

Raport stiintific si tehnic in extenso

Titlul proiectului: Studiul efectului agentilor de complexare ai Fe(III) sau Fe(II) asupra dizolvarii monosulfurilor de fier

Contract nr.: 51/2012

Coordonator proiect: Universitatea din Craiova - UCV

Partener 1: Universitatea A.I. Cuza Iasi - UAIC

Partener 2: Institutul National de Cercetare Dezvoltare pentru Fizica Materialelor (INCDFM)

Durata proiectului: 4 ani

Obiectivul fazei de executie: Studiul dizolvarii oxidative a MSF si a sulfurilor cu reactivitate similara MSF in prezenta unor liganzi (sau potentiali liganzi) ai Fe(II)
(Monosulfurilor de fier = MSF)

Activitati:

Co: Identificarea efectului unor liganzi (sau potentiali liganzi) ai Fe(II) asupra dizolvarii oxidative a MSF si a unor sulfuri cu reactivitate similara MSF

P1: Sinteza bazelor Schiff derivate din fenolati mesoionici de 1,3-ditiol-2-iliu-4-il

P2: Caracterizarea optica a suprafetei MSF si unor sulfuri cu reactivitate similara MSF reactionate

Rezumatul etapei

In Etapa a 2-a a proiectului Coordonatorul (UCV) a continuat investigarea efectului unor compusi organici (liganzi sau potentiali liganzi ai Fe(II)) asupra dizolvarii oxidative a monosulfurilor de fier (FeS) si a realizat studiul influentei exercitate de unii compusi organici (liganzi sau potentiali liganzi ai Fe(II)) asupra dizolvarii oxidative a unor sulfuri cu reactivitate similara monosulfurilor de fier (PbS (galena), ZnS (sfalerita) si CuFeS₂ (calcopirita)). Dizolvarea oxidativa s-a realizat in prezenta O_{2(aq)} (solutii aerate), la diverse valori ale pH-ului, la 25°C sau 30°C. A fost investigat atat efectul unor compusi organici furnizati de Partenerul 1 (UAIC) (4-Fenil-2-N-morfolinil-tiazol (Pr02); N,N-dietilditiocarbamat de 1-(3,5-dibromo-2-hidroxifenil)-1-oxoetan-2-il (Pr04) si O-Etilxantogenat de 1-(5-bromo-2-hidroxi-3-metilfenil)-1-oxoetan-2-il (Pr06)) cat si cel al unor compusi organici cunoscuti ca liganzi tipici (sau potentiali) ai Fe(II) (1,10-fenantrolina, EDTA si glicina) asupra FeS, PbS (galena), sfalerita (ZnS) si CuFeS₂ (calcopirita)). S-au evaluat parametrii electrocinetici asociati procesului de oxidare (curentul de oxidare, I_{ox}, potentialul de oxidare, E_{ox}, si pantele Tafel (bc si ba)) si s-au colectat Spectrele de Impedanta Electrochimica (EIS) ale electrozilor de FeS tratati cu diversi compusi organici. De asemenea la UCV s-a analizat suprafata probelor reactionate prin voltametrie ciclica, microscopie optica si spectroscopie FTIR. In cazul calcopiritei s-a urmarit procesul de dizolvare oxidativa si prin monitorizarea concentratiei de fier dizolvat ([Fe_{tot}]), potentialului solutiei (E_h), conductivitatii solutiei si pH-ului solutiei pentru materialul pretratat cu Pr02, Pr04 si, respectiv, Pr06. Efectul exercitat de compusii organici este complex, depinzand de natura pretratamentului si de temperatura de lucru. Suprafetele probelor de galena, calcopirita si sfalerita (initiale si pretratate cu Pr02, Pr04 si Pr06) au fost analizate prin microscopie electronica de baleiaj (SEM) si spectroscopie Raman in laboratoarele Partenerului 2 (INCDFM).

In vederea realizarii obiectivelor etapei 2 Partenerul 1 (UAIC) a realizat sinteza bazelor Schiff derivate din fenolati mesoionici de 1,3-ditiol-2-iliu-4-il.

In prezenta etapa de executie, partenerul P2 (INCDFM) a caracterizat prin microscopie electronica de baleiaj (SEM) si spectroscopie Raman urmatoarele 16 probe

etichetate : i) ZnS alcool (4 h) ; ii) ZnS interactionat cu 4-Fenil-2-*N*-morfolinil-tiazol (PR2) (4 h); iii) ZnS interactionat cu N,N-dietilditiocarbamat de 1-(3,5-dibromo-2-hidroxi-fenil)-1-oxoetan-2-il (PR4) (4 h); iv) ZnS interactionat cu O-Etilxantogenat de 1-(5-bromo-2-hidroxi-3-metilfenil)-1-oxoetan-2-il (PR6) (4 h) ; v) PbS alcool (4 h); vi) PbS interactionat cu PR2 (4 h); vii) PbS interactioant cu PR4 (4 h) ; viii) PbS interactionat cu PR6 (4 h) ; ix) PbS natural alcool (4 h) ; x) PbS natural interactionat cu PR02 (4 h) ; xi) PbS natural interactionat cu PR04 (4 h); xii) PbS natural interactionat cu PR06 (4 h) ; xiii) CuFeS₂ alcool (4 h) ; xiv) CuFeS₂ interactionat cu PR2 (4 h) ; xv) CuFeS₂ interactionat cu PR4 (4 h) si xvi) CuFeS₂ interactionat cu PR6 (4 h).

Studiile efectuate au condus la urmatoarele concluzii:

i) analizele SEM in cazul probelor de ZnS, PbS, PbS natural si CuFeS₂ au evidentiat structuri morfologice cristaline micronice, care prin interactie cu compusii organici induc defecte; studiile EDX au evidentiat prezenta elementelor constituinte ale ZnS, PbS, PbS natural si CuFeS₂. Studiile EDX efectuate pe probele de ZnS, PbS, PbS natural si CuFeS₂ interactionate cu compusii organici nu au relevat prezenta altor elemente care sa provina de la compusii organici.

ii) studiile Raman efectuate pe probele de ZnS, PbS si PbS natural interactionate cu compusii organici nu induc modificari spectrului vibrational, ca rezultat al unei adsorbții fizice. In cazul CuFeS₂ interactionate cu compusii organici PR4 si PR6, invarianta spectrului Raman al CuFeS₂ sugereaza ca doar o adsorbție fizica poate fi invocata in acest caz. Modificarile vibrationale induse in spectrul Raman al CuFeS₂ de catre compusul PR2 indica o adsorbție chimie.

UNIVERSITATEA DIN CRAIOVA

1. Introducere

Oxidarea sulfurilor metalice conduce la formarea acidului sulfuric si eliberarea in mediu apos a unor specii toxice, precum ionii de Cu, Pb, Zn, Cd, Hg, As etc. (Janzen si colab., 2000 ; Chirita si colab., 2008 ; Chirita si Rimstidt, 2014). Acidul sulfuric si ionii toxici sunt componentele de baza ale drenajului acid minier. De aceea este important ca procesul de dizolvare oxidativa a sulfurilor ce contin acesti ioni toxici sa fie inteles si controlat.

In acest studiu am investigat efectul pe care il au cativa compusi organici (deja cunoscuti sau sintetizati de Partenerul 1 (UAIC)) asupra procesului de oxidare a FeS, PbS (galena), sfalerita (ZnS) si CuFeS₂ (calcopirita). Metodele folosite pentru investigarea procesului de dizolvare oxidativa au fost: polarizarea potentiodinamica, spectroscopia de impedanta electrochimica, voltametria ciclica, spectroscopia FTIR, precum si monitorizarea unor variabile de progres, precum concentratia fierului dizolvar ([Fe_{tot}]), potentialul (E_h), conductivitatea si pH-ul solutiei.

2. Parte experimentală

2.1. Materiale

Experimentele electrochimice s-au realizat fie cu un electrod (bucata paralelipedica) confectionat din troilita sintetica fie cu electrozi pasta de carbon (EPC) pe care s-au depus pulberi de galena (sintetica sau naturala), sfalerita (naturala) si calcopirita (naturala). Pentru prepararea solutiilor s-a folosit apa distilata si reactivi p.a. sau sintetizati in laboratoarele UAIC. Reactivii sintetizati de Partenerul 1 si testati in cadrul acestei etape sunt:

PR2 - 4-Fenil-2-N-morfolinil-tiazol

PR4 - N,N-dietilditiocarbamat de 1-(3,5-dibromo-2-hidroxifenil)-1-oxoetan-2-il

PR6 - O-Etilxantogenat de 1-(5-bromo-2-hidroxi-3-metilfenil)-1-oxoetan-2-il

Acesti compusi au in molecula lor legaturi multiple sau heteroatomi care pot functiona ca donori de electroni (liganzi) pentru ionii de Fe(II).

Experimentele care au avut ca scop monitorizarea [Fe_{tot}], E_h-ului, conductivitatii si pH-ului solutiei s-au executat cu o proba naturala de calcopirita. Natura fazei de sulfura s-a determinat prin analiza chimica si mineralogica.

2.2. Masuratori electrochimice

Experimentele au fost realizate folosind o celula conventionala cu trei electrozi. Electrozii de lucru au fost confectionati dintr-o bucata paralelipedica de FeS sintetica (Badica si colab., 2014) sau au fost EPC pe care s-a depus pulberea (pretratata in alcool sau in solutii alcoolice de Pr02, Pr04 si Pr06 (1 mM) timp de 4 ore). In calitate de contraelectrod s-a folosit o folie de Pt. Ca electrod de referinta s-a folosit un electrod de calomel saturat (ECS). Masuratorile au fost realizate cu o statie electrochimica Zahner Zennium, iar datele au fost prelucrate cu programul Thales. Potentialele au fost exprimate in raport cu Electrocul Standard de Hidrogen (ESH).

2.3. Experimente de dizolvare

Dizolvarea calcopiritei s-a realizat la 25°C si pH initial de 2.5. Pulberea de calcopirita s-a pretratata cu solutii alcoolice (1 mM) de Pr02, Pr04 si Pr06 timp de 4 ore. Timpul de contact dintre pulberea de calcopirita (pretratata cu alcool pur sau cu solutii alcoolice ale Pr02, Pr04 si Pr06) si solutia acida de HCl, in contact cu aerul, a fost de 63 de zile. Variabilele de progres urmarite au fost concentratia totala a fierului dizolvat, E_h-ul, conductivitatea si pH-ul solutiei.

3. Rezultate

3.1. Efectul PR02, Pr04 si PR6 asupra procesului de dizolvare oxidativa a PbS, ZnS si CuFeS₂. Experimente electrochimice

Curbele Tafel ale EPC pe suprafata carora s-au depus pulberi de PbS, ZnS si CuFeS₂, pretratate cu alcool etilic pur sau cu solutii alcoolice (1 mM) de Pr02, Pr04 si Pr06 sunt prezentate in Fig. 1.

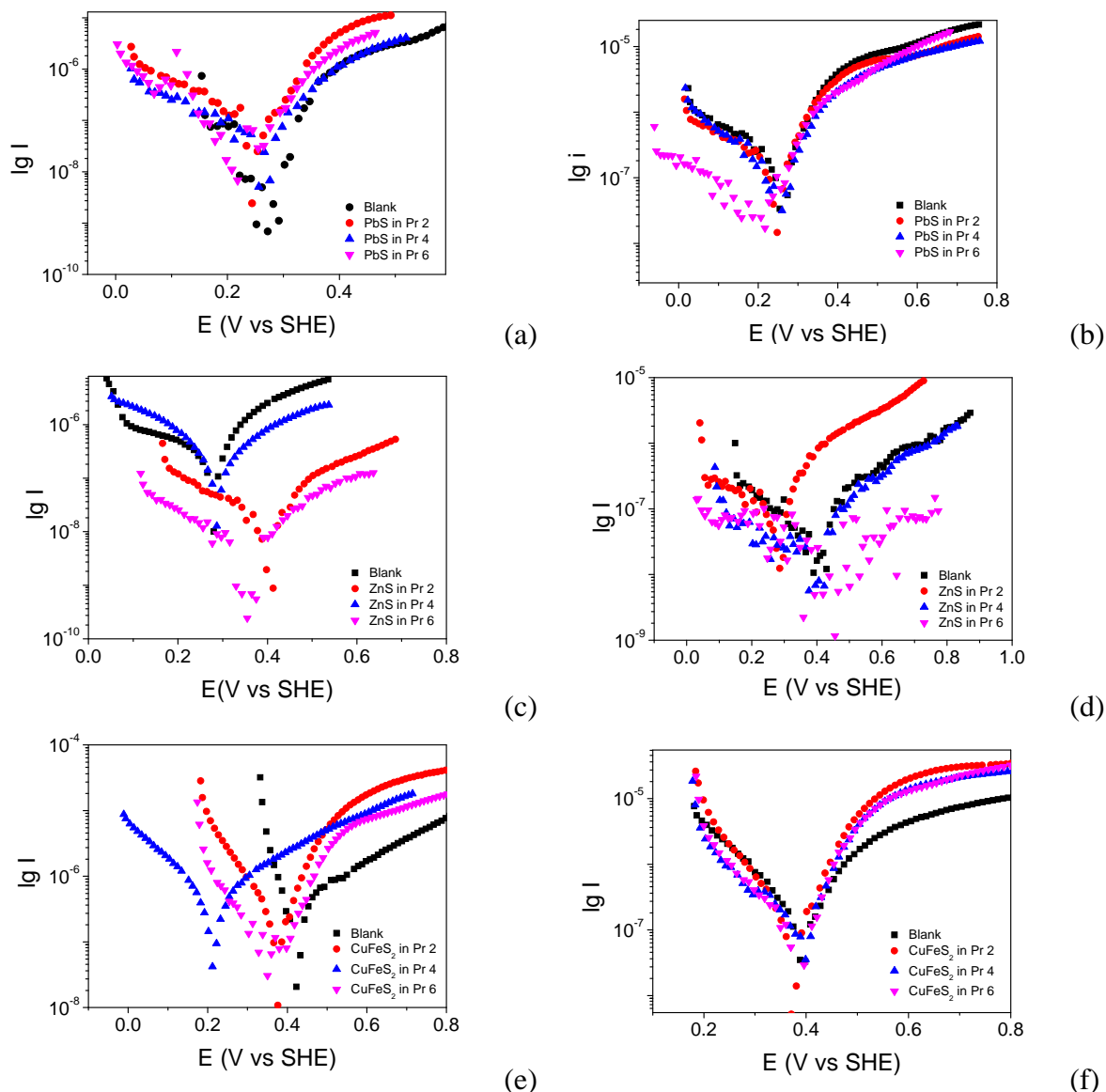
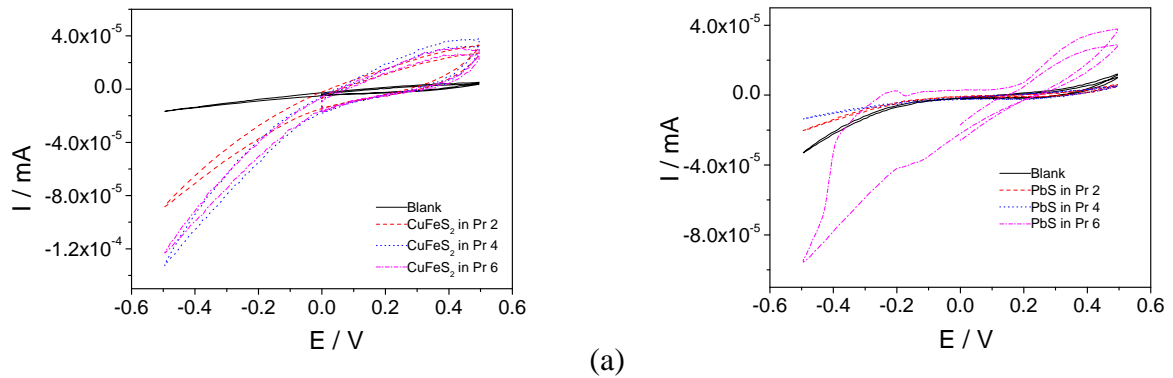


Figura 1. Polarizarea potentiodinamica a electrozilor de PbS (a si b), ZnS (c si d) si CuFeS₂ (e si f) la pH 2.5 si temperatura de 25°C (a, c si e) sau 30°C (b, d si f).

Din analiza datelor obtinute s-a observat un comportament diferit de la mineral la mineral si de la pretratament la pretratament. De asemenea valorile parametrilor electrocinetici depind si de temperatura de lucru. In unele seturi de experimente s-a observat o micorare a curentilor de oxidare a mineralelor, in raport cu experimentul blank (pretratament in alcool pur), in altele s-a obtinut o crestere a I_{ox} . De asemenea E_{ox} si panta Tafel au variat destul de mult de la un set de experimente la altul. Pentru a asigura o cat mai buna reproductibilitate a rezultatelor pentru fabricarea fiecarui EPC am folosit aceleasi cantitati de mineral (0.02 g) si am urmat un protocol strict de confectionare al acestora.

Concluzii asemanatoare cu cele rezultate din experimentele de polarizare potentiodinamica se desprind si din analiza datelor de voltametrie ciclica. Spre exemplificare

in Fig. 2 sunt prezentate cateva voltamograme ciclice ale unor EPC pe care s-au depus pulberi minerale.



(b) **Figura 2.** Curbele de voltametrie ciclica ale electrozilor de CuFeS_2 (a) si PbS (b) in solutii acide cu un pH de 2.5 si o temperatura de 30°C .

3.2. Efectul PR02, Pr04 si PR6 asupra procesului de dizolvare oxidativa a CuFeS_2 . Experimente de dizolvare oxidativa

Dizolvarea oxidativa a calcopieitei a fost monitorizata prin masurarea $[\text{Fe}_{\text{tot}}]$, E_h -ului, conductivitatii si pH-ului solutiei. Durata experimentelor a fost de 63 zile, temperatura de 25°C si pH-ul initial de 2.5. Rezultatele obtinute sunt prezentate in Fig. 3.

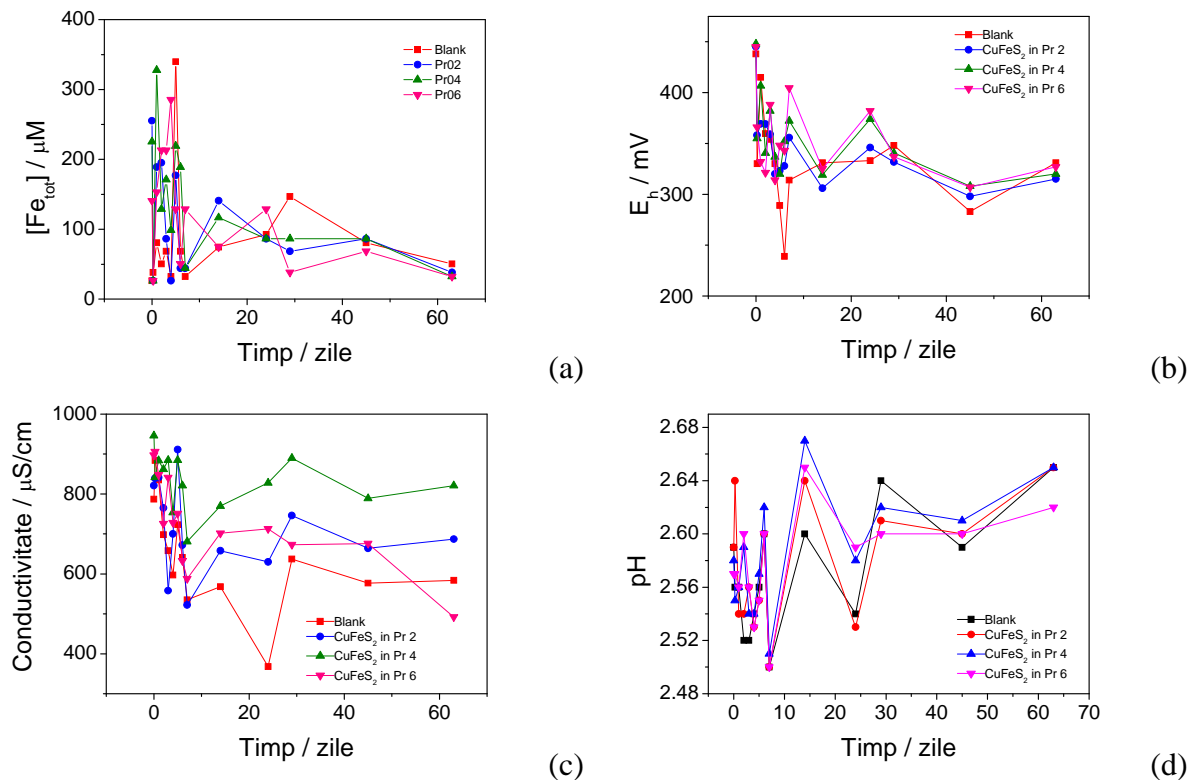


Figura 3. Variatia $[\text{Fe}_{\text{tot}}]$ (a), E_h -ului (b), conductivitatii (c) si pH-ului (d) solutiilor aflate in contact cu pulbera de calcopirita pretratata cu alcool etilic (blank) si solutii alcoolice (1 mM) de Pr02, Pr04 si Pr06.

Variatia $[\text{Fe}_{\text{tot}}]$ este destul de asemanatoare in cazul tuturor experimentelor. Ea scade catre sfarsitul experimentelor, indicand precipitarea fierului trivalent. Tendinta E_h -ului este de usoara scadere, indicand de asemenea o precipitare a Fe(III) . In schimb se observa ca avem o

crestere a conductivitatii solutiilor atunci cand am folosit pulberi pretratate cu solutii alcoolice (1 mM) de Pr02, Pr04 si Pr06. Aceasta variatie este in buna concordanta cu rezultatele experimentelor de polarizare potentiodinamica (Fig. 1a,c,e). pH-ul solutiilor a variat relativ putin, insa observam o usoara tendinta de crestere spre sfarsitul experimentelor. Cvasi-constanta observata poate fi explicata printr-o egalitate a vitezelor de dizolvare neoxidativa a mineralului (proces ce consuma protoni) si, respectiv, de dizolvare oxidativa (proces ce produce protoni).

3.3. Efectul glicinei asupra procesului de dizolvare oxidativa a FeS

Experimentele cu acest aminoacid (glicina) s-au realizat prin imersarea electrodului de FeS in solutii apoase aerate, la pH 2.5 si temperatura de 25°C. Rezultatele acestor experimente au dovedit ca dizolvarea FeS in solutii aerate cu pH-ul initial 2.5 si 25°C este influentata intr-o maniera complexa de catre glicina (Duinea si colab. 2014). La concentratii mici (pana in jur de 0.5 mM) liganzii exercita un anumit efect inhibitor, iar la concentratii mari (de pana la 1 mM) liganzii accelereaza dizolvarea FeS. Aceste rezultate sunt in buna concordanta cu rezultatele obtinute pentru alti compusi organici (Badica si Chirita, 2013; Chirita si colab., 2014a)

Curbele Tafel obtinute in experimentele cu glicina sunt prezentate in Fig. 4.

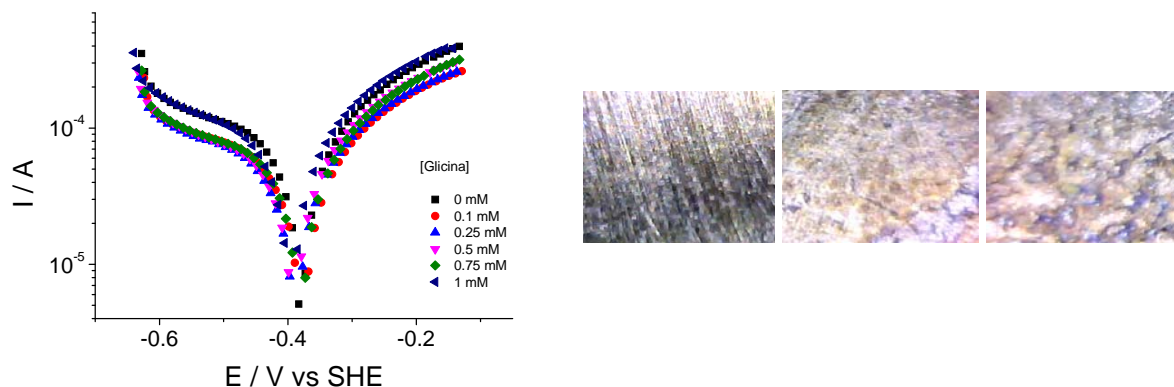


Figura 4. Curbele de polarizare ale electrodului de FeS tratat cu solutii aerate de glicina (concentratia intre 0 si 1 mM) la pH 2.5 si 25°C. In partea dreapta sunt prezentate (de la stanga la dreapta) imaginile obtinute prin inspectia suprafetei electrodului initial de FeS, electrodului reactionat in absenta glicinei si, respectiv, in prezenta glicinei cu concentratia 0.75 mM.

Datele obtinute din experimentele de Spectroscopie de Impedanta Electrochimica (EIS) sunt prezentate in Fig. 5 si sunt in concordanta cu rezultatele experimentelor de polarizare electrochimica.

Curbele Nyquist indica prezenta a doua bucle capacitive (la frecvente mici si mari). Acestea sunt asociate stratului dublu electric si stratului format pe suprafata electrodului (Duinea si colab., 2014).

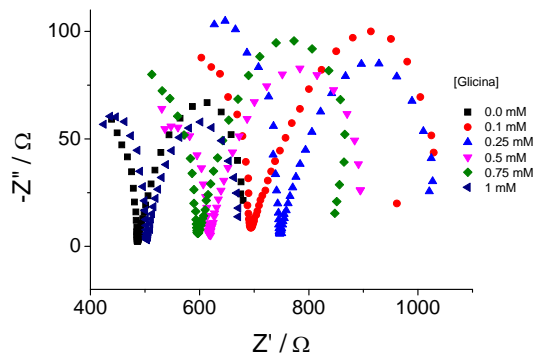


Figura 5. Curbele Nyquist ale electrodului de FeS tratat cu solutii aerate de glicina (concentratia intre 0 si 1 mM) la pH 2.5 si 25°C.

In Fig. 6 sunt prezentate spectrul FTIR al probei initiale de FeS si respectiv spectrul unei probe reactionate cu o solutie de glicina 1 mM. O interpretare sumara a acestor spectre arata ca glicina reactioneaza cu suprafata FeS, in acest fel modificand proprietatile interfetei FeS/solutie.

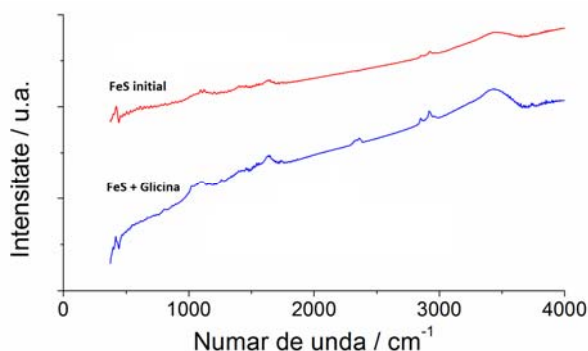


Figura 6. Spectrul FTIR al probei initiale de FeS si spectrul unei probe de FeS reactionate cu o solutie de glicina 1 mM. In domeniul 400-1400 cm^{-1} pot identificate picuri apartinand S(0), S_n^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ si SO_4^{2-} . In domeniul 1400-300 cm^{-1} exista semnale ce provin de la moleculele adsorbite pe FeS (glicina, H_2O si CO_2). La peste 3000 cm^{-1} pot fi identificate semnale provenind de la oxihidroxizii ferici existenti pe suprafata FeS (Chirita si colab., 2008).

Rezultatele obtinute in cazul 1,10-fenantrolinei (la pH intre 2.5 si 5) au fost interpretate si sunt sub evaluare la jurnalul *Geochimica et Cosmochimica Acta* (Badica si Chirita, 2014), iar rezultatele obtinute in prezenta glicinei au fost prezentate la Conferinta Nationala de Chimie 2014 (Duinea si colab., 2014). Rezultatele obtinute in cazul folosirii EDTA ca molecula organica au fost publicate in jurnalul *Procedia Earth and Planetary Science* (Chirita si colab., 2014b).

4. Concluzii

S-a investigat comportamentul la polarizare al electrozilor de PbS, ZnS si CuFeS_2 pretratati cu cei trei de compusi organici (liganzi sau potential liganzi ai Fe(II)) furnizati de Partenerul 1 (UAIC). De asemenea s-a continuat studiul influentei exercitate de alti compusi cu rol de liganzi (sau potential liganzi) ai Fe(II) (1,10-fenantrolina, EDTA si glicina) asupra dizolvarii oxidative a FeS. Pretratamentul mineralelor (PbS, ZnS si CuFeS_2) cu liganzii Pr02, Pr04 si Pr06 a condus la rezultate diverse, fapt ce arata complexitatea proceselor care se produc intre mineral, compusul organic si solutia oxidanta. De notat faptul ca temperatura exercita un efect foarte important asupra mineralelor pretratate cu Pr02, Pr04 sau Pr06.

Aceasta constatare sugereaza ca dizolvarea mineralelor este controlata de o reactie de suprafata si nu de difuzie (care este mai putin dependenta de temperatura).

La fel cum s-a observat in cazul 2,2'-dipiridilului si 1,10-fenantrolinei, efectul exercitat de EDTA si glicina asupra dizolvarii oxidative a FeS este complex. El depinde de concentratia compusului organic. Spre exemplu, in cazul glicinei, la concentratii mici predomina efectul inhibitor, iar la concentratii mai mari este observat un efect accelerator cauzat de dizolvarea fierului de pe suprafata mineralului. Suprafetele reactionate dar si cele initiale au fost analizate prin microscopie optica si spectroscopie FTIR.

Pe baza rezultatelor experimentale obtinute pana in prezent, in 2014 s-au publicat 2 articole ISI, 3 abstracte intr-o revista ISI, iar 2 articole sunt sub evaluare la reviste ISI. De asemenea au fost prezentate 5 lucrari la conferinte internationale de specialitate si alte 2 lucrari la o conferinta nationala de chimie. Toate aceste publicatii sunt listate pe pagina web a proiectului: <http://www.chem.uaic.ro/files/file/ecafe/index.html>.

Bibliografie

Badica C.E., Chirita P. (2013) The effect of 1,10-phenanthroline on the oxidative dissolution of iron monosulfide (FeS). *Mineralogical Magazine* 77(5), 640.

Badica C.E., Chirita P. (2014) Iron monosulfide (FeS) oxidative dissolution in air-equilibrated solutions: An electrochemical study. Geochim. Cosmochim. Acta (trimisa pentru publicare).

Chirita P., Badica C.E., Constantin C.A., Birsa L.M., Matei E., Baibarac M. (2014a) Influence of 2,2'-bipyridine on oxidative dissolution of iron monosulfide (FeS). Surface and Interface Analysis 46 842–846.

Chirita P., Duinea M.I., Badica C.E., Schlegel M.L. (2014b) The oxidative dissolution of FeS at pH 2.5 in the presence of ethylenediaminetetraacetate (EDTA). Procedia Earth and Planetary Science 10 149-153.

Chirita P., Descostes M. and Schlegel M.L. (2008) Oxidation of FeS by oxygen-bearing acidic solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 321, 84-95.

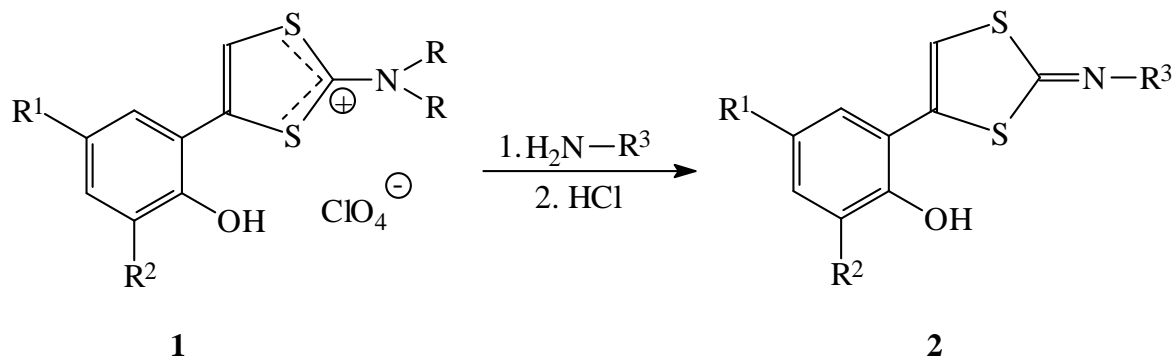
Chirita P., Rimstidt J.D. (2014) Pyrrhotite dissolution in acidic media. Applied Geochemistry 41 1-10.

Duinea M.I., Popa I., Chirita P. (2014) Efectul glicinei asupra dizolvarii oxidative a monosulfurilor de fier (FeS). A XXXIII-a Conferinta Nationala de Chimie, Caciulata, Romania, 01-03 Octombrie 2014.

Janzen M.P., Nicholson R.V. and Scharer J.M. (2000) Pyrrhotite reaction kinetics: reaction rates for oxidation by oxygen, ferric iron, and for nonoxidative dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 1511-1522.

UNIVERSITATEA A.I. CUZA IASI

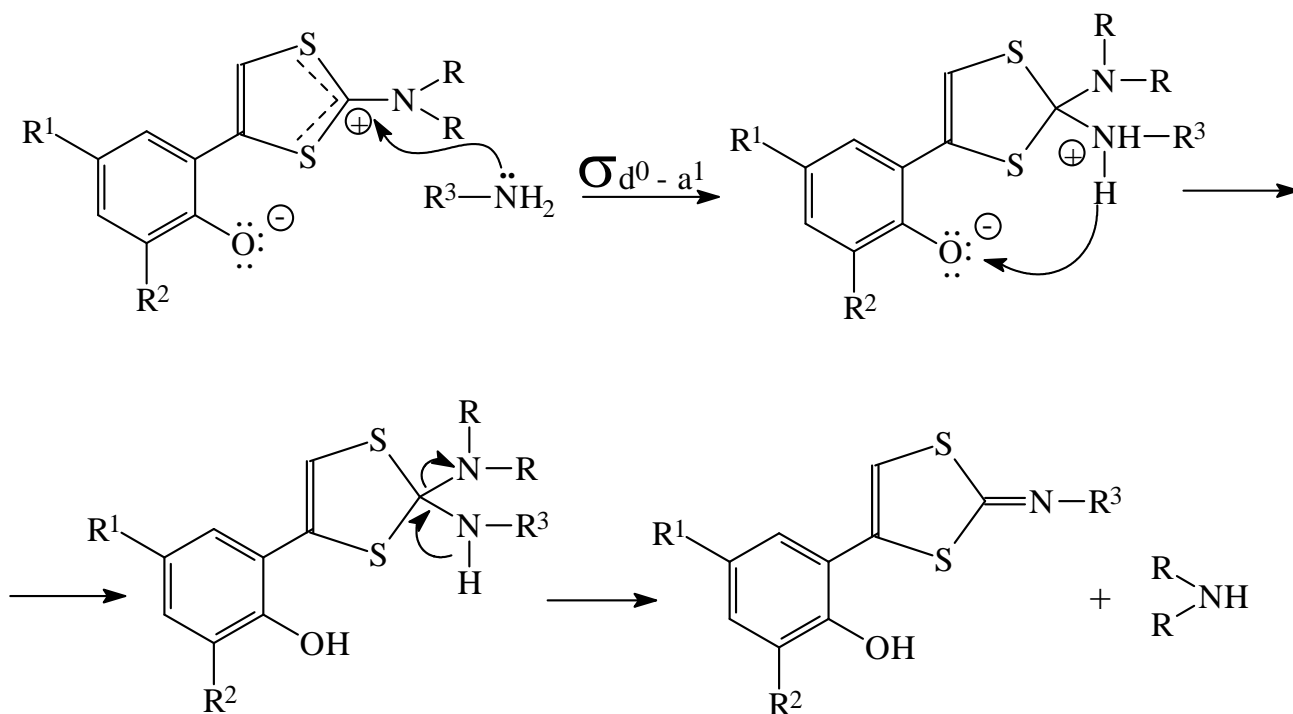
Tratarea sarurilor de 4-(2-hidroxiaril)-2-(N,N-dialchilamino)-1,3-ditioliu cu un exces de amina primara alifatica la temperatura camerei in alcool etilic are ca rezultat eliminarea restului de amina secundara si obtinerea 2-imino derivatilor corespunzatori **2**.



Tabel 1. 4-(2'-Hidroxiaril)-2-(N-alkilimino)-1,3-ditioli.

2	R ¹	R ²	R ³
1.	Br	H	CH ₂ -CH ₂ -CH ₃
2.	CH ₃	Br	CH ₂ -CH ₂ -CH ₃
3.	Br	H	CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₃
4.	CH ₃	H	CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₃

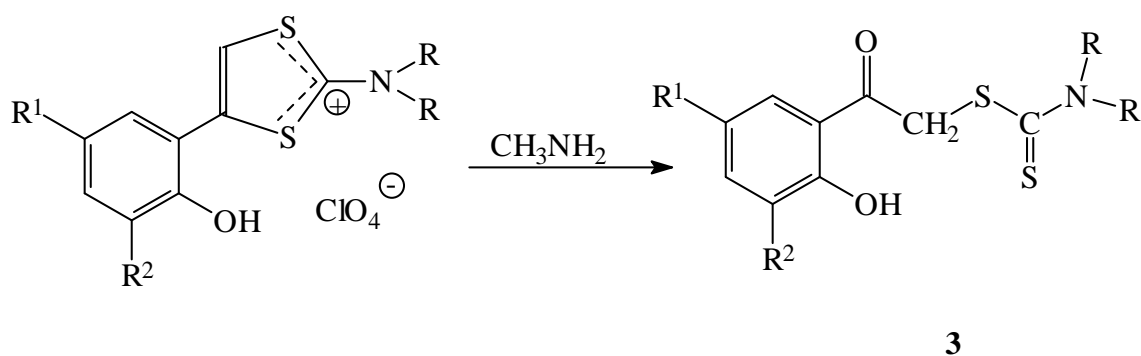
Aceiasi 2-imino derivati se obtin daca se folosesc ca substante de plecare anhidrohidroxizii corespunzatori sarurilor de 1,3-ditioliu. Mecanismul reactiei presupune, intr-o prima etapa, o interactiune d⁰ - a¹, urmata de eliminarea restului de amina secundara.



Datele spectrale confirma structura imino derivatilor **2**. In spectrele ¹H-RMN se observa disparitia semnalelor corespunzatoare protonilor din restul de amina secundara si

aparitia cuplajelor corespunzatoare protonilor din radicalul *n*-propil si *i*-butil. In zona aromatica se remarca o deplasare catre cimpuri mai inalte a protonului din pozitia 5 a ciclului 1,3-ditiolic, cel mai dezecranat proton din aceasta zona fiind H-6'. In spectrele IR se remarca aparitia unei benzi de absorbtie caracteristice vibratiei legaturii C=N, la 1420 cm⁻¹.

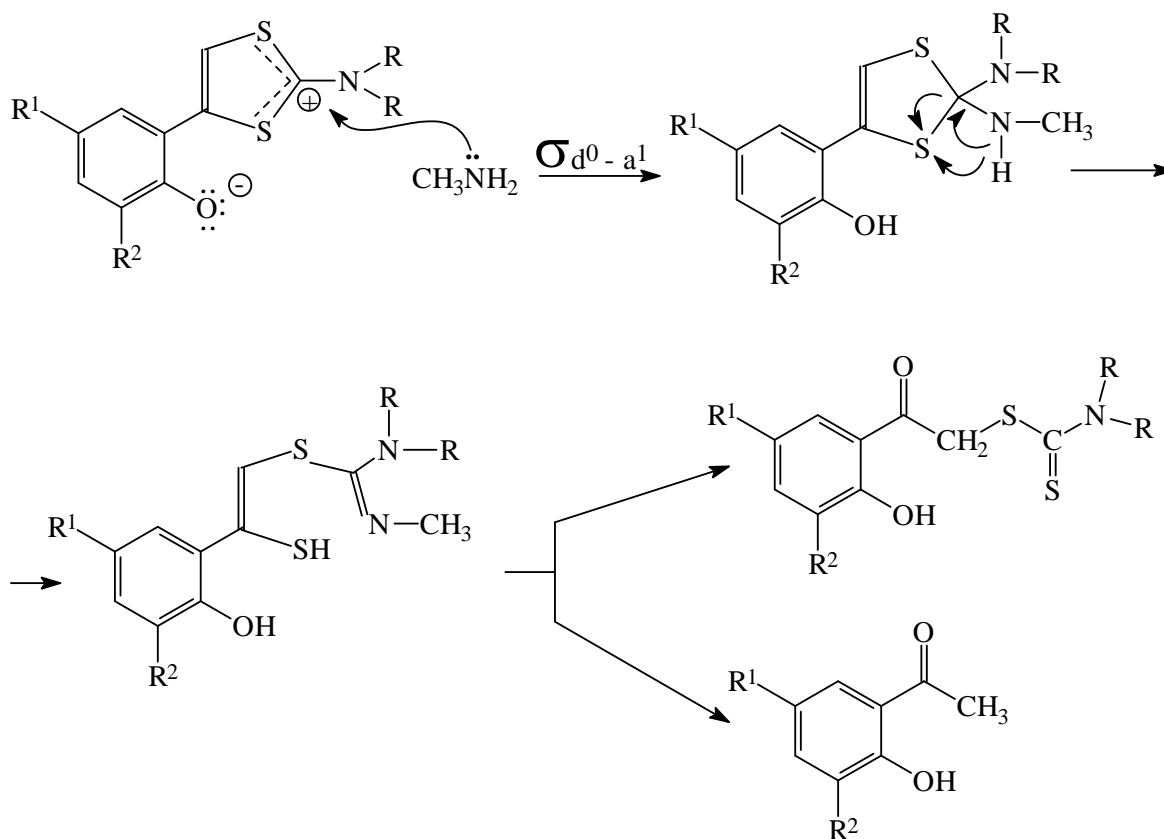
Daca reactia sarurilor de 4-(2-hidroxiaril)-2-(N,N-dialchilamino)-1,3-ditioliu cu *n*-propilamina si *i*-butilamina conduce la produse asteptati, o comportare chimica neasteptata o manifesta metilamina. Astfel, reactia unor saruri sau anhidro-hidroxi de 4-(2'-hidroxiaril)-2-(N,N-dialchilamino)-1,3-ditioliu cu un exces de metilamina (33 % in solutie alcoolica) are ca rezultat obtinerea unui amestec de compusi in care produsul majoritar ($\eta < 50\%$) este N,N-dialchilaminocarboditioatul **3** precursor al sarii de 1,3-ditioliu corespunzatoare.



Tabel 2. 1-(2'-Hidroxiaril)-2-(N,N-dialchilamino-tiocarbonil-tio)-1-etanone.

3	R	R	R¹	R²
1	CH ₃	CH ₃	Br	H
2	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Br	H
3	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂		Br	H
4	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H
5	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂		CH ₃	H
6	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂		CH ₃	H
7	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂		CH ₃	Br
8	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂		CH ₃	Br
9	CH ₃	CH ₃	Br	CH ₃

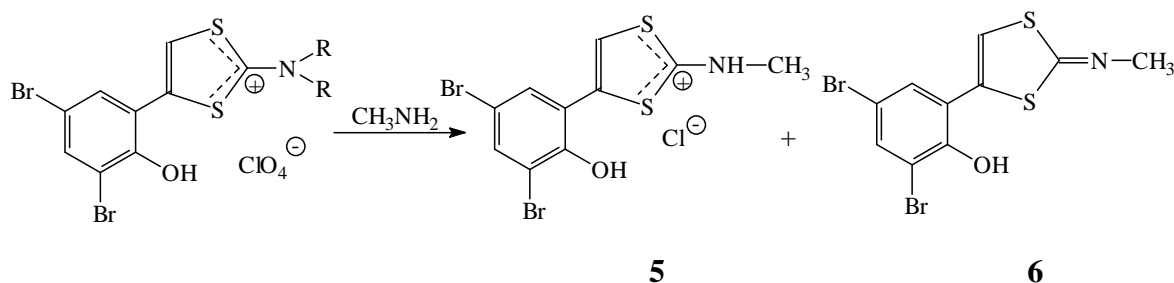
Spectrele ¹H-RMN ale produsului brut indica prezenta, alaturi de 1-(2-hidroxiaril)-2-(N,N-dialchilamino-tiocarbonil-tio)-1-etanone, a 1-(2-hidroxiaril)-1-etanonei corespunzatoare. Acest fapt, coroborat cu randamentele sub 50 % in N,N-dialchilaminocarboditioati indica, intr-o prima etapa, o deschidere a ciclului 1,3-ditiolic cu formarea intermediarului **LXIV**. Atomul de sulf al gruparii tiocarbonilice este furnizat *probabil* in urma descompunerii intermediarului **4** pina la 1-(2'-hidroxiaril)-1-etanona corespunzatoare.



4

Aceasta reactie se dovedeste a fi o cale alternativa de obtinere a N,N-dialchilaminocarboditioatilor. Importanta acestei reactii este majora in conditiile in care sarurile de 2-(N,N-dialchilamino)-1,3-ditioliu (folosite ca substrat in aceasta reactie) au fost obtinute pe o alta cale, diferita de cea a ciclizarii N,N-dialchilaminocarboditioatilor.

O comportare diferita se observa in cazul reactiei percloratilor sau anhidro-hidroxizilor de 4-(3,5-dibromo-2-hidroxifenil)-2-(N,N-dialchilamino)-1,3-ditioliu cu un exces de metilamina, urmata de acidulare cu acid clorhidric. In acest caz se obtine un amestec de doi compusi: clorura de 4-(3,5-dibromo-2-hidroxifenil)-2-(N-metilamino)-1,3-ditioliu **5** si 4-(3,5-dibromo-2-hidroxifenil)-2-(N-metilimino)-1,3-ditiolul **6**. Cei doi compu[i sunt u[or de separat, doar imino derivatul **6** fiind solubil in acetona.



Datele spectrale confirma structura celor doi compusi. Imino derivatul **6** prezinta aceleasi caracteristici discutate anterior pentru imino derivatii **2**, iar clorura de 1,3-ditioliu **5** caracteristicile spectrale ale sarurilor de 1,3-ditioliu, mai ales in ceea ce priveste deplasarea chimica a protonului din pozitia 5 a ciclului 1,3-ditiolilic. Pentru protonii legati de oxigen si, respectiv azot apare un singur semnal la 8,57 ppm, semnal care dispare la tratare cu apa deuterata.

INSTITUTUL NATIONAL DE CERCETARE DEZVOLTARE PENTRU FIZICA MATERIALELOR

1. Introducere

In ultimii 7 ani, o deosebita atentie a fost acordata studiilor privind ZnS, PbS si CuFeS₂ ca rezultat al aplicatiilor in domeniul materialelor compozite [1], studiilor artefactelor arheologice [2] si surse de sulf si agenti de complexare [3]. In prezentul proiect, obiectivul acestei etape este caracterizarea prin microscopie electronica de baleiaj (SEM) si spectroscopie Raman a 16 probe abreviate dupa cum urmeaza: i) ZnS alcool (4 h); ii) ZnS interactionat cu 4-Fenil-2-N-morfolinil-tiazol (PR2) (4 h); iii) ZnS interactionat cu N,N-dietilditiocarbamat de 1-(3,5-dibromo-2-hidroxi-fenil)-1-oxoetan-2-il (PR4) (4 h); iv) ZnS interactionat cu O-Etilxantogenat de 1-(5-bromo-2-hidroxi-3-metilfenil)-1-oxoetan-2-il (PR6) (4 h); v) PbS alcool (4 h); vi) PbS interactionat cu PR2 (4 h); vii) PbS interactioant cu PR4 (4 h); viii) PbS interactionat cu PR6 (4 h); ix) PbS natural alcool (4 h); x) PbS natural interactionat cu PR02 (4 h); xi) PbS natural interactionat cu PR04 (4 h); xii) PbS natural interactionat cu PR06 (4 h); xiii) CuFeS₂ alcool (4 h); xiv) CuFeS₂ interactionat cu PR2 (4 h); xv) CuFeS₂ interactionat cu PR4 (4 h) si xvi) CuFeS₂ interactionat cu PR6 (4 h).

2. Partea experimentală

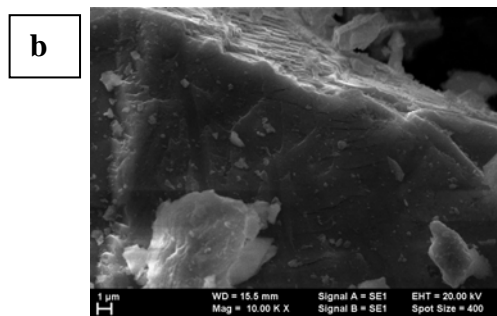
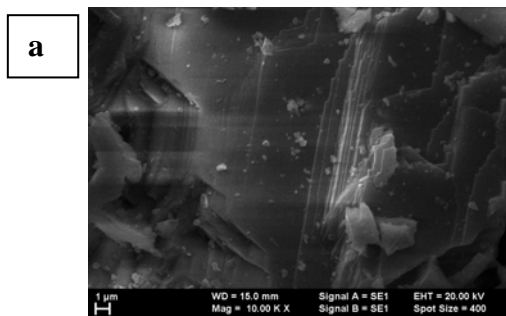
Morfologia compusilor ZnS, PbS, PbS natural si CuFeS₂ in starea initiala si dupa interactia cu compusii chimici PR2, PR4 si PR6 precum si compozitia elementare a probelor a fost studiată folosind un microscop electronic de baleiaj de tip Zeiss Evo 50 XVP echipat cu un accesoriu EDX Quatax Bruker 200.

Studiile Raman au fost facute sub microscop folosind un spectrofotometru Raman model T64000 de la Horiba Jovin Yvon echipat cu un laer cu kripton ($\lambda_{exc} = 514 \text{ nm}$).

3. Rezultate si discutii

3.1 Caracterizarea SEM/EDX si Raman a probelor de ZnS inainte si dupa interactia cu compusii PR2, PR4 si PR6

Figura 1 prezinta imaginile SEM ale particulelor de ZnS in starea initiala (a) si dupa interactia chimica cu compusii PR2 (b), PR4 (c) si PR6 (d). Fig. 1a prezinta imaginea cristalului de ZnS, care indica existenta mai multor straturi. Interactia ZnS cu compusii PR2 (b), PR4 (c) si PR6 (d) indica o expandare a structurii de strat. Acest lucru poate fi datorat unor procese de intercalare. Figurile 2a-d prezinta analizele EDX. Ponderele de Zn si S in probele analizate este in cazul : a) ZnS impersate in etanol inainte 36.79 wt.% S si 58.18wt.% Zn, b) ZnS interactionate cu PR2 34.83 wt.% S, 57.59 wt.% Zn, c) ZnS interactionat cu PR4 35.10 wt% S si 58.96 wt % Zn si d) ZnS interactionat cu PR6 34.15 wt% S si 57.35 wt% Zn. Prezenta altor elemente precum C, H, N, Br, si O nu au fost identificate prin aceasta metoda. In scopul de a ilustra modificarile induse ZnS de cei trei compusii organici in continuare sunt prezentate spectrele Raman.



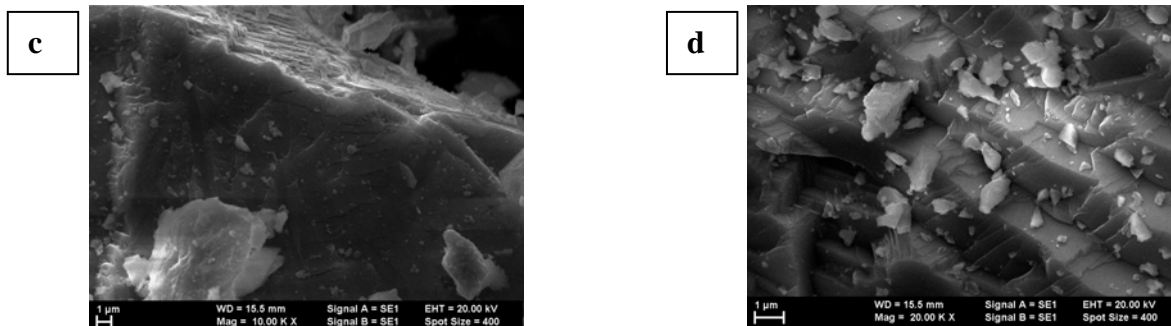


Fig.1 Imaginile SEM ale probei de ZnS imersate in etanol (a) si dupa interactia cu compusii PR2 (b), PR4 (c) si PR6 (d)

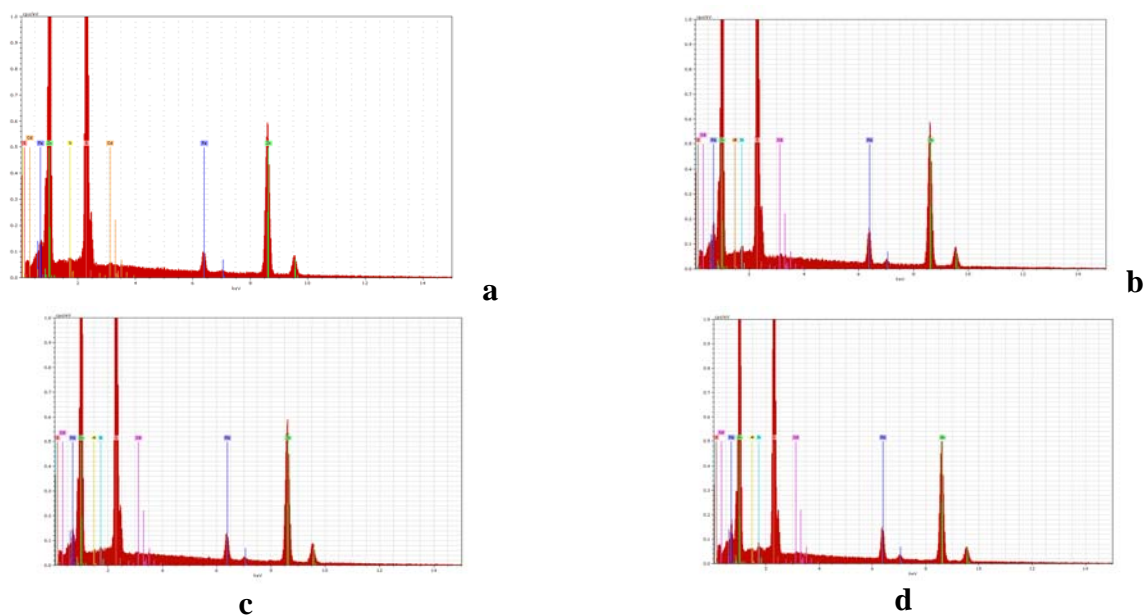


Fig. 2 Analizele EDX ale probelor de ZnS imersate in etanol (a) si dupa interactia cu compusii PR2 (b), PR4 (c) si PR6 (d)

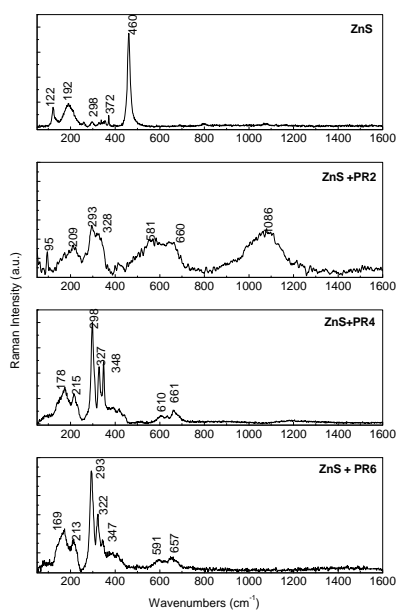


Fig. 3 Spectrele Raman ale ZnS in starea initiala si dupa interactia cu compusii PR2, PR4 si PR6

Spectrul Raman al ZnS este caracterizat prin linii Raman situate la cca. 122, 192, 298, 372 si 460 cm^{-1} . Conform Ref. [1], liniile Raman de la 122 si 192 cm^{-1} sunt pozitionate in vecinatatea liniilor Raman raportate pentru proba de ZnS a carui structura cristalografica a fost partial transformata din cubica in hexagonala. Liniile Raman de la 298, 372 si 460 cm^{-1} apartin modurilor de vibratie optic transversal, optic longitudinal si respectiv starilor de defect. [4] Interactia ZnS cu compusii PR2, PR4 si PR6 induce urmatoarele modificari in Fig. 3 : i) disparitia liniei Raman de la 460 cm^{-1} ; ii) o crestere a intensitatii relative a liniei Raman de la 298 cm^{-1} ; iii) aparitia unei noi linii Raman cu maximul la cca. 328-322 cm^{-1} ; iv) o deplasare catre energii joase a liniei de la 372 cm^{-1} catre 347 cm^{-1} si v) prezenta unei benzi Raman largi in domeniul spectral 580 – 700 cm^{-1} . In timp ce linia Raman de la 347 cm^{-1} corespunde modului de vibratie optic longitudinal al ZnS cu structura de tip hexagonala, o atribuire pentru linia Raman de la 328-322 cm^{-1} este dificil a fi facuta in prezent.

3.2 Caracterizarea SEM/EDX si Raman a probelor de PbS inaintea si dupa interactia cu compusii PR2, PR4 si PR6

Figura 4 prezinta imaginile SEM ale probelor de PbS in starea initiala si dupa interactia cu compusii organici PR5, PR4 si PR6.

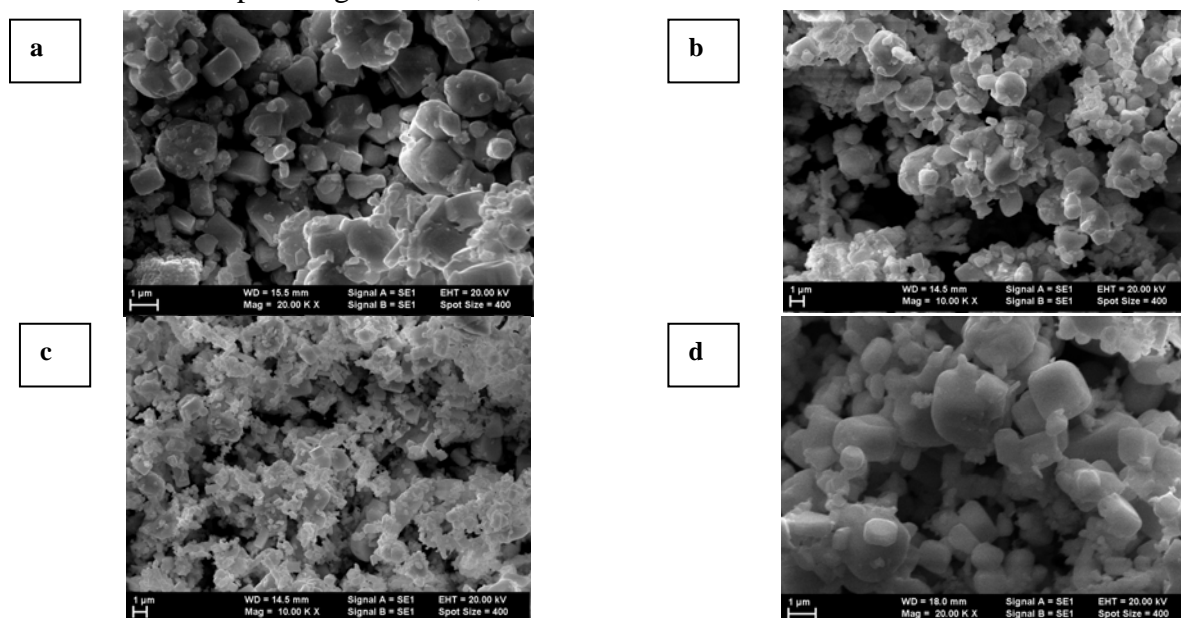
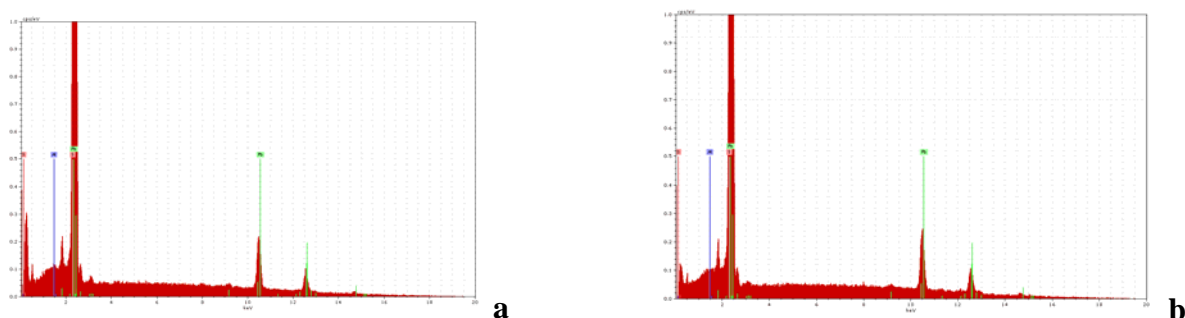


Fig. 4 Imaginile SEM ale probelor de PbS in starea initiala (a) si dupa interactia cu PR2 (b), PR4 (b) si PR6 (c)



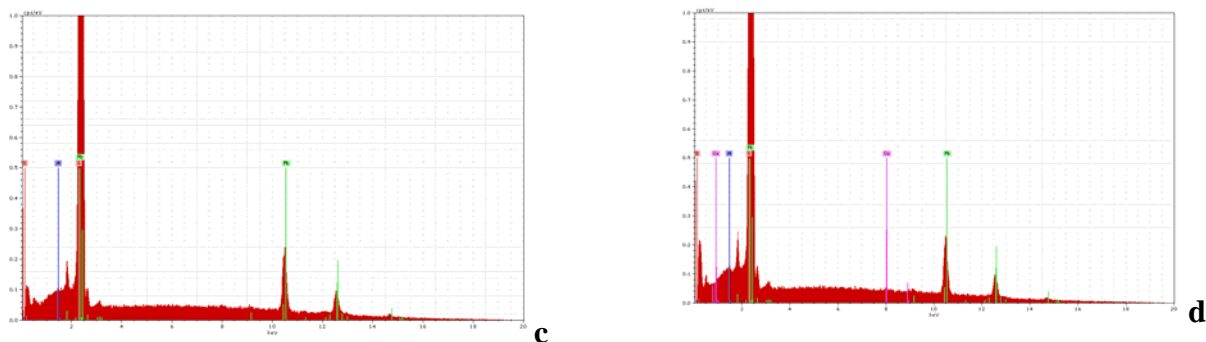


Fig. 5 Analizele EDX ale probelor de PbS in starea initiala (a) si dupa interactia cu compusii organici PR2 (b), PR4 (c) si PR6 (d).

Conform Fig. 4 se observa ca PbS in starea initiala are forma unor structuri paralelipedice a caror dimensiune variaza intre 500 nm - 1 μ m. Interactia PbS cu compusii PR2, PR4 si PR6 nu induce modificari de forma a particulelor sau de dimensiune. Analiza EDX indica o pondere a Pb si S in cele 4 probe analizate (Fig. 5) a fi dupa cum urmeaza: a) PbS - 16.10 wt% S si 82.88 wt%Pb, b) PbS + PR2 - 14.99 wt % S si 84.95 wt%Pb, c) PbS + PR4 - 17.69 wt%S si 80.82 wt.%Pb si d) PbS + PR6 - 15.79 wt%S si 83.18 wt%Pb.

Figura 6 evidentiaza ca principalele linii Raman ale PbS sunt situate la 45 - 74, 129, 293-433 si 959 cm^{-1} fiind asociate vibratiilor Pb-Pb, modurilor acustice transversale si longitudinale (LA+TA) ale structurii cubice a PbS [5], modului fononic optic longitudinal (2LO) [6] si respectiv starii de dezordine/degradare [7-9]. Conform Fig. 6, interactia PbS cu compusii PR2, PR4 si PR6 nu induce modificari in spectrul vibrational al PbS. In comparatie cu PbS, spectrul Raman al probei de PbS natural prezinta mici variatii in pozitia liniilor Raman atribuite mai sus, acestea fiind situate la 61-91, 137, 269-439 si 967 cm^{-1} (Fig. 7). Interactia PbS natural cu compusii PR2, PR4 si PR6 induce in spectrele Raman o scadere a intensitatii relative a liniei Raman de la 967 cm^{-1} .

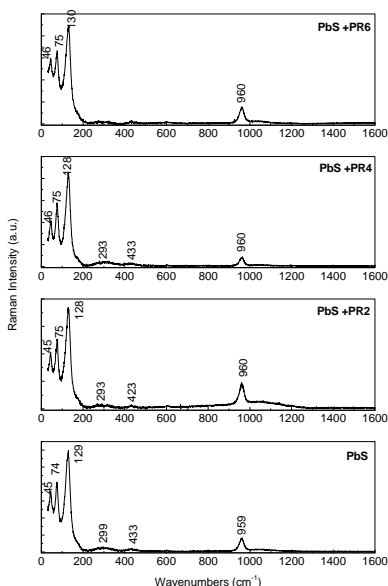


Fig. 6 Spectrele Raman ale PbS in starea initiala (a) si dupa interactia cu PR2 (b), PR4 (c) si PR6 (d).

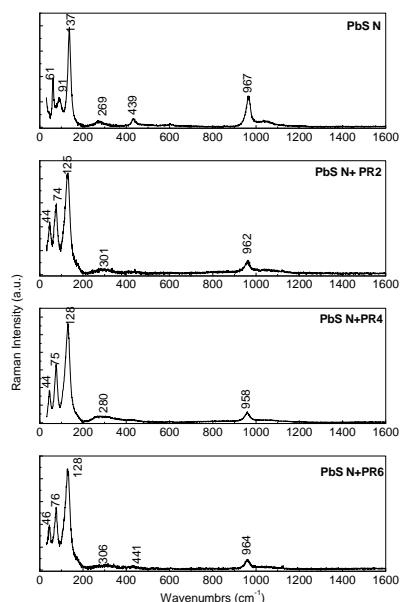


Fig. 7 Spectrele Raman ale PbS natural in starea initiala (a) si dupa interactia cu PR2 (b), PR4 (c) si PR6 (d).

Imaginile SEM ale PbS natural indica structuri morfologice de tip paralelipipedic care contin cristale de dimensiuni mai mici adsorbite (Fig.8). Imaginile SEM ale probelor de PbS natural interactionate cu compusii PR2, PR4 si PR6 isi pastreaza structura morfologica.

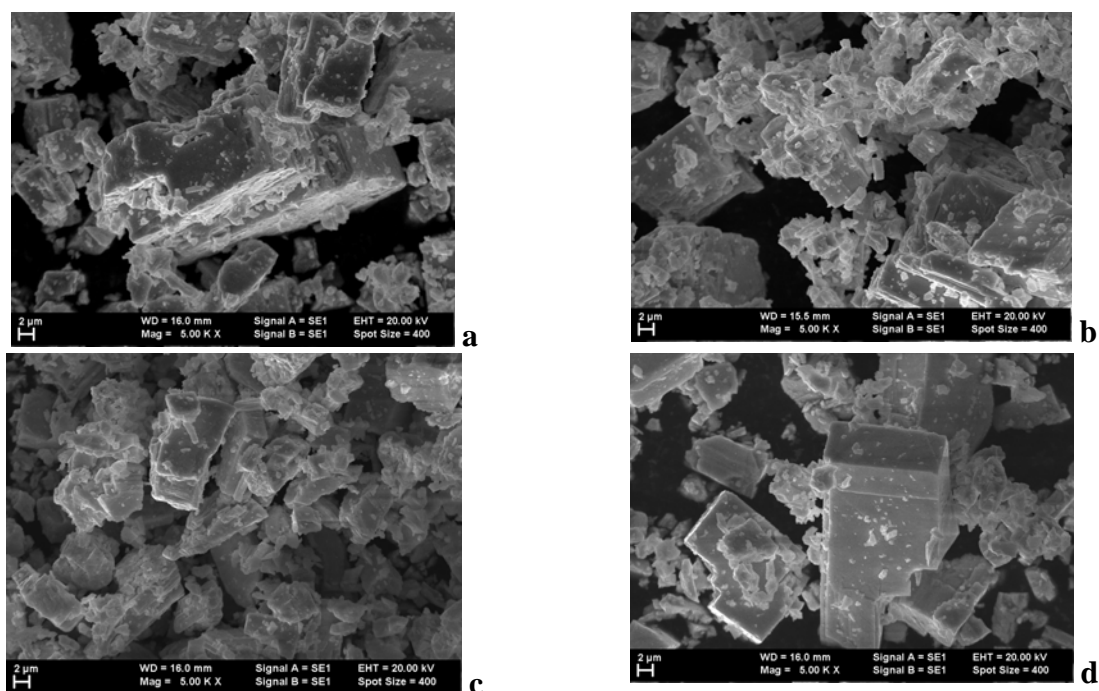


Fig. 8 Imaginile SEM ale probelor de PbS natural in starea initiala (a) si dupa interactia cu PR2 (b), PR4 (b) si PR6 (c)

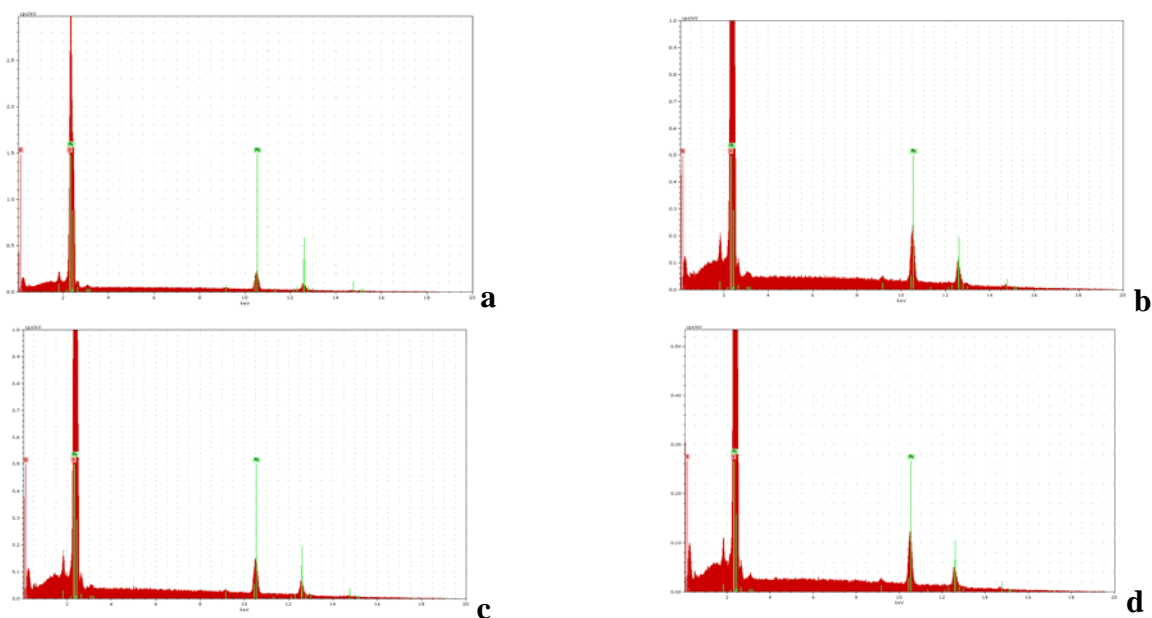


Fig. 9 Analizele EDX ale probelor de PbS natural in starea initiala (a) si dupa interactia cu compusii organici PR2 (b), PR4 (c) si PR6 (d).

Conform analizei EDX, modificari in ponderea Pb si S nu sunt observate in cele 4 cazuri prezentate mai sus. In scopul argumentarii acestei afirmatii notam ca ponderea Pb si S este in cazul ; a) PbS natural - 11.22wt% S si 88.87 wt%Pb, b) PbS natural + PR2 - 11.09 wt%S si 88.91wt%Pb, c) PbS natural + PR4 - 11.24%S si 88.76wt%Pb si d) PBS natural + PR6 - 11.24 wt%S si 88.76 wt%Pb.

3.3 Caracterizarea SEM/EDX si Raman a probelor de CuFeS_2 inainte si dupa interactia cu compusii PR2, PR4 si PR6

Figura 10 prezinta spectrele EDX ale probelor de CuFeS_2 inainte si dupa interactia cu compusii PR2, PR4 si PR6. Poderea Cu, Fe si S in cele 4 probe este: a) CuFeS_2 – 32.28 wt%Cu, 30.56wt%Fe si 36.52 wt%S, b) $\text{CuFeS}_2 + \text{Pr2}$ – 33.68 wt%Cu, 29.6 wt%Fe si 35.27wt%S, c) $\text{CuFeS}_2 + \text{PR4}$ – 36.39wt%Cu, 30.08 wt%Fe si 33.28 wt%S si d) $\text{CuFeS}_2 + \text{PR6}$ – 33.73 wt%Cu, 29.46 wt%Fe si 34.40 wt%S.

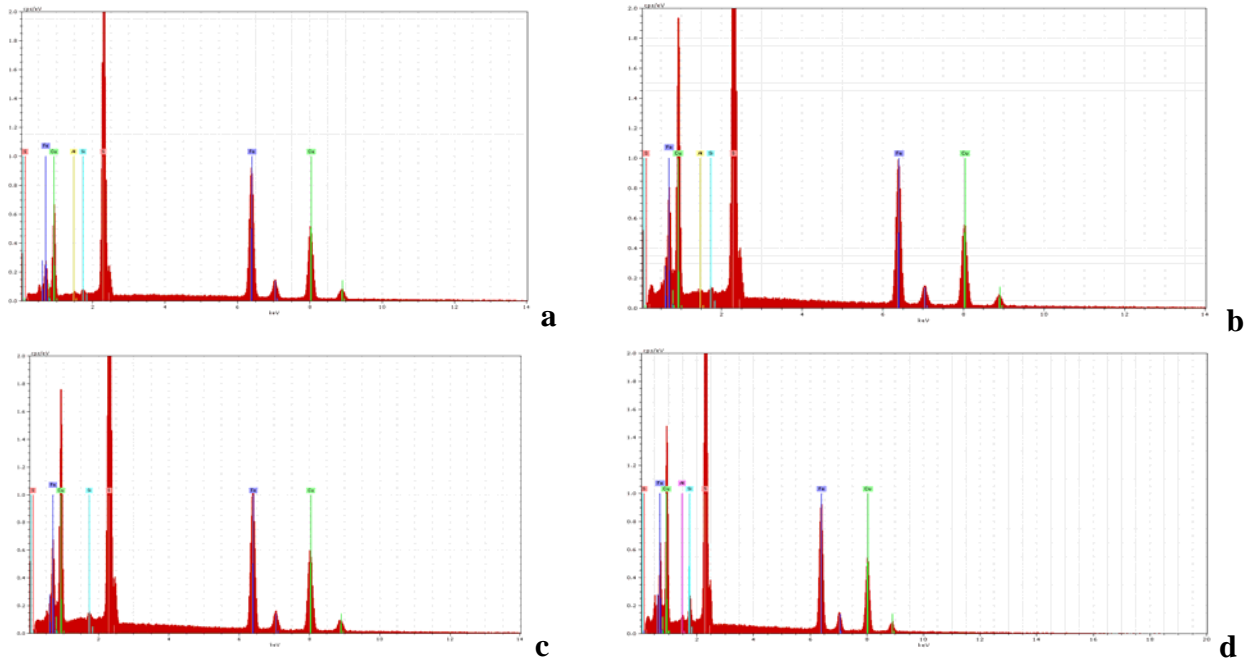


Fig. 10 Analizele EDX ale probelor de CuFeS_2 in starea initiala (a) si dupa interactia cu compusii organici PR2 (b), PR4 (c) si PR6 (d).

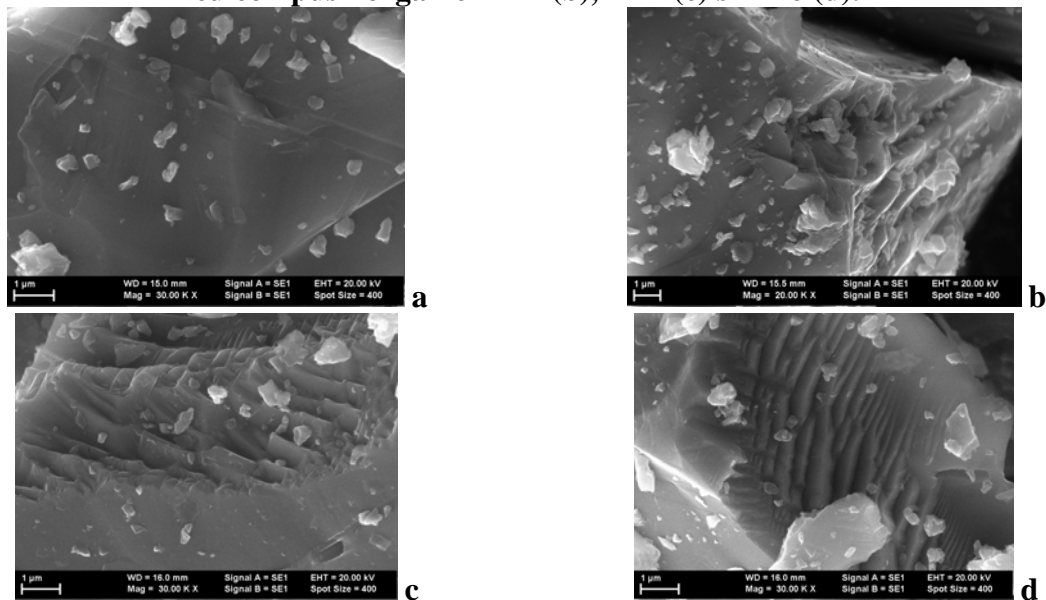


Fig. 11 Imaginile SEM ale probelor de CuFeS_2 in starea initiala (a) si dupa interactia cu PR2 (b), PR4 (b) si PR6 (c)

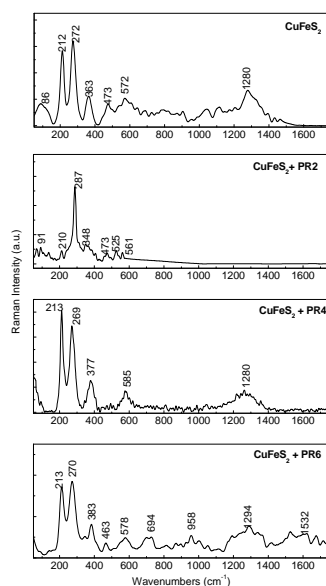


Fig. 12 Spectrele Raman ale CuFeS_2 in starea initiala (a) si dupa interactia cu PR2 (b), PR4 (c) si PR6 (d).

Figura 11 prezinta imaginile SEM ale CuFeS_2 inainte si dupa interactia cu compusii organici PR2, PR4 si PR6. Ca si in cazul ZnS si PbS, interactia compusilor organici cu CuFeS_2 induce aparitia unor defecte in structura morfologica a cristalului.

Principalele linii Raman ale CuFeS_2 sunt situate in domeniile spectrale $100\text{-}300$, $400\text{-}600$ si $1200\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ avand maximele situate la cca. 212 , 272 , 363 , 473 , 572 si 1280 cm^{-1} (Fig.12). Liniile Raman din domeniile spectrale $100\text{-}370$ si $450\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ sunt atribuite vibratiei de leatura S-S-S si respectiv vibratiei de intindere S-S [10, 11]. Important de notat este ca in timp ce interactia CuFeS_2 cu PR4 si PR6 nu induce modificari importante, nu acelasi lucru este observat in cazul interactiei CuFeS_2 cu PR2. In acest ultim caz se observa: i) scaderea intensitatii relative a liniei Raman situate la 212 cm^{-1} ; ii) o deplasarea catre energii mari a liniei Raman de la 272 la 287 cm^{-1} ; iii) o deplasare catre energii mici a liniei Raman de la 363 la 348 cm^{-1} si iv) disparitia benzii Raman din domeniul spectral $1200\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$. Aceste variatii in opinia noastra pot fi interpretate ca avand originea intr-o adsorbție chimica a compusului organic PR2 pe CuFeS_2 .

Concluzii

In acest raport de cercetare au fost caracterizate prin microscopie electronica de baleiaj (SEM) si spectroscopie Raman 16 probe etichetate dupa cum urmeaza: i) ZnS alcool (4 h); ii) ZnS interactionat cu 4-Fenil-2-N-morfolinil-tiazol (PR2) (4 h); iii) ZnS interactionat cu N,N-dietilditiocarbamat de 1-(3,5-dibromo-2-hidroxi-fenil)-1-oxoetan-2-il (PR4) (4 h); iv) ZnS interactionat cu O-Etilxantogenat de 1-(5-bromo-2-hidroxi-3-metilfenil)-1-oxoetan-2-il (PR6) (4 h); v) PbS alcool (4 h); vi) PbS interactionat cu PR2 (4 h); vii) PbS interactioant cu PR4 (4 h); viii)

PbS interactionat cu PR6 (4 h); ix) PbS natural alcool (4 h); x) PbS natural interactionat cu PR02 (4 h); xi) PbS natural interactionat cu PR04 (4 h); xii) PbS natural interactionat cu PR06 (4 h); xiii) CuFeS_2 alcool (4 h); xiv) CuFeS_2 interactionat cu PR2 (4 h); xv) CuFeS_2 interactionat cu PR4 (4 h) si xvi) CuFeS_2 interactionat cu PR6 (4 h).

Studiile efectuate au condus la urmatoarele concluzii :

i) analizele SEM in cazul probelor de ZnS, PbS, PbS natural si CuFeS_2 au evidentiat structuri morfologice cristaline micronice, care prin interactie cu compusii organici induc

defecte; studiile EDX au evidentiat prezenta elementelor constituinte ale ZnS, PbS, PbS natural si CuFeS₂. Studiile EDX efectuate pe probele de ZnS, PbS, PbS natural si CuFeS₂ interactionate cu compusii organici nu au relevat prezenta altor elemente care sa provina de la compusii organici.

ii) studiile Raman efectuate pe probele de ZnS, PbS si PbS natural interactionate cu compusii organici nu induc modificari spectrului vibrational, ca rezultat al unei adsorbții fizice. In cazul CuFeS₂ interactionate cu compusii organici PR4 si PR6, invarianta spectrului Raman al CuFeS₂ sugereaza ca doar o adsorbție fizica poate fi invocata in acest caz. Modificarile vibrationale induse in spectrul Raman al CuFeS₂ de catre compusul PR2 indica o adsorbție chimie.

Articol aflat in lucru

Vibrational and photoluminescence properties of the composites based on CdS and polyaniline, I.Baltog, M. Baibarac, I. Smaranda, A. Matea, M. Daescu, P. Chirita, Materials Science in Semiconductor Processing, trimisa spre publicare in 2014.

Referinte

- [1] M. Scocioreanu, M. Baibarac, I. Baltog, I. Pasuk, T. Velula, J. Solid State Chemistry 186, 217, 2012
- [2] C. Ingold, Appl. Phys. A 89, 833, 2007
- [3] K. Aup-Nigoen, T. Thongtem, Somchai Thongtem, A. Phurungrat, Materials Letters 101, 9, 2013.
- [4] A. Krol, A. Hoffmann, J. Gutowski, Physical Review B 38, 15, 109446, 1988
- [5] H. Cao, G. Wang, S. Zhang, Nanotechnology 17, 3280, 2006
- [6] Y.H. Zhang, L. Guo, P.G. Yin, R. Zhang, Q Zhang, S.H. Yang, Chem. Eur. J. 13, 2903, 2007
- [7] S. Xiong, B. Xi, D. Xu, C. Wang, X. Feng, H. Zhou, Y. Qian, J. Phys. Chem. C 111, 16761, 2007
- [8] M. Cheraghizade, R. Yousefi, F. Jamali-sheini, A. Saaedi, N. M. Huang, Materials Science in Semiconductor Processing 21, 98, 2014
- [9] B. Deng, S.L. Zhong, D. H. Wang, S.S. Wang, T.K. Zhang, W. G Qu, A W Xu, Nanoscale 3, 1014, 2011
- [10] G. A. Ozin, J. Chem. Soc. A116, 1969
- [11] P.D. Harvey, I. S. Butler, J. Raman Spectroscopy 17, 329, 1986.

Indicatori de rezultat

Numarul de articole publicate sau acceptate spre publicare in fluxul stiintific principal international		20
Factorul de impact relativ cumulat al publicatiilor publicate sau acceptate spre publicare		24.399
Numarul de citari normalizat la domeniu al publicatiilor	Nr.	43

02.12.2014

Director Proiect
Conf. dr. Paul CHIRITA