



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 01118**

(22) Data de depozit: **16.11.2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.10.2013** BOPI nr. **10/2013**

(41) Data publicării cererii:  
**30.07.2012** BOPI nr. **7/2012**

(73) Titular:

- UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI,  
BD. MIHAIL KOGĂLNICEANU NR.36-46,  
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
- INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,  
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
METALE NEFEROASE ȘI RARE - IMNR,  
BD.BIRUIŢEI NR.102, PANTELIMON, IF,  
RO;
- INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI  
RADIĂȚIEI, STR.ATOMIȘTILOR NR.409,  
MĂGURELE, IF, RO;
- FILIALA INSTITUTUL DE CERCETĂRI ȘI  
MODERNIZĂRI ENERGETICE -  
ICEMENERG S.A.,  
BD. ENERGETICIENILOR NR.8, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO;
- ECOPROIECT S.R.L., ȘOS.BERCENI  
NR.4 A, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
- CEMACON S.A. ZALĂU, STR.FABRICII  
NR.1, ZALĂU, SJ, RO

(72) Inventatori:

- ZĂVOIANU RODICA,  
BD.BUCUREȘTII NOI NR.93-97, BL.B 3,  
SC.B, ET.2, AP.54, SECTOR 1,  
BUCUREȘTI, B, RO;

- SÂRBU LILIANA, STR.VALEA OLTULUI  
NR.16, BL.A 28, SC.C, ET.2, AP.37,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- MARA ELEONORA LUMINIȚA, STR.HUȘI  
NR.4, BL.B 35, SC.3, AP.9, ET.1,  
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
- BIRJEGA RUXANDRA,  
STR.GENERAL AV.ANDREI POPOVICI  
NR.6 A, SC.A, AP.14, SECTOR 1,  
BUCUREȘTI, B, RO;
- BOLMA AURELIA,  
BD.THEODOR PALLADY NR.19, BL.P 4,  
SC.A, ET.9, AP.29, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO;
- CRUCEANU ANCA, BD.TINERETULUI  
NR.55, BL.66, SC.B, ET.3, AP.50,  
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
- PAVEL OCTAVIAN DUMITRU,  
STR.CETATEA VECHĂ NR.2, BL.5, SC.A,  
AP.2, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
- BACALUM FĂNICĂ,  
STR.SERGEANT SCARLAT NR.2, BL.12,  
AP.35, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
- NICULESCU CRISTINA,  
STR.STOICA LUDESCU NR.13, SECTOR 1,  
BUCUREȘTI, B, RO;
- BUTKA COLOMAN,  
STR.LEONTIN GHERGARIU NR.9 C,  
ZALĂU, SJ, RO;
- NECHITA ELEONORA,  
STR.ANDREI ȘAGUNA NR.82, ZALĂU, SJ,  
RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:

- WO 2008066275 A1; EP 0520055 B1;  
EP 0536879 B2

(54) **COMPOZITE PE BAZĂ DE COMPUȘI DE TIP HIDROTALCIT  
ȘI TUF VULCANIC DE TIP CLINOPTILOLIT ȘI PROCEDEU DE  
OBȚINERE A ACESTORA**



# RO 127639 B1

1 Invenția se referă la compozite pe bază de compuși tip hidrotalcit și tuf vulcanic cu  
clinoptilolit, la procedeele de obținere a acestor materiale compozite și la utilizarea lor pentru  
3 purificarea apelor contaminate cu poluanți organici și metale grele.

5 Mineralul denumit hidrotalcit este un hidroxycarbonat dublu de magneziu și aluminiu, care  
corespunde formulei chimice  $Mg_3Al(OH)_8(CO_3)_{0,5} \cdot 2H_2O$ , care are proprietăți bazice și de  
7 schimbător de anioni. Datorită proprietăților fizico-chimice deosebite, acest compus are o gamă  
largă de utilizări și întrucât răspândirea sa în forma naturală este redusă, în ultimii ani s-au  
9 utilizat diverse modalități de sinteză, care au avut ca scop atât obținerea compusului similar cu  
cel natural prin metode cât mai ieftine, cât și modularea proprietăților de bazicitate și schimb  
11 ionic prin modificarea raportului între magneziu și aluminiu, substituirea parțială a magneziului  
și/sau aluminiului cu alte elemente care au raza ionică asemănătoare cu a Mg și a Al și pot  
13 adopta același sistem de coordinare, dar au proprietăți acido-bazice diferite și chiar proprietăți  
redox, precum și substituirea anionilor carbonat cu alți anioni (F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari,  
15 „Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and application” *Catalysis Today*  
11 (1991) 173-301). Compușii de sinteză cu formula chimică modificată sunt denumiți compuși  
17 de tip hidrotalcit și pot fi descriși de formula generală  $Mg_{x-y}M^{II}_yAl_{1-u}M^{III}_u(OH)_{2(x+1)}A_z^{y-} \cdot wH_2O$ , în  
care  $M^{II}$  poate fi un cation bivalent, cum ar fi  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ;  $M^{III}$  este un  
19 cation trivalent ( $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ),  $A_z^{y-}$  este un anion anorganic ( $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ) sau organic  
(ionii carboxilat, dodecilsulfonat etc.), cu sarcina  $y$  și fracția molară  $z$ , sau o combinație de diferiți  
21 anioni având aceeași sarcină sau sarcini diferite,  $x$  poate avea diferite valori cuprinse între 1,6  
și 8,  $y$  poate avea valori cuprinse între 0 și 8,  $u$  poate avea valori cuprinse între 0 și 1,  $w$  poate  
23 avea valori între 0,5 și 4.

25 Deși materialele de tip hidrotalcit au proprietăți adsorbante și de schimb ionic, ele nu  
prezintă eficiența economică necesară pentru a putea fi utilizate ca atare în epurarea apelor  
reziduale, datorită vitezei lente de difuziune a poluanților care se adsorb către centrul activ din  
27 interiorul particulelor de solid.

29 O metodă de îmbunătățire a accesibilității centrilor activi din compușii tip hidrotalcit este  
obținerea unor materiale compozite care conțin hidrotalcitul dispersat într-o matrice. Matricea  
31 utilizată poate să fie inertă sau poate avea o funcție complementară de adsorbant sau schimb-  
bător de ioni. Alegerea matricei se face în funcție de scopul în care se dorește a fi folosit  
materialul compozit. Pentru obținerea compozitelor ce conțin compuși tip hidrotalcit, se pot  
33 utiliza două metode: a) formarea acestora în prezența unei matrice, materialul compozit astfel  
rezultat fiind obținut *in situ* și depus pe materialul matrice, cum ar fi silicea, ca în brevetele  
35 **EP 0520055 B1** și **WO 92/11932**; b) amestecul fizic al hidrotalcitului cu matricea: cărbune activ,  
ca în brevetul **US 4458030**, alumina activată, ca în brevetul **US 4656156**, sau zeoliți sintetici,  
ca în brevetul **WO 2008/066275**.

37 Tuful vulcanic cu clinoptilolit este o materie primă larg răspândită în natură. Conținutul  
de clinoptilolit care este un aluminosilicat cu formula chimică generală  $(Ca,Na,K)_{2-3}$   
39  $Al_3(Al,Si)_2Si_{13}O_{36} \cdot 12(H_2O)$ , poate varia în tuful vulcanic între 20 și 90%. În zăcămintele, clinoptiloli-  
tul poate apărea alături de bentonită, mordenit, cuarț etc. Datorită compoziției chimice (raport  
41  $Si/Al = 4, 1-6,5$ , cationi metalici extra rețea), clinoptilolitul prezintă proprietatea de schimbător de  
ioni, favorizând procesele de adsorbție prin schimb de cationi. În ceea ce privește posibilitatea  
43 utilizării lui ca adsorbant pe scară largă, prezintă dezavantajul unei durități scăzute și un volum  
mic al porilor. Aceste dezavantaje pot fi înlăturate prin modificarea lui prin tratament chimic, ca  
45 în brevetul **US 7074257**, sau hidrotermal, ca în brevetul **US 4665043**.

# RO 127639 B1

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unor compozite de tip hidrotalcit/tuf vulcanic cu clinoptilolit care au proprietăți de adsorbant/schimbător de ioni și care au un grad ridicat de reținere a poluanților, datorită efectului sinergetic care apare ca urmare a interacțiunii dintre compușii de tip hidrotalcit și matricea naturală.

În prezent, purificarea avansată a apelor ce conțin urme de poluanți anorganici sau organici se realizează prin procedee de schimb ionic care folosesc anioniți și cationiți pe bază de rășini organice a căror sinteză implică și apariția de reziduuri extrem de toxice, cum ar fi agenți de clorometilare, stiren, divinilbenzen, fenoli, formaldehida, aminopiridine etc., așa cum se arată în literatura de specialitate (T. Ionescu, „Schimbători de ioni, Editura Tehnică, București, 1964, R.L. Albright, P.A. Yarnell „Ion-exchange polymers: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering”, John Wiley, New York, 1987, 2nd, vol. 8, C. Luca, C.D. Vlad și I. Bunia „Trends in Weak Base Anion Exchangers Resins”, Revue Roumaine de Chimie 2009, 54(2), 107-117). Prin utilizarea compozitelor compuși tip hidrotalcit-tuf vulcanic cu clinoptilolit, se pot diminua efectele nocive ale sintezei adsorbantilor schimbători de ioni convenționali asupra mediului.

Materialele compozite pe bază de hidrotalcit pot fi utilizate sub forme fasonate, obținute prin adăugarea de aditivi, cum ar fi, silicat sau polimeri organici, așa cum se arată în brevetele WO 92/11932 și EP 0520055 B1.

Un avantaj economic și ecologic prezentat de obținerea compozitelor compus tip hidrotalcit-tuf vulcanic este scăderea cu până la 70% a costurilor legate de sinteza adsorbantului prin folosirea unei matrice de origine naturală, care nu este toxică și care este larg răspândită în natură. De asemenea, utilizarea metodei de extruziune a compozitelor obținute prin sinteza compusului tip hidrotalcit în prezența matricei de tuf vulcanic cu clinoptilolit fără adăugarea de aditivi prezintă atât un avantaj din punct de vedere al păstrării proprietăților chimice și de adsorbție ale solidului, cât și în ceea ce privește costurile implicate în obținerea acestuia.

Compozitul conform invenției înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că are în compoziție între 1 și 90% în greutate compuși de tip hidrotalcit, cu formula generală  $Mg_x \cdot yM^{II} \cdot yAl(OH)_{2(x+1)}(CO_3)_{0,5} \cdot zH_2O$ , în care  $M^{II}$  este selectat dintre  $Ni^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  sau  $Co^{2+}$ , x are valori cuprinse între 1,6 și 8, preferabil 2...3, y are valori cuprinse între 0 și 3 și z are valori cuprinse între 1 și 4, și tuf vulcanic de tip clinoptilolit cu un conținut în clinoptilolit de minimum 20%.

Conform invenției, compozitele adsorbante pentru depoluarea apelor contaminate cu poluanți organici și metale grele (Ni, Zn, Cu, Cd, Pb) sunt constituite dintr-o matrice de tuf vulcanic cu clinoptilolit ce conține minimum 20% clinoptilolit și o fază de tip hidrotalcit cu formula generală 1, în concentrație care variază între 1 și 90%, raportat la masa matricei.



în care  $M^{II}$  este un cation metalic tranzițional, bivalent, de exemplu: Co, Ni,

x are valori cuprinse în intervalul 1,6...8, de preferință 2...3,

y are valori cuprinse între 0 și 8,

z are valori cuprinse în intervalul 1...4.

În cadrul prezentei invenții, s-a acordat o atenție deosebită îndepărtării a 2 poluanți organici, și anume 4-clorfenolul și colorantul comercial Acid blue 22 CI 42755, a căror biodegradabilitate este extrem de redusă sau nulă, și care se îndepărtează greu prin metode fizico-chimice uzuale. Colorantul comercial Acid blue 22 CI 42755 considerat substanță periculoasă care poate cauza iritare gastrointestinală, diminuarea capacității de respirație, tuse și Methemoglobinemia (scăderea transportului oxigenului de către sânge), apare în apele reziduale din industria coloranților, unde este utilizat ca intermediar pentru vopseluri, în industria

1 textilă și a pielăriei, unde este utilizat ca fixator al vopselii pe fibre și piele (S. Patai, in: Z.  
2 Rappoport (Ed), **Anchoring Dye on Fiber**, John Wiley and Sons Ltd., 2007), sau în apele  
3 reziduale de la laboratoarele medicale unde este utilizat la identificarea *Candida albicans* (M.C.  
4 Goldschmidt, D.Y. Fung, R. Grant, J. White, T. Brown, **Rapid identification and isolation**  
5 **of *Candida albicans***, J. Clin. Microbiol., Am. Soc. Microbiol. 29 (6) (1991) 1095-1099).  
6 Printre sursele industriale primare de poluare cu 4-clorfenol, se numără: obținerea produselor  
7 chimice policlorurate, procesarea lemnului, distilările de vin, procesarea măslinelor verzi, pro-  
8 cesarea cafelei, finisarea metalelor, pavarea și producerea materialului pentru acoperișuri, for-  
9 mularea vopselei, formularea cernelei, industria componentelor electronice, utilizarea ca biocid  
10 și antiseptic (EPA. „**Analysis of Clean Water Act effluent guidelines pollutants. Summary**  
11 **of the chemical regulated by industrial point source Category**” 40 CFR Parts 400-475, US  
12 **Environmental Protection Agency (EPA), Washington DC, 1988**). Conform raportului WHO,  
13 1989. (**Environmental health criteria 93. Chlorophenols other than pentachlorophenol.**  
14 **World Health Organization, Geneva**), 4-clorfenolul este unul dintre cei mai toxici compuși  
15 fenolici deoarece produce mutații genetice la animale, afectează aparatul reproducător și, în  
16 concentrații mari, produce methemoglobinemia, vătămarea ficatului și a rinichilor și iritarea  
17 pielii și a tractului gastrointestinal.

18 Poluarea cu metale grele de tipul Ni, Zn, Cu, Cd, Pb apare de la galvanizare, exploata-  
19 rea minereurilor, obținerea bateriilor, utilizarea unora dintre ele ca mordanți în vopsirea și impri-  
20 marea materiilor textile, din industria materialelor ceramice, de la fabricarea aliajelor rezistente  
21 la coroziune (A. Facchinelli, E. Sacchi, L. Mallen, (2001), „**Multivariate statistical and GIS-**  
22 **based approach to identify heavy metal sources**”, **Environmental Pollution 114**, p. 313-  
23 324, Kar, D.; Sur, P.; Mandal, S. K.; Saha, T.; Kole, R. K., (2008). "**Assessment of heavy**  
24 **metal pollution in surface water**", **Int. J. Environ. Sci. Tech.**, 5 (1), 119-124).

25 Conform invenției, procedeul de obținere a compozitului adsorbant pe bază de compuși  
26 tip hidrotalcit și tuf vulcanic cu clinoptilolit prin sinteza hidrotalcitului în prezența matricei de tuf  
27 vulcanic cu clinoptilolit este ilustrat în fig. 1 și constă dintr-o primă etapă 1, în care se prepară  
28 o suspensie ce conține matricea cu dimensiunea particulelor mai mică de 90 μm, dispersată în  
29 apă demineralizată în proporția solid/lichid, cuprinsă în intervalul ½ până la ¼, urmată de etapa  
30 2, în care se realizează precipitarea fazei de tip hidrotalcit în prezența suspensiei ce conține  
31 matricea, prin adăugarea concomitentă a unei soluții, denumită soluția A, ce conține azotații  
32 metalelor ce intră în compoziția compusului tip hidrotalcit, având concentrația de cationi metalici  
33 1,2 M și raportul molar între suma cationilor bivalenți și cationii trivalenți de Al cuprins între 2/1  
34 și 8/1, și a unei soluții, denumită soluția B, ce conține hidroxid de sodiu și carbonat de sodiu,  
35 astfel încât concentrația de ioni de Na să fie 4,5 M, iar concentrația de carbonat de sodiu din  
36 această soluție să fie situată între limitele 1...3 M. Urmează apoi etapa 3, în care are loc  
37 maturarea precursorului de compozit timp de 1 până la 24 h, la temperatura de 50...80°C, după  
38 care, în etapa 4, are loc separarea solidului prin filtrare sub vid, iar în etapa 5, se face spălarea  
39 solidului cu apă demineralizată, până când se atinge o conductivitate a apei de spălare mai mică  
40 de 300 μS/cm. În continuare, în etapa 6, are loc fasonarea compozitului printr-una dintre  
41 metodele cunoscute, cum ar fi extrudarea prin presare la rece, într-un extruder, a pastei de solid  
42 având umiditatea cuprinsă în intervalul 10...60% (preferabil 20...40%) fără adaos suplimentar  
43 de aditivi în vederea obținerii compozitului adsorbant fasonat sub formă de bare cilindrice, cu  
44 diametrul, în funcție de matrița utilizată, preferabil cuprins între 1 și 3 mm, urmată în etapa 7,  
45 de uscare a extrudatelor obținute la temperatura de 90...110°C timp de 24 h, în curent de aer.  
46 În etapa 8, extrudatele uscate sunt supuse calcinării în curent de aer la temperaturi cuprinse în  
47 intervalul 450...600°C timp de 1...24 h (preferabil între 6 și 18 h).

# RO 127639 B1

Conform invenției, procedeul de obținere a compozitului adsorbant pe bază de compus tip hidrotalcit și tuf vulcanic cu clinoptilolit prin amestec fizic între cele două componente este redat în fig. 2 și constă dintr-o primă etapă 1, în care se obține materialul de tip hidrotalcit conform oricăreia dintre metodele prezentate în literatura de specialitate (Walter T. Reichle „Synthesis of Anionic Clay Minerals (Mixed Metal Hydroxides, Hydrotalcite”, 1986 Solid State Ionics nr. 22 pp. 135-141, și F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, „Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and application” Catalysis Today 11 (1991) 173-301), sau în cazul prezentei invenții, prin coprecipitare la pH 10. Coprecipitarea are loc prin adăugarea concomitentă a unei soluții ce conține azotații metalelor din compoziția compusului tip hidrotalcit, având concentrația de cationi metalici 1,2 M și raportul molar între suma cationilor bivalenți și cationii de Al cuprins între 2/1 și 8/1, și a unei soluții ce conține hidroxid de sodiu și carbonat de sodiu astfel încât concentrația de ioni de Na să fie 4,5 M, iar concentrația de carbonat de sodiu din această soluție între limitele 1,5...3 M. Coprecipitarea este urmată de maturarea precipitatului timp de 1 până la 24 h, la temperatura de 50...80°C, după care se face separarea solidului prin filtrare sub vid, urmată de spălarea cu apă demineralizată, până când se atinge o conductivitate a apei de spălare mai mică de 300 μS/cm. Uscarea solidului de tip hidrotalcit se face la temperatura de 90...110°C, timp de 24 h, în curent de aer. În a doua etapă (2), solidul de tip hidrotalcit uscat se macină într-o moară cu bile și se separă, prin sortare, fracția cu dimensiunea particulelor mai mică de 90 μm. În etapa 3, matricea de tip tuf vulcanic cu clinoptilolit se spală cu apă și se usucă la 105°C, timp de 4 h, după care se macină și se separă prin sortare fracția cu dimensiunea particulelor mai mică de 90 μm. În a patra etapă (4), pulberile uscate de compus tip hidrotalcit și tuf vulcanic cu clinoptilolit se amestecă într-un malaxor cu o fază lichidă ce conține aditivi pentru extrudare, cum ar fi metilceluloză, stearat de magneziu, alcool polivinilic, oleină și se fasonează prin extrudare în etapa 5, când se obțin preforme crude. În etapa 6, preformele crude sunt supuse uscării, mai întâi în aer, la temperatura ambiantă, timp de 24 h și apoi timp de 2 h, la o temperatură de 105°C, în curent de aer, și în a șaptea etapă (7), preformele uscate sunt calcinate, la o temperatură cuprinsă între 450 și 600°C, timp de 1...24 h (preferabil între 6 și 18 h).

Procesul de purificare a apelor contaminate cu poluanți organici (4-clorfenol și Acid blue 22 CI 42755) și metale grele (Ni, Zn, Cu, Cd, Pb), folosind adsorbantii din prezenta invenție, se poate realiza atât în regim static, cât și în regim dinamic. Purificarea în regim static se realizează la temperatura camerei, folosind concentrații de adsorbant în apa contaminată de 1...7%, iar purificarea în regim dinamic se realizează în coloane de adsorbție, folosind încărcări specifice (volum apă contaminată/volum compozit adsorbant/h) cuprinse între 1 și 10 h<sup>-1</sup>, de preferat, între 3 și 8,5 h<sup>-1</sup>.

Prin aplicarea prezentei invenții, se obțin următoarele avantaje:

- se utilizează ca matrice o materie primă naturală ieftină, cum este tuful vulcanic cu clinoptilolit;
- crește rezistența mecanică a extrudatelor comparativ cu a componentilor individuali;
- se pot controla proprietățile de rezistență mecanică a extrudatelor, în funcție de metoda de obținere a compozitului;
- se pot reduce/elimina cantitățile de reziduuri solide în suspensie;
- se facilitează accesul moleculelor care se adsorb spre centrul activ al compozitului;
- se mărește eficiența decontaminării apelor prin creșterea capacității de adsorbție printr-un efect sinergetic datorat combinării proprietăților adsorbante ale matricei tuful vulcanic cu clinoptilolit cu cele ale fazei de tip hidrotalcit.

# RO 127639 B1

1 În cele ce urmează, fără a le considera limitative, se prezintă 7 exemple de realizare a  
invenției, în legătură și cu fig. 1, 2, 3 și 4, care reprezintă:

3 - fig. 1 schema de flux pentru obținerea extrudatelor compozitului de tip hidrotalcit-tuf  
vulcanic cu clinoptilolit prin sinteză,

5 - fig. 2 schema de flux pentru obținerea extrudatelor de compozit hidrotalcit-tuf vulcanic  
cu clinoptilolit prin amestec fizic,

7 - fig. 3 difractograma de raze X a unui compozit HT2CLN preparat prin sinteza hidrotalcitului  
 $Mg_2Al(OH)_6(CO_3)_{0,5} \cdot 2H_2O$  în prezența matricei de tuf vulcanic cu clinoptilolit, și

9 - fig. 4 difractograma de raze X a compozitului CHT2CLN, obținut prin calcinarea com-  
pozitului HT2CLN.

11 Conform invenției, compozitul adsorbant pe bază de compus tip hidrotalcit și tuf vulcanic  
cu clinoptilolit este constituit dintr-o matrice de tuf vulcanic cu clinoptilolit în proporție de  
13 10...99% (procente greutate), preferabil, între 50 și 80% (procente greutate), pe care s-a depus,  
prin precipitare sau amestec fizic, compusul tip hidrotalcit în proporție de 1...90% (procente  
15 greutate), preferabil, între 30 și 50% (procente greutate).

17 Compozitul poate fi realizat sub formă de tablete, bare cilindrice, bare paralelipipedice,  
sfere, în funcție de matrița utilizată la fasonare. Dimensiunile compozitelor fasonate sub forma  
de bare cilindrice pot avea diametre variabile, de 1...3 mm, după caz.

19 **Exemplul 1. Sinteza unui compozit hidrotalcit-tuf vulcanic cu clinoptilolit în forma uscată  
(HT2CLN) și calcinată (CHT2CLN)**

21 Pentru prepararea materialelor adsorbante, s-a utilizat ca matrice un tuf vulcanic cu  
conținut de minimum 20% clinoptilolit. Solidul a fost mai întâi măcinat și apoi s-a sortat prin  
23 sitare fracția cu dimensiunea particulelor mai mică de 90  $\mu m$ . Înainte de sinteza compozitului,  
tuful se spală cu apă demineralizată și se usucă la 105°C, timp de 4 h. Într-un vas de sticlă de  
25 capacitate 2 l, se introduc 70,6 g de tuf vulcanic cu clinoptilolit dispersat în apă distilată, în  
proporția solid/lichid cuprinsă în intervalul  $\frac{1}{2}$  până la  $\frac{1}{4}$ , de preferat,  $\frac{1}{3}$ . Peste această suspen-  
27 sie, cu ajutorul a două pompe microdozatoare, se adaugă, concomitent, cu debite aproximativ  
egale, sub agitare continuă, o soluție de azotați de magneziu și aluminiu (soluția A), și o soluție  
29 de hidroxid și carbonat de sodiu (soluția B). În soluția A, raportul molar  $Mg^{2+}/Al^{3+}$  este egal cu  
2, iar concentrația de  $Mg^{2+} + Al^{3+}$  este 1,2 M. În soluția B, care are o concentrație de ioni de Na  
31 4,5 M, raportul între NaOH și  $Na_2CO_3$  este 2,5/1. pH-ul suspensiei în timpul preparării trebuie  
menținut la valoarea 10. În cazul în care se observă o tendință de scădere a pH-ului în timpul  
33 coprecipitării, se mărește, corespunzător, debitul soluției (B), iar în cazul în care se observă o  
tendință de creștere a pH-ului, se mărește, corespunzător, debitul soluției (A). La sfârșitul  
35 coprecipitării, în vasul de reacție se adaugă 100...250 ml apă demineralizată. Gelul obținut în  
urma coprecipitării a fost maturat prin încălzire la 75°C, timp de 18 h, sub agitare ușoară. După  
37 maturare, solidul a fost separat prin filtrare la vid și spălat cu apă demineralizată până când  
conductivitatea apei de spălare a scăzut sub 300  $\mu S/cm$  și pH-ul apei de spălare s-a menținut  
39 constant. Materialul umed poate fi direct extrudat, fără adaos de aditivi și apoi supus uscării  
și/sau calcinării. Materialul compozit uscat este denumit HT2CLN. Spectrul de difracție al  
41 compozitului HT2CLN, prezentat în fig. 3, indică formarea fazei de hidrotalcit cu aceeași  
structură ca a hidrotalcitului preparat în absența matricei naturale. Maximele de difracție sunt  
43 indicate cu săgeți pe figură, iar indicii Miller corespund unei rețele hexagonale cu simetrie  
romboedrală  $R3m$  tipică structurii lamelare a hidrotalcitului (**fișier JCPDF 70-2151 [PDF4+-**  
45 **JCPDF files (2009), International Center for Diffraction Data (ICDD), Newtown Square, PA,**  
**USA**) cu o distanță interlamelară care depinde, în primul rând, de compoziția anionică, și care  
47 se situează în jur de 3 Å pentru hidrotalciții cu  $Mg^{2+}$  și  $Al^{3+}$  și cu grupuri anionice de  $CO_3^{2-}$  și  $OH^-$ .

# RO 127639 B1

Celelalte maxime corespund clinoptilolitului natural, în care faza majoritară face parte din structurile minerale de tip clinoptilolit, raportate în literatură (**banca de date de spectre de difracție, referința fișier JCPDF 70-1859 [PDF4+-JCPDF files (2009), International Center for Diffraction Data (ICDD), Newtown Square, PA, USA]**). Ca structură cristalografică, clinoptilolitul are o rețea izotopică cu rețeaua tip heulandite (cod HEU, conform nomenclaturii zeoliților propusă de Comisia de Zeoliți a IUPAC) și are o simetrie monoclinică Cm [Atlas of Zeolite Framework Types, Ch. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson, Fifth Revised Edition, (2001), Elsevier]. Structura standardului de heulandite prezintă 2 sisteme de canale paralele pe axa [001] cu dimensiunile 3,1 x 7,5 Å, respectiv, 3,6 x 4,6 Å, și un sistem perpendicular pe acesta cu care se intersectează, paralel direcției [100] de dimensiuni ale canalelor 2,8 x 4,7 Å. Subliniem că aceste dimensiuni ale canalelor zeolitice sunt dimensiuni ale rețelei standard "ideale", rețeaua clinoptilolitului fiind extrem de flexibilă, în funcție de compoziția rețelei și a compoziției cationice, și aceasta variabilă. Compozitul uscat HT2CLN are densitatea reală 1585,1 kg/m<sup>3</sup>, o suprafață specifică BET de 85 m<sup>2</sup>/g, și un volum specific de pori de 0,35 cm<sup>3</sup>/g. Extrudatele cu diametrul de 1,5 mm și lungimea de 2 mm au densitatea aparentă 1029 kg/m<sup>3</sup> și densitatea de strat 778,3 kg/m<sup>3</sup>.

Prin calcinarea extrudatelor la 460°C, timp de 18 h, în curent de aer, folosind o viteză de încălzire a cuptorului de 10°C/min până la atingerea temperaturii de 460°C, se obține compozitul calcinat CHT2CLN. Spectrul de difracție al materialului calcinat (fig. 4), prezintă un amestec al aceleiași faze de tip clinoptilolit cu structura celei obținute prin calcinarea în aceleași condiții a tufului vulcanic cu clinoptilolit utilizat ca matrice și a unui oxid mixt provenind din faza hidrotalcitică prezentă în compozitul HT2CLN. Calcinarea matricei naturale nu modifică structura zeolitului de tip HEU (clinoptilolit) (referința fișier JCPDF 70-1859) decât prin variația intensităților unor linii de difracție, semn al ușoarei modificări a compoziției cationice, în special, prin pierderea apei. De asemenea, fazele suplimentare prezente în mineral se transformă sau dispar. Oxidul mixt format este similar celui format în urma calcinării unui hidrotalcit neînglobat alături de clinoptilolit, având o structură de tip MgO-periclase cu simetrie cubică (fișier JCPDF 04-0829). În fig. 4, sunt indicate prin săgeți maximele de difracție ale hidrotalcitului calcinat, transformat în oxid mixt. Celelalte maxime aparțin clinoptilolitului natural calcinat. Trebuie totuși remarcat că această fază de oxid mixt din materialul hibrid în comparație cu cea obținută prin calcinarea hidrotalcitului ("liber") simplu este mai dezordonată structural, maximele sunt mai largi, caracterizând un material cu dimensiuni de cristalit mai mici. Compozitul calcinat CHT2CLN are densitatea reală 1477,3 kg/m<sup>3</sup>, o suprafață specifică BET de 155 m<sup>2</sup>/g, și volumul specific de pori 0,46 cm<sup>3</sup>/g. Extrudatele cu diametrul de 1,5 mm și lungimea de 2 mm au densitatea aparentă 882 kg/m<sup>3</sup> și densitatea de strat 626,7 kg/m<sup>3</sup>.

## **Exemplul 2. Extrudarea compozitelor fără aditivi**

Pentru fasonarea materialului compozit HT2CLN obținut prin sinteză, se utilizează o pastă obținută conform metodei prezentate în exemplul 1, la care nu se adaugă aditivi. Pasta care are o umiditate cuprinsă între 20 și 60%, de preferință, 35...40%, este trecută prin presare la rece într-un extruder prevăzut cu diverse matrițe cu profil cilindric, cu diametrul cuprins între 1 și 3 mm.

Extrudatele umede obținute sunt supuse unui tratament termic, constând din uscare în curent de aer, la temperaturi de 90...110°C, timp de 24 h, și/sau calcinare în curent de aer, la 460°C, timp de 6 h. În funcție de dimensiunile matriței și tratamentul termic aplicat, extrudatele obținute au densitatea reală cuprinsă în intervalul 1350...1600 kg/m<sup>3</sup>, densitatea aparentă cuprinsă în intervalul 850...1050 kg/m<sup>3</sup>, densitatea de strat cuprinsă în intervalul 600...800 kg/m<sup>3</sup>, volumul specific de pori cuprins în intervalul 0,3...0,5 cm<sup>3</sup>/g.

## 1 Exemplul 3. Extrudarea compozitelor obținute prin amestec fizic

3 Procedeele de obținere a compozitului adsorbant pe bază de compus tip hidrotalcit și tuf  
5 vulcanic cu clinoptilolit prin amestec fizic între cele două componente într-un raport compus tip  
7 hidrotalcit/tuf vulcanic cu clinoptilolit situat între 8/92 până la 77/23 de preferință între 24/76 și  
9 50/50 constă în amestecarea acestor solide cu o fază lichidă ce conține aditivi de extrudare  
11 organici în proporție de 25 până la 40%. Aditivii de extrudare organici au rolul de liere și plas-  
13 tifiere a amestecului solid și se pot adăuga separat sau în amestec, în diferite proporții. În acest  
15 exemplu, fără a-l considera limitativ, ca aditivi organici se pot utiliza metilceluloză (19%), stearat  
17 de magneziu (0,5...1%), oleină 3%. Metilceluloza se utilizează sub formă de soluție apoasă 2%.  
Pasta crudă astfel obținută se poate prelucra prin extruziune la rece, la fel ca în exemplul 2.  
Extrudatele umede obținute sunt supuse unui tratament termic, constând din uscare mai întâi  
în aer la temperatura ambiantă timp de 24 h și apoi timp de 2 h la temperatura de 105°C în  
curent de aer, și calcinare în curent de aer, pentru îndepărtarea aditivilor organici la temperaturi  
cuprinse între 450 și 700°C, timp de 3...18 h, preferabil, între 6 și 10 h. Extrudatele obținute au  
densitatea reală cuprinsă în intervalul 1200...1500 kg/m<sup>3</sup>, densitatea aparentă cuprinsă în  
intervalul 750...950 kg/m<sup>3</sup>, densitatea de strat cuprinsă în intervalul 580...830 kg/m<sup>3</sup>, volumul  
specific de pori cuprins în intervalul 0,4...0,6 cm<sup>3</sup>/g.

## 19 Exemplul 4. Utilizarea compozitelor la epurarea apelor contaminate cu coloranți

21 Adsorbția colorantului Acid Blue 22 CI 42755 în regim static dintr-o soluție cu concen-  
23 trația inițială de colorant 80 mg/l, și la o concentrație a adsorbantului în soluție de 2...6% la un  
timp de adsorbție de 1 h, la 25°C, are loc cu următoarele valori ale randamentelor de adsorbție:  
65...73% pentru tuful vulcanic cu clinoptilolit, 87...95% pentru compozitul HT2CLN uscat și peste  
99% pentru compozitul CHT2CLN calcinat.

În aceleași condiții de adsorbție în regim static, după 2 h, compozitele obținute prin  
amestec fizic, ce conțin între 8 și 76% hidrotalcit  $Mg_2Al(OH)_6(CO_3)_{0,5} \cdot 2H_2O$  și tuf vulcanic cu  
clinoptilolit, liate ca în exemplul 3 și calcinate timp de 3 h la 700°C au capacitate de adsorbție  
a colorantului Acid Blue 22 CI 42755 între 95 și 98,2%, în timp ce aceiași adsorbanti calcinați  
timp de 10 h la 480°C permit atingerea unor grade de reținere a colorantului Acid Blue 22 CI  
42755 de peste 98%. Pentru compozitul ce conține 25% hidrotalcit  $Mg_2Al(OH)_6(CO_3)_{0,5} \cdot 2H_2O$   
în amestec cu 75% tuf vulcanic cu clinoptilolit, sub forma de extrudate obținute conform  
descrierii din exemplul 3, gradul de reținere al colorantului Acid Blue 22 CI 42755 din soluții  
concentrate (200 mg/l) este de peste 99%.

Extrudatele de compozite ce conțin 50% hidrotalcit  $Mg_{x-y}M^{II}_yAl(OH)_{2(x+1)}(CO_3)_{0,5}zH_2O$  ( $M^{II}$   
= Ni sau Co,  $x=3$ ,  $y=1-3$ ;  $z=1-4$ ) și 50% tuf vulcanic cu clinoptilolit liate ca în exemplul 3 și  
calcinate timp de 10 h la 480°C permit atingerea unor grade de reținere a colorantului Acid Blue  
22 CI 42755 situate între 94 și 99%.

În regim dinamic, lucrând la 25°C, la o încărcare specifică (vol/vol /h) de 8 h<sup>-1</sup>, cu o  
soluție cu concentrația inițială de colorant Acid Blue 22 CI 42755 de 18 mg/l, gradul de reținere  
al colorantului pe compozitul CHT2CLN (obținut conform descrierii din exemplul 1) a depășit  
99%, timp de minimum 6 h.

## 41 Exemplul 5. Utilizarea compozitelor la epurarea apelor contaminate cu 4-clorfenol

43 La adsorbția 4-clorfenolului în regim static la temperatura camerei, timp 1 h, la 25°C,  
45 concentrația de adsorbant în soluție 6%, concentrația soluției inițiale 162 mg 4-clorfenol/L, gra-  
dul de reținere al 4-clorfenolului este de 10% pentru tuful vulcanic cu clinoptilolit CLN, și de 4  
ori mai mare pe compozitul CHT2CLN, obținut conform exemplului 1 și extrudat conform  
exemplului 2.



# RO 127639 B1

## **Exemplul 6. Utilizarea compozitelor la epurarea apelor contaminate cu Ni**

1

Adsorbția Ni dintr-o soluție cu concentrația inițială 10 mg/L și la o concentrație a adsorbantului în soluție de 2...6%, la un timp de adsorbție de 1 h la 25°C, după 8 cicluri de adsorbție, are loc cu următoarele valori ale randamentelor de adsorbție: 79...83% pentru tuful vulcanic cu clinoptilolit, și 96...98% pentru compozitul CHT2CLN obținut conform exemplului 1 și extrudat conform exemplului 2.

3

5

La testele de adsorbție efectuate în regim dinamic, la 25°C, la o încărcare specifică de 8 h<sup>-1</sup> (vol/vol/h) adsorbția Ni pe extrudatele din compozit CHT2CLN se menține la valori mai mari de 98%, timp de minimum 6 h, atunci când concentrația de Ni în apa contaminată este de 10 mg/l. Lucrând în aceleași condiții de adsorbție în regim dinamic, atunci când apa conține pe lângă 10 mg/l Ni și 18 mg/l colorant Acid Blue 22 CI 42755, adsorbția Ni timp de minimum 6 h are loc cu randamente de peste 96% în timp ce adsorbția colorantului are loc cu randament de peste 95%.

7

9

11

13

**Exemplul 7. Utilizarea compozitelor la epurarea apelor contaminate cu amestecuri de poluanți organici și anorganici**

15

Adsorbția poluanților de tip compuși organici și metale grele dintr-o apă cu compoziție mixtă ce conține 76 mg/l colorant Acid Blue 22 CI 42755 și 59 mg/l 4-clorfenol și poluanți metale grele în concentrații ce depășesc de circa 2...3 ori limitele admise la deversarea apelor în receptori naturali conform normelor în vigoare (NTPA - 002/2002 publicat în Monitorul Oficial al României HG nr. 188/2002, modificat și completat de HG nr. 352/2005), și anume: 1,5 mg/l Ni, 1 g/ml Zn, 0,3 mg/l Cu, 0,4 mg/l Pb, 0,6 mg/l Cd, s-a efectuat în regim dinamic la o încărcare specifică de 3,2 h<sup>-1</sup> (vol/vol/h). Folosind extrudatele de material compozit CHT2CLN, colorantul Acid Blue 22 CI 42755 și 4-clorfenolul sunt îndepărtate în proporție de peste 80% și, respectiv, 40%, în timp ce concentrația de metale grele din apa depoluată are valori mai mici de jumătate din limita impusă de normele în vigoare, după 6 h de funcționare.

17

19

21

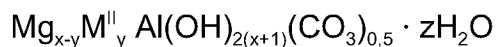
23

25

# RO 127639 B1

## Revendicări

1  
3 1. Compozit pe bază de compuși de tip hidrotalcit și tuf vulcanic, utilizat ca adsorbant  
5 pentru purificarea apelor uzate, **caracterizat prin aceea că** are în compoziție între 1 și 90% în  
7 greutate compuși de tip hidrotalcit, cu formula generală



9 în care  $\text{M}^{\text{II}}$  este selectat dintre  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  sau  $\text{Co}^{2+}$ ,  $x$  are valori cuprinse între 1,6 și 8, preferabil  
11 2...3,  $y$  are valori cuprinse între 0 și 3 și  $z$  are valori cuprinse între 1 și 4, și tuf vulcanic de tip  
13 clinoptilolit cu un conținut în clinoptilolit de minimum 20%.

15 2. Compozit conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** este utilizat pentru  
17 îndepărtarea colorantului Acid blue 22 Cl 42755, a 4-clorfenolului și a metalelor grele din apele  
19 reziduale, în regim static sau dinamic, la temperatura camerei.

21 3. Procedeu de obținere a compozitelor definite în revendicarea 1, **caracterizat prin  
23 aceea că** acesta cuprinde următoarele etape:

25 a) precipitarea compușilor de tip hidrotalcit, la un  $\text{pH} = 10$ , prin adăugarea concomitentă  
27 a soluției care conține azotații metalelor din compoziția hidrotalcitului cu o concentrație a  
29 cationilor metalici de 1,2 M și un raport molar  $(\text{Mg}_{x-y} + \text{M}^{\text{II}}_y)/\text{Al}$  cuprins între 2:1 și 8:1, și a soluției  
31 care conține  $\text{NaOH}$  și  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  cu o concentrație a ionilor de sodiu de 4,5 M și o concentrație a  
33  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  de 1...3 M, în suspensia care conține tuf vulcanic de tip clinoptilolit cu o dimensiune a  
35 particulelor mai mică de 90  $\mu\text{m}$ , dispersat în apă demineralizată, într-un raport solid:lichid 1: 2  
până la 1:4;

37 b) maturarea precursorului de compozit format, timp de 1...24 h, la o temperatură de  
39 50...80°C;

41 c) separarea precursorului de compozit prin filtrare sub vid, spălarea acestuia cu apă  
43 demineralizată până la atingerea unei conductivități a apei de spălare mai mică de 300  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ;

45 d) uscarea, timp de 24 h, la o temperatură de 90...110°C în curent de aer; și

e) calcinarea timp 1...24 h, preferabil, 6...18 h, la o temperatură de 450...600°C.

47 4. Procedeu conform revendicării 3, **caracterizat prin aceea că** precursorul de compozit  
49 rezultat în etapa c, cu o umiditate cuprinsă între 10 și 60%, preferabil, 20...40%, este fasonat  
51 prin extrudare la rece, fără adaos suplimentar de aditivi, sub formă de bare cilindrice cu dia-  
53 metrul cuprins între 1 și 3 mm, extrudatele astfel obținute fiind uscate, timp de 24 h, la o tempe-  
55 ratură de 90...110°C, și apoi calcinate timp de 1...24 h, preferabil, 6...18 h, la o temperatură de  
450...600°C.

57 5. Procedeu conform revendicării 3, **caracterizat prin aceea că** se obțin amestecuri  
59 fizice solide, definite printr-un raport compus de tip hidrotalcit:tuf vulcanic de tip clinoptilolit cu  
61 valori cuprinse între 8:92 până la 77:23, preferabil, între 24:76 și 50:50, utilizând pulbere de  
63 compus tip hidrotalcit cu o granulație mai mică de 90  $\mu\text{m}$ , obținută prin coprecipitare la  $\text{pH} = 10$ ,  
65 ca în etapa a, și pulbere de tuf vulcanic de tip clinoptilolit pretratată prin spălare cu apă și uscat,  
67 timp de 4 h, la o temperatură de 105°C, care apoi sunt fasonate, prin extrudare la rece, sub  
69 formă de bare cilindrice cu diametrul cuprins între 1 și 3 mm, obținute prin amestecarea compo-  
71 nentelor solide cu o fază lichidă formată din minimum 19% o soluție apoasă de metilceluloză  
73 2%, 0,5...1% stearat de magneziu și 3% oleină, extrudatele obținute fiind uscate timp de 24 h  
75 la temperatura camerei și apoi timp de 2 h la o temperatură de 105°C în curent de aer și în final  
sunt calcinate timp de 3...18 h, preferabil, 6...10 h, la 450...700°C.

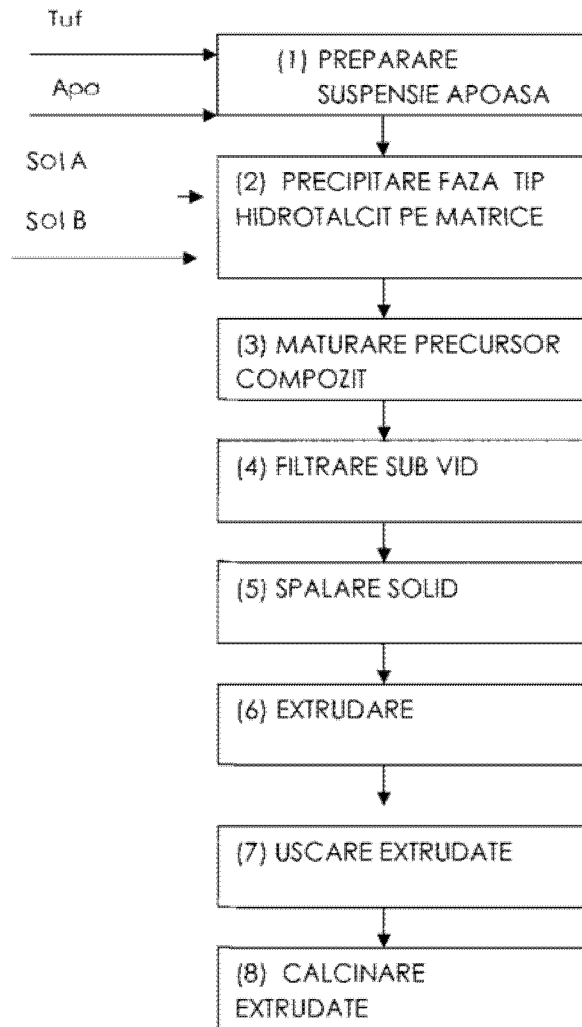


Fig. 1

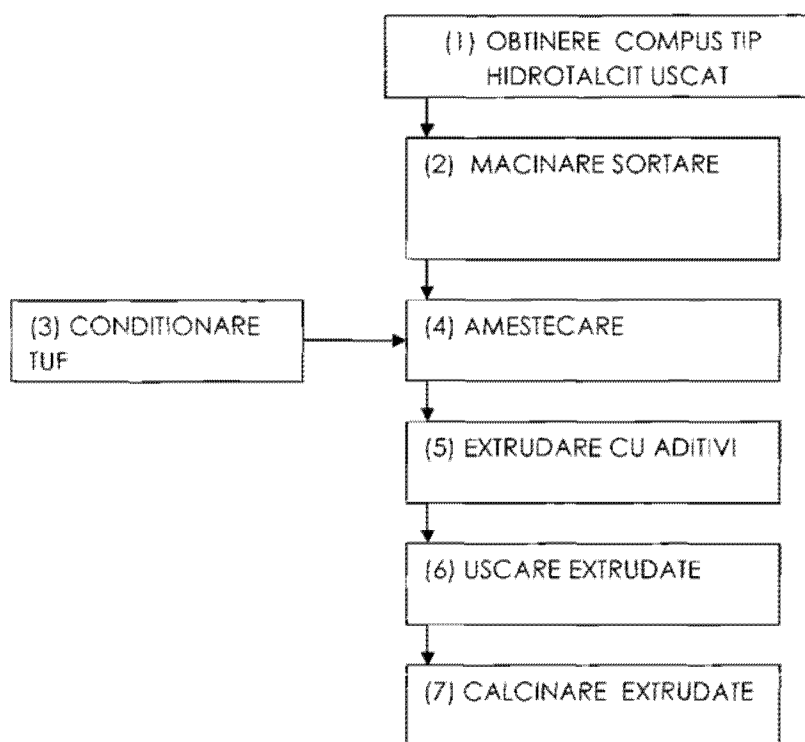


Fig. 2

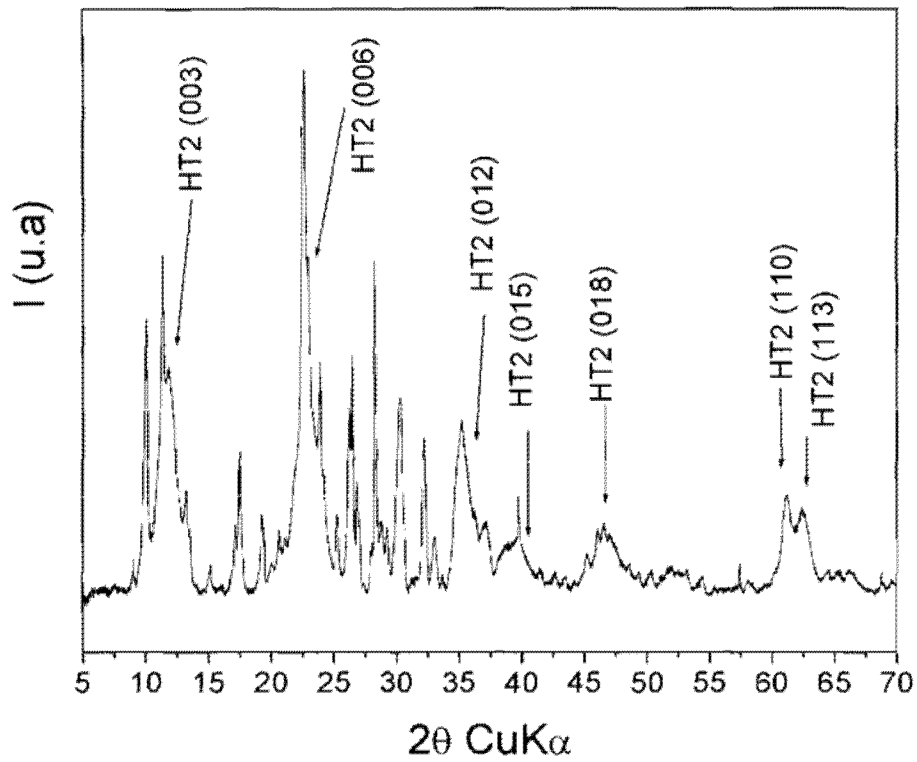


Fig. 3

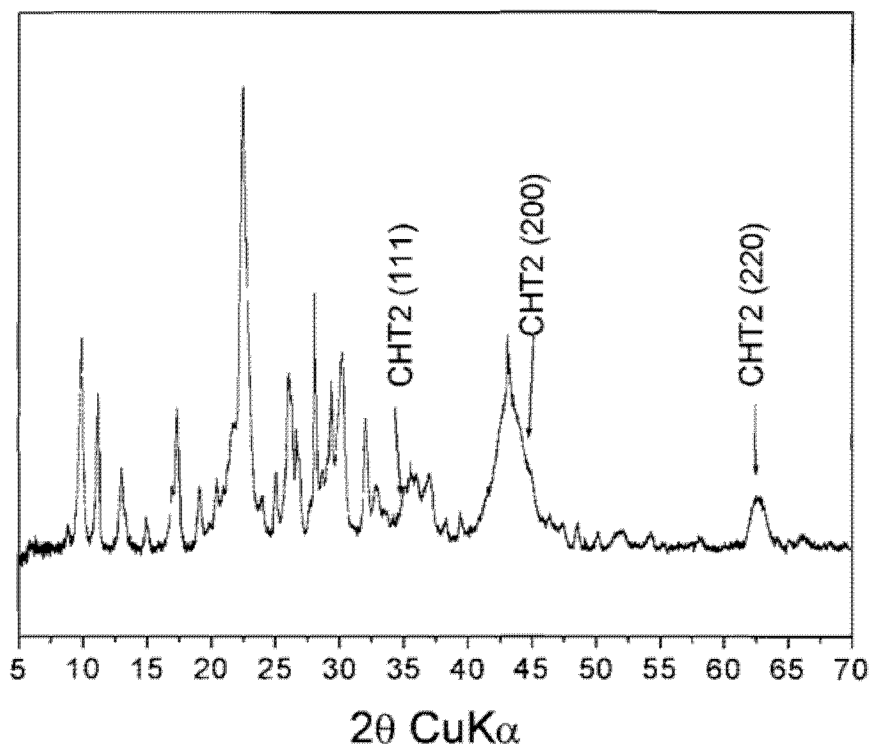


Fig. 4

