



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

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

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

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

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

(72) Inventatori:
• **COHECI 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**

(54) **PROCEDEU DE PREPARARE A HIDROXIZILOR DUBLI
STRATIFICAȚI, DE TIPUL Zn_RAl-CO_3**

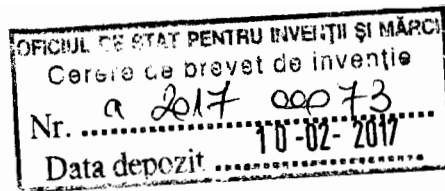
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a hidroxizilor dubli stratificați de tip Zn_RAl-CO_3 . Procedeu conform invenției constă în dizolvarea cenușii de zinc având un conținut de zinc de 79...86% și dimensiunea particulelor de maximum 1,25 mm, în acid clorhidric 20%, la un raport molar Zn:HCl de 1:2...2,2, timp de 30 min...1 h, cu un randament de extracție al Zn de 98...99%, filtrarea soluției pentru separarea materialelor

solide, după care se utilizează filtratul ca precursor de zinc în metoda coprecipitării la suprasaturație joasă, o valoare pH a masei de reacție de $10,5 \pm 0,2$, din care rezultă un hidroxid dublu stratificat cristalizat, de tip Zn_RAl-CO_3 , în care R are valoarea 2 sau 3.

Revendicări: 2
Figuri: 2





PROCEDEU DE PREPARARE A HIDROXIZILOR DUBLI STRATIFICAȚI DE TIPUL Zn_RAl-CO_3

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

Hidroxizii dubli stratificați, mai numiți și materiale de tip hidrotalcit sau argile anionice, 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 un cation trivalent). Încărcarea pozitivă a stratului octaedric de tip brucit este compensată de prezența, în spațiile dintre două straturi, a unor anioni $A_{x/n}^{n-}$ (unde A este un anion anorganic, de exemplu: carbonat, clorură, azotat sau organic, de exemplu citrat) și a moleculelor de apă, obținându-se astfel o structură stratificată cu formula: $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+} [A_{x/n}^{n-} \cdot mH_2O]^{x-}$ [1] sau, pe scurt: $M^{2+}_R M^{3+} - A$ (unde $R = (1-x)/x$) [2].

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 constitutive 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 [1], condensare [3], oxidare [4] sau polimerizare [5]; adsorbantii sau catalizatori pentru îndepărtarea din apă a ionilor metalici [6], compușilor halogenați [7], acizilor humic și fulvic [8], compușilor fenolici [9], coloranților [10], rășinilor din industria hârtiei [11], bacteriilor și virușilor [12]; materiale-suport pentru eliberarea controlată a medicamentelor în organism [13]; aditivi pentru plastic ori inhibitori de flacără [14].

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.

De exemplu, în brevetele US 3879523 A, US 3796792 A și US 3879525 A, toate trei având titlul "Composite metal hydroxides", autorii revendică prepararea unor serii de hidroxizi dubli stratificați pornind de la săruri solubile ale unui număr mare de cationi trivalenți (printre care și metale din seria lantanidelor și actinidelor) și de anioni divalenți (pe lângă anionul carbonat se specifică anionii selenit, selenat, cromat, dicromat, molibdat, sulfat etc.). Drept sursă de cationi divalenți sunt specificate sărurile de: magneziu, calciu, zinc, nichel, cobalt ș.a.

O metodă directă de preparare a hidroxizilor dubli stratificați care au structura dependentă de pH este descrisă în brevetul EP 0536879 A1 "Simplified preparation of hydrotalcite-type clays". Sinteza s-a realizat pornind 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 trivalenți (Al^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} și Cr^{3+}) și utilizând unul sau mai mulți anioni diferiți de anionul carbonat și dependenți de pH (compuși ai borului sau metalați ai vanadiului). Conform brevetului, aceste materiale se pot utiliza, după activare termică, drept catalizatori în conversia metanului la hidrocarburi.

Brevetul WO2016096990 A1 cu titlul "Process for the preparation of oxide materials, layered double hydroxide materials, hydroxide materials and carbonate-based materials" revendică o metodă de preparare a hidroxizilor dubli stratificați, pe lângă alte materiale de tipul oxizilor, hidroxizilor ori carbonaților, care presupune hidroliza și condensarea unor alcoxizi metalici în prezența unor alcoolii $C_6 - C_{20}$ cu puncte de fierbere înalte. Procesul de sinteză se realizează la temperatură controlată și utilizează soluții neapoase.

Dezavantajul acestor metode de sinteză este că pornesc de la precursori ai hidroxizilor dubli stratificați proveniți din reactivi chimici, materiale cu prețuri ridicate. Ca materiale alternative acestora se pot utiliza compuși minerali naturali care au în structură unul din metalele ce intră în compoziția hidroxidului dublu stratificat care se prepară. De exemplu, brevetul WO2006090069 A1 "Method for the aqueous-phase synthesis of layered double hydroxide-type compounds" revendică o metodă de preparare în care unul dintre precursorii hidroxizilor dubli stratificați este un mineral natural ce conține cationi divalenți (calcit, magnezit, rodocrozit sau dolomit). Brevetul mai prevede posibilitatea utilizării unuia dintre sub-produsele industriei aluminiului (nămoluri bazice bogate în aluminiu, deșeuri de aluminiu), a minereului de aluminiu sau a sulfatului de aluminiu ca sursă de aluminiu pentru prepararea hidroxizilor dubli stratificați. Această metodă are dezavantajul utilizării unor minereuri naturale, care necesită operații suplimentare pentru procesare (extracție, transport, măcinare).

Un alt brevet, KR101590349, cu titlul "Preparation method of layered double hydroxide using waste acid from process of organo-metal catalyst production" revendică o metodă de preparare a hidroxizilor dubli stratificați utilizând ca precursor al magneziului un acid epuizat de la producerea catalizatorilor organo-metalici. Acest acid, bogat în magneziu, este supus unui proces de regenerare pentru recuperarea metalului, care este apoi utilizat la sinteza unor hidroxizi dubli stratificați. Procedul are dezavantajul existenței unui proces suplimentar de regenerare a acidului epuizat, proces care adaugă costuri suplimentare metodei de sinteză.

Problema tehnică a invenției constă în realizarea unui procedeu pentru obținerea unor materiale inteligente cu costuri cât mai scăzute prin valorificarea deșeurilor sau a subproduselor industriale.

Procedul de preparare a hidroxizilor dubli stratificați de tipul $Zn_{n}Al-CO_{3}$ conform invenției constă din:

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

Procedul 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 1,25 mm, dizolvarea unor constituenților metalici ai cenușii de zinc în acid clorhidric 20% la un raport molar $Zn : HCl = 1 : 2 \dots 1 : 2,2$ cu obținerea unui randament de extracție a zincului de 98 ... 99%, timpul necesar dizolvării unor constituenților metalici ai cenușii de zinc de 30 min ... 1 h. Procedul, conform invenției, valorifică unul din cele mai importante (ca volum) deșeuri 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.

"Procedul de preparare a hidroxizilor dubli stratificați de tipul $Zn_{n}Al-CO_{3}$ ", conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- 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 generate și scade costurile cu materiile prime utilizate la prepararea hidroxizilor dubli stratificați

- 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 procesul de decapare a pieselor ce se supun zincării, astfel încât nu este necesară achiziționarea unor reactivi suplimentari în faza de dizolvare

- procedeul nu necesită alte operații suplimentare de procesare a deșeurilor dacă separarea pe fracțiuni în vederea recuperării particulelor cu dimensiuni mari (care au în componență 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 de zinc cu conținut mai mic de 86% zinc

- 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

Se dau, în continuare, două exemple de realizare a invenției, în legătură cu figurile care reprezintă:

- Fig. 1, Difractograma de raze X a hidroxidului dublu stratificat de tipul Zn_3Al-CO_3 preparat conform exemplului 1

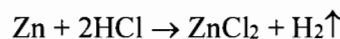
- Fig. 2, Difractograma de raze X a hidroxidului dublu stratificat de tipul Zn_2Al-CO_3 preparat conform exemplului 2

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 pornind de la cenușă de zinc cu compoziția: 79,5% Zn; 0,405 % Fe; 0,417 % Pb; $1,22 \cdot 10^{-2}$ % Ca și $7,42 \cdot 10^{-4}$ % Cd și dimensiunea particulelor mai mică de 0,315 mm.

a. Se calculează masa de cenușă de zinc ce se supune dizolvării cu 100 cm^3 HCl 20% astfel încât raportul molar Zn : HCl = 1 : 2.

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:



iar în amestecul de reacție au loc și alte reacții de formare a: clorurii de fier, de plumb și de calciu, după reacții analoage.

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 inerti, precipitat de clorură de plumb etc.) și se determină concentrația de zinc din filtrat printr-o metodă analitică specifică (volumetrică – titrare complexometrică cu EDTA, sau instrumentală – analiză prin spectrometrie de absorbție atomică în flacără).

Randamentul de dizolvare a zincului din cenușa de zincare este 98-98,5%.

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).

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

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.

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.

h. Se spală precipitatul cu apă distilată, separarea precipitatului de apa 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%.

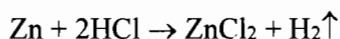
i. Precipitatul se filtrează și se usucă la etuvă, la 80 - 90 °C, apoi se mojarază și se sitează la dimensiunile dorite. Analiza prin difracție de raze X a produsului obținut a fost realizată cu ajutorul unui difractometru de tip Rigaku Ultima IV (40 kV, 40 mA) utilizând radiația Cu K α . Difractograma de raze X este prezentată în Fig. 1. Aceasta prezintă toate picurile bazale aflate în planurile (003), (006) și (012) la unghiuri 2 θ = 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.

Exemplul 2 se referă la obținerea unui hidroxid dublu stratificat de tipul Zn₂Al-CO₃ pornind de la cenușă de zinc cu compoziția: 85,6% Zn; 0,510 % Fe; 0,619 % Pb; 3,50 · 10⁻²

% Ca și $8,22 \cdot 10^{-4}$ % Cd și dimensiunea particulelor cuprinsă între 0,315 și 1,25 mm.

a. Se calculează masa de cenușă de zinc ce se supune dizolvării cu 100 cm^3 HCl 20% astfel încât raportul molar Zn : HCl = 1 : 2,2.

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:



iar în amestecul de reacție au loc și alte reacții de formare a: clorurii de fier, de plumb și de calciu, după reacții analoge.

c. După expirarea timpului necesar reacției, 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 complexometrică cu EDTA, sau instrumentală – analiză prin spectrometrie de absorbție atomică în flacără). Randamentul de dizolvare a zincului din cenușa de zincare este 98,7-99,1%.

d. Se calculează volumul necesar de filtrat pentru ca, la un volum total de 200 cm^3 soluție precursori (Zn^{2+} și Al^{3+}) și o concentrație molară a cationilor de 1 mol/L, să se obțină un raport $R = 2,0$ (un raport molar $\text{Zn}^{2+} : \text{Al}^{3+} = 2 : 1$).

e. Se prepară cei 200 cm^3 soluție de precursori adăugând la filtrat cantitatea necesară de azotat de aluminiu.

f. Se prepară hidroxidul dublu stratificat prin adăgarea lentă ($2,5 - 3 \text{ cm}^3$ soluție/min) a soluției precursorilor în 100 cm^3 soluție 1 mol/L Na_2CO_3 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 $\text{pH} = 10,5 \pm 0,2$ prin adăugarea unei soluții de NaOH 2 mol/L atunci când valoarea pH-ului masei de reacție scade sub valoarea prescrisă.

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 $60 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$, pentru maturare, timp de 18 h.

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 cicluri de spălare, în apa de spălare nu se mai observă prezența clorurilor, puse în evidență de reacția cu AgNO_3 . 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 oxo-hidroxidului feric amorf, format în timpul procesului de sinteză, astfel încât

în produsul final concentrația de fier nu depășește 0,07%.

i. Precipitatul se filtrează și se usucă la etuvă, la 80 - 90 °C, apoi se mojarază 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 unghiuri $2\theta = 11,478^\circ$; $23,275^\circ$ și $34,411^\circ$, caracteristice unui hidroxid dublu stratificat. Comparând difractograma de raze X a produsului preparat cu cea a hidroxidului dublu stratificat cu formula $Zn_{0,67}Al_{0,33}(CO_3)_{0,167}(OH)_2 \cdot (H_2O)_{0,5}$ (număr de card 04-015-3264), se poate confirma că s-a obținut un produs stratificat bine cristalizat, de tipul Zn_2Al-CO_3 .

REVENDICĂRI

1. Procedeu de preparare a hidroxizilor dubli stratificați de tipul $Zn_{NR}Al-CO_3$ realizat prin:

- dizolvarea constituenților metalici ai cenușii de zinc în acid clorhidric 20%,
- filtrarea soluției obținute în vederea separării materialelor solide nereacționate,
- utilizarea unei cote părți a filtratului ca precursor de zinc la prepararea hidroxidului dublu stratificat,
- prepararea hidroxidului dublu stratificat utilizând metoda coprecipitării la suprasaturație joasă, cu monitorizarea strictă a pH-ului masei de reacție **caracterizat prin aceea că** 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 1,25 mm, dizolvarea unor constituenților 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 98 ... 99%, timpul necesar dizolvării unor constituenților metalici ai cenușii de zinc de 30 min ... 1 h.

2. Procedeu de preparare a hidroxizilor dubli stratificați de tipul $Zn_{NR}Al-CO_3$, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** prepararea unui hidroxid dublu stratificat se realizează utilizând metoda coprecipitării la suprasaturație joasă, cu utilizarea unei cote părți a soluției filtrate rezultate la dizolvarea constituenților metalici din cenușa de zinc, ca precursor al cationului divalent.

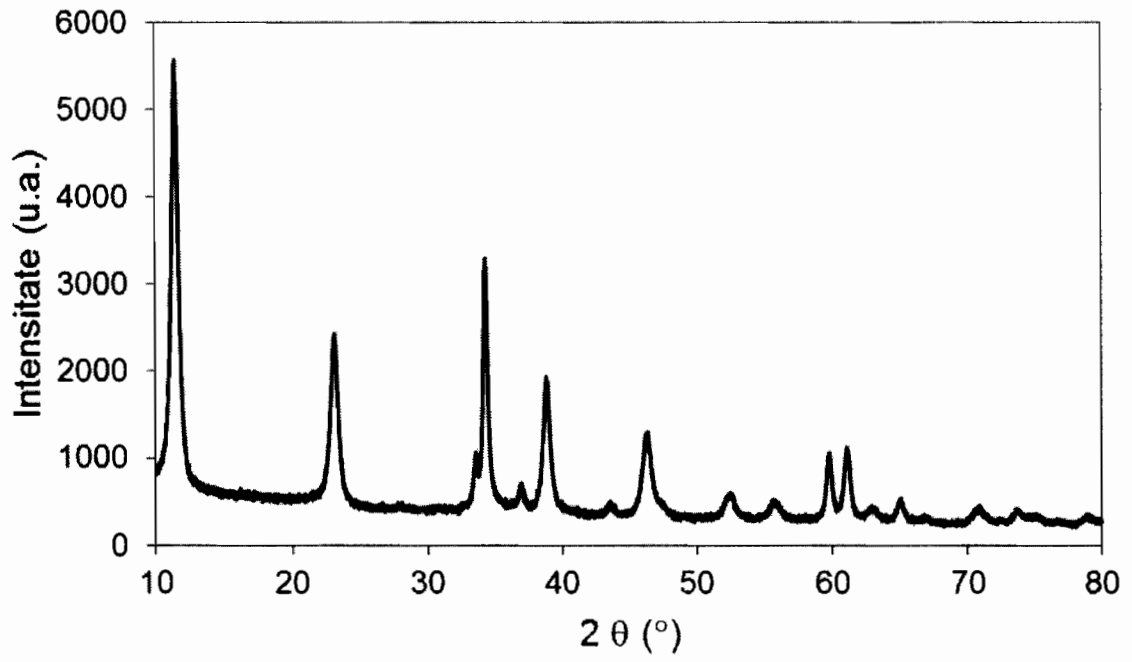


Fig.1.

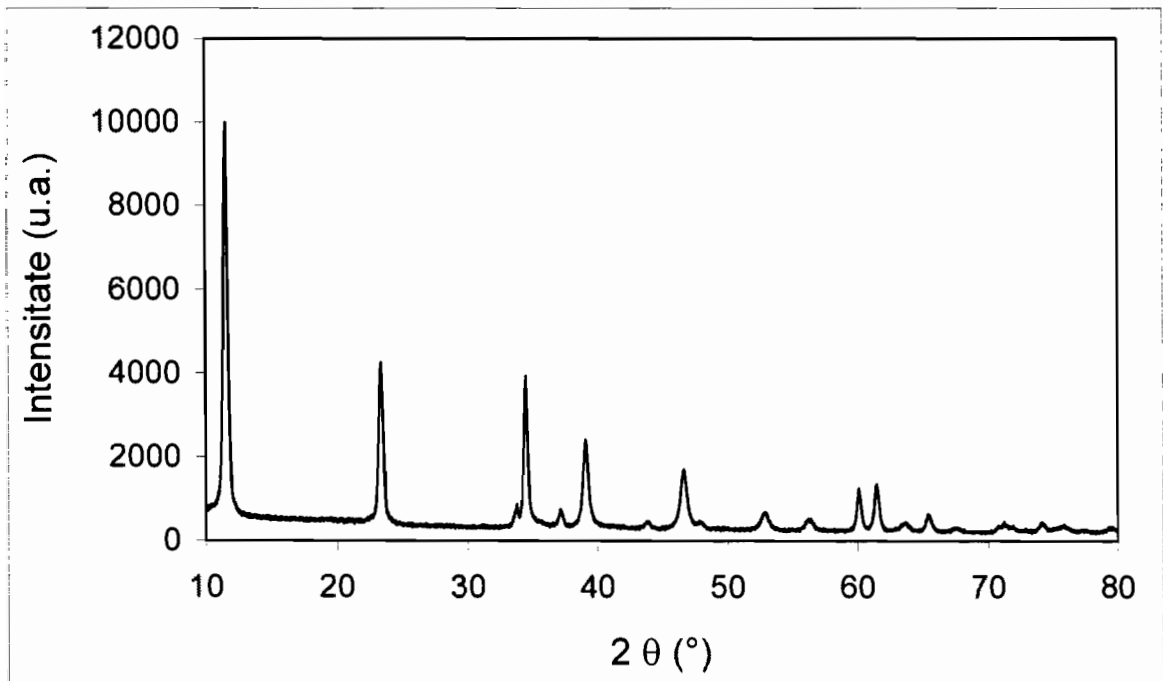


Fig.2.