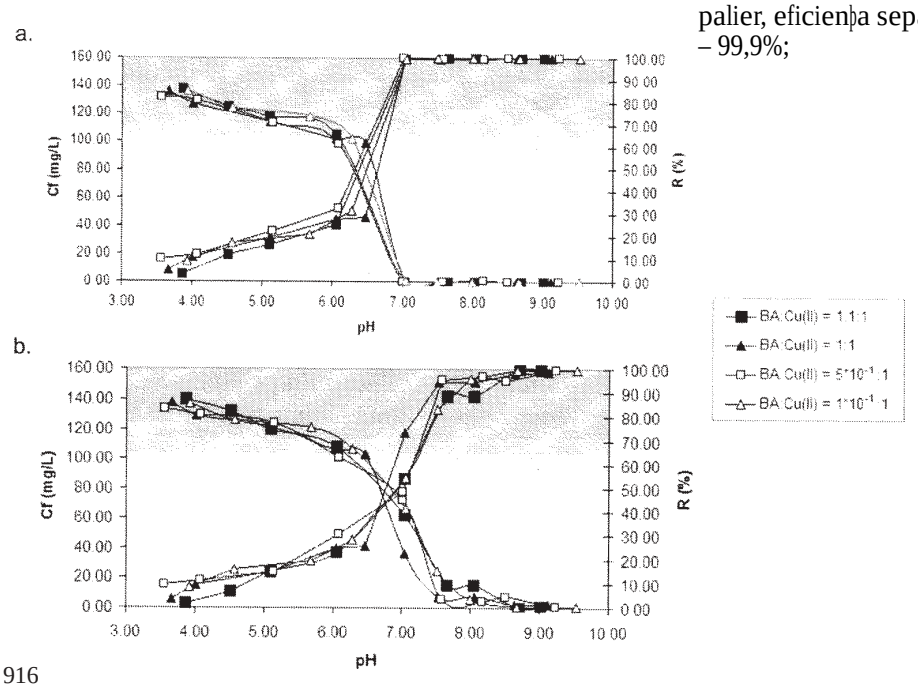


Fig. 2. Funcțiile R = f(pH) și R = f($C_{f\ Cu(II)}$), în sistemul 2-hidroxi-5-nonilbenzaldoxima - Cu(II), a – efluent decantat; b – efluent nedecantat
$C_{i\ Cu(II)}$ = 200 mg/L; $V_{probă}$ = 150 mL; $V_{probă}$: $V_{apă\ pres.}$ = 3 : 1; p = $4.5 \cdot 10^5$ N/m²; $\tau_{flotație}$ = 5 min.

Tabelul 1

INFLUENÞA RAPORTULUI MOLAR C_{BAO} : $C_{Cu(II)}$ ASUPRA EFICIENÞEI SEPARĂRII Cu(II), PRIN FLOTAÞIA IONICĂ (DAF).

$C_{i\ Cu(II)}$ = 200 mg/L; $V_{probă}$ = 150 mL; $V_{probă}$: $V_{apă\ pres.}$ = 3 : 1; p = 4,5 · 10^5 N/m^2; $\tau_{flotaţie}$ = 5 min

Rap. molar BAO:Cu(II)	$C_{i\ corecţie\ Cu(II)}$ (mg/L)	pH	$h_{spumă}$ (mm)	$C_{f\ Cu(II)}$ (mg/L)		R (%)	
				ed	end	ed	end
1.1:1	134,17	8,0	11	0,26	5,12	99,81	96,18
	133,81	8,5	11	0,14	0,23	99,90	99,83
	133,39	9,0	11	0,12	0,38	99,91	99,72
1:1	135,01	8,0	11	0,25	3,35	99,81	97,52
	134,89	8,5	10	0,28	2,14	99,79	98,41
	134,71	9,0	10	0,18	2,03	99,87	98,49
$5\cdot10^{-1}$:1	139,73	8,0	10	0,41	2,25	99,71	98,39
	139,60	8,5	10	0,23	1,85	99,84	98,68
	139,40	9,0	10	0,05	0,75	99,96	99,46
$1\cdot10^{-1}$:1	143,47	8,0	10	0,20	2,11	99,86	98,53
	143,40	8,5	10	0,26	0,86	99,82	99,40
	143,13	9,0	9	0,04	0,42	99,97	99,71

- pentru probele nedecantate, randamentele maxime, 98,4 ≤ R% ≤ 99,8, se obţin la valorile *p*H= 8,5 – 9;

- se evidenţiazã valori maxime ale %R pentru toate cele 4 rapoarte molare studiate la *p*H = 9, de aceea, în experimentele efectuate în continuare, pentru acest sistem, s-a adoptat *p*H = 9 ca fiind optim pentru separarea Cu(II).

Raportul molar C_{BAO} : $C_{Cu(II)}$: Raportul molar optim C_{BAO} : $C_{Cu(II)}$ s-a urmãrit pentru un domeniu larg de valori, în acest scop s-a studiat funcţia R = f(C_{BAO} : $C_{Cu(II)}$) pentru *p*H = 8; 8,5 ºi 9. Rezultatele obţinute sunt prezentate în tabelul 1 ºi permit urmãtoarele observaţii:

- pentru raportul molar C_{BAO} : $C_{Cu(II)}$ = 1 ºi cea cu exces 10% colector, sublatul se concentrează într-o spumã compactã de culoare verde închis, însoţitã de valori maxime ale eficienţei separãrii, atât în efluentul decantat, cât ºi în cel nedecantat (98,49 ≤ %R ≤ 99,91) la *p*H = 9;

- pentru cele 2 rapoarte substoichiometrice studiate ($5\cdot10^{-1}$:1 ºi $1\cdot10^{-1}$:1), sublaturile obţinute au culoarea verde pal, ceea ce s-ar putea explica prin prezenţa în sublat ºi a hidroxospeciei Cu(II), mai ales pentru raportul $1\cdot10^{-1}$:1, cantitatea de 2-hidroxi-5-nonilbenzaldoxima nefiind suficientã pentru separarea totalã a Cu(II) din soluţie sub formã de complex chelat;

- atât pentru raportul molar C_{BAO} : $C_{Cu(II)}$ = $5\cdot10^{-1}$:1 cât ºi pentru $1\cdot10^{-1}$:1 se obţin rezultate mai bune, comparativ cu 1:1 ºi 1,1:1, radamentele de separare fiind cuprinse în intervalul 99,46 ≤ %R ≤ 99,97.

Concentraţia ionului metalic. Pentru a stabili domeniul de concentraţii ale Cu(II) în vederea separarãrii cantitative a acestuia cu colector BAO, s-au efectuat experimente de flotaţie, pe un domeniu de concentraţii iniţiale de $C_{i\ Cu(II)}$ = 20 ÷ 500 mg/L ($C_{i\ corecţie\ Cu(II)}$ = 15 ÷ 338 mg/L), la 3 rapoarte molare.

Datele prezentate în tabelul 2 evidenţiazã randamente de separare mari pentru probele decantate pe tot domeniul de concentraţie studiat, acesta crescând treptat odatã cu creºterea concentraţiei Cu(II). Randamentele scãzute obţinute în probele nedecantate, pentru concentraţii mici ar putea fi explicate prin faptul cã la concentraţii ale Cu(II) < 50 mg/L precipitatul nu are o stabilitate ºi compactitate care sã favorizeze separarea din mediul lichid a acestuia, creºterea ºi limitarea concentraţiei Cu(II) din proba iniţialã trebuie sã se asocieze ºi cu cantitatea de colector întrucât utilizarea unor cantitãţi mari de reactiv colector poate influenţa negativ eficienţa flotaţiei.

Eficienţe de separare bune (pentru ambele probe, decantate ºi nedecantate) se obţin pentru o concentraţie iniţialã corectatã de ion metalic de 141 mg/L ºi raport molar

Tabelul 2

INFLUENÞA $C_{i\ Cu(II)}$ ASUPRA EFICIENÞEI SEPARĂRII Cu(II), PRIN FLOTAÞIA IONICĂ (DAF)

$V_{probă}$ = 150 mL; pH = 9; $V_{probă}$: $V_{apă\ pres.}$ = 3 : 1; p = 4,5 · 10^5 N/m^2; $\tau_{flotaţie}$ = 5 min

Rap. molar BAO:Cu(II)	$C_{i\ Cu(II)}$ (mg/L)	$C_{i\ corecţie\ Cu(II)}$ (mg/L)	$h_{spumă}$ (mm)	$C_{f\ Cu(II)}$ (mg/L)		R (%)	
				ed	end	ed	end
1:1	20	14,82	3	0,14	1,28	99,06	91,36
	50	36,66	4	0,32	3,25	99,13	91,14
	100	72,05	9	0,16	5,27	99,78	92,61
	200	137,68	10	0,23	11,00	99,83	92,01
	500	306,37	19	0,18	15,00	99,94	95,10
$5\cdot10^{-1}$:1	20	14,89	2	0,39	1,48	97,38	90,06
	50	36,82	4	0,34	3,50	99,08	90,49
	100	72,60	8	0,17	5,25	99,77	92,77
	200	141,04	10	0,11	3,00	99,92	97,87
	500	323,41	15	0,19	7,00	99,94	97,84
$1\cdot10^{-1}$:1	20	14,92	1	0,51	1,55	96,58	89,61
	50	37,00	4	0,32	3,75	99,14	89,87
	100	73,28	7	0,19	7,25	99,74	90,11
	200	143,95	10	0,26	8,00	99,82	94,44
	500	338,14	10	0,16	24,00	99,95	92,90

Tabelul 3

INFLUENÞA PRESIUNII ASUPRA EFICIENÞEI SEPARĂRII Cu(II), PRIN FLOTAÞIA IONICĂ (DAF).

$C_{i\,Cu(II)}$ = 200 mg/L; $V_{probă}$ = 150 mL; *p*H = 9; $V_{probă} : V_{apă\ pres.}$ = 3 : 1; $\tau_{flotaţie}$ = 5 min

Rap. molar BAO:Cu(II)	$C_{i\ corecţie\ Cu(II)}$ (mg/L)	$P \cdot 10^{-5}$ (N/m^2)	$h_{spumă}$ (mm)	$C_{f\ Cu(II)}$ (mg/L)		R (%)	
				ed	end	ed	end
1:1	135,07	3	15	0,03	2,07	99,98	98,47
		3,5	17	0,08	2,66	99,94	98,03
		4	20	0,03	2,01	99,98	98,51
		4,5	16	0,00	0,28	100,00	99,79
		5	14	0,02	0,33	99,99	99,76
$5 \cdot 10^{-1}$:1	138,57	3	10	0,04	8,03	99,97	94,21
		3,5	10-11	0,05	3,44	99,96	97,52
		4	13-14	0,48	1,00	99,65	99,28
		4,5	12-13	0,02	0,31	99,99	99,78
		5	10	0,03	0,34	99,98	99,75

Tabelul 4

INFLUENÞA $V_{probă} : V_{apă\ pres.}$ ASUPRA EFICIENÞEI SEPARĂRII Cu(II), PRIN FLOTAÞIA IONICĂ (DAF).

$C_{i\,Cu(II)}$ = 200 mg/L; $V_{probă}$ = 150 mL; *p*H = 9; p = 4,5 · 10^5 N/m^2; $\tau_{flotaţie}$ = 5 min

Rap. molar BAO:Cu(II)	$C_{i\ corecţie\ Cu(II)}$ (mg/L)	$V_{probă} : V_{apă\ pres.}$ (mL)	$h_{spumă}$ (mm)	$C_{f\ Cu(II)}$ (mg/L)		R (%)	
				ed	end	ed	end
1:1	135	3:1	13	0,01	0,31	99,99	99,77
	121,4	2:1	14	0,03	1,08	99,98	99,11
	110,2	1.5:1	15	0,02	1,17	99,98	98,94
	93,1	1:1	14	0,27	3,03	99,71	96,75
	75,5	1:1.5	20	0,33	3,22	99,56	95,74
$5 \cdot 10^{-1}$:1	138,6	3:1	20	0,03	4,03	99,98	97,09
	124,2	2:1	17	0,10	4,27	99,92	96,56
	112,6	1.5:1	16	0,09	4,86	99,92	95,68
	94,8	1:1	15	0,07	5,00	99,93	94,73
	76,6	1:1.5	10	0,09	5,89	99,88	92,31

$C_{BAO} : C_{Cu(II)} = 5 \cdot 10^{-1}$:1 (97,9 (end) ≤ %R ≤ 99,9 (ed), respectiv pentru o concentraţie iniţială corectată de ion metalic de 143 mg/L Cu(II) ºi raport $C_{BAO} : C_{Cu(II)} = 1 \cdot 10^{-1}$:1 (94,4 (end) ≤ %R ≤ 99,8 (ed)). ªi o concentraţie corectată de 323 mg/L Cu(II) a condus la eficienţe de separare la fel de bune, pentru un raport molar $C_{BAO} : C_{Cu(II)} = 5 \cdot 10^{-1}$:1 (97,8 (end) ≤ %R ≤ 99,9 (ed)).

Fluxul gazos. Fluxul gazos reprezintă o funcţie activă la flotarea complecºilor formaţi în urma procesului de flotaţie, bulele de gaz având rolul de a transporta sublatul din mediu lichid la suprafaţa coloanei de lichid cu evitarea redispersiei complexului în soluţia apoasă. Studiul influenţei fluxului gazos asupra eficienţei separării Cu(II) cu colector 2-hidroxi-5-nonilbenzaldoximă s-a urmărit prin efectuarea testelor de flotaţie, la diferite valori ale presiunii ($3 \cdot 10^5$ N/m^2 ≤ P ≤ $5 \cdot 10^5$ N/m^2), păstrând însă ceilalţi parametri ai procesului constanţi.

Randamente maxime de separare cu valori de 98,9% ≤ R ≤ 9,1% în efluenţii decantaţi ºi 97,4% ≤ R ≤ 98,2% în cei nedecantaţi, sunt obţinute la presiuni ale aerului din celulă cuprinse între $4 \cdot 10^5$ N/m^2 ≤ P ≤ $4,5 \cdot 10^5$ N/m^2 (tabelul 3).

Raportul de diluţie. Pentru a verifica rezultatele cercetărilor anterioare în care s-a utilizat un raport de diluţie constant $V_{probă} : V_{apă\ pres.}$ = 3:1 s-a efectuat un nou set de experimente pentru soluţii iniţiale de 200 mg/L Cu(II), la 2 rapoarte molare $C_{BAO} : C_{Cu(II)}$, la diferite rapoarte de diluţie (tabelul 4). Rezultate bune s-au obţinut pentru rapoarte ce variază de la 3:1 ÷ 1,5:1, însă aºa cum era de aºteptat, o eficienţă maximă se obţine la un raport de diluţie $V_{probă}:V_{apă\ pres.}$ = 3:1, considerat optim.

Echilibrul de separare. Studiul echilibrului de separare efectuat la parametri optimi (*p*H, $C_{BAO} : C_{Cu(II)}$, $C_{i\,Cu(II)}$, $V_{probă} : V_{apă\ pres.}$ s.a.) urmăreºte evoluţia eficienţei de separare în timp. Curbele R = f(timp) reprezentate în fig. 3. a. ºi b. evidenţiază o creºtere a eficienţei separării odată cu creºterea timpului de flotaţie, observându-se instalarea rapidă a echilibrului de separare, τ ~1 min. pentru ambele rapoarte molare studiate:

- pentru probele nedecantate se obţin randamente de separare ridicate: 97,58% (pentru un raport $C_{BAO} : C_{Cu(II)} = 5 \cdot 10^{-1}$:1) ºi 98,57% (pentru un raport $C_{BAO} : C_{Cu(II)}$ = 1:1);
- pentru probele decantate, randamentele de separare sunt maxime: 99,91% (pentru un raport $C_{BAO} : C_{Cu(II)}$ = 1:1) ºi 99,96% (pentru un raport $C_{BAO} : C_{Cu(II)} = 1 \cdot 10^{-1}$:1);

Reproductibilitatea separării este o etapă a cercetării prin care se verifică la parametri optimi, intervalul de încredere al rezultatelor obţinute, exprimate prin $C_{f\,Cu(II)}$. În acest scop s-au efectuat determinări pe 6 probe identice (tabelul 5), pentru o soluţie cu $C_{i\,Cu(II)}$ = 200 mg/L, prelucrarea rezultatelor fiind realizată prin metoda Student. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 5.

- pentru probele decantate exista o probabilitate P = 95% ca $C_{fCu(II)}$ = 0,073 ± 0,063 (la raport molar $C_{BAO}:C_{Cu(II)}$ = 1:1);
- pentru probele nedecantate exista o probabilitate P = 99% ca $C_{fCu(II)}$ = 2,193 ± 0,415 (la raport molar $C_{BAO}:C_{Cu(II)}$ = 1:1) ºi $C_{fCu(II)}$ = 0,757±0,584 (la raport molar $C_{BAO}:C_{Cu(II)} = 5 \cdot 10^{-1}$:1).

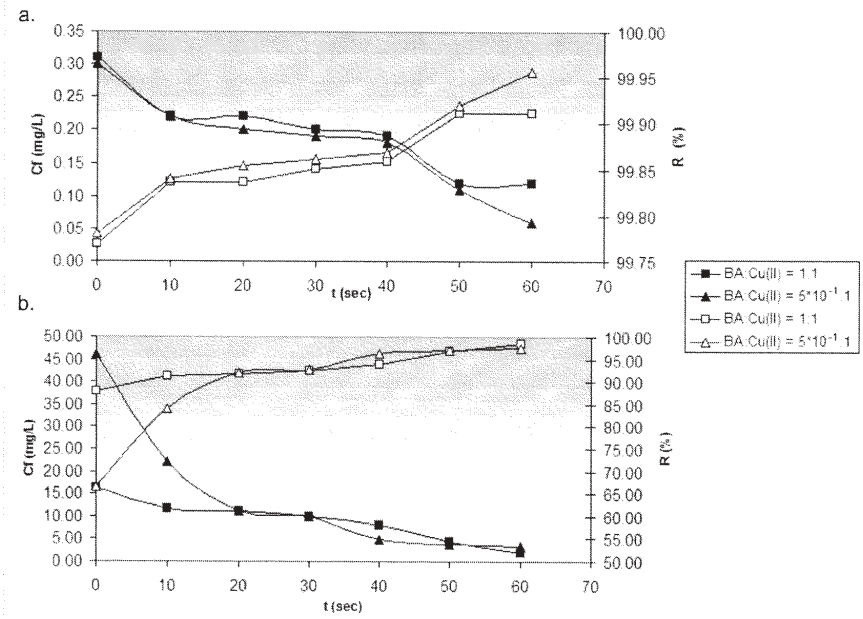


Fig. 3. Funcţia R = f(τ) şi R = f($C_{f\ Cu(II)}$), în sistemul 2-hidroxi-5-nonil-benzaldoxima - Cu(II), a – efluent decantat; b – efluent nedecantat $C_{i\ Cu(II)}$ = 200 mg/L; $V_{probă}$ = 150 mL; *p*H = 9; $V_{probă}$: $V_{apă\ pres.}$ = 3 : 1; p = 4,5 · 10^5 N/m^2

Interacţia 2-hidroxi-5-nonilbenzaldoxima – Cu(II)

Speciile insolubile izolate prin flotaţie în sistemul 2-hidroxi-5-nonilbenzaldoxima – Cu(II), la *p*H optim şi rapoarte molare C_{BAO}:$C_{Cu(II)}$ = 1 şi 5. 10^{-1}:1, au fost caracterizate prin analiză spectrală FT-IR, spectre electronice în reflexie, analiză termică şi analiză chimică elementală. Pentru comparaţie s-au efectuat acelea şi investigaţii hidroxidului metalic şi colectorului liber.

Spectrele FT-IR

În tabelul 6 sunt prezentate benzile de absorbţie IR precum şi atribuirile acestora pentru colector (2-hidroxi-5-nonilbenzaldoxima), hidroxid de cupru şi pentru sublaturile obţinute în sistemul BAO : Cu(II), la cele două rapoarte molare.

O analiză comparativă a datelor din tabelul 6 permite următoarele observaţii:

Pentru sublatul izolat la raport molar C_{BAO}: $C_{Cu(II)}$ = 1:1:

- în spectrul FT-IR al sublatului, vibraţia de întindere a OH-ului fenolic este mult largită şi deplasată catre o frecvenţă mai mare, respectiv ν_{OH} = 3222,19 cm^{-1}, faţă de colectorul liber (ν_{OH} = 3178,21 cm^{-1}) ceea ce s-ar putea datora deprotonării gruparii hidroxil şi legarea Cu(II) la O fenolic;

- coordinarea ionului metalic la oxigenul fenolic este confirmată şi de deplasarea benzii $\nu_{C\text{-}O(H)}$ de la 1244,2 cm^{-1} în ligandul liber, la o frecvenţă mai mare cu ~ 25 cm^{-1}, respectiv la 1269,22 cm^{-1} în sublat.

- banda de intensitate mică de la 1608,26 cm^{-1} din spectrul 2-hidroxi-5-nonil-benzaldoximei atribuită legăturii azometinice C = N din grupa oximino, apare cu aceea şi intensitate în spectrul complexului BAO – Cu(II), şi la o frecvenţă foarte puţin modificată, respectiv 1609,24 cm^{-1}, ceea ce sugerează o coordinare slabă a atomului de N din gruparea oximino;

- maximul de intensitate medie specific legăturii N–O din gruparea oximino, situat în spectrul colectorului liber la 1009,26 cm^{-1} apare în complex la 1025,20 cm^{-1}, cu o intensitate mult scăzută, fapt ce poate fi atribuit implicării atomului de O oximic la formarea legăturii O–Cu;

Tabelul 5

REPRODUCTIBILITATEA SEPARĂRII Cu(II) CU COLECTOR 2-HIDROXI-5-NONILBENZALDOXIMĂ

Nr. pr.	Caracteristici probă flotată	$C_{f\ Cu(II)}$ [mg/L]		Probabilitate statistică	
		ed	end	Probe decantate	Probe nedecantate
1	$C_{i\ Cu(II)}$ = 200 mg/L $V_{probă}$= 150 mL pH = 9 $V_{probă}$:$V_{apă\ pres.}$ = 3:1 P = 4,5·10^5 N/m^2 C_{BAO}:$C_{Cu(II)}$ = 1:1	0,18	2,03	$\overline{X}$ = 0,093 S = 0,0904 $S_{\overline{x}}$ = 0,0369	$\overline{X}$ = 2,193 S = 0,2527 $S_{\overline{x}}$ = 0,1031
2		0,23	2,07		
3		0,03	2,01		
4		0,08	2,66		
5		0,03	2,08	**P=95%**, t·Sx=0,0948, $C_{f\ Cu(II)}$ = 0,093 ± 0,094	**P=95%,** t·Sx= 0,2649, $C_{f\ Cu(II)}$ = 2,193 ± 0,265
6		0,01	2,31		**P=99%,** t·Sx= 0,4154, $C_{f\ Cu(II)}$ = 2,193 ± 0,415
1	$C_{i\ Cu(II)}$ = 200 mg/L $V_{probă}$= 150 mL pH = 9 $V_{probă}$:$V_{apă\ pres.}$ = 3:1 P = 4,5·10^5 N/m^2 C_{BAO}:$C_{Cu(II)}$ = 5·10^{-1}:1	0,03	0,34	$\overline{X}$ = 0,073 S = 0,0604 $S_{\overline{x}}$ = 0,0246	$\overline{X}$ = 0,757 S = 0,3550 $S_{\overline{x}}$ = 0,1449
2		0,18	1,00		
3		0,02	0,31		
4		0,11	1,10		
5		0,05	0,75	**P=95%,** t·Sx= 0,0632, $C_{f\ Cu(II)}$ = 0,073 ± 0,063	**P=95%,** t·Sx= 0,3723, $C_{f\ Cu(II)}$ = 0,757 ± 0,372
6		0,05	1,04		**P=99%,** t·Sx= 0,5839, $C_{f\ Cu(II)}$ = 0,757 ± 0,584

Compus				Atribuiri (cm^{-1})
$Cu(OH)_2$	BAO	BAO:Cu(II) = 1:1	BAO:Cu(II) = $5\cdot10^{-1}$:1	
3568,54	-	-	-	ν_{O-H} liber (apă)
3435,50	-	-	**3396,21**	ν_{O-H} as (apă)
-	**3178,21**	**3222,19**	-	ν_{O-H} as (fenol)
-	2959,13	2958,10	2958,15	$\nu_{CH\ 3\ asym}$ (alif.)
-	2932,15	2932,12	2925,18	$\nu_{CH2\ asym}$ (alif.)
-	2873,16	2870,14	2870,20	$\nu_{CH3\ sym}$ (alif.)
-	**1608,26**	**1609,24**	**1608,30**	$\nu_{C=N}$
1633,65	-	**1636,25**	**1636,31**	δ_{H-OH}
-	1555,26	1542,28	-	ν_{C-C} (arom.)
-	1465,18	1475,13	1475,17	ν_{C-C} (arom.)
-	1383,21	1380,20	1382,23	$\delta_{CH\ 2sym}$ (alif.)
-	**1269,22**	**1294,20**	**1295,27**	$\nu_{C-O(H)}$
-	1197,27	1182,25	-	ν_{C-C} (alif.)
-	1133,31	-	-	
-	1043,30	~ 1043	-	
1111,64	-	-	**1108,25**	ν_{M-OH}
-	**1009,26**	**1025,20**	-	ν_{N-O}
933,63	-	**951,28**	**946,31**	ν_{Cu-O} hidroxocomplecşi
-	883,33	877,28	877,31	δ_{C-C} (arom.); δ_{C-H} (arom.)
832,62	-	**825,26**	**828,29**	$\rho_{r\ H2O}$ **(apa coordinata)**
-	828,33	-	-	δ_{C-C} (arom.) ; δ_{C-H} (arom.)
-	756,31	~ 750	-	
-	713,32	717,29	714,31	
704,58	-	-	-	δ_{M-O}
-	660,32	-	-	δ_{C-C} (arom.) ; δ_{C-H} (arom.)
595,61	-	**613,28**	**613,29**	$\gamma_{w\ H2O}$ **(apă coordinată)**
-	-	**472,26**	**470,25**	ν_{Cu-N}
-	-	-	**443,25**	
418,53	-	**411,27**	**411,18**	ν_{Cu-O}

Tabelul 6
BENZILE CARACTERISTICE PENTRU $Cu(OH)_2$, BAO, BAO:Cu(II) =1:1 ªI BAO:Cu(II) =$5\cdot10^{-1}$:1

- prezenţa unor legături M – O în structura complexului obţinut la C_{BAO}:$C_{Cu(II)}$ = 1:1 este semnalată de apariţia în spectru a unor benzi la 951,28 cm^{-1}, ºi respectiv 603 cm^{-1};

- apa coordinată este pusă în evidenţă prin prezenţa benzilor de absorbţie atribuite δ_{H-OH} la 1630 cm^{-1}, ρ_{H2O} din regiunea 820 cm^{-1} ºi $\gamma_{w\ H2O}$ de la 613 cm^{-1}.

Datele furnizate de analiza comparativă a spectrului sublatului obţinut la raportul C_{BAO} : $C_{Cu(II)}$ = 1:1, cu spectrele BAO ºi $Cu(OH)_2$, ar sugera o coordinare probabilă a Cu(II) prin atomul de O fenolic ºi atomul de O oximic, dar ºi o posibilă coordinare prin atomul de N oximic.

Pentru sublatul izolat la raport molar C_{BAO} : $C_{Cu(II)}$ = $5\cdot10^{-1}$:1:

- spectrul FT-IR al speciei insolubile izolate la acest raport conţine benzile de absorbţie caracteristice colectorului, dar ºi benzi noi. Aceste informaţii precum ºi apariţia benzilor de la 3396 cm^{-1} ºi 1108 cm^{-1}, atribuite vibraţiilor ν_{OH} ºi ν_{M-OH}, care se regăsesc ºi în spectrul hidroxidului de cupru, pot indica faptul că în acest caz nu se formează un compus bine definit ci probabil un amestec de aquahidroxospecii ale Cu(II) cu un chelat oximic.

Spectre electronice în reflexie. Stereochimia speciilor izolate s-a stabilit pe baza spectrelor electronice UV-VIS în reflexie (fig. 4). Alura spectrelor este asemănătoare ºi conţine o bandă largă la 684 nm obţinută prin suprapunerea tranziţilor *d – d*: $^2A(E_g) \rightarrow {}^2A\ (T_{2g})$ ºi $^2A_2(E_g) \rightarrow {}^2B\ (T_{2g})$ caracteristica ionului Cu^{2+} într-o geometrie *tetraedrică distorsionată.*

Spectrele conţin deasemenea în UV benzi de absorbţie proprii colectorului organic: la 296 nm datorate tranziţiei $\pi - \pi^*$ caracteristică nucleului aromatic, ºi la 356 nm, tranziţiei n – π^* a grupei azometinice.

Analiza termică permite aprecieri asupra stabilităţii ºi comportării termice a sublaturilor izolate, în intervalul 24 – 1000 ºC. Pentru o interpretare riguroasă s-au înregistrat termogramele colectorului organic (BAO) ºi ale hidoxidului de cupru în aceleaºi condiţii de lucru (fig. 5).

Examinarea curbelor TG, DTG si DTA a **$Cu(OH)_2$** arată prezenţa unor *procese endoterme* datorate pierderii apei de reţea ºi a grupărilor hidroxil. Endoefectul de la 754º C însoţit de o uºoară pierdere de masă ar putea fi atribuit produsului de reducere a

$$CuO : 2CuO \rightarrow Cu_2O + ½O_2$$

Examinarea derivatogramei colectorului 2-hidroxi-5-nonilbenzaldoxima arată că descompunerea termică are loc în 3 etape însoţite de pierderi mari de masă: T_1 = 184ºC, T_2 = 484ºC ºi T_3 = 765ºC. *Efectele exoterme* puternice care au loc arată complexitatea procesului de descompunere, respectiv combustie ºi eliminarea produºilor de ardere care se realizează treptat până la 765 ºC, după care colectorul este practic distrus complet.

Din examinarea curbelor TG, DTG ºi DTA ale sublatului izolat la raport C_{BAO} : $C_{Cu(II)}$ = 1:1 se constată că descompunerea termică are loc în 4 etape însoţite de pierderi de masa, prin *procese puternic exoterme.*

În prima etapă are loc descompunerea compusului ºi eliminarea apei T_1 = 227° C. *Exoefectele* de la 319° C ºi 416° C se datorează pirolizei colectorului ºi eliminarii

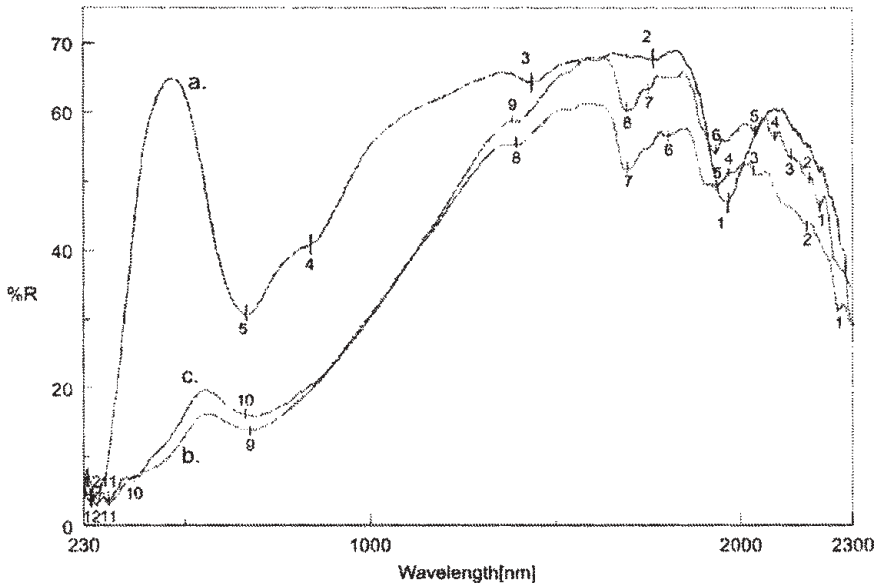


Fig. 4. Spectre electronice în reflexie
a. $Cu(OH)_2$; b. BAO – Cu(II) = 1:1;
c. BAO – Cu(II) = $5 \cdot 10^{-1}$:1

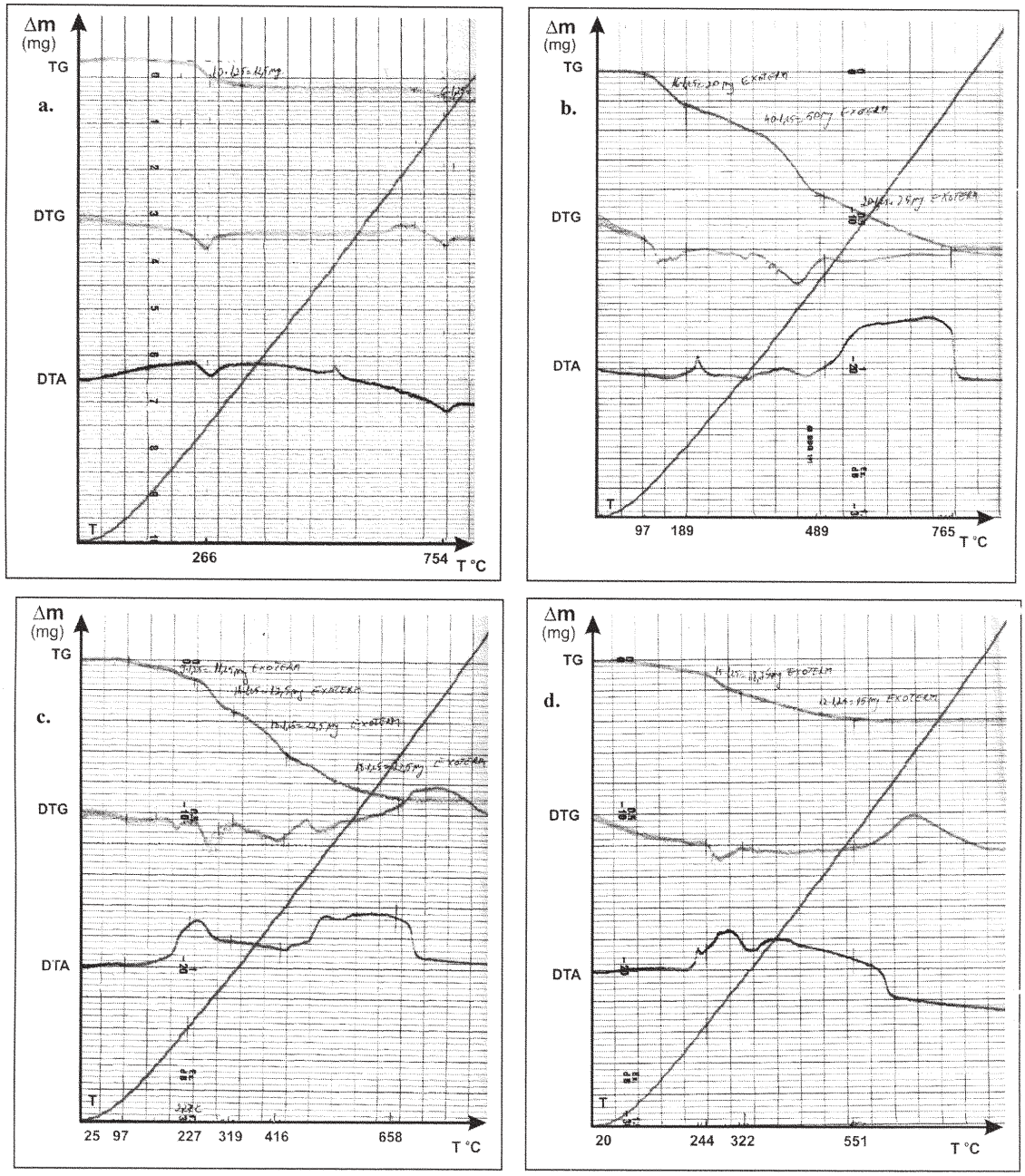


Fig. 5. Analiza termicã diferenţialã pentru sistemul BAO : Cu(II)
a. $Cu(OH)_2$; b. BAO; c. BAO – Cu(II) = 1: 1; d. BAO – Cu(II) = $5 \cdot 10^{-1}$: 1

Tabelul 7

ANALIZA CHIMICÃ ELEMENTALÃ PENTRU SISTEMUL BAO : Cu(II)

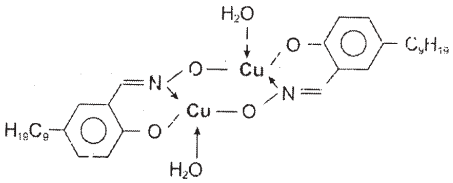
Sublat	Cu%		N%		Compoziția probabilă a sublaturilor
	exp.	calc.	exp.	calc.	
$C_{BAO} : C_{Cu(II)} = 1 : 1$	18,19	18,66	4,88	4,08	$Cu_2(BAO)_2(H_2O)_2$
$C_{BAO} : C_{Cu(II)} = 5\cdot10^{-1} : 1$	30,92	-	4,79	-	amestec

produºilor volatili. Efectul termic de la 668° C indicã formarea reziduului oxidic. Pierderea totalã de masã (Δm_t = 74%) concordã cu cea calculatã (Δm_t = 77%) ºi corespunde formãrii CuO ca produs final stabil.

Sublatul obþinut la un raport molar $C_{BAO} : C_{Cu(II)} = 5\cdot10^{-1} : 1$ se descompune în douã etape, însoþite de *procese exoterme*: în prima etapã, la T_1 = 322 ºC, are loc eliminarea apei ºi începe descompunerea colectorului organic, cu o pirdere de masa Δm_1 = 18,75 mg; în etapa a doua se înregistrează o pierdere de masã Δm_2 = 15 mg, la T_2 = 551 ºC.

Analiza chimicã elementalã. Tabelul 7 conþine rezultatele analizei chimice elementale ale sublaturilor studiate, care coroborate cu rezultatele spectrometriei FT-IR, ale spectrelor electronice în reflexie ºi ale analizei termice, permit o formulare probabilã a compoziþiei sublaturilor. Rezultatele obþinute sunt în bunã concordanþã cu cele calculate.

Prin interacþia 2-hidroxi-5-nonilbenzaldoximei cu ionul Cu(II), la un raport molar $C_{BAO} : C_{Cu(II)} = 1 : 1$, se formează un complex dimeric $Cu_2(BAO)_2(H_2O)_2$, cu o geometrie *tetraedricã distorsionatã*, în care BAO funcþionează ca ligand tridentat (ONO). Formula probabilã, atribuitã sublatului format prin studiul sistemului BAO : Cu(II), la un raport $C_{BAO} : C_{Cu(II)} = 1 : 1$:



Concluzii

În lucrare s-a studiat separararea ionului Cu(II), din sisteme apoase diluate prin flotaþie ionicã (tehnica DAF), în prezenþa unui colector chelatizant cu structurã heteropolarã specificã substanþelor tensioactive, nestudiat în literatura de specialitate.

Studiul factorilor de influenþã importanþi pentru stabilirea parametrilor optimi de separare ai ionului Cu(II) cu colector chelatizant 2-hidroxi-5-nonilbenzaldoxima din soluþii apoase monocomponente, corespunzatoare obþinerii unor valori maxime ale eficienþei separarii, au condus la urmãtoarele concluzii:

- la toate cele 4 rapoarte molare $C_{BAO} : C_{Cu(II)}$ studiate se evidenþiazã valori maxime ale R%, la un *p*H ~ 9 (99,87 ≤ R% ≤ 99, în efluenþii decantaþi, respectiv 98,5 ≤ R% ≤ 99,83, în efluenþii nedecantaþi);
- raportul molar optim $C_{BAO} : C_{Cu(II)} = 1\cdot10^{-1}:1$, pentru care 99,71 (end) ≤ R% ≤ 99,97 (ed);
- eficienþe de separare ridicate (pentru ambele probe decantate ºi nedecantate) se obþin pentru $C_{BAO} : C_{Cu(II)} = 5\cdot10^{-1}:1$, 97,87 (end) ≤ R% ≤ 99,92(ed).

Cercetãrile sistematice efectuate în scopul separarii Cu(II) prin flotaþie ionicã (tehnica DAF), în prezenþa 2-hidroxi-5-nonil-benzaldoximei au condus la obþinerea unor eficienþe maxime de separare (R > 99% (ed), R > 98,5% (end)), datoritã structurii heteropolare a acesteia, cu lanþ hidrocarbonat liniar cu C > 8, respectiv $-C_9H_{19}$, ºi douã grupãri polare chelatizante (–OH, =N–OH), dar ºi afinitãþii faþã de ionul metalic studiat, cu care poate forma complecºi chelaþi insolubili ºi stabili.

Sublaturile obþinute în sistemul BAO – Cu(II), la rapoarte molare $C_{BAO}:C_{Cu(II)}$ = 1:1, respectiv $C_{BAO}:C_{Cu(II)} = 5\cdot10^{-1}:1$, au fost caracterizate prin analize spectrale FT-IR, spectre electronice în reflexie, analizã termicã diferenþialã ºi analizã chimicã elementalã. Informaþiile obþinute au condus la stabilirea interacþiei BAO – Cu(II), respectiv a compoziþiei probabile a sublaturilor: sublatul izolat în procesul de flotaþie la un raport molar $C_{BAO}:C_{Cu(II)}$= 1:1 se prezintã sub forma de complex chelat dimeric de tip $Cu_2(BAO)_2(H_2O)_2$, ºi sub formã de amestec de aquahidroxospecii ale Cu(II) cu chelat oximic, pentru sublatul obþinut la raport molar $C_{BAO}:C_{Cu(II)} = 5\cdot10^{-1}:1$.

Cercetãrile efectuate confirmã aplicabilitatea 2-hidroxi-5-nonilbenzaldoximei care a avut ca rezultat obþinerea unor eficienþe maxime de separare a Cu(II) din sisteme apoase model, ceea ce duce la includerea lui în categoria colectorilor pentru flotaþia ionicã ºi susþin posibilitatea testãrii acestuia ºi pentru alþi ioni metalici cu afinitate faþã de atomi de O ºi N donori.

Bibliografie

1.STOICA L., Flotaþie ionicã ºi molecularã, Ed. Did. ºi Ped. Buc., 1997

2.MARCU GH., TURTUREANU A., Rev. Chim. (Bucureºti), **54**, nr. 1, 2003, p. 3

3.DOYLE F.M., Int. J. Miner. Process, 72, 2003,p. 387

4.LAZARIDIS N.K., PELEKA E.N., KARAPANTSIOS TH. D., MATIS K.A., Hydrometallurgy, 74, 2004, p. 149

5.YOUNG S.K., YOON S.C., LEE W., LEE Y.I., Bull. Korean. Chem. Soc., 2001, 22, nr. 8, 821

6.PAVLOVSKA G., CUNDEVA K., STAFILOV T., Sep. Sci. Tehol., 2000, 35, nr. 16, p. 2663

7.URBINA R.H., Mineral Processing and Extracting Metallurgy, 2003, 24, nr. 2, p. 139

8.KIRJAVAINEN, V., Fundamental concepts in flotation, Helsinki University of Technology, Mechanical Process Technology and Recycling, 2001

9.COCU F., STOICA L., LACATUSU I., Rev. Chim. (Bucureºti), **56**, nr. 12, 2005, p. 1252

10.COSTES J.P., DAHAN F., DUPUIS A., LAURENT J.P., J. Chem. Soc., Dalton Trans 1998, nr. 8, p. 1307 (C.A. 1998,128)

11.DREOS R., FELLUGA A., NARDIN G., RANDACCIO L., SIEGA P. – European Journal of Inorganic Chemistry, 2001 (4), 1081 (C.A. 2002, 137)

12.SULFAB Y., AL-SOGAIR, FAWZIYAH M., Transition Metal Chemistry 27, nr. 3, 2002, p. 299 (C.A. 2002, 137)

13.VIRNIG M.J, SUDDERTH, BRANTLEY R., US Pat. Publ. US 1999, 5,908,605, Appl. No. 707285

14.RITCEY G.M., PRICE K.T., LUCAS B.H., US Pat. Publ. US 1982, 4,362,607, US Appl. 284580

15.SUGARMAN A.D., CUPERTINO D.C., US Pat. Publ. US 6,733,688, 11 may, 2004, Appl 09/979,942

16.SEIDL P.R., CUNHA PINTO A. D., U.S.P. Apll. No. 10/084,613, Pub. No. US2002/0123650 A1, Pub. Date Sep. 5, 2002

17.FIONA M.D., ZHENDONG L., Journal of Colloidal and Interface Science, , 258, 2003, p. 396

Intrat în redacþie: 20.03.2007