

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: 4,5 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(III)
(Monosulfurilor de fier = MSF)

Activitati:

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

P1: Sinteza liganzilor de tip mono(TRIS)

P2: Caracterizarea optica a suprafetei reactionate in prezenta unor liganzi (sau potentiali liganzi) ai Fe(III) a MSF si a unor sulfuri cu reactivitate similara MSF

Rezumatul etapei

In Etapa a 4-a (2015) a proiectului 51/2012 Coordonatorul (UCV) a continuat investigarea efectului unor compusi organici (liganzi sau potentiali liganzi ai Fe(III)) asupra dizolvarii oxidative a sulfurilor minerale (acum PbS si CuFeS₂), sulfuri cu reactivitate similara monosulfurilor de fier. Dizolvarea oxidativa s-a realizat in prezenta O_{2(aq)} (solutii aerate), la pH 2.5 si la 25°C. Compusii organici studiatii au fost sintetizati de Partenerul 1 (UAIC). Pentru caracterizarea interactiunii mineral/comus organic/solutie oxidanta 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 sulfuri minerale in medii ce contin compusii organici amintiti. De asemenea procesele chimice ce includ reactantii mentionati au fost analizate si prin voltametrie ciclica. Suprafetele probelor de galena (PbS) si calcopirita (CuFeS₂) (initiale si reactionate in prezenta compusilor organici furnizati de Partenerul 1) au fost analizate prin microscopie electronica de baleiaj (SEM) si spectroscopie Raman in laboratoarele Partenerului 2 (INCDFM).

In vederea realizarii obiectivelor Etapei 4 Partenerul 1 (UAIC) a realizat sinteza liganzilor de tip mono(TRIS).

In prezenta etapa de executie, partenerul P2 (INCDFM) a caracterizat prin microscopie electronica de baleiaj (SEM) si spectroscopie Raman urmatoarele 6 probe: i) PbS pudra cu dimensiunea de 125 µm; ii) PbS pudra cu dimensiunea de 125µm (0.1 g) imersat in 50 ml solutie apoasa de C₄NO₃H₁₁ (abreviat TRIS) 1M, pH 2.5, temperatura 25°C, timp de imersie 1h; iii) PbS pudra cu dimensiunea de 125µm (0.25 g) imersat in 50 ml solutie apoasa de C₁₁NO₄H₂₁ (abreviat TRIS1) 1M, pH 2.5, temperatura 25°C, timp de imersie 1h; iv) CuFeS₂ pudra cu dimensiunea de 71 µm; v) CuFeS₂ pudra cu dimensiunea de 71 µm (0.5 g) imersat in 250 ml solutie apoasa de C₄NO₃H₁₁ 1M, pH 2.5, temperatura 25°C, timp de imersie 1h; si vi) CuFeS₂ pudra cu dimensiunea de 71 µm (0.5 g) imersat in 250 ml solutie apoasa de C₁₁NO₄H₂₁ 1M, pH 2.5, temperatura 25°C, timp de imersie 1h.

Studiile efectuate au condus la urmatoarele concluzii: i) analizele SEM in cazul probelor de PbS si CuFeS₂ inainte si dupa interactia cu compusii organici induc formarea unor cristale cu dimensiuni in domeniul 100-500 nm; studiile EDX au evidentiat prezenta elementelor constituate ale PbS si CuFeS₂. Studiile EDX efectuate pe probele de PbS, si CuFeS₂ interactionate cu compusii organici nu au relevat prezenta altor elemente care sa provina de la compusii organici ii) spectrul Raman al pudrei de PbS cu dimensiunea de 125 μm este caracterizat prin 4 linii la cca. 92, 138, 443 si 967 cm⁻¹. Studiile Raman efectuate pe probele de PbS interactionate cu compusii organici TRIS si TRIS 1 au evidentiat modificari in pozitia liniilor Raman atribuite modurilor de vibratie ale modurilor acustice transversale si longitudinale (LA+TA) ale structurii cubice, modului fononic optic longitudinal (2LO) si respectiv starii de dezordine/degradare; iii) spectrul Raman al CuFeS₂ este caracterizat printr-o linie Raman intensa la 461 cm⁻¹. In cazul CuFeS₂ interactionate cu compusii organici TRIS si TRIS1, spectrele Raman indica o scadere semnificativa a intensitatii liniei Raman de la 461 cm⁻¹, pana la disparitia completa, simultant cu cresterea intensitatii relative a liniei Raman de la 289 cm⁻¹. Schimbarea valorii raportului intre intensitatile liniilor Raman din domeniile spectrale 100-350 si 400-600 cm⁻¹ in favoarea primelor indica o interactie a CuFeS₂ cu compusii organici.

UNIVERSITATEA DIN CRAIOVA

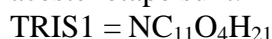
1. Introducere

In aceasta faza a proiectului am investigat efectul pe care il au doi compusi organici de tip mono(TRIS) (sintetizati de Partenerul 1 (UAIC)) asupra procesului de oxidare a PbS (galena) si CuFeS₂ (calcopirita). Metodele folosite pentru investigarea procesului de dizolvare oxidativa au fost: polarizarea potentiodinamica, spectroscopia de impedanta electrochimica si voltametria ciclica. Este important de cunoscut efectul pe care il au compusii organici asupra dizolvarii oxidative a sulfurilor minerale deoarece acest proces conduce la formarea acidului sulfuric si eliberarea in mediu apos a unor specii toxice, precum ionii de Pb, Cu, Zn, Hg, Cd, 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 (AMD). Cunoasterea efectului compusilor organici asupra dizolvarii oxidative a sulfurilor metalice poate insemna controlul fenomenului AMD.

2. Parte experimentală

2.1. Materiale

Experimentele electrochimice s-au realizat fie cu electrozi masivi de PbS (naturala) sau cu electrozi pasta de carbon (EPC) pe care s-au depus pulberi de CuFeS₂ (71 μm) sau PbS (125 μm). Pentru prepararea solutiilor s-a folosit apa distilata si reactivi p.a. sau sintetizati in laboratoarele UAIC (Partenerul 1). Reactivii sintetizati de Partenerul 1 si testati in cadrul acestei etape sunt:



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

2.2. Masuratori electrochimice

Experimentele au fost realizate folosind o celula conventionala cu trei electrozi (KMZ3). Electrozii de lucru au fost confectionati fie dintr-o bucata paralelipipedica de PbS naturala (incapsulata in rasina epoxidica) sau au fost de tip EPC pe care s-a depus (prin presare) pulberea de calcopirita (71 μm) sau pulberea de PbS (125 μm). 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). S-au realizat urmatoarele tipuri de masuratori:

- polarizare potentiodinamica;
- voltametrie ciclica (CV);
- spectroscopie de impedanta electrochimica.

3. Rezultate

3.1. Efectul TRIS1 asupra procesului de dizolvare oxidativa a PbS si CuFeS₂. Experimente electrochimice

Curbele Tafel ale EPC, pe suprafata caruia s-a depus (prin presare) fie pulbere de CuFeS₂, fie pulbere de PbS, imersat in solutii de TRIS1 sunt prezentate in Fig. 1.

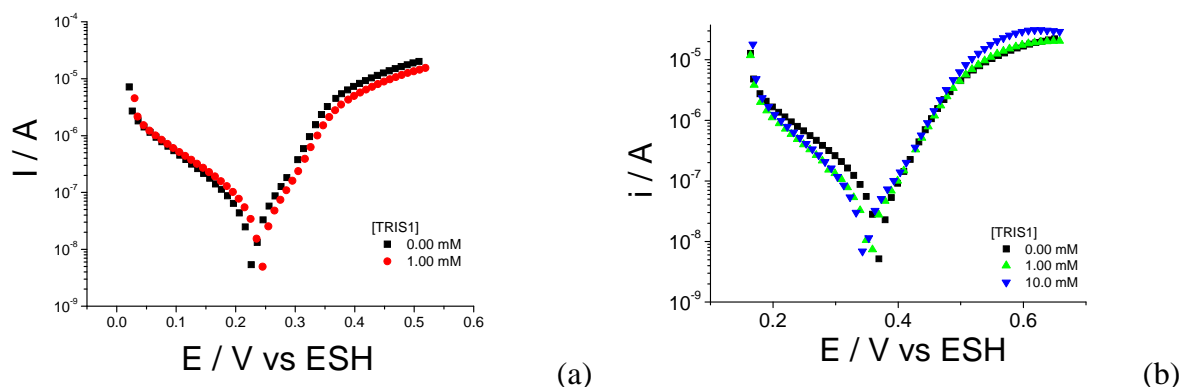


Figura 1. Polarizarea potentiodinamica a electrozilor de PbS (a) si CuFeS₂ (b) la pH 2.5 si temperatura de 25°C in solutii de TRIS1.

Tabelul 1. Parametrii electrocinetici obtinuti pentru electrodul de PbS la temperatura de 25°C in solutii de TRIS1 cu pH 2.5.

[TRIS1]/ mM	E_{ox} /V	i_{ox} nA cm ⁻²	ba / mV dec ⁻¹	bc / mV dec ⁻¹
0.00	0.239	31.3	60.1	-113
1.00	0.248	51.1	67.4	-142

Tabelul 2. Parametrii electrocinetici obtinuti pe electrod de CuFeS₂ la temperatura de 25°C in solutii de TRIS1, pH 2.5.

[TRIS1]/ mM	E_{ox} \V	i_{ox} /nA cm ⁻²	ba /mV dec ⁻¹	bc /mV dec ⁻¹
0.00	0.373	149.75	63.7	-121
1.00	0.357	97	67	-108
10.0	0.351	97.5	66.7	-97.2

Din analiza datelor obtinute (Tabelul 1 si 2) s-a observat ca prezenta compusului organic TRIS1 in solutiile aerate conduce la o scadere a curentilor de dizolvare oxidativa (i_{ox}) asociati oxidarii calcopiritei. Prezenta compusului organic TRIS1 in solutie produce o scadere a i_{ox} cu pana la 35%. Valorile potentialelor de oxidare (E_{ox}) scad si ele atunci cand materialul care se oxideaza este calcopirita. In cazul PbS situatia este inversa. Prezenta compusului organic in solutie conduce la o usoara crestere a i_{ox} , iar E_{ox} sufera, de asemenea, o crestere. Totusi, in cazul ambilor electrozi curenti (I) asociati zonei anodice sunt mai mici atunci cand in sistem este prezent compusul TRIS1. Acest lucru este in concordanta cu rezultatele masuratorilor de impedanta (Figura 2a). Figura 2b arata ca datele de la frecvente mici si medii pot fi asociate procesului de oxidare a sulfurilor (aici cazul CuFeS₂), si sustin un proces de inhibare a oxidarii electrocului de sulfura atunci cand in sistem este prezent este TRIS1.

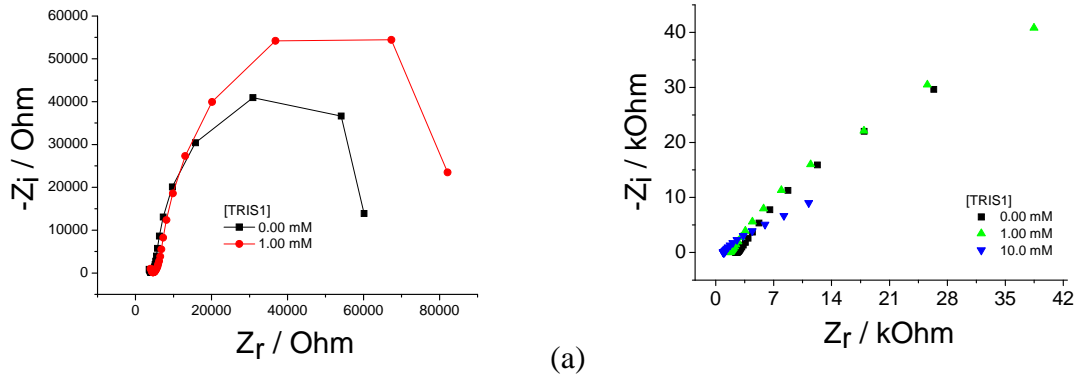


Figura 2. Curbele Nyquist ale EPC acoperiti cu pulberi de PbS (a) si CuFeS₂ (b) in solutii de TRIS1 la temperatura de 25°C si pH 2.5. Conditii: 10mHz-100KHz, amplitudinea 10 mV.

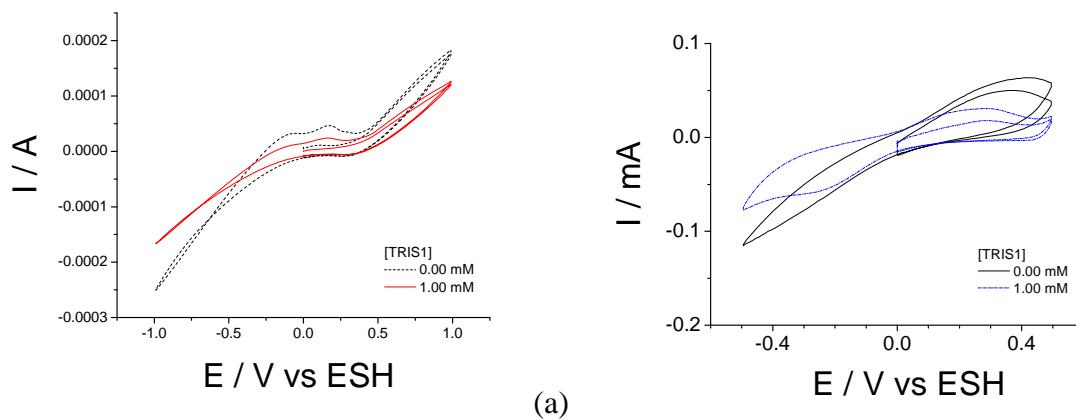


Figura 3. Voltamogramele ciclice ale EPC acoperiti cu pulberi de PbS (a) si CuFeS₂ (b) in solutii de TRIS1 la temperatura de 25°C si pH 2.5.

Voltamogramele ciclice arata ca procesul de oxidare (potentiale mari) este incetinit de prezenta compusului TRIS, iar procesul de reducere (potentiale mici) este accelerat de compusul organic. Aceste observatii sunt in buna concordanta cu observatiile provenite de la masuratorile potentiodynamic si cele de impedanta.

3.2. Efectul TRIS asupra procesului de dizolvare oxidativa a PbS si CuFeS₂. Experimente electrochimice

Curbele Tafel ale electrodului masiv de PbS si, respectiv, EPC pe suprafata caruia s-au depus pulberi de CuFeS₂, imersati in solutii de TRIS, sunt prezentate in Figura 4.

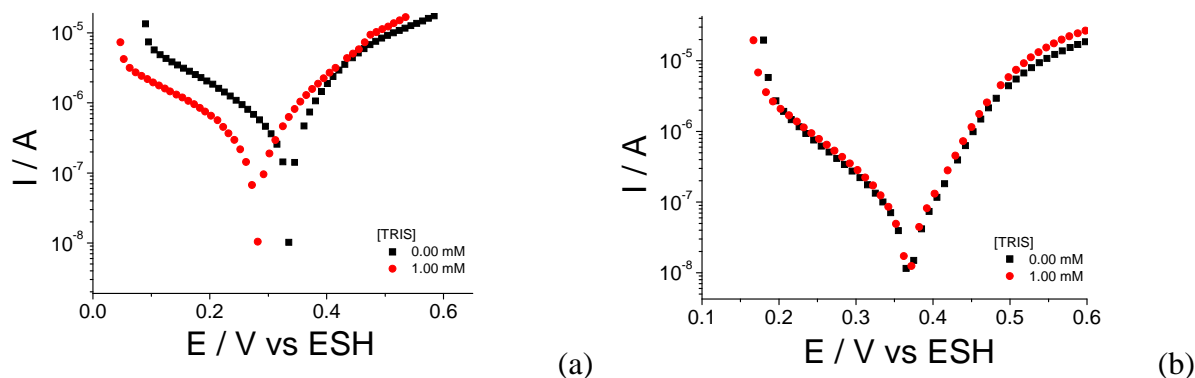


Figura 4. Curbele de polarizare potentiodinamica ale electrodului de PbS (a) si EPC acoperit cu pulbere de CuFeS₂ (b) la temperatura de 25°C, in solutii de TRIS cu pH 2.5.

Tabelul 3. Parametrii electrocinetici ai electrodului de PbS incapsulat in rasina epoxidica in solutii de TRIS cu temperatura de 25°C si pH 2.5.

[TRIS] / mM	E_{ox} / V	i_{ox} / nA cm ⁻²	ba / mV dec ⁻¹	bc / mV dec ⁻¹
0.00	0.327	1000	113	136
1.00	0.279	780	-185	-220

Tabelul 3. Parametrii electrocinetici ai electrodului de CuFeS₂ in solutii de TRIS cu temperatura de 25°C si pH 2.5.

[TRIS] / mM	E_{ox} / V	i_{ox} / nA cm ⁻²	ba / mV dec ⁻¹	bc / mV dec ⁻¹
0.00	0.378	48.2	56.6	-110
1.00	0.376	54.0	55	-107

Analiza datelor de polarizare potentiodinamica pentru cazul compusului organic TRIS (Tabelul 3 si 4) arata ca prezenta TRIS in solutiile aerate are efecte diferite asupra celor doua sulfuri. In cazul PbS se produce o scadere a i_{ox} , pe cand in cazul calcopiritei se observa o crestere a acestui parametru. Este important de notat ca in cazul PbS E_{ox} sufera o scadere notabila cand TRIS este introdus in sistem. Cresterea i_{ox} (cazul electrodului de calcopirita) la introducerea TRIS in mediul de oxidare este sustinuta si de masuratorile de imedanta (Figura 5). Mai mult, efectul TRIS asupra procesului de reducere – catodic - (Figura 6) este invers decat cel observat in cazul compusului TRIS1.

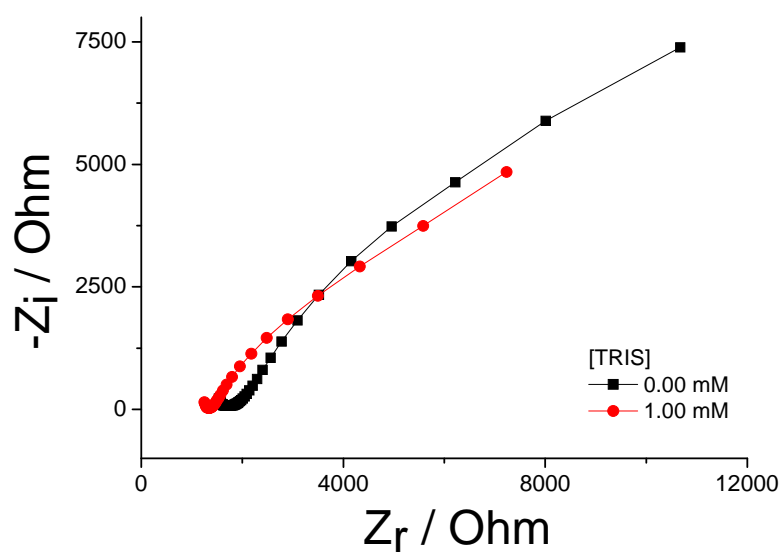


Figura 5. Curbele Nyquist ale electrodului de CuFeS_2 la temperatura de 25°C in solutii de TRIS cu pH 2.5. Conditii: 10mHz-100KHz, amplitudinea 10 mV.

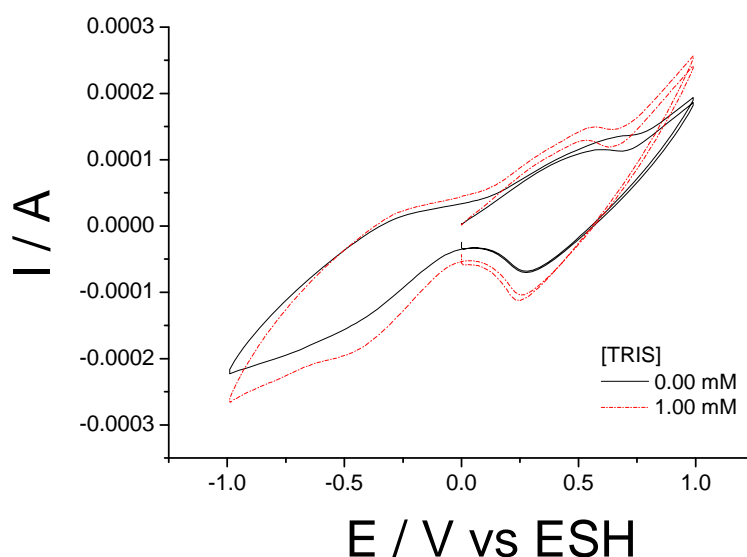


Figura 6. Voltamogramele ciclice ale electrodului de CuFeS_2 la temperatura de 25°C in solutii de TRIS avand pH-ul de 2.5.

Cel mai probabil compusii organici TRIS1 si TRIS interactioneaza cu suprafata sulfurilor studiate (Figura 7) si modifica cele doua procese, cel catodic (reducerea O_2) si, respectiv, anodic (oxidarea sulfurii minerale). Este posibil ca efectul accelerator (obervat in cazul binomului calcopirita/TRIS) poate fi rezultatul unui efect de dizolvare superficiala a mineralului sub influenta compusului organic (Badica si Chirita, 2015).

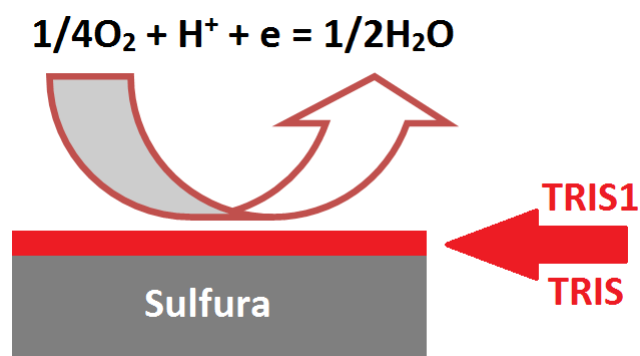


Figura 7. Mecanismul (simplificat) de actiune al TRIS1 si TRIS asupra oxidarii sulfurilor minerale. Stratul portocaliu indica stratul de adsorbție format din TRIS1 sau TRIS.

4. Concluzii

În Faza a 4-a a proiectului s-a investigat comportamentul la polarizare al electrozilor de PbS și CuFeS₂ în prezența a doi compuși organici (TRIS1 și TRIS), compuși organici (liganzi sau potențial liganzi ai Fe(III)) furnizați de Partenerul 1 (UAIC). Prezența celor doi compuși organici în sistemul de reacții influențează dizolvarea oxidativă a sulfurilor studiate. Compusul TRIS 1 produce o inhibare a procesului anodic (oxidarea sulfurii) și o accelerare a procesului catodic (reducerea O₂). Acest lucru demonstrează complexitatea proceselor care se produc între mineral, compusul organic și oxidant. În cel mai simplu model, compusul organic se adsorbtește pe suprafața sulfurii metalice și inhibă dizolvarea oxidativă. Încercând să modelăm mai exact observațiile experimentale putem adăuga și dizolvarea mineralului asistată de compusul organic (Badica și Chirita, 2015).

Compul TRIS are un efect inhibitor asupra dizolvării oxidative a PbS și un efect accelerator asupra oxidării calcopiritei. Acest tip de comportament este indicat de măsurătorile de polarizare, iar în cazul CuFeS₂ și de măsurătorile de impedanță și de voltametrie ciclică.

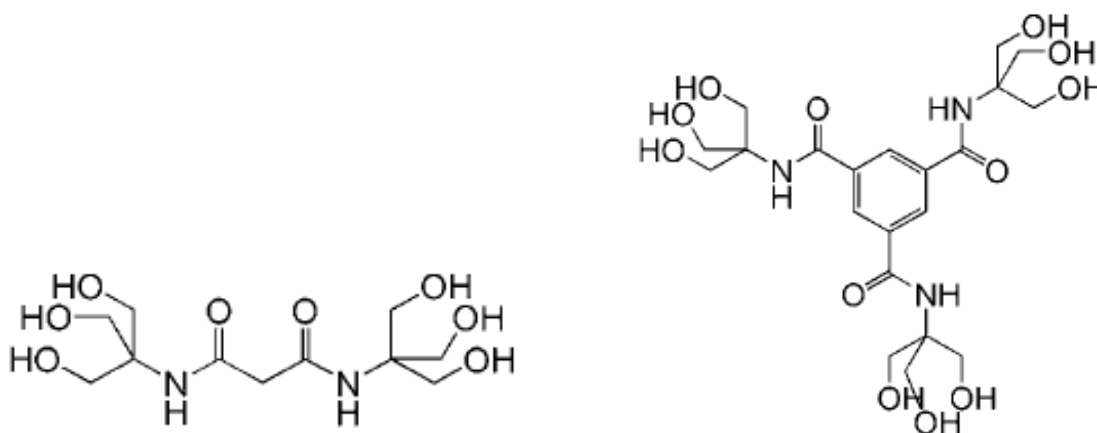
Pe baza rezultatelor experimentale obținute până în prezent, în 2015 s-au publicat 2 articole ISI, iar 1 articol este sub evaluare la o revistă ISI. De asemenea au fost prezentate 4 lucrări la conferințe internaționale de specialitate. Toate aceste publicații sunt listate pe pagina web a proiectului: <http://www.chem.uaic.ro/files/file/ecafe/index.html>.

Bibliografie

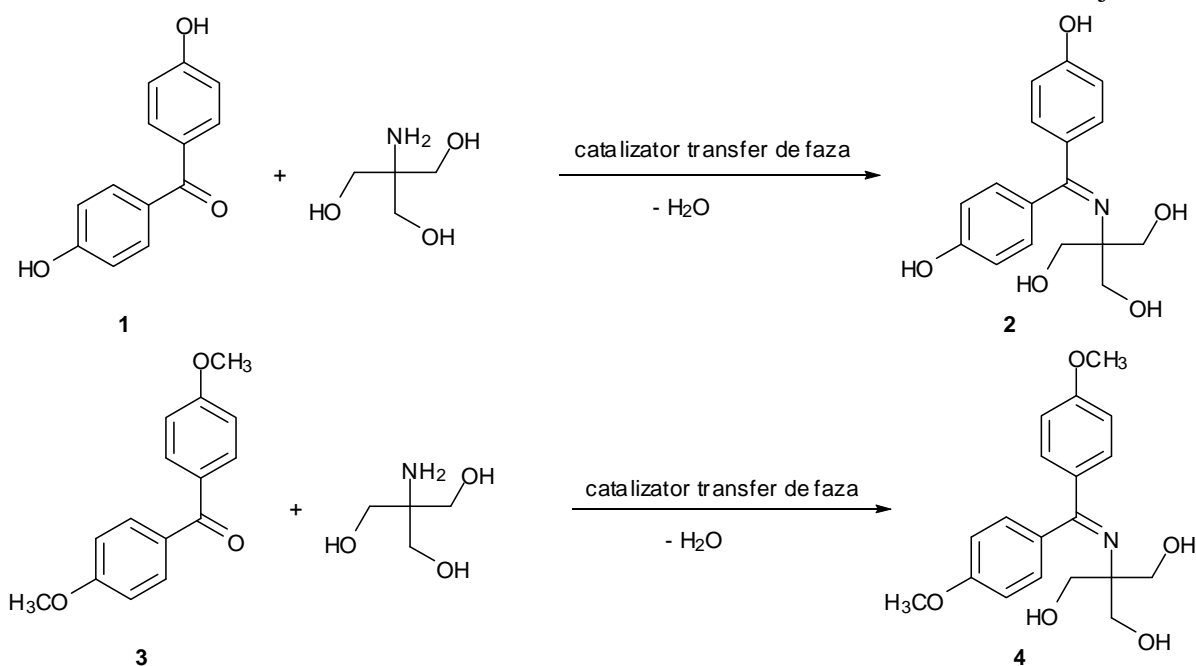
- Badica C.E., Chirita P. (2015) An electrochemical study of the oxidative dissolution of iron monosulfide (FeS) in air-equilibrated solutions. *Electrochimica Acta* 178, 786-796.**
- Chirita P., Descostes M. and Schlegel M.L. (2008) Oxidation of FeS by oxygen-bearing acidic solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 321, 84-95.
- Chirita P., Rimstidt J.D. (2014) Pyrrhotite dissolution in acidic media. *Applied Geochemistry* 41 1-10.
- 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.

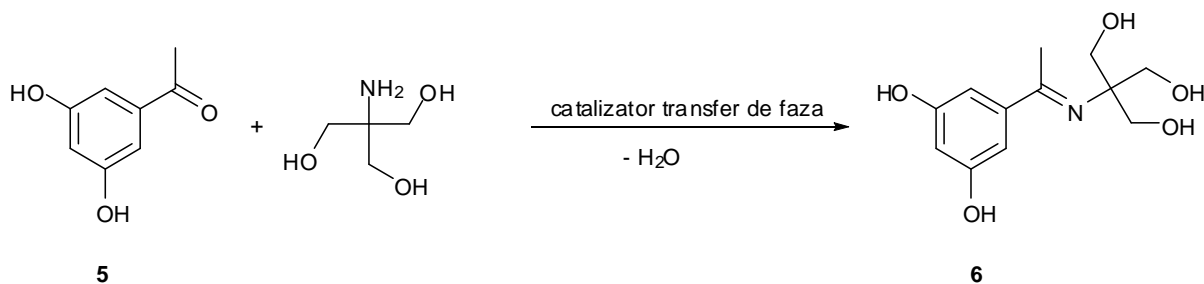
Sinteza liganzilor de tip mono(TRIS)

Polioxometalati prezinta o clasa importanta de compusi anorganici ce contin clusteri anionici de oxizi metalici; acesti compusi prezinta proprietati structurale si fizico-chimice de un interes deosebit. O modalitate de extindere a chimiei polioxometalatiilor o constituie sinteza unor combinatii hibride anorganice - organice, prin includerea unor compusi organici in structura acestora. Tris(hidroximetil)aminometan (TRIS) este o unitate structurala cu o importanta deosebita in chimia polioxometalatiilor datorita abilitatilor acestuia de a se lega de zone specifice ale polioxometalatiilor. Aceste proprietati ale tris(hidroximetil)aminometanului a dus la dezvoltarea unor serii de polioxometalati grefate cu unitati de tris(hidroximetil)aminometan, doua exemple fiind prezentate mai jos.



Pornind de la aceste considerente activitatea prevazuta in cadrul celei de a patra etape vizeaza sinteza unor baze Schiff prin reactia tris(hidroximetil)aminometanului cu o serie de compusi carbonilici, diferit substituiti cu grupari polare. Reactiile de condensare a tris(hidroximetil)aminometanului cu bis(4-hidroxifenil)cetona **1**, bis(4-metoxifenil)cetona **3** si 3,5-dihidroxiacetofenona **5** conduc la bazele Schiff **2**, **4** si **6**, conform schemei de mai jos.

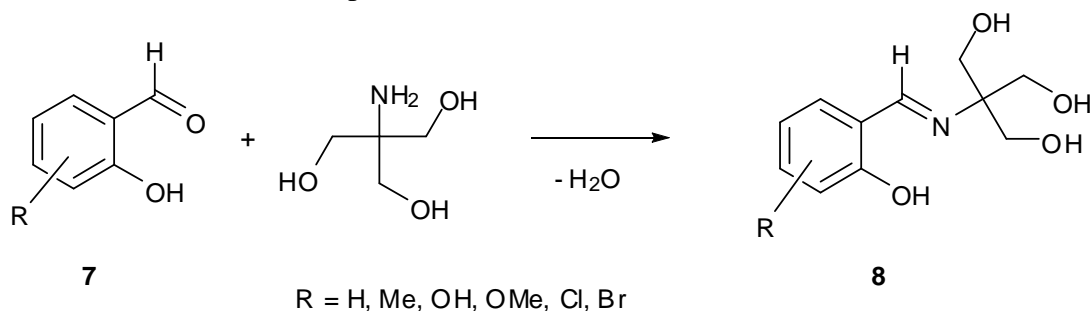




In general, metodele de sinteza ce implica tris(hidroximetil)aminometanul ridica probleme tehnice in ceea ce priveste solubilitatea acestui compus in solventi organici. Avind in vedere solubilitatea foarte buna in apa a acestor compusi, strategia sintetica pentru obtinerea compusilor de tipul bazelor Schiff **2**, **4** si **6**, implica utilizarea de catalizatori de transfer de sarcina din clasa sarurilor de tetraalchil amoniu (bromura de tetrabutilamoniu, bromura de dodecil-trimetilamoniu). Prin varierea conditiilor de reactie (catalizator, temperatura, solvent organic) s-a reusit sinteza bazelor Schiff **2**, **4** si **6**, cu randamente mici intre 12 si 18%; pentru baza Schiff **6** a fost inregistrat cel mai bun randament.

Reactivitatea scazuta a cetonelor **1**, **3** si **5** fata de tris(hidroximetil)aminometan a condus la deschiderea unei noi directii de investigare a sintezei acestui tip de baze Schiff, directie ce utilizeaza aldehide, compusi carbonilici mai reactivi decit cetonetele. Din marea varietate de substraturi disponibile teoretic, a fost investigata reactivitatea fata de tris(hidroximetil)aminometan a alchidelor aromatice substituie cu grupari hidroxi sau metoxi. Astfel, prin varierea naturii substituentului si a pozitiei acestuia fata de gruparea formil, au putut fi trase urmatoarele concluzii: substraturile cu grupari hidroxi sunt mai reactive fata de tris(hidroximetil)aminometan decit substraturile cu grupari metoxi si cea mai buna reactivitate o inregistreaza aldehidele aromatice substituie cu grupari hidroxi in pozitia orto fata de gruparea formil.

Tratarea orto-hidroxi benzaldehidelor diferit substituie **7** cu tris(hidroximetil)aminometan conduce, printr-o reactie exoterma, la mono bazele Schiff de tip **8** cu randamente foarte bune cuprinse intre 75 si 88%.



Compusii sintetizati conform schemei de reactie de mai sus au fost caracterizati din punct de vedere analitic si spectral.

INSTITUTUL NATIONAL DE CERCETARE DEZVOLTARE PENTRU FIZICA MATERIALELOR

Descrierea stiintifica si tehnica, cu punerea in evidenta a rezultatelor etapei si gradul de realizare a obiectivelor - se vor indica rezultatele si modul de diseminare a rezultatelor

1. Introducere

Conform bazei de date WEB OF SCINECE in 2015 au fost raportate cca. 2073 articole ISI focalizate pe PbS si 27 articole ISI focalizate pe CuFeS₂. Interesul pentru aceste doua materiale a fost datorat aplicatiilor din domeniul senzorilor¹, fotocatalizei², celulelor solare³, dispozitivelor fotovoltaice⁴, medicinei – la repararea oaselor⁵, microfluidelor⁶, bateriilor cu ioni de Li⁺,⁷ etc. In prezentul proiect, obiectivul acestei etape este caracterizarea prin microscopie electronica de baleiaj (SEM) si spectroscopie Raman a 6 probe dupa cum urmeaza: i) PbS pudra cu dimensiunea de 125µm; ii) PbS pudra cu dimensiunea de 125µm (0.1 g) imersata in 50 ml solutie apoasa de C₄NO₃H₁₁ 1M, pH 2.5, temperatura 25⁰C, timp de imersie 1h; iii) PbS pudra cu dimensiunea de 125µm (0.25 g) imersat in 50 ml solutie apoasa de C₁₁NO₄H₂₁ 1M, pH 2.5, temperatura 25⁰C, timp de imersie 1h; iv) CuFeS₂ pudra cu dimensiunea de 71 µm; v) CuFeS₂ pudra cu dimensiunea de 71 µm (0.5 g) imersat in 250 ml solutie apoasa de C₄NO₃H₁₁ 1M, pH 2.5, temperatura 25⁰C, timp de imersie 1h; si vi) CuFeS₂ pudra cu dimensiunea de 71 µm (0.5 g) imersat in 250 ml solutie apoasa de C₁₁NO₄H₂₁ 1M, pH 2.5, temperatura 25⁰C, timp de imersie 1h.

2. Partea experimentală

Morfologia probelor de PbS si CuFeS₂ in starea initiala si dupa interactia cu compusii organici C₁₁NO₄H₂₁ (TRIS) si C₁₁NO₄H₂₁ (TRIS1) precum si compositia elementare a acestor probe 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 laser cu kripton ($\lambda_{exc} = 514$ nm).

3. Rezultate si discutii

3.1 Caracterizarea SEM/EDX si Raman a probelor de PbS inainte si dupa interactia cu compusii TRIS si TRIS1

Figura 1 prezinta imaginile SEM ale particulelor de PbS in starea initiala (a) si dupa interactia chimica cu compusii TRIS (b) si TRIS1 (c). Interactia PbS cu compusii organici TRIS si TRIS1 conduce la aparitia unor particule de dimensiune intre 100-500 nm. Figurile 2a-c prezinta analizele EDX.

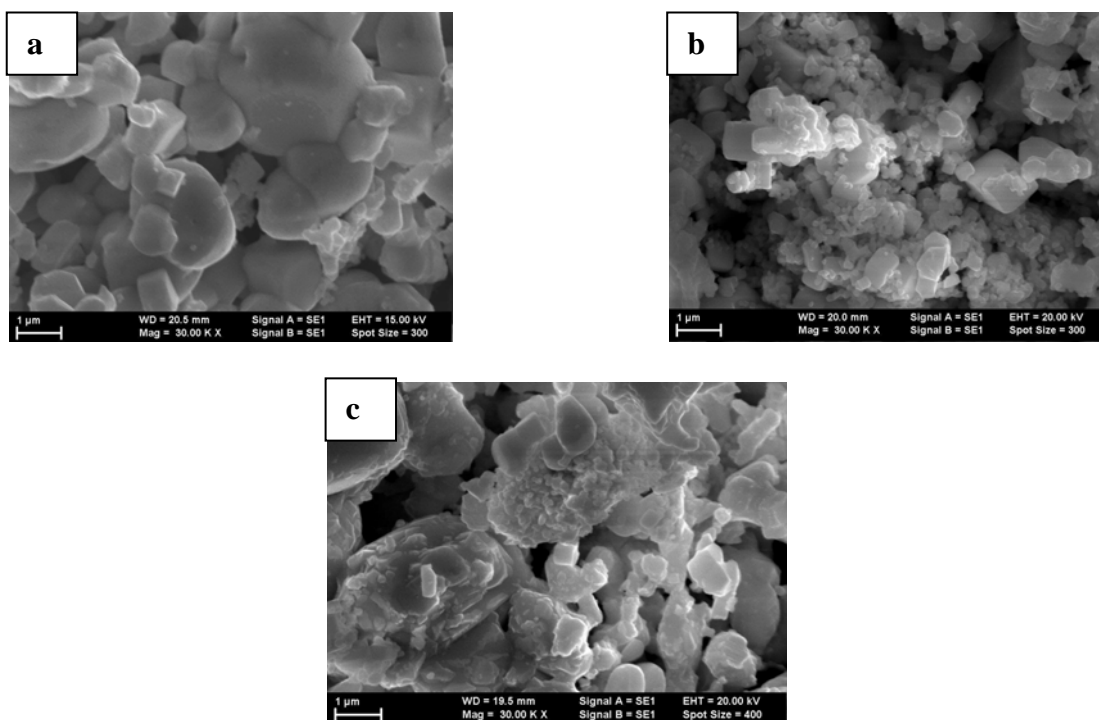


Fig.1 Imaginile SEM ale probei de PbS in starea initiala (a) si dupa interactia cu compusii TRIS (b) si TRIS1 (c)

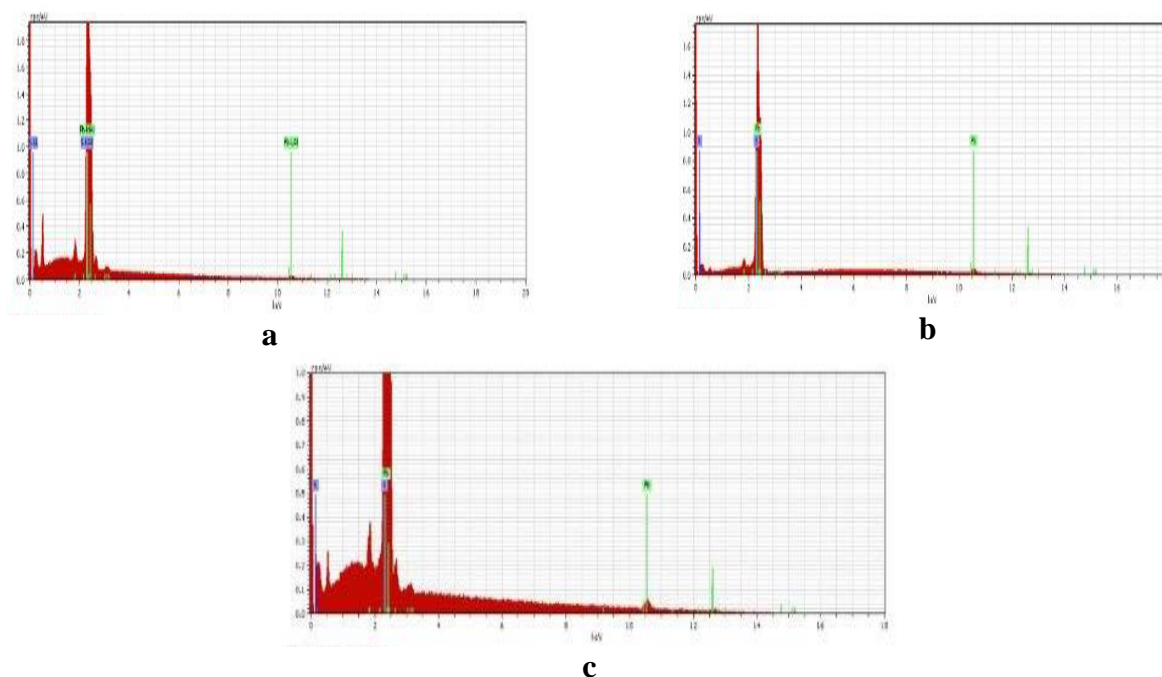


Fig. 2 Analizele EDX ale probelor de PbS in starea initiala (a) si dupa interactia cu compusii TRIS (b) si TRIS1 (c)

Ponderea Pb si S in cazul : i) pudrei de PbS cu dimensiunea de $125\mu\text{m}$ este 21.64% S si 78.36% Pb; ii) pudrei de PbS cu dimensiunea de $125\mu\text{m}$ (0.1 g) imersata in 50 ml solutie apoasa de $\text{C}_4\text{NO}_3\text{H}_{11}$ 1M, pH 2.5, temperatura 25°C , timp de imersie 1h este 20.79% S si 79.21% Pb; si iii) in caul pudrei de PbS cu dimensiunea de $125\mu\text{m}$ (0.25 g) imersat in 50 ml solutie apoasa de $\text{C}_{11}\text{NO}_4\text{H}_{21}$ 1M, pH 2.5, temperatura 25°C , timp de imersie 1h este 17.27% S

si 82.73%Pb. Cresterea ponderii Pb in prezenta compusilor organici indica formarea unor complexe Pb-TRIS si Pb-TRIS1.

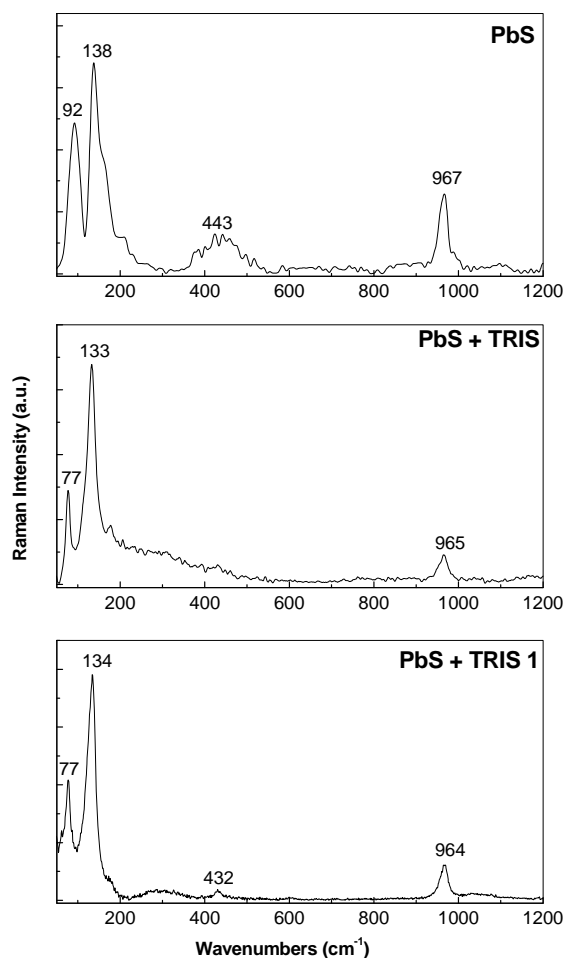


Fig. 3 Spectrele Raman ale PbS in starea initiala (a) si dupa interactia cu compusii TRIS (b) si TRIS1 (c)

Conform Figurii 3, principalele linii Raman ale PbS sunt situate la 92, 138, 443 si 967 cm⁻¹ fiind asociate vibratiilor Pb-Pb, modurilor acustice transversale si longitudinale (LA+TA) ale structurii cubice a PbS [8], modului fononic optic longitudinal (2LO) [9] si respectiv starii de dezordine/degradare [10-12]. Conform Fig. 3, interactia PbS cu compusii TRIS si TRIS1 induce urmatoarele modificari in spectrul vibrational al PbS : i) o deplasare catre energii mici a celor 4 linii Raman caracteristice PbS de la 92, 138, 443 si 967 cm⁻¹ la 77, 133, 432 si 964 cm⁻¹ si ii) o scadere a intensitatii relative a starii de dezordine/degradare a PbS, fapt ce induce o modificare a valorii raportului intre intensitatile relative a liniilor Raman atribuite modurilor acustice transversale si longitudinale (LA+TA) ale structurii cubice si starii de dezordine/degradare a PbS de la 2.6 (Fig.3a) la 7.4 (Fig.3b) si 6.4 (Fig. 3c). In opinia noastra, aceste modificari pot fi considerate probe pentru interactia PbS cu cei doi compusii organici.

3.2 Caracterizarea SEM/EDX si Raman a probelor de CuFeS₂ inainte si dupa interactia cu compusii organici TRIS si TRIS 1

Figurile 4 si 5 prezinta imaginile SEM si spectrele EDX ale probelor de CuFeS₂ inainte si dupa interactia cu compusii TRIS si TRIS 1. Conform Fig. 4 imaginile SEM ale CuFeS₂ inainte si dupa interactia cu compusii organici TRIS si TRIS1 evidentiaza formarea unor defecte in structua morfologica a CuFeS₂.

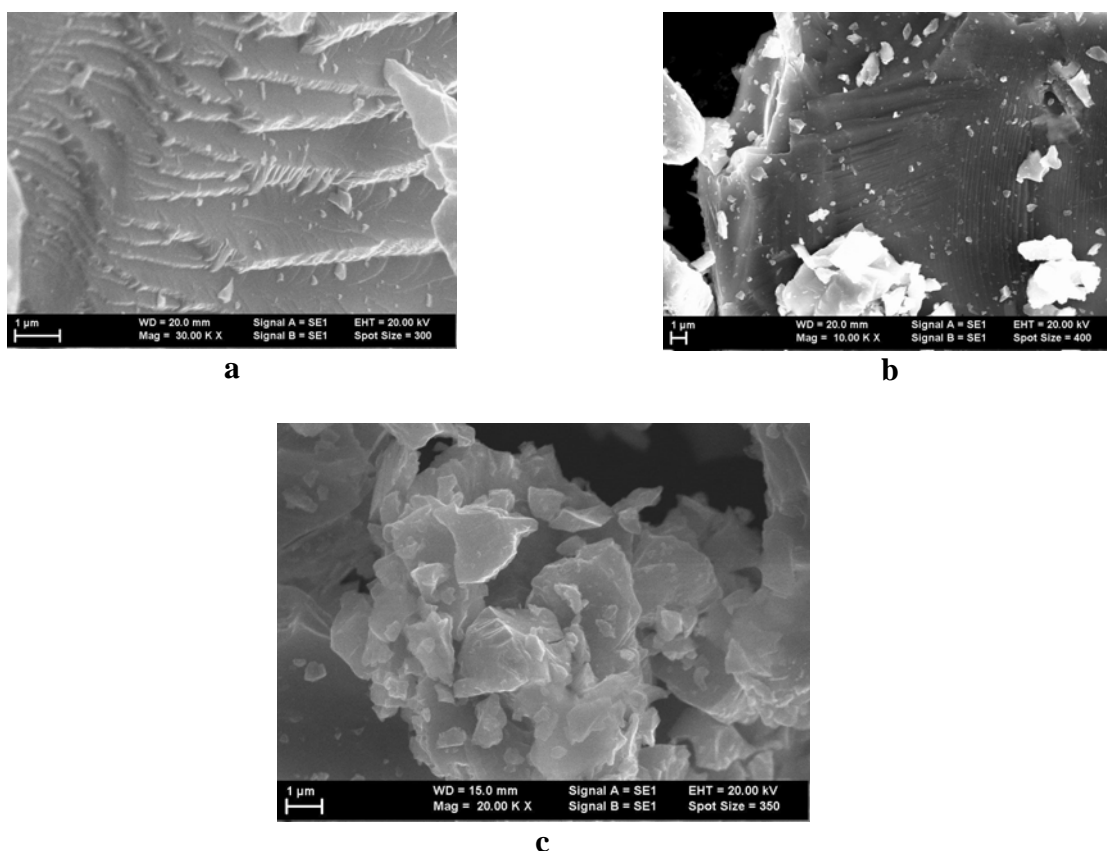


Fig. 4 Imaginile SEM ale probelor de CuFeS₂ in starea initiala (a) si dupa interactia cu TRIS (b) si TRIS 1 (c)

Conform, Fig. 4 in prezenta compusilor organici se observa o fragmentare a placilor de CuFeS₂. Poderea Cu, Fe si S in cele 3 probe este: a) in cazul pudrei de CuFeS₂ cu dimensiunea de 71 μm de 25.16%Cu, 27.61%Fe si 42.89%S.; ii) in cazul pudrei de CuFeS₂ cu dimensiunea de 71 μm (0.5 g) imersata in 250 ml solutie apoasa de C₄NO₃H₁₁ 1M, pH 2.5, temperatura 25⁰C, timp de imersie 1h este de 35.11%Cu, 28.18%Fe si 34.12%S; si iii) in cazul pudrei de CuFeS₂ cu dimensiunea de 71 μm (0.5 g) imersata in 250 ml solutie apoasa de C₁₁NO₄H₂₁ 1M, pH 2.5, temperatura 25⁰C, timp de imersie 1h este de 26.61%Cu, 27.92%Fe si 42.41%S. Principalele linii Raman ale CuFeS₂ sunt situate in domeniile spectrale 100-300, 400-600 si 1200-1400 cm⁻¹ avand maximele situate la cca. 212, 272, 363, 473, 572 si 1280 cm⁻¹ (Fig.12). Liniile Raman din domeniile spectrale 100-370 si 450-600 cm⁻¹ sunt atribuite vibratiei de legatura S-S-S si respectiv vibratiei de intindere S-S [13, 14]. In cazul CuFeS₂ interactionate cu compusii organici TRIS si TRIS1, spectrele Raman indica o scadere semnificativa a intensitatii liniei Raman de la 461 cm⁻¹ pana la disparitia completa, simultant cu cresterea intensitatii relative a liniei Raman de la 289 cm⁻¹. Schimbarea valorii raportului intre intensitatile liniilor Raman din domeniile spectrale 100-350 si 400-600 cm⁻¹ (I₂₈₉/I₄₆₁₋₄₇₀) de la 0.33 (CuFeS₂) la 5.5 (CuFeS₂ + TRIS) si 20 (CuFeS₂ + TRIS1) indica in mod clar o interactie chimica a CuFeS₂ cu compusii organici.

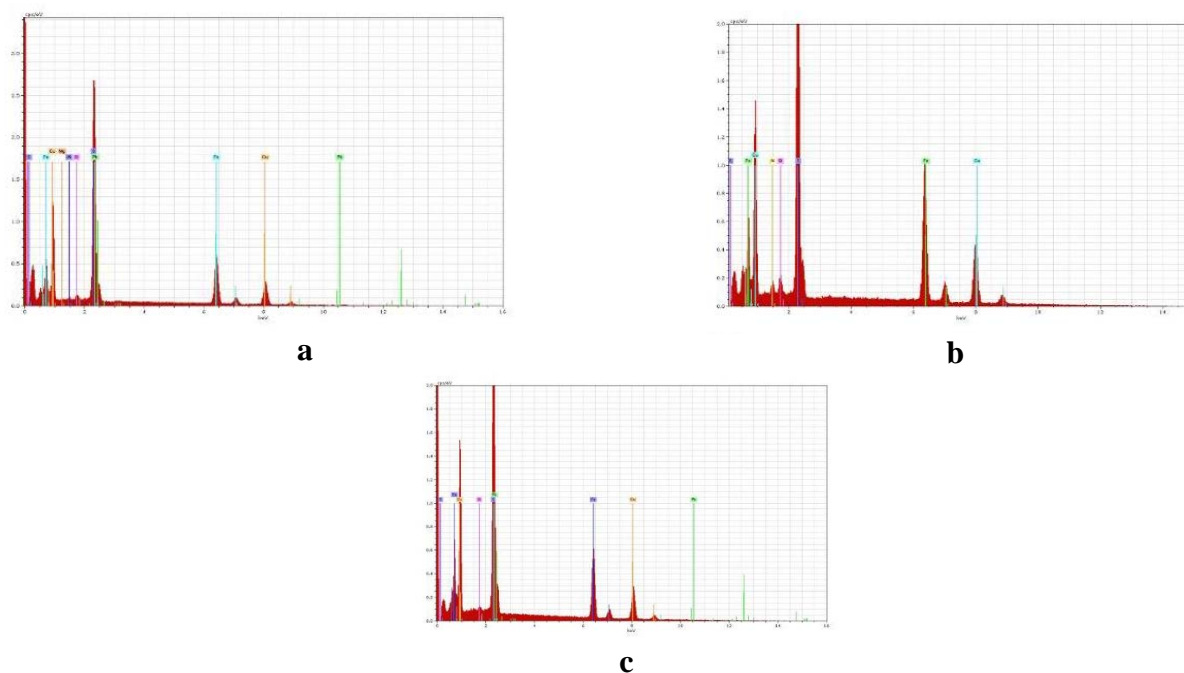


Fig. 5 Analizele EDX ale probelor de CuFeS_2 in starea initiala (a) si dupa interactia cu compusii organici TRIS (b) si TRIS 1 (c).

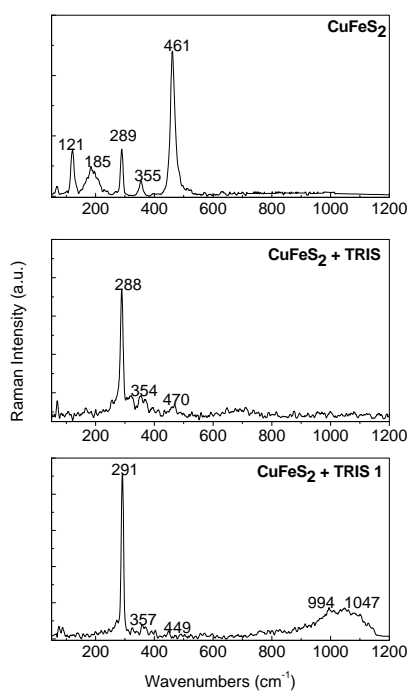


Fig. 6 Spectrele Raman ale CuFeS_2 in starea initiala (a) si dupa interactia cu TRIS (b) si TRIS 1 (c)

Concluzii

In acest raport de cercetare au fost caracterizate prin microscopie electronica de baleiaj (SEM) si spectroscopie Raman 6 probe continand: i) PbS pudra cu dimensiunea de 125 μm ; ii) PbS pudra cu dimensiunea de 125 μm (0.1 g) imersata in 50 ml solutie apoasa de $\text{C}_4\text{NO}_3\text{H}_{11}$ (compus abreviat TRIS) 1M, pH = 2.5, temperatura 25 $^{\circ}\text{C}$, timp de imersie 1h; iii)

PbS pudra cu dimensiunea de 125 μm (0.25 g) imersata in 50 ml solutie apoasa de $\text{C}_{11}\text{NO}_4\text{H}_{21}$ (compus abreviat TRIS1) 1M, pH = 2.5, temperatura 25 $^{\circ}\text{C}$, timp de imersie 1h; iv) CuFeS_2 pudra cu dimensiunea de 71 μm ; v) CuFeS_2 pudra cu dimensiunea de 71 μm (0.5 g) imersata in 250 ml solutie apoasa de $\text{C}_4\text{NO}_3\text{H}_{11}$ 1M, pH = 2.5, temperatura 25 $^{\circ}\text{C}$, timp de imersie 1h; si vi) CuFeS_2 pudra cu dimensiunea de 71 μm (0.5 g) imersata in 250 ml solutie apoasa de $\text{C}_{11}\text{NO}_4\text{H}_{21}$ 1M, pH 2.5, temperatura 25 $^{\circ}\text{C}$, timp de imersie 1h.

Principalele concluzii ale acestor studii sunt:

i) analizele SEM in cazul probelor de PbS si CuFeS_2 inainte si dupa interactia cu compusii organici induc formarea unor cristale cu dimensiuni in domeniul 100-500 nm; studiile EDX au evidentiat prezenta elementelor constituinte ale PbS si CuFeS_2 . Studiile EDX efectuate pe probele de PbS si CuFeS_2 interactionate cu compusii organici nu au relevat prezenta altor elemente care sa provina de la compusii organici ;

ii) spectrul Raman al pudrei de PbS cu dimensiunea de 125 μm este caracterizat prin 4 linii la cca. 92, 138, 443 si 967 cm^{-1} . Studiile Raman efectuate pe probele de PbS interactionate cu compusii organici TRIS si TRIS 1 au evidentiat modificari ale pozitiei liniilor Raman atribuite modurilor de vibratie ale modurilor acustice transversale si longitudinale (LA+TA) ale structurii cubice, modului fononic optic longitudinal (2LO) si respectiv starii de dezordine/degradare;

iii) spectrul Raman al CuFeS_2 este caracterizat printr-o linie Raman intensa la 461 cm^{-1} . In cazul CuFeS_2 interactionate cu compusii organici TRIS si TRIS1, spectrele Raman indica o scadere semnificativa a intensitatii liniei Raman de la 461 cm^{-1} , pana la disparitia completa, simultan cu cresterea intensitatii relative a liniei Raman de la 289 cm^{-1} . Schimbarea valorii raportului intre intensitatile liniilor Raman din domeniile spectrale 100-350 si 400-600 cm^{-1} in favoarea primelor poate fi considerata o proba a interactiei CuFeS_2 cu compusii organici.

Referinte

- [1] C. Ashok, L. Matvey, A. Ibrahim, *Nanotechnology* 26, 703, 2015
- [2] A. Somayeh, N. E. Alireza, *J. Molecular Catalysis A – Chemical* 408, 152, 2015
- [3] X.D. Yao, S.J. Liu, Y.J. Chang, G.P. Li, L.F. Mi, X.M. Wang, Y. Jiang, *ACS Applied Materials & Interfaces* 7, 23117, 2015
- [4] J. Jiang, J.H. Song, H. Choi; S.J. Baik, S. Jeong, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 141, 270, 2015
- [5] Q.X. Wang, Y. Y. Wu, X.P. Dong, X.H. Ma, Y. Wei, *J. Inorganic Materials* 30, 957, 2015
- [6] I. Lignos, S. Staeakis, A. Kilaj; As dela Mello, *Small* 11, 4009, 2015
- [7] X.K. Wu, Y.R. Zhao, C.Q. Yang, G.F. He, *J. Mat. Sci.* 50, 4250, 2015
- [8] H. Cao, G. Wang, S. Zhang, *Nanotechnology* 17, 3280, 2006
- [9] Y.H. Zhang, L. Guo, P.G. Yin, R. Zhang, Q Zhang, S.H. Yang, *Chem. Eur. J.* 13, 2903, 2007
- [10] S. Xiong, B. Xi, D. Xu, C. Wang, X. Feng, H. Zhou, Y. Qian, *J. Phys. Chem. C* 111, 16761, 2007
- [11] M. Cheraghizade, R. Yousefi, F. Jamali-sheini, A. Saaedi, N. M. Huang, *Materials Science in Semiconductor Processing* 21, 98, 2014
- [12] B. Deng, S.L. Zhong, D. H. Wang, S.S. Wang, T.K. Zhang, W. G Qu, A W Xu, *Nanoscale* 3, 1014, 2011
- [13] G. A. Ozin, *J. Chem. Soc. A* 116, 1969
- [14] P.D. Harvey, I. S. Butler, *J. Raman Spectroscopy* 17, 329, 1986.

Lucrare ce va fi trimisa spre publicare pana la sfarsitul anului

Optical evidences for chemical interaction of the polyaniline/fullerene composites with N-methyl -2-pyrrolidinone, M. Baibarac, I. Baltog, M. Daescu, S. Lefrant, P. Chirita, trimisa la *Current Organic Chemistry* pe 4.12.2015.

Indicatori de rezultat

Numarul de articole publicate sau acceptate spre publicare in fluxul stiintific principal international		8
Factorul de impact relativ cumulat al publicatiilor publicate sau acceptate spre publicare		15.049
Numarul de citari normalizat la domeniu al publicatiilor	Nr.	16

27.11.2015

Director Proiect
Conf. dr. Paul CHIRITA