



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00073**

(22) Data de depozit: **10/02/2017**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/04/2022** BOPI nr. **4/2022**

(41) Data publicării cererii:
29/09/2017 BOPI nr. **9/2017**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
TIMIȘOARA, PIAȚA VICTORIEI NR.2,
TIMIȘOARA, TM, RO**

(72) Inventatori:
• **COCHECI LAURA,
STR. ALEXANDRU GOLESCU NR. 6,
TIMIȘOARA, TM, RO;**
• **LUPA LAVINIA AFRODITA,
INTR. MARTIR SLOBODANCA EWINGER,
NR.6, BL.C4, SC.B, AP.9, TIMIȘOARA, TM,
RO;**

• **GHEJU MARIUS TRAIAN,
ALEEA CRIVAIA NR. 2, SC. B, AP. 9, ET.2,
TIMIȘOARA, TM, RO;**
• **DUCA DELIA ANDRADA,
STR.1 DECEMBRIE, NR.62, SC.A, AP.5,
TIMIȘOARA, TM, RO;**
• **NEGREA PETRU, ALEEA CRISTALULUI
NR. 14, ET.1, AP. 5, TIMIȘOARA, TM, RO;**
• **PODE RODICA, STR. FICUSULUI NR.19,
AP.4, GIROC, TM, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**US 3796792 A; EP 0536879 B2;
WO 2016096990 A1**

(54) **PROCEDEU DE PREPARARE A HIDROXIZILOR DUBLI
STRATIFICAȚI, DE TIPUL $Zn_R Al-CO_3$**



RO 132138 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de preparare a hidroxizilor dubli stratificați de tipul
2 Zn_RAl-CO_3 utilizând cenușa de zinc ca sursă de zinc. Procedeu propune dizolvarea acidă
3 a zincului și a oxidului de zinc prezente în cenușa de zinc cu un conținut de 79..86% zinc
4 și utilizarea produsului obținut ca precursor al hidroxizilor stratificați de tipul Zn_RAl-CO_3 , unde
5 $R = 2,0-3,0$. Rezultatele invenției se referă la valorificarea deșeurilor industriale cu conținut
6 de zinc.

7 Este cunoscută din brevetul **EP 0536879 B2** o metodă directă de preparare a
8 hidroxizilor dubli stratificați care au structura dependentă de pH, sinteza s-a realizat pornind
9 de la un amestec de săruri de cationi divalenți (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} și Fe^{2+}) și
10 trivalenți (Al^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} și Cr^{3+}) și utilizând unul sau mai mulți anioni diferiți de anionul
11 carbonat și dependenți de pH (compuși ai borului sau metalați ai vanadiului). Conform breve-
12 tului, aceste materiale se pot utiliza, după activare termică, drept catalizatori în conversia
13 metanului la hidrocarburi.

14 De asemenea, este cunoscută din cererea de brevet **US 3796792 A** prepararea unor
15 serii de hidroxizi dubli stratificați pornind de la săruri solubile ale unui număr mare de cationi
16 trivalenți (printre care și metale din seria lantanidelor și actinidelor) și de anioni divalenți (pe
17 lângă anionul carbonat se specifică anionii selenit, selenat, cromat, dicromat, molibdat, sulfat
18 etc). Drept sursă de cationi divalenți sunt specificate sărurile de: magneziu, calciu, zinc,
19 nichel, cobalt ș.a.

20 Este cunoscută din cererea de brevet **WO 2016096990 A1** o metodă de preparare
21 a hidroxizilor dubli stratificați, pe lângă alte materiale de tipul oxizilor, hidroxizilor ori
22 carbonaților, care presupune hidroliza și condensarea unor alcoxizi metalici în prezența unor
23 alcooli $C_6 - C_{20}$ cu puncte de fierbere înalte, sinteza se realizează la temperatură controlată
24 și utilizează soluții neapoase.

25 Dezavantajul acestor metode de sinteză este că pornesc de la precursori ai hidroxizi-
26 lor dubli stratificați proveniți din reactivi chimici, materiale cu prețuri ridicate. Ca materiale
27 alternative acestora se pot utiliza compuși minerali naturali care au în structură unul din
28 metalele ce intră în compoziția hidroxidului dublu stratificat care se prepară. De exemplu,
29 este cunoscută **WO 2006090069 A1** o metodă de preparare în care unul dintre precursorii
30 hidroxizilor dubli stratificați este un mineral natural ce conține cationi divalenți (calcit,
31 magnezit, rodocrozit sau dolomit) și posibilitatea utilizării unuia dintre sub-produsele
32 industriei aluminiului (nămoluri bazice bogate în aluminiu, deșeuri de aluminiu), a minereului
33 de aluminiu sau a sulfatului de aluminiu ca sursă de aluminiu pentru prepararea hidroxizilor
34 dubli stratificați. Această metodă are dezavantajul utilizării unor minereuri naturale, care
35 necesită operații suplimentare pentru procesare (extracție, transport, măcinare).

36 Un alt brevet, **KR 101590349**, revendică o metodă de preparare a hidroxizilor dubli
37 stratificați utilizând ca precursor al magneziului un acid epuizat de la producerea catalizatori-
38 lor organo-metalici. Acest acid, bogat în magneziu, este supus unui proces de regenerare
39 pentru recuperarea metalului, care este apoi utilizat la sinteza unor hidroxizi dubli stratificați.
40 Procedeu are dezavantajul existenței unui proces suplimentar de regenerare a acidului
41 epuizat, proces care adaugă costuri suplimentare metodei de sinteză.

42 Hidroxizii dubli stratificați, mai numiți și materiale de tip hidrotalcit sau argile anionice,
43 sunt hidroxizi micști de tipul $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}$ (unde M^{2+} este un cation divalent și M^{3+} este
44 un cation trivalent). Încărcarea pozitivă a stratului octaedric de tip brucit este compensată de
45 prezența, în spațiile dintre două straturi, a unor anioni $A_{x/n}^{n-}$ (unde A este un anion anorganic,
46 de exemplu: carbonat, clorură, azotat sau organic, de exemplu citrat) și a moleculelor de
47 apă, obținându-se astfel o structură stratificată cu formula: $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+} [A_{x/n}^{n-} \cdot mH_2O]^{x-}$
48 [**Cavani F., Trifiro F., A., Hydrotalcite-type clays: preparation, properties and**
49 **applications, Catalysis Today, 11, 1991, 173-301**] sau, pe scurt: $M^{2+}_R M^{3+} - A$
(unde $R = (1-x)/x$).

RO 132138 B1

Principalele proprietăți, cea de schimb ionic și așa-numitul "efect de memorie" (revenirea la forma inițială de hidroxid mixt atunci când hidroxidul dublu stratificat este, în prealabil, supus unui tratament termic până la 800°C ce duce la apariția unor oxizi micști ai metalelor constituente și apoi imersat într-un solvent ce conține anioni), au determinat ca atenția pentru prepararea acestui tip de materiale să se concentreze asupra obținerii unor compuși cu proprietăți cât mai țintite spre scopul final: utilizarea acestora drept catalizatori ai reacțiilor de hidrogenare , condensare [Kustrowski P., Sulkowska D., Chmielarz L., Olszewski P., Rafalska-Lasocha, A., Dziembaj, R., <i>Effect of rehydration conditions the catalytic of hydrotalcite-derived Mg-Al oxides in aldolization of acetone</i> , Reaction Kinetics and Catalysis , 85, 2005, 383-390], oxidare [Takehira K., Shishido T., <i>Preparation of supported metal catalysts starting from hydrotalcites as the precursors and their improvement by adopting "memory effect"</i> , Catalysis Surveys from Asia, 11, 2007, 1-30] sau polimerizare [He F.A., Zhang L.M., <i>New polyethylene nanocomposites prepared by in-situ polymerization method using nickel α-diimine catalyst supported on organo-modified ZnAl layered double hydroxide</i> , Composites Science and Technology, 67, 2007, 3226-3232]; adsorbantși sau catalizatori pentru îndepărtarea din apă a ionilor metalici [Carriazo D., del Arco, M., Martin C., Rives V., <i>A comparative study between chloride calcined carbonate hydrotalcites as adsorbents for Cr(VI)</i> , Applied Clay Science, 37, 2007, 231-239], compușilor halogenați [Paredes S.P., Fetter G., Bosch P., Bulbulian S., <i>Iodine sorption by microwave irradiated hydrotalcites</i> , Journal of Nuclear Materials, 359, 2006, 155-161], acizilor humic și fulvic [Vreysen, S., Maes, A., <i>Adsorption mechanism of humic and fulvic acid onto Mg/Al layered double hydroxides</i> , Applied Clay Science, 38, 2008, 237-249.], compușilor fenolici [Tzompantzi F., Mendoza-Damian G., Rico, J.L., Mantilla A., <i>Enhanced photoactivity for the phenol mineralization ZnAlLa mixed oxides prepared from calcined LDHs</i> , Catalysis Today, 220-222, 2014, 56-60], coloranților [El Gaini L., Lakraimi M., Sebbar E., Meghea A., Bakasse M., <i>Removal of indigo carmine dye from water to layered double hydroxides</i> , Journal of Hazardous Materials, 161, 2009, 627-632], rășinilor din industria hârtiei [Michalik A., Serwicka E.M., Bahranowski K., Gawel A., Tokarz M., Nilsson J., <i>Mg,Al-hydrotalcite-like as traps for contaminants of paper furnishes</i> , Applied Clay Science, 39, 2008, 86-97], bacteriilor și virușilor [Jin, S., Fallgren, P.H., Morris, J. M., Chen, Q., <i>Removal of bacteria and viruses from waters Mg-Al-CO₃ using layered double hydroxide nanocomposites</i> , Science and Technology of Advanced Materials, 8, 2007, 67-70]; materiale-suport pentru eliberarea controlată a medicamentelor în organism [Costantino U., Ambrogi V., Nocchetti M., Perioli L., <i>Hydrotalcite like compounds: Versatile layered hosts of molecular anions with biological activity</i> , Microporous and Mesoporous Materials, 107, 2008, 149-160]; aditivi pentru plastic ori inhibitori de flacără [Zammarano, M., Franceschi, M., Bellayer, S., Gilman, J.W., Meriani, S., <i>Preparation and flame resistance properties of revolutionary self-extinguishing epoxy nanocomposites based on layered double hydroxides</i> , Polymer, 46, 2005, 9314-9328].	1 3 5 7 9 11 13 15 17 19 21 23 25 27 29 31 33 35 37 39
Deoarece există multe combinații între metale divalente, metale trivalente și anioni care pot duce la obținerea acestor materiale cu structură stratificată, metodele de sinteză a hidroxizilor dubli stratificați sunt numeroase: coprecipitare, schimb ionic, rehidratare utilizând efectul de memorie, metoda hidrotermală de sinteză, metoda sol-gel sau metoda combustiei.	41 43
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, așa cum rezultă din descriere, constă în dizolvarea metalelor din cenușa de zinc în procesul de decapare a pieselor ce se supun zincării fără să fie necesară achiziționarea unor reactivi suplimentari.	45 47

RO 132138 B1

1 Procedeul de preparare a hidroxizilor dubli stratificați de tipul Zn_RAl-CO_3 conform
invenției constă din:

- 3 - dizolvarea constituenților metalici ai cenușii de zinc în acid clorhidric 20%;
- filtrarea soluției obținute în vederea separării materialelor solide nereacționate;
5 - utilizarea unei cote părți a filtratului ca precursor de zinc la prepararea hidroxidului
dublu stratificat;
7 - prepararea hidroxidului dublu stratificat utilizând metoda coprecipitării la supra-
saturație joasă, cu monitorizarea strictă a pH-ului masei de reacție.

9 Procedeul se realizează prin utilizarea unui deșeu al procesului de zincare termică
(cenușa de zinc) cu conținut de zinc de 79...86% și dimensiunile particulelor mai mici de
11 1,25 mm, dizolvarea unor constituenți metalici ai cenușii de zinc în acid clorhidric 20%) la un
raport molar Zn:HCl = 1:2...1:2,2 cu obținerea unui randament de extracție a zincului de
13 98...99%, timpul necesar dizolvării unor constituenți metalici ai cenușii de zinc de 30 min...1
h. Procedeul, conform invenției, valorifică unul din cele mai importante (ca volum) deșeuri
15 ale procesului de zincare termică, cenușa de zinc, iar procesul de obținere a precursorului
cu zinc al hidroxizilor dubli stratificați este un proces puțin costisitor.

17 Procedeul de obținere a hidroxizilor dubli stratificați de tipul Zn_RAl-CO_3 , conform
invenției, prezintă următoarele avantaje:

19 - sursa cationului divalent este cenușa de zinc, un deșeu rezultat în cantități mari din
procesul industrial al zincării termice; utilizarea acestui deșeu reduce cantitatea de deșeuri
21 generate și scade costurile cu materiile prime utilizate la prepararea hidroxizilor dubli
stratificați;

23 - procedeul de dizolvare a metalelor din cenușa de zinc presupune amestecarea
cenușii cu acid clorhidric; acidul clorhidric este utilizat în instalația de zincare termică în
25 procesul de decapare a pieselor ce se supun zincării, astfel încât nu este necesară
achiziționarea unor reactivi suplimentari în faza de dizolvare;

27 - procedeul nu necesită alte operații suplimentare de procesare a deșeurilor dacă
separarea pe fracțiuni în vederea recuperării particulelor cu dimensiuni mari (care au în com-
29 ponență zinc și oxid de zinc în cantitățile cele mai importante, mai mult de 85%) a fost
realizată în prealabil, la obținerea precursorului de zinc utilizându-se fracțiunea de cenușă
31 de zinc cu conținut mai mic de 86% zinc;

33 - prepararea hidroxizilor dubli stratificați se realizează utilizând filtratul obținut după
dizolvarea acidă a cenușii de zinc și filtrarea soluției obținute fără o purificare a acesteia în
vederea separării altor metale prezente în filtrat.

35 Se dau, în continuare, două exemple de realizare a invenției, în legătură cu fig. 1 și
2 care reprezintă:

37 - fig. 1, difractograma de raze A a hidroxidului dublu stratificat de tipul Zn_3Al-CO_3
preparat conform exemplului 1;

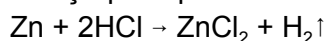
39 - fig. 2, difractograma de raze X a hidroxidului dublu stratificat de tipul Zn_2Al-CO_3
preparat conform exemplului 2.

41 Se dau în continuare două exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1 se referă la obținerea unui hidroxid dublu stratificat de tipul Zn_3Al-CO_3
43 pornind de la cenușă de zinc cu compoziția: 79,5% Zn; 0,405% Fe; 0,417% Pb; 1,22 10^{-2} %
Ca și 7,42 10^{-4} % Cd și dimensiunea particulelor mai mică de 0,315 mm;

45 a. Se calculează masa de cenușă de zinc ce se supune dizolvării cu 100 cm³ HCl
20% astfel încât raportul molar Zn:HCl = 1:2.

47 b. Se adaugă acidul clorhidric peste cenușa de zinc și masa de reacție se supune
agitării timp de 1 h sub nișă. Reacția principală care are loc este:



RO 132138 B1

- iar în amestecul de reacție au loc și alte reacții de formare a: clorurii de fier, de plumb și de calciu, după reacții analoage. 1
- c. După expirarea timpului necesar reacției (după 1 h se observă și încetarea degajării hidrogenului din soluție), soluția se filtrează pentru separarea componentelor solide (compuși inerți, precipitat de clorură de plumb etc.) și se determină concentrația de zinc din filtrat printr-o metodă analitică specifică (volumetrică - titrare complexonometrică cu EDTA, sau instrumentală - analiză prin spectrometrie de absorbție atomică în flacără). 3
5
7
- Randamentul de dizolvare a zincului din cenușa de zincare este 98-98,5%. 9
- d. Se calculează volumul necesar de filtrat pentru ca, la un volum total de 200 cm³ soluție precursori (Zn²⁺ și Al³⁺) și o concentrație molară a cationilor de 1 mol/L, să se obțină un raport R = 3,0 (un raport molar Zn²⁺:Al³⁺ = 3:1). 11
- e. Se prepară cei 200 cm³ soluție de precursori adăugând la filtrat cantitatea necesară de azotat de aluminiu. 13
- f. Se prepară hidroxidul dublu stratificat prin adăgarea lentă (2,5-3 cm³ soluție/min) a soluției precursorilor în 100 cm³ soluție 1 mol/L Na₂CO₃ aflată într-un vas de reacție, la temperatură ambiantă, sub agitare energetică și monitorizarea continuă a pH-ului cu ajutorul unui pH-metru. Valoarea pH-ului se menține la pH = 10,5 ± 0,2 prin adăgarea unei soluții de NaOH 2 mol/L atunci când valoarea pH-ului masei de reacție scade sub valoarea prescrisă. 15
17
19
- g. Când soluția precursorilor a fost adăugată în totalitate se continuă agitarea energetică timp de 2 h, apoi precipitatul obținut se păstrează în etuvă, la 60-80°C, pentru maturare, timp de 18 h. 21
- h. Se spală precipitatul cu apă distilată, separarea precipitatului de apă de spălare se realizează prin sifonare. Spălarea se consideră desăvârșită atunci când în apa de spălare nu se mai observă prezența clorurilor, puse în evidență de reacția cu AgNO₃. Spălarea precipitatului în vasul de reacție și separarea lui de apa de spălare prin sifonare duce la îndepărtarea din masa precipitatului de hidroxid dublu stratificat a oxihidroxidului feric amorf, format în timpul procesului de sinteză, astfel încât în produsul final concentrația de fier nu depășește 0,07%. 23
25
27
29
- i. Precipitatul se filtrează și se usucă la etuvă, la 80-90°C, apoi se mojarează și se sitează la dimensiunile dorite. Analiza prin difracție de raze X a produsului obținut a fost realizată cu ajutorul unui difractometru de tip Rigaku Ultima IV (40 kV, 40 mA) utilizând radiația Cu Kα. Difractograma de raze X este prezentată în fig. 1. Aceasta prezintă toate picurile bazale aflate în planurile (003), (006) și (012) la unghiuri 2θ = 11,399°; 23,080° și 34,283°, caracteristice unui hidroxid dublu stratificat. Comparând difractograma de raze X a produsului preparat cu cea a hidroxidului dublu stratificat cu formula Zn₆Al₂(OH)₁₆CO₃ · 4H₂O (număr de card 00-038-0486), se poate confirma că s-a obținut un produs stratificat bine cristalizat, de tipul Zn₃Al-CO₃. 31
33
35
37
- Exemplul 2** se referă la obținerea unui hidroxid dublu stratificat de tipul Zn_nAl-CO₃ pornind de la cenușa de zinc cu compoziția: 85,6% Zn; 0,510% Fe; 0,619% Pb; 3,50 · 10⁻²% Ca și 8,22 · 10⁻⁴% Cd și dimensiunea particulelor cuprinsă între 0,315 și 1,25 mm. 39
41
- a. Se calculează masa de cenușă de zinc ce se supune dizolvării cu 100 cm³ HCl 20% astfel încât raportul molar Zn:HCl = 1:2,2. 43
- b. Se adaugă acidul clorhidric peste cenușa de zinc și masa de reacție se supune agitării timp de 30 min sub nișă. Reacția principală care are loc este: 45
- $$\text{Zn} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$$
- iar în amestecul de reacție au loc și alte reacții de formare a: clorurii de fier, de plumb și de calciu, după reacții analoage. 47

RO 132138 B1

1 c. După expirarea timpului necesar reacției, soluția se filtrează pentru separarea
componentelor solide (compuși inerți, precipitat de clorură de plumb etc.) și se determină
3 concentrația de zinc din filtrat printr-o metodă analitică specifică (volumetrică - titrare
complexonometrică cu EDTA, sau instrumentală - analiză prin spectrometrie de absorbție
5 atomică în flacără). Randamentul de dizolvare a zincului din cenușa de zincare este 98,7-
99,1%.

7 d. Se calculează volumul necesar de filtrat pentru ca, la un volum total de 200 cm³
soluție precursori (Zn²⁺ și Al³⁺) și o concentrație molară a cationilor de 1 mol/L, să se obțină
9 un raport R = 2,0 (un raport molar Zn²⁺:Al³⁺ = 2:1).

11 e. Se prepară cei 200 cm³ soluție de precursori adăugând la filtrat cantitatea
necesară de azotat de aluminiu.

13 f. Se prepară hidroxidul dublu stratificat prin adăgarea lentă (2,5-3 cm³ soluție/min)
a soluției precursorilor în 100 cm³ soluție 1 mol/L Na₂CO₃ aflată într-un vas de reacție, la
temperatură ambiantă, sub agitare energetică și monitorizarea continuă a pH-ului cu ajutorul
15 unui pH-metru. Valoarea pH-ului se menține la pH = 10,5 ± 0,2 prin adăgarea unei soluții
de NaOH 2 mol/L atunci când valoarea pH-ului masei de reacție scade sub valoarea
17 prescrisă.

19 g. Când soluția precursorilor a fost adăugată în totalitate se continuă agitarea
energetică timp de 2 h, apoi precipitatul obținut se păstrează în etuvă, la 60-80°C, pentru
maturare, timp de 18 h.

21 h. Se spală precipitatul cu apă distilată, separarea precipitatului de apa de spălare
se realizează prin sifonare. Spălarea se consideră desăvârșită atunci când, după mai multe
23 cicluri de spălare, în apa de spălare nu se mai observă prezența clorurilor, puse în evidență
de reacția cu AgNO₃. Spălarea precipitatului în vasul de reacție și separarea lui de apa de
25 spălare prin sifonare duce la îndepărtarea din masa precipitatului de hidroxid dublu stratificat
a oxihidroxidului feric amorf, format în timpul procesului de sinteză, astfel încât în produsul
27 final concentrația de fier nu depășește 0,07%.

29 i. Precipitatul se filtrează și se usucă la etuvă, la 80-90°C, apoi se mojarează și se
sitează la dimensiunile dorite. Difractograma de raze X a produsului obținut este prezentată
în fig. 2. Aceasta prezintă toate picurile bazale aflate în planurile (003), (006) și (012) la
31 unghiuri 2θ = 11,478°; 23,275° și 34,411°, caracteristice unui hidroxid dublu stratificat.
Comparând difractograma de raze X a produsului preparat cu cea a hidroxidului dublu
33 stratificat cu formula Zn_{0,67}Al_{0,33}(CO₃)_{0,167}(OH)₂ · (H₂O)_{0,5} (număr de card 04-015-3264), se
poate confirma că s-a obținut un produs stratificat bine cristalizat, de tipul Zn₂Al-CO₃.

RO 132138 B1

Revendicare

1

Procedeu de preparare a hidroxizilor dubli stratificați de tipul Zn_RAl-CO_3 , **caracterizat prin aceea că**, cuprinde următoarele etape: 3

- dizolvarea cenușii de zinc cu conținut de zinc de 79...86% și dimensiunile particulelor mai mici de 1,25 mm, în acid clorhidric 20% la un raport molar $Zn:HCl = 1:2...1:2,2$ timpul necesar dizolvării în acid cuprins între 30 min...1 h, cu obținerea unui randament de extracție a zincului de 98...99%; 5 7

- filtrarea soluției obținute în vederea separării materialelor solide nereacționate; 9

- utilizarea filtratului ca precursor de zinc la prepararea hidroxidului dublu stratificat;

- prepararea hidroxidului dublu stratificat utilizând metoda coprecipitării la o suprasaturație joasă, o valoare a pH-ului masei de reacție de $10,5 \pm 0,2$ din care rezultă hidroxid dublu stratificat cristalizat de tipul Zn_RAl-CO_3 în care R are valoarea 2 sau 3. 11 13

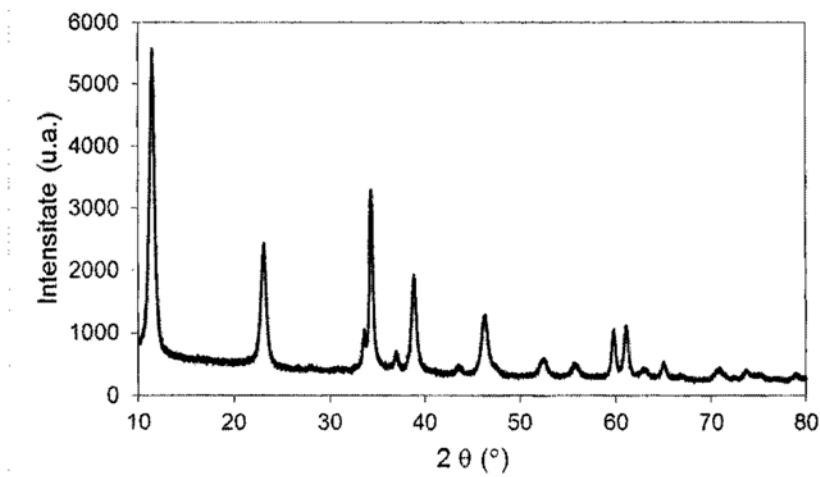


Fig. 1

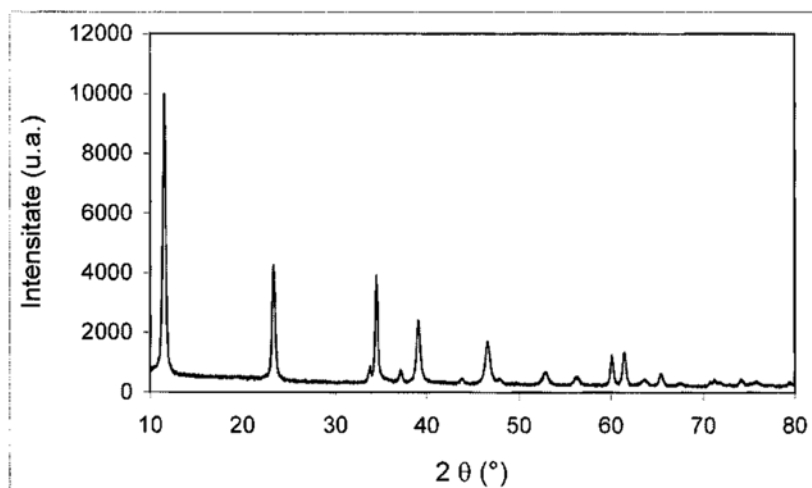


Fig. 2

