

## 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 sulfurilor cu reactivitate similara MSF in prezenta unor liganzi (sau potentiali liganzi) ai cationilor componentii ai acestor sulfuri

### Activitati:

Co: Identificarea efectului unor liganzi (sau potentiali liganzi) ai cationilor componentii ai sulfurilor cu reactivitate similara MSF (MonoSulfuri de Fier) asupra dizolvarii acestora

P1: Sinteza liganzilor de tip bis(TRIS)

P2: Caracterizarea optica a suprafetei unor probe de sulfuri cu reactivitate similara MSF reactionate in prezenta unor liganzi (sau potentiali liganzi) ai cationilor componentii ai acestor sulfuri

### Rezumatul etapei

In ultima etapa a proiectului (Etapa a 5-a) coordonatorul proiectului (UCV) a investigat efectul unor compusi organici de tipul bis(TRIS) (liganzi sau potentiali liganzi ai cationilor componentii ai sulfurilor cu reactivitate similara MSF) asupra dizolvarii oxidative a acestui tip de sulfuri (PbS (galena), ZnS (sfalerita) si CuFeS<sub>2</sub> (calcopirita)). Procesul de dizolvare oxidativa s-a realizat in prezenta O<sub>2(aq)</sub> (solutii aerate), la pH acid (pH 2.50) si la 25°C. Compusii organici investigati au fost sintetizati de Partenerul 1 (UAIC) si au formulele: C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub> si, respectiv, C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. S-au evaluat parametrii electrocinetici asociati procesului de oxidare (densitatile de curent 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 metalice in solutii ce contin cei doi compusi organici. De asemenea, la UCV s-a analizat suprafata probelor reactionate prin voltametrie ciclica si s-a analizat interactiunea dintre fierul trivalent si cei doi compusi organici. Aceasta interactiune este importanta pentru explicarea efectului exercitat de compusii organici asupra sulfurilor metalice ce au in compozitia lor fier (calcopirita si sfalerita), care se poate oxida la fier trivalent. S-a constatat ca efectul exercitat de compusii organici este complex, depinzand de natura pretratamentului si de tipul de sulfura. Suprafetele probelor de galena, calcopirita si sfalerita (initiale si pretratate cu cei doi compusi organici) au fost analizate prin microscopie electronica de baleiaj (SEM) si spectroscopie Raman in laboratoarele Partenerului 2 (INCDFM).

In prezenta etapa de executie, partenerul P2 (INCDFM) a caracterizat prin microscopie electronica de baleiaj (SEM), difractie de reze X (XRD) si spectroscopie Raman urmatoarele 4 probe: i)  $\text{CuFeS}_2$  (natural) preparata in solutie apoasa in prezenta  $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7$  (Pr 2016-1), 1 mM, pH 2.5, 25°C, timp de reactie 4h; ii)  $\text{PbS}$  (pudra sintetica) preparata in solutie apoasa in prezenta  $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7$  (Pr 2016-1), 1 mM, pH 2.5, 25°C, timp de reactie 4h; iii)  $\text{ZnS}$  (naturala) preparata in solutie apoasa in prezenta  $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7$  (Pr 2016-1), 1 mM, pH 2.5, 25°C, timp de reactie 4h si iv)  $\text{CuFeS}_2$  (naturala) preparata in solutie apoasa in prezenta  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_7$  (Pr 2016-2), 1 mM, pH 2.5, 25°C, timp de reactie 4h.

Studiile efectuate au condus la urmatoarele concluzii: i) analizele SEM in cazul probelor de  $\text{ZnS}$ ,  $\text{PbS}$  si  $\text{CuFeS}_2$  indica prezenta unor cristale cu dimensiuni in domeniul 100 nm - 2  $\mu\text{m}$ ; studiile EDX au evidentiat prezenta elementelor constitutive ale  $\text{ZnS}$ ,  $\text{PbS}$  si  $\text{CuFeS}_2$ ; ii) spectrul Raman al pudrei de  $\text{ZnS}$  este caracterizat prin linii situate la cca. 165, 297, 328, 350 si 462  $\text{cm}^{-1}$ , in timp ce spectrul Raman al  $\text{PbS}$  este caracterizat prin 4 linii la cca. 92, 138, 443 si 967  $\text{cm}^{-1}$ . Spectrele Raman al celor doua probe de  $\text{CuFeS}_2$  sunt caracterizate printr-o linie Raman intensa la 461  $\text{cm}^{-1}$ . si iii) studiile de difractie de reze X indica pentru  $\text{PbS}$  si  $\text{ZnS}$  structuri cristaline cu fata cubic centrata, dimensiunea cristalitelor fiind egala cu 1.18  $\mu\text{m}$  si respectiv 185 nm; in cazul probei de  $\text{CuFeS}_2$  o structura tetragonala este identificata, dimensiunea cristalitelor fiind de 117 nm.

# UNIVERSITATEA DIN CRAIOVA

## 1. Introducere

In cursul Fazei a 5-a (2016) a proiectului s-a analizat efectul pe care il au doi compusi organici de tip bis(TRIS) (sintetizati de Partenerul 1 (UAIC)) asupra procesului de oxidare al sfaleritei (ZnS), galenei (PbS) si calcopiritei (CuFeS<sub>2</sub>). Metodele folosite pentru investigarea procesului de dizolvare oxidativa a celor trei sulfuri cu reactivitate similara FeS au fost: polarizarea potentiodinamica, spectroscopia de impedanta electrochimica (EIS) si voltametria ciclica (CV). Interactiunea dintre fierul trivalent (un posibil produs de oxidare al sfaleritei si calcopiritei) a fost studiata prin spectroscopie UV-vis. Este cunoscut faptul ca materia organica poate produce fie inhibarea fie accelerarea procesului de dizolvare a monosulfurilor de fier (Badica si Chirita, 2015). Accelerarea procesului conduce la cresterea concentratiilor acidului sulfuric si ionilor de Pb, Cu, Zn, Hg, Cd, As etc, eliberati in mediu apos prin dizolvarea sulfurilor metalice (Janzen si colab., 2000 ; Chirita si colab., 2008; Chirita si Rimstidt, 2014). Prin inhibare, fenomenul de drenaj acid minier (AMD) este diminuat si, implicit, concentratiile acidului sulfuric si ionilor toxici.

## 2. Parte experimentală

### 2.1. Materiale

Experimentele electrochimice s-au realizat cu electrozi pasta de carbon (EPC) pe care s-au depus pulberi de CuFeS<sub>2</sub> (<125 μm), PbS (<125 μm) sau ZnS (<125μm). 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:

Compusul 2016-1 = C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Compusul 2016-2 = C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Cei doi compusi de tip bis(TRIS) 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

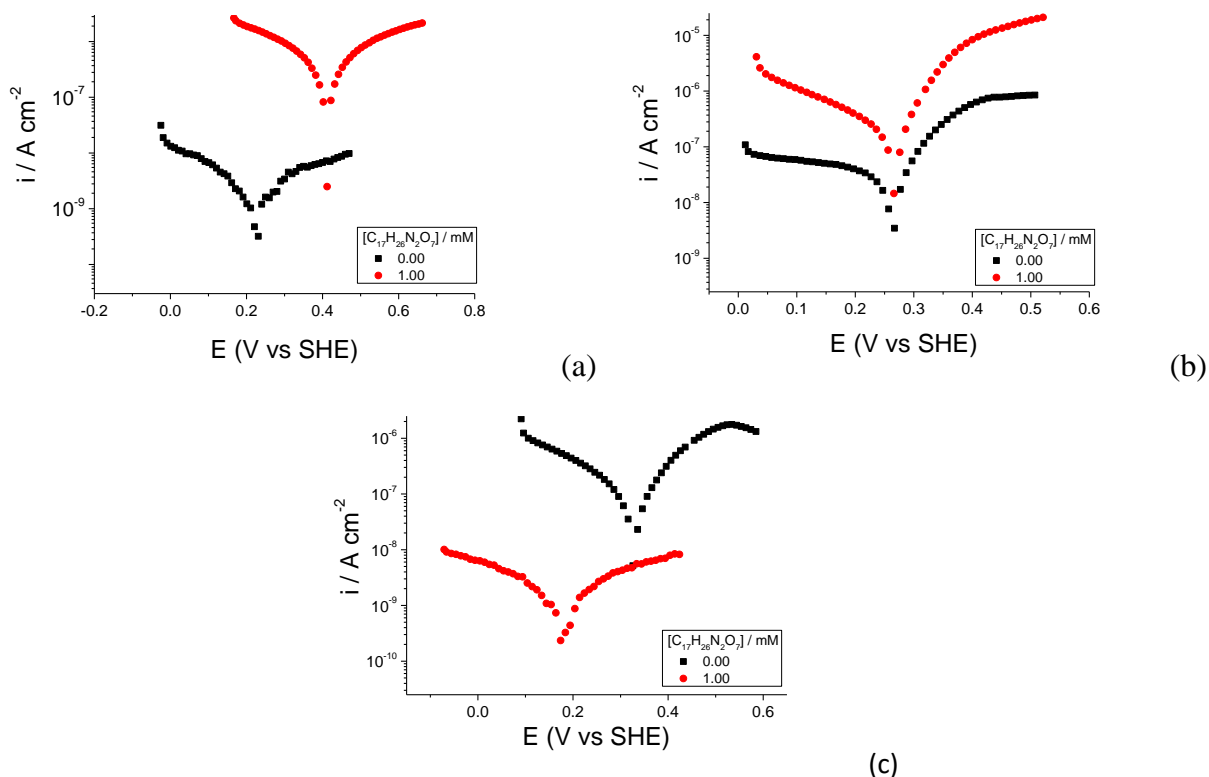
Experimentele au fost realizate folosind o celula conventionala cu trei electrozi (KMZ3). Electrozii de lucru au fost de tip EPC pe care s-a depus (prin presare) pulberea de CuFeS<sub>2</sub> (<125 μm), PbS (<125 μm) sau ZnS (<125μm). In calitate de contraelectrod s-a folosit o folie de Pt. Ca electrod 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 (SHE). S-au realizat urmatoarele tipuri de masuratori:

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

## 3. Rezultate

### 3.1. Efectul C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub> asupra procesului de dizolvare oxidativa a CuFeS<sub>2</sub>, PbS si ZnS. Experimente electrochimice

Curbele Tafel ale EPC, pe suprafata caruia s-au depus (prin presare) pulveri de  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{PbS}$  sau  $\text{ZnS}$ , imersat in solutii de  $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7$  (cu concentratia 0 si 1 mM) sunt prezentate in Fig. 1.



**Figura 1.** Polarizarea potentiondinamica a electrozilor de  $\text{CuFeS}_2$  (a),  $\text{PbS}$  (b) sau (c)  $\text{ZnS}$  la pH 2.5 si temperatura de  $25^\circ\text{C}$  in solutii de  $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7$ .

**Tabelul 1.** Parametrii electrocinetici obtinuti pentru electrodul de  $\text{CuFeS}_2$  la temperatura de  $25^\circ\text{C}$  in solutii de  $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7$  cu pH 2.5.

$[\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7]$ (mM)	$E_{\text{ox}}$ (V)	$i_{\text{ox}}$ ( $\text{nA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	ba (mV/dec)	bc (mV/dec)
0.00	0.237	0.754	227	-278
1.00	0.410	51.8	101	-960

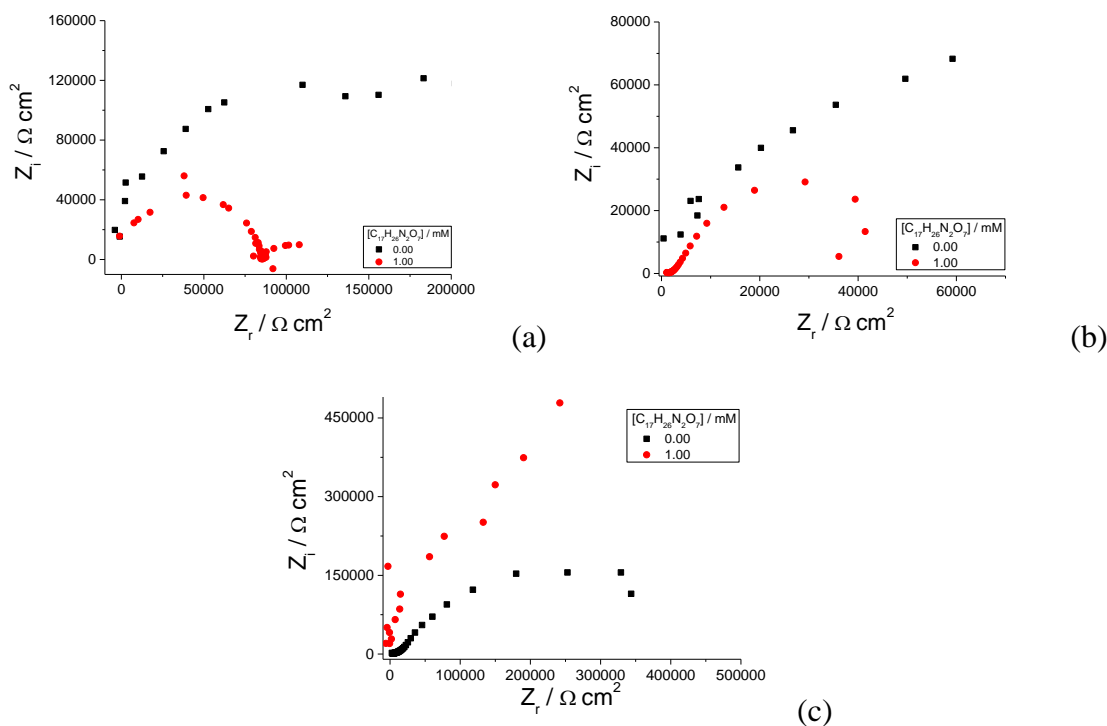
**Tabelul 2.** Parametrii electrocinetici obtinuti pentru electrodul de  $\text{PbS}$  la temperatura de  $25^\circ\text{C}$  in solutii de  $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7$ , pH 2.5.

$[\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7]$ (mM)	$E_{\text{ox}}$ (V)	$i_{\text{ox}}$ ( $\text{nA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Ba (mV/dec)	bc (mV/dec)
0.00	0.263	14.5	99.5	-791
1.00	0.260	92.9	80.6	-236

**Tabelul 3.** Parametrii electrocinetici obtinuti cu electrodul de ZnS la temperatura de 25°C in solutii de  $C_{17}H_{26}N_2O_7$ , pH 2.5.

$[C_{17}H_{26}N_2O_7]$ (mM)	$E_{ox}$ (V)	$i_{ox}$ ( $nA \cdot cm^{-2}$ )	ba (mV/dec)	bc (mV/dec)	IE %
0.00	0.327	28.8	108	-157	-
1.00	0.177	0.345	162	-152	98.80

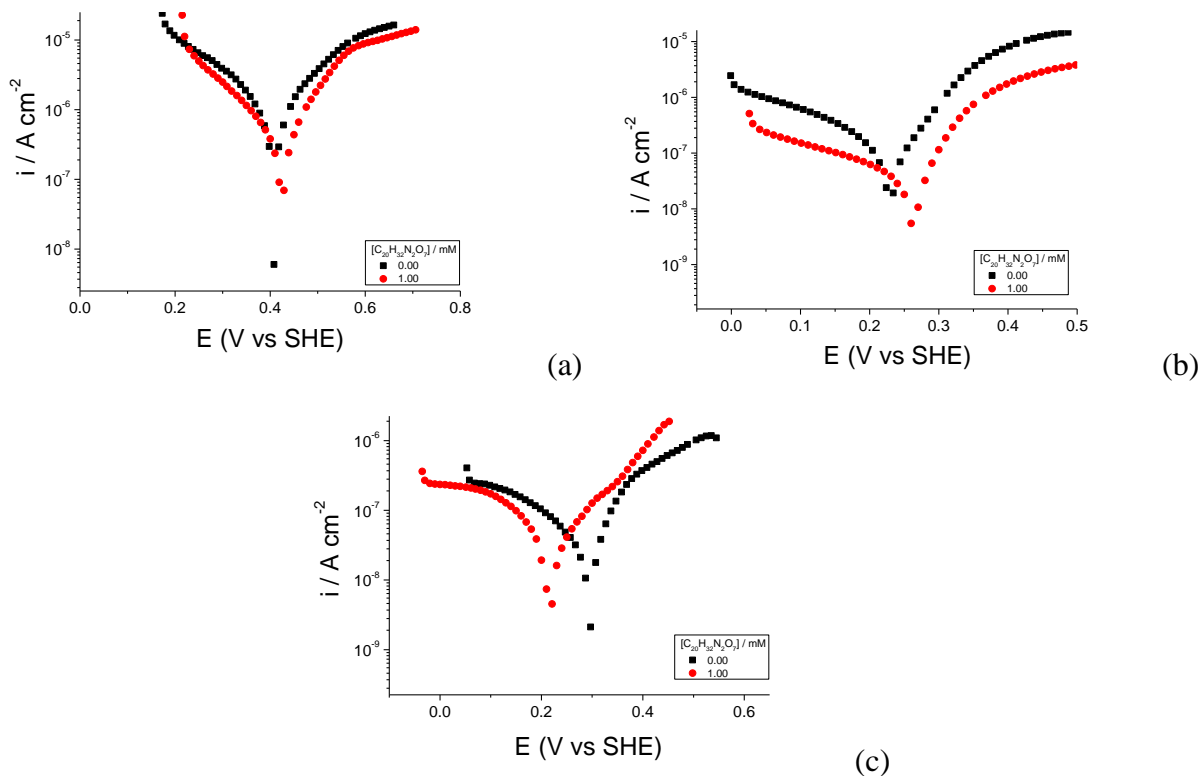
Din analiza datelor obtinute (Tabelele 1 - 3) s-a observat ca prezenta compusului organic  $C_{17}H_{26}N_2O_7$  in sistemele aerate conduce la o crestere a densitatilor de curent de dizolvare oxidativa ( $i_{ox}$ ) asociate oxidarii calcopiritei si galenei. In schimb, in cazul electrodului de sfalerita s-a observat o scadere a  $i_{ox}$ . Potentialele de oxidare ( $E_{ox}$ ) au comportamente diferite. Potentialul creste in cazul electrodului de calcopirita, ramane aproximativ constant in cazul galenei si scade in cazul electrodului de sfalerita. Aceste observatii arata efectul divers si complex pe care-l poate avea materia organica asupra dizolvarii oxidative a sulfurilor metalice, de la un efect acceleartor (cazul calcopiritei si galenei) la unul inhibitor (sfalerita). Aceste comportamente sunt in buna concordanta cu rezultatele masuratorilor de impedanta (Figura 2) si cu cele de voltametrie ciclica (neprezentate din motiv de spatiu). De notat ca in cazul electrodului de  $CuFeS_2$  in solutie de  $C_{17}H_{26}N_2O_7$  1 mM (curbele Nyquist, Figura 2a) avem doua semicercuri ce pot fi asociate astfel. Valorile de la frecvente mici si medii pot fi asociate procesului de oxidare a sulfurii.



**Figura 2.** Curbele Nyquist ale EPC acoperiti cu pulberi de (a)  $CuFeS_2$  (b)  $PbS$  sau (c)  $ZnS$  in solutii de  $C_{17}H_{26}N_2O_7$  la temperatura de 25°C si pH 2.5. Conditii: 10mHz-100KHz, amplitudinea 10 mV.

### 3.2. Efectul $C_{20}H_{32}N_2O_7$ asupra procesului de dizolvare oxidativa a $CuFeS_2$ , $PbS$ si $ZnS$ . Experimente electrochimice

Curbele Tafel ale EPC pe suprafata caruia s-au depus pulberi de  $CuFeS_2$ ,  $PbS$  sau  $ZnS$ , imersat in solutii de  $C_{20}H_{32}N_2O_7$  (cu concentratia 0 si 1 mM) sunt prezentate in Figura 3.



**Figura 3.** Curbele de polarizare potentiodinamica ale EPC acoperit cu pulberi de (a)  $CuFeS_2$ , (b)  $PbS$  sau (c)  $ZnS$ , la temperatura de  $25^\circ C$ , in solutii de  $C_{20}H_{32}N_2O_7$ , cu pH 2.5.

**Tabelul 4.** Parametrii electrocinetici ai EPC acoperit cu pulbere de  $CuFeS_2$  in solutii de  $C_{20}H_{32}N_2O_7$  cu temperatura de  $25^\circ C$  si pH 2.5.

$[C_{20}H_{32}N_2O_7]$ (mM)	$E_{ox}$ (V)	$i_{ox}$ ( $nA \cdot cm^{-2}$ )	ba (mV/dec)	bc (mV/dec)	IE %
0.00	0.418	388	141	-196	-
1.00	0.418	180	121	-161	53.6

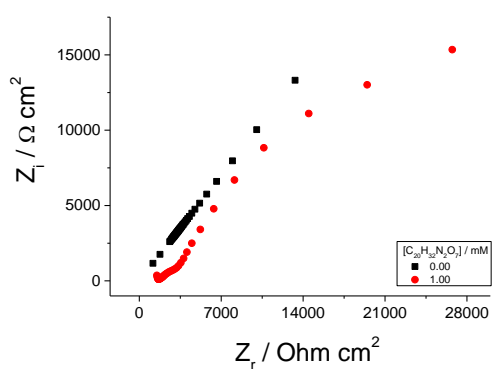
**Tabelul 5.** Parametrii electrocinetici ai EPC acoperit cu pulbere de PbS in solutii de  $C_{20}H_{32}N_2O_7$ , cu temperatura de  $25^\circ C$  si pH 2.5.

$[C_{20}H_{32}N_2O_7]$ (mM)	$E_{ox}$ (V)	$i_{ox}$ ( $nA \cdot cm^{-2}$ )	ba (mV/dec)	bc (mV/dec)	IE %
0.00	0.217	75.5	105	-226	-
1.00	0.251	17	79.4	-267	77.8

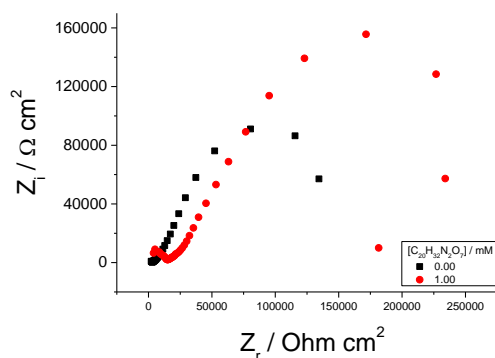
**Tabelul 6.** Parametrii electrocinetici ai EPC acoperit cu pulbere de ZnS in solutii de  $C_{20}H_{32}N_2O_7$ , cu temperatura de  $25^\circ C$  si pH 2.5.

$[C_{20}H_{32}N_2O_7]$ (mM)	$E_{ox}$ (V)	$i_{ox}$ ( $nA \cdot cm^{-2}$ )	ba (mV/dec)	bc (mV/dec)	IE %
0.00	0.280	19.7	131	-246	-
1.00	0.232	20.6	17	-254	-

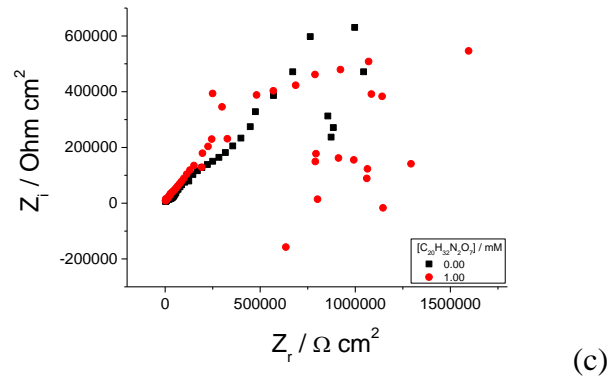
Analiza rezultatelor experimentelor de polarizare potentiodinamica pentru cazul compusului organic  $C_{20}H_{32}N_2O_7$  (Tabelele 4 - 6) arata ca prezenta sa in solutiile aerate are un efect inhibitor clar asupra procesului de dizolvare oxidativa a calcopiritei si, respectiv, a galenei. In cazul sfaleritei nu se observa o modificare semnificativa a  $i_{ox}$ . Daca in cazul galenei si sfaleritei are loc o deplasare a  $E_{ox}$  in directie anodica si, respectiv, catodica, atunci cand  $C_{20}H_{32}N_2O_7$  este introdus in sistem, in cazul calcopiritei potentialul se mentine practic constant. Modificarile observate in cazul  $i_{ox}$  la introducerea  $C_{20}H_{32}N_2O_7$  in sistem sunt sustinute si de masuratorile de impedanta (Figura 4) si cele de voltametrie ciclica (date neprezentate). Analiza se poate realiza la nivel calitativ, in modul cel mai simplu, raportandu-ne la raza semicercurilor (mai bine sau mai putin bine conturate) obtinute in prezenta si, respectiv, absenta  $C_{20}H_{32}N_2O_7$ . O raza mare poate fi asociata unei  $i_{ox}$  mica.



(a)



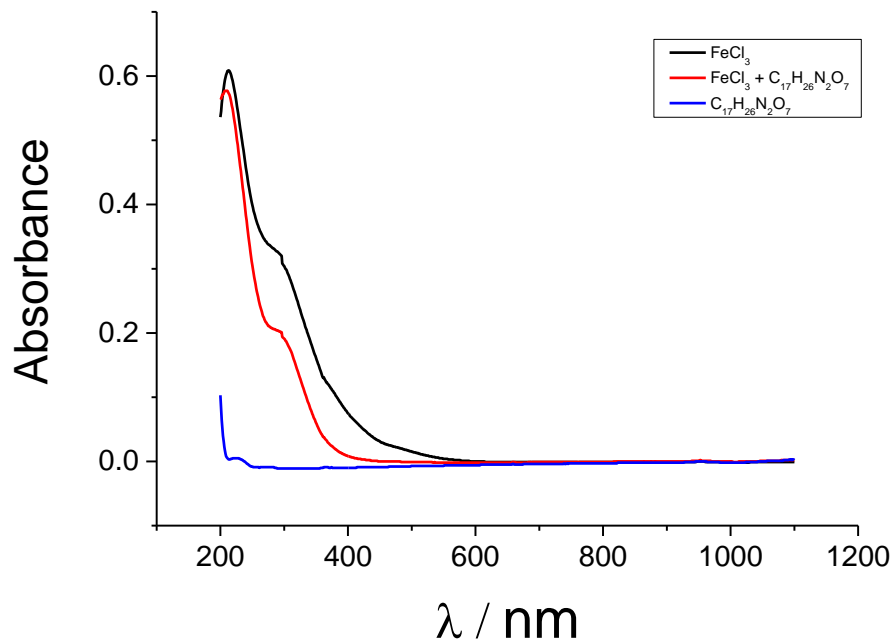
(b)



**Figura 4.** Curbele Nyquist ale EPC acoperiti cu pulberi de (a)  $\text{CuFeS}_2$  (b)  $\text{PbS}$  sau (c)  $\text{ZnS}$  in solutii de  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_7$  la temperatura de  $25^\circ\text{C}$  si pH 2.5. Conditii: 10mHz-100KHz, amplitudinea 10 mV.

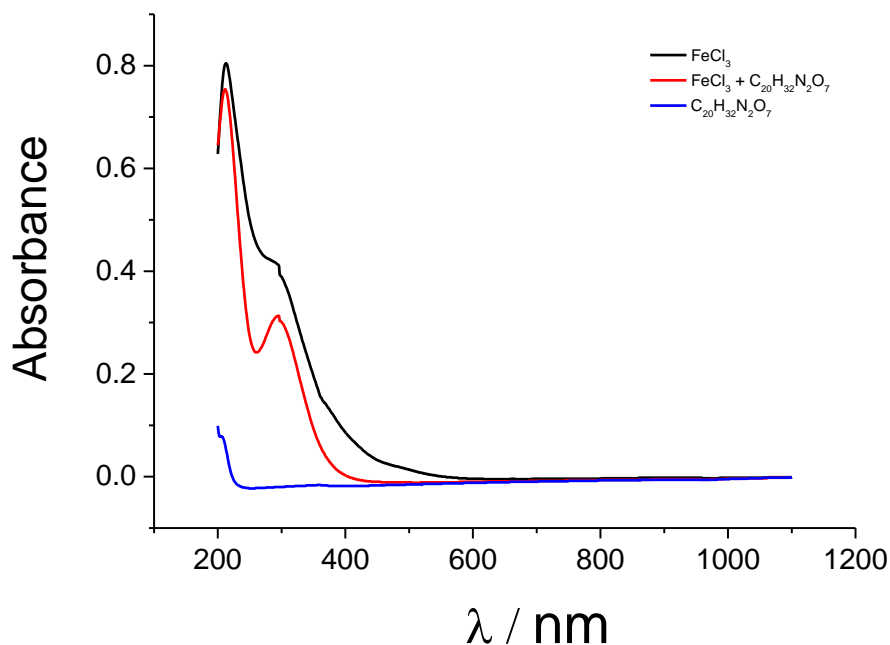
### 3.3. Analiza interactiunii $\text{Fe}^{3+}$ -compus organic

Demersurile experimentale au avut ca scop analiza comportamentului  $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7$  si, respectiv,  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_7$  in prezenta  $\text{Fe}^{3+}$ , prin spectroscopie UV-viz. Solutiile initiale ( $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7$ ,  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_7$  si  $\text{Fe}^{3+}$ ) au avut o concentratie de 1 mM si temperatura de  $25^\circ\text{C}$ . Rezultatele obtinute indica o interactiune a  $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7$  sau  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_7$  cu  $\text{Fe}^{3+}$  (Figura 5). Relevanta este zona 300-400 nm a spectrelor.



(a)





(b)

**Figura 5.** Spectrele UV-viz obtinute pentru (a)  $C_{17}H_{26}N_2O_7$  si  $Fe^{3+}$  (individual si in amestec) si, respectiv, (b)  $C_{20}H_{32}N_2O_7$  si  $Fe^{3+}$  (individual si in amestec).

#### 4. Concluzii

In cadrul fazei 5/2016 a proiectului am investigat comporamentul electrochimic al EPC acoperiti cu pulberi de  $CuFeS_2$ ,  $PbS$  si  $ZnS$  in prezenta a doi compusi organici ( $C_{17}H_{26}N_2O_7$  si  $C_{20}H_{32}N_2O_7$ ), liganzi sau potential liganzi ai cationilor componenti ai sulfurilor cu reactivitate similara  $FeS$ , furnizati de Partenerul 1 (UAIC). Prezenta celor doi compusi organici in sistemul de reactie influenteaza in mod diferit dizolvarea oxidativa a sulfurilor studiate. Compusul  $C_{17}H_{26}N_2O_7$  inhiba dizolvarea oxidativa a  $ZnS$  inasa are un efect contrar asupra dizolvarii  $CuFeS_2$  si  $PbS$ . Compusul  $C_{20}H_{32}N_2O_7$  inhiba atat dizolvarea oxidativa a  $CuFeS_2$  cat si pe cea a  $PbS$ , inasa nu are un efect important asupra dizolvarii  $ZnS$ . La fel ca si in alte sisteme studiate, aceste observatii demonstreaza complexitatea proceselor care se produc intre mineral, compusul organic si oxidant. Compusul organic se poate adsorbi pe suprafata sulfurii metalice inhiband dizolvarea oxidativa, inasa acesta nu este singurul mecanism posibil. Interactiunea dintre compusul organic si suprafata mineralelor oxidate ce contin fier este sustinuta de analiza interactiei  $Fe^{3+}$ -compus organic.

*Pe baza rezultatelor experimentale obtinute pana in prezent, in 2016 s-a publicat un articol ISI, iar 1 articol a fost trimis spre publicare la o revista ISI. In acest articol sunt prezentate si calculele cuantice realizate in vederea unei mai bune intelegeri a efectului unor substante organice asupra dizolvarii oxidative a sulfurilor minerale. De asemenea au fost prezentate 2 lucrari la conferinte internationale de specialitate. Toate aceste publicatii sunt listate pe pagina web a proiectului: <http://www.chem.uaic.ro/files/file/eafe/index.html>.*

### **Bibliografie**

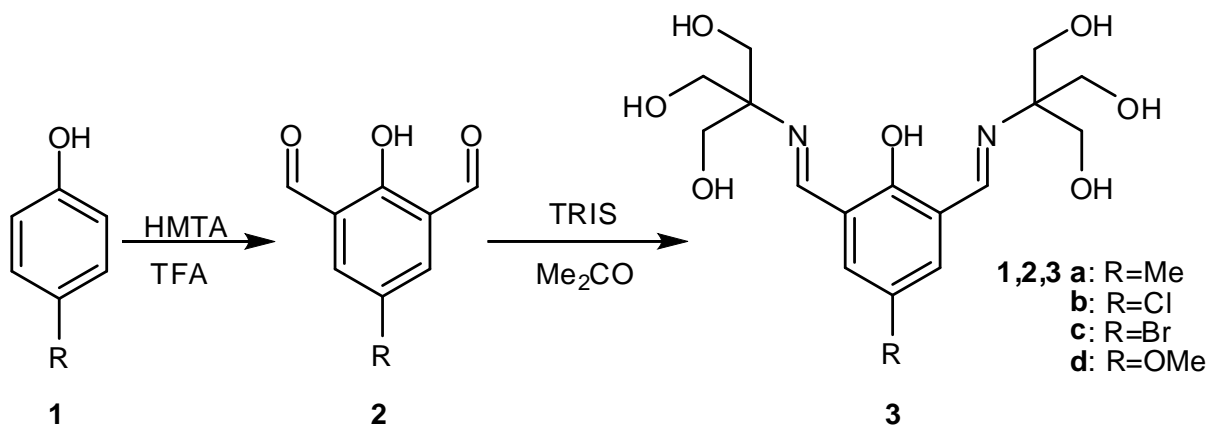
- Badica C.E., Chirita P. (2015) An electrochemical study of the oxidative dissolution of iron monosulfide (FeS) in air-equilibrated solutions. *Electrochimica Acta* 178, 786-796.
- Chirita P., Descostes M. and Schlegel M.L. (2008) Oxidation of FeS by oxygen-bearing acidic solutions. *J. Colloid Interface 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.

# UNIVERSITATEA A.I. CUZA IASI

## Sinteza liganzilor de tip bis(TRIS)

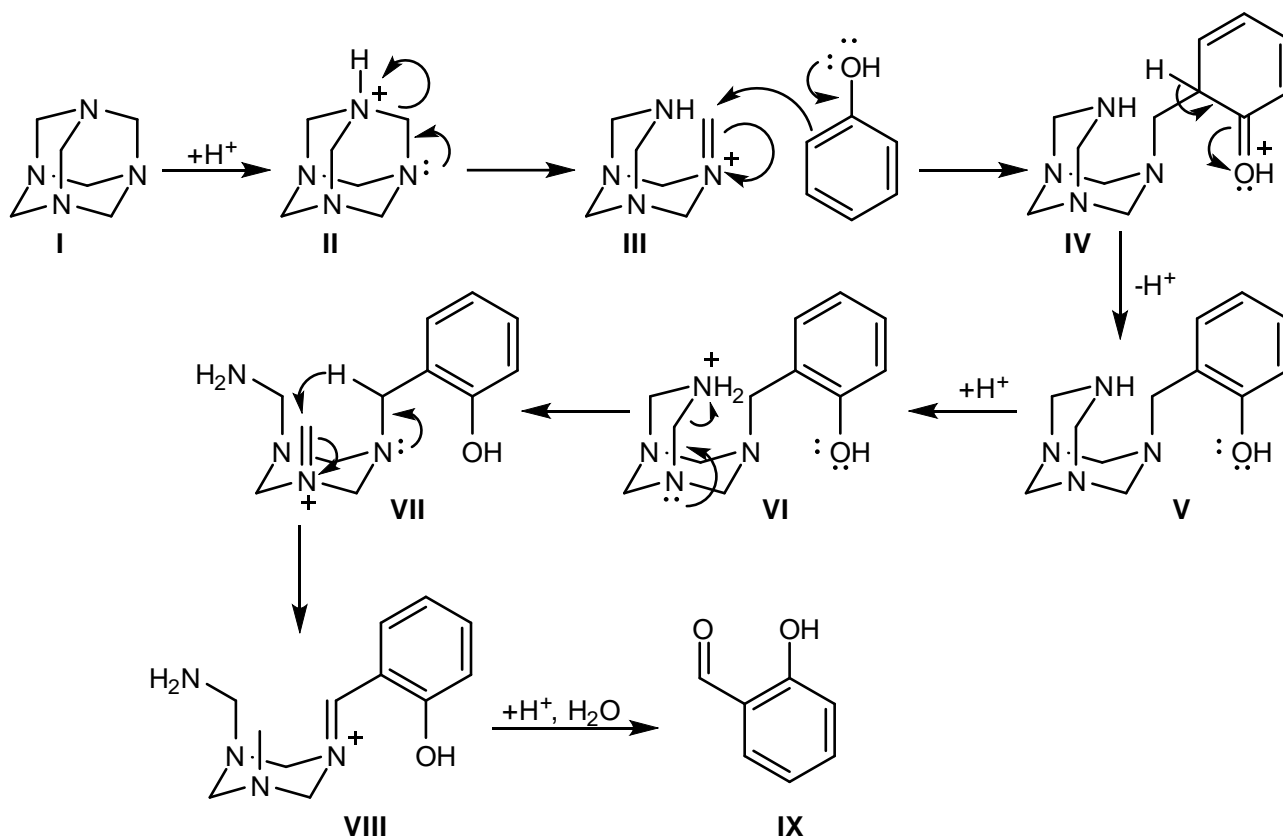
### Sinteza unor derivați de tris(hidroximetil)aminometan, potențial liganzi ai Fe(II)

Obiectivul urmărit constă în sinteza unor derivați de tris(hidroximetil)aminometan ce au potențialul de a coordina Fe(II). Sinteza compuşilor urmăriți este prezentată în Schema 1:



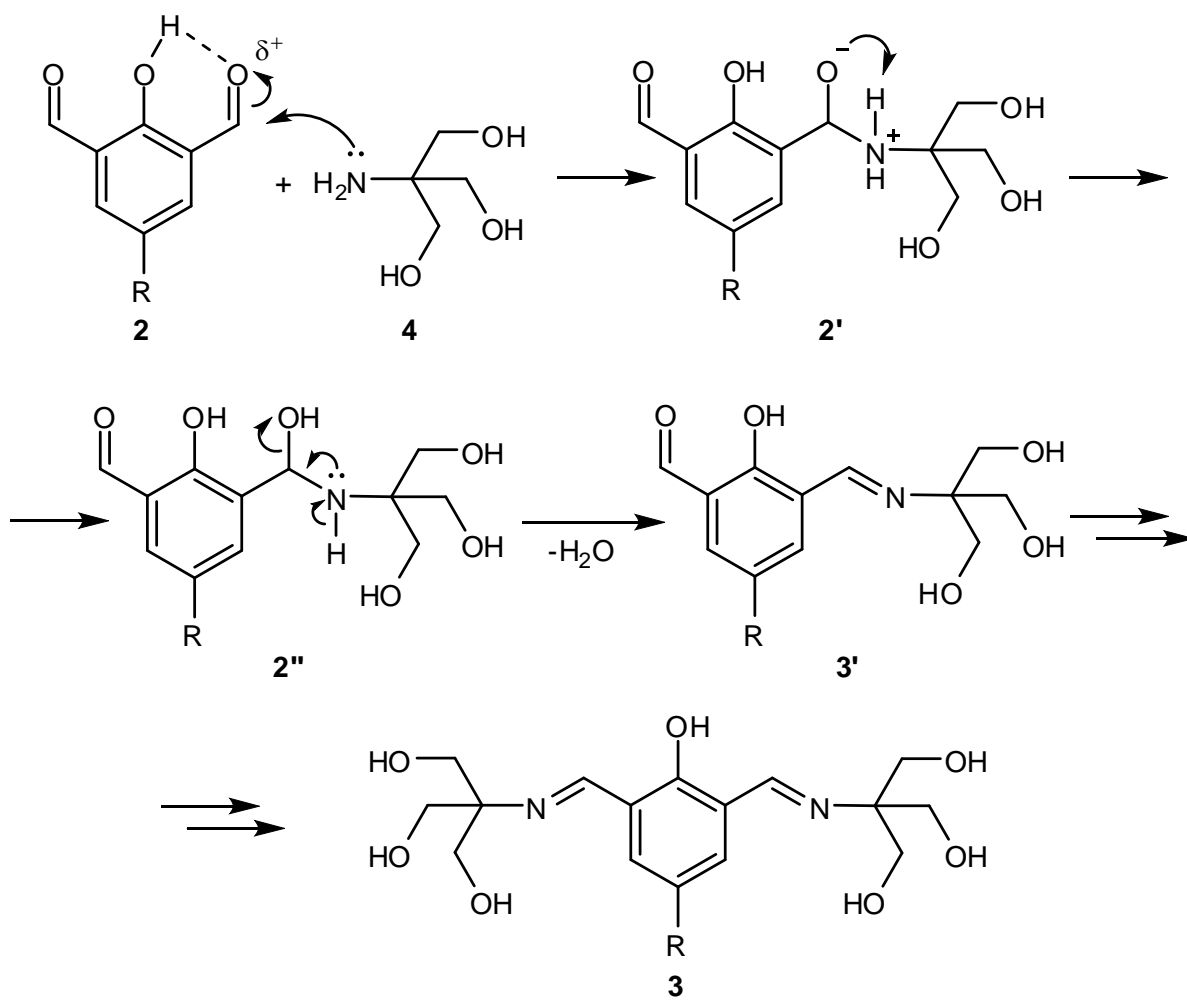
Schema 1 - Sinteza liganzilor 3.

Formilarea Duff a fenolilor **1** se efectuează folosind hexametilentetramină (HMTA) în acid trifluoroacetic (TFA). Mediul acid are rolul de a protona hexametilentetramina, conducând la formarea unui ion iminiu (structura **III**), ce joacă rol de agent electrofil în cadrul unei reacții de substituție aromatică electrofilă (Schema 2). Se obține în final ionul iminiu **VIII**, ce este hidrolizat la compusul formilat **IX** prin adăugare de apă.



Schema 2 – Mecanismul reacției de formilare Duff.

Odată obținuți, compușii formulați **2** au fost tratați cu tris(hidroximetil)aminometan în acetonă, reacție ce a condus la sinteza liganzilor urmăriți **3**. Gruparea OH fenolică are un efect benefic asupra reacției de condensare. Acest fapt se explică prin formarea unei punți de hidrogen între atomul de hidrogen fenolic și atomul de oxigen carbonilic, ceea ce duce la activarea grupării carbonil (Schema 3). Odată ce gruparea carbonil activată condensează cu o moleculă de tris(hidroximetil)aminometan, atomul de hidrogen fenolic poate participa la activarea celei de a doua grupări carbonilice. În urma unei a doua reacții de condensare, se obțin liganzii **3**.



Schema 3 – Condensarea derivaților formilați **2** cu tris(hidroximetil)aminometanul **4**.

Atât derivații formilați **2**, cât și liganzii **3** au fost purificați prin recristalizare, iar structura lor a fost confirmată prin spectrometrie RMN și spectroscopie IR.

# INSTITUTUL NATIONAL DE CERCETARE - DEZVOLTARE PENTRU FIZICA MATERIALELOR BUCURESTI

**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

In prezentul proiect, obiectivul acestei etape este caracterizarea prin microscopie electronica de baleiaj (SEM), difractie de raze X si spectroscopie Raman a 4 probe dupa cum urmeaza: i)  $\text{CuFeS}_2$  (natural) prepara in solutie apoasa in prezenta  $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7$  (Pr 2016-1), 1 mM, pH 2.5, 25°C, timp de reactie 4h; ii)  $\text{PbS}$  (pudra sintetica) preparata in solutie apoasa in prezenta  $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7$  (Pr 2016-1), 1 mM, pH 2.5, 25°C, timp de reactie 4h; iii)  $\text{ZnS}$  (naturala) preparata in solutie apoasa in prezenta  $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7$  (Pr 2016-1), 1 mM, pH 2.5, 25°C, timp de reactie 4h si iv)  $\text{CuFeS}_2$  (naturala) prepara in solutie apoasa in prezenta  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_7$  (Pr 2016-2), 1 mM, pH 2.5, 25°C, timp de reactie 4h.

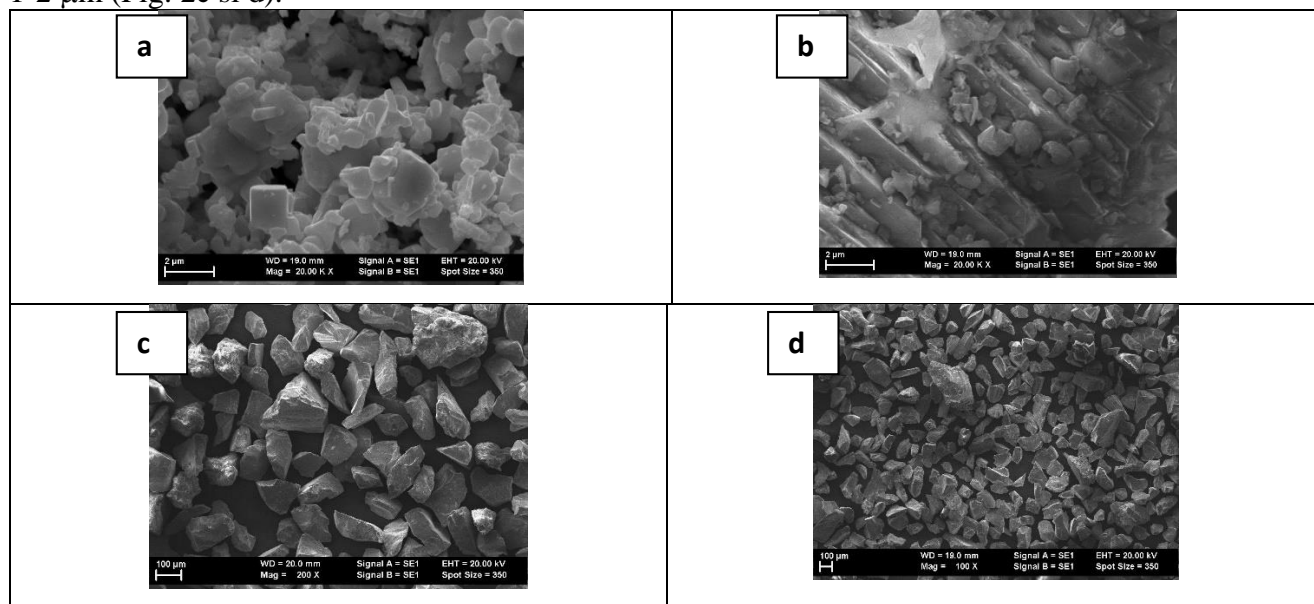
## 2. Partea experimentală

Morfologia probelor de  $\text{PbS}$ ,  $\text{ZnS}$  si  $\text{CuFeS}_2$  precum si compozitia elementare a acestor probe a fost studiata 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 la  $\lambda_{\text{exc}} = 514 \text{ nm}$ . Studiile de difractie de raze X au fost efectuate folosind un difractometru Bruker D8 Advanced.

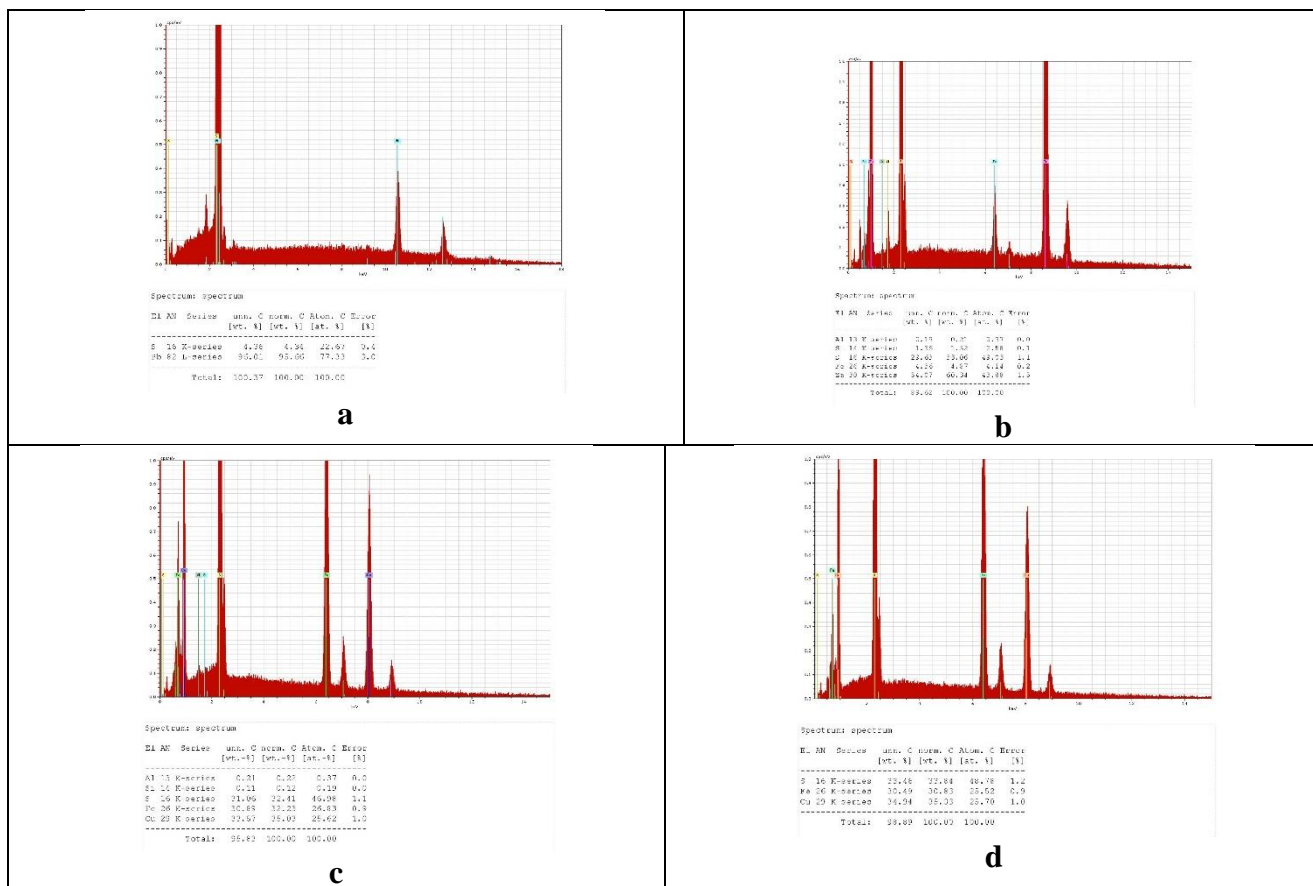
## 3. Rezultate si discutii

### 3.1 Caracterizarea SEM/EDX si Raman a probelor de $\text{PbS}$ , $\text{ZnS}$ si $\text{CuFeS}_2$

Figura 1a prezinta imaginile SEM ale particulelor de  $\text{PbS}$  care evidentieaza formarea unor particulele cu structura paralelipipedica cu dimensiune intre 100 nm-2  $\mu\text{m}$ . Imaginea SEM a  $\text{ZnS}$  indica existenta unor particule cu dimensiunea intre 100 nm – 1 $\mu\text{m}$ . Imaginile SEM ale cristalele de  $\text{CuFeS}_2$  preparate in prezenta  $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7$  si  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_7$  indica particule cu dimensiunea intre 1-2  $\mu\text{m}$  (Fig. 2c si d).



**Fig.1** Imaginile SEM ale probelor de  $\text{PbS}$  (a),  $\text{ZnS}$  (b) si  $\text{CuFeS}_2$  preparate in prezenta  $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7$  (c) si  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_7$  (d)

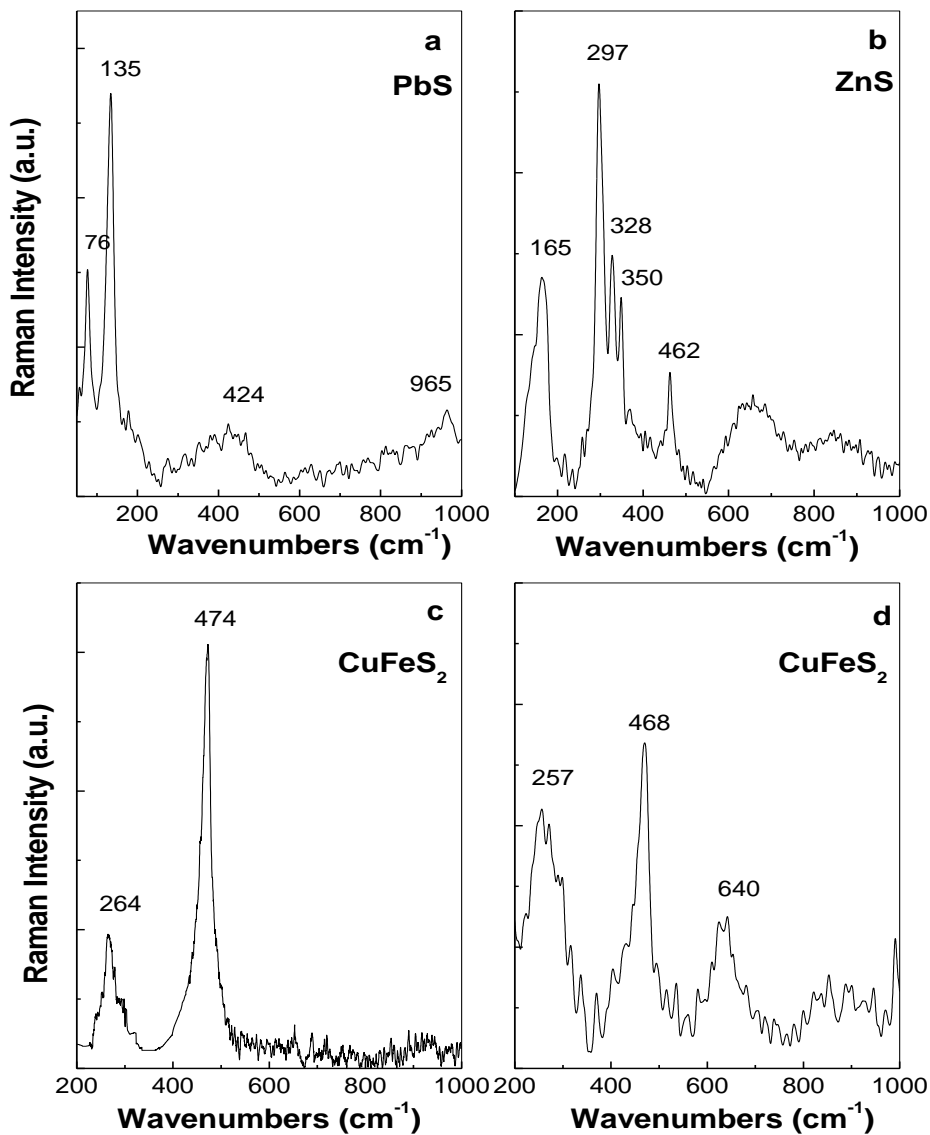


**Fig. 2** Analizele EDX ale probelor de PbS (a) , ZnS (b) si CuFeS<sub>2</sub> preparate in prezenta C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (c) si C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (d)

Analizele EDX indica in cazul: i) PbS, o pondere a elementelor constituente de cca. 22.67% S si 77.33% Pb; ii) ZnS o pondere a elementelor constituente de cca. 49.03% S si 43.88% Zn si iii) CuFeS<sub>2</sub> preparat in prezenta C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub> si C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub> o pondere a elementelor constituente egala cu 25.62% Cu, 26.83% Fe si 46.98% S si respectiv 25.70% Cu, 25.52% Fe si 48.78% S.

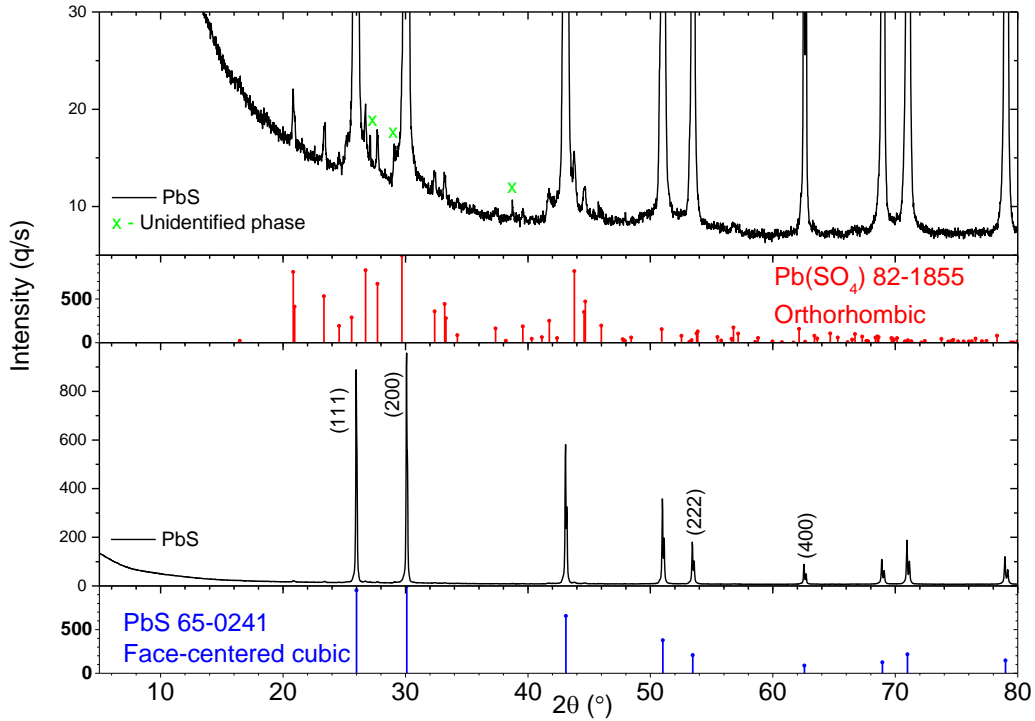
Figura 3 prezinta spectrele Raman ale celor patru probe analizate in acest raport de cercetare. Conform Figurii 3a, principalele linii Raman ale PbS sunt situate la 76, 135, 424 si 965 cm<sup>-1</sup> acestea fiind asociate vibratiilor Pb-Pb, modurilor acustice transversale si longitudinale (LA+TA) ale structurii cubice a PbS [1], modului fononic optic longitudinal (2LO) [2] si respectiv starii de dezordine/degradare [3-5]. Spectrul Raman al ZnS este caracterizat prin 5 linii ale caror maxime sunt situat la cca. 165, 297, 328-350 si 462 cm<sup>-1</sup> acestea fiind atribuite structurii cubice, modurilor de vibratie optic transversal (TO), optic longitudinal (LO) si respectiv LO+TO. [6] Figurile 3c si d sunt dominate de o linie Raman situata in domeniul spectral 400-500 cm<sup>-1</sup> care apartine calcopiritei [7]. Functie de compusul organic in prezenta caruia a fost obtinut CuFeS<sub>2</sub>, urmatoarele diferente sunt observate in Figurile 3c si d : i) o schimbare a valorii raportului intre intensitatile relative ale liniilor Raman situate in domeniile spectrale 400-500 si 200-300 cm<sup>-1</sup> de la 4 la 1.2, simultan cu o deplasare catre energii mici de la 474 si 264 cm<sup>-1</sup> la 468 si respectiv 257 cm<sup>-1</sup>, cand CuFeS<sub>2</sub> este preparata in prezenta C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub> si C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; linia Raman din

domeniul spectra  $200\text{-}300\text{ cm}^{-1}$  este atribuita modului de vibratie al  $\text{S}^{2-}$  [8,9]; ii) the prezenta liniei Raman cu maximul la  $640\text{ cm}^{-1}$  este observata doar cand  $\text{CuFeS}_2$  este preparata in prezenta  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_7$ ; aceasta linie nu a fost observata in spectrele Raman ale  $\text{CuFeS}_2$  si in opinia noastra ea apartine compusului organic.



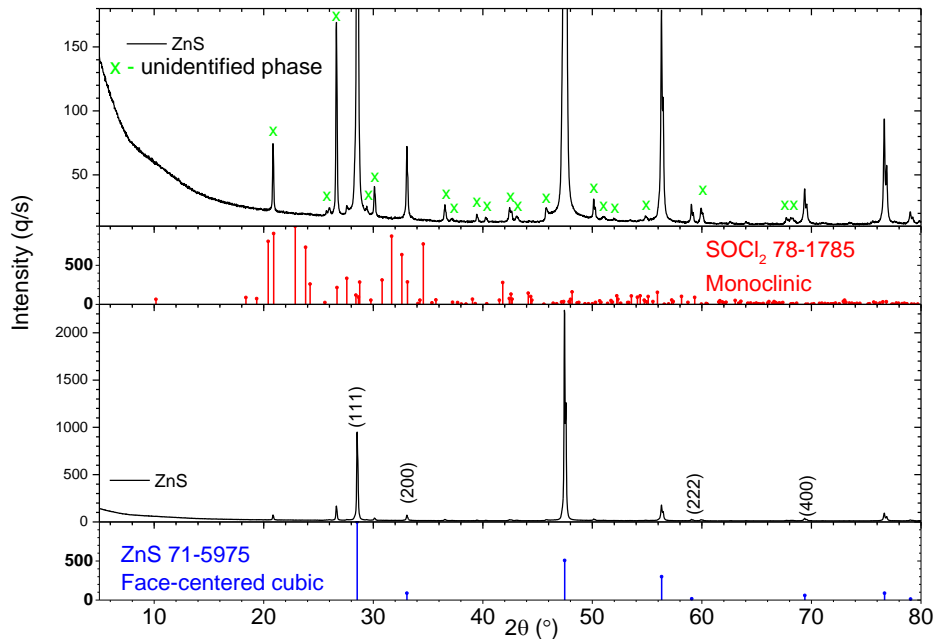
**Fig. 3** Spectrele Raman ale PbS (a) ZnS (b) si  $\text{CuFeS}_2$  preparat in prezenta  $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7$  (c) si  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_7$  (d)





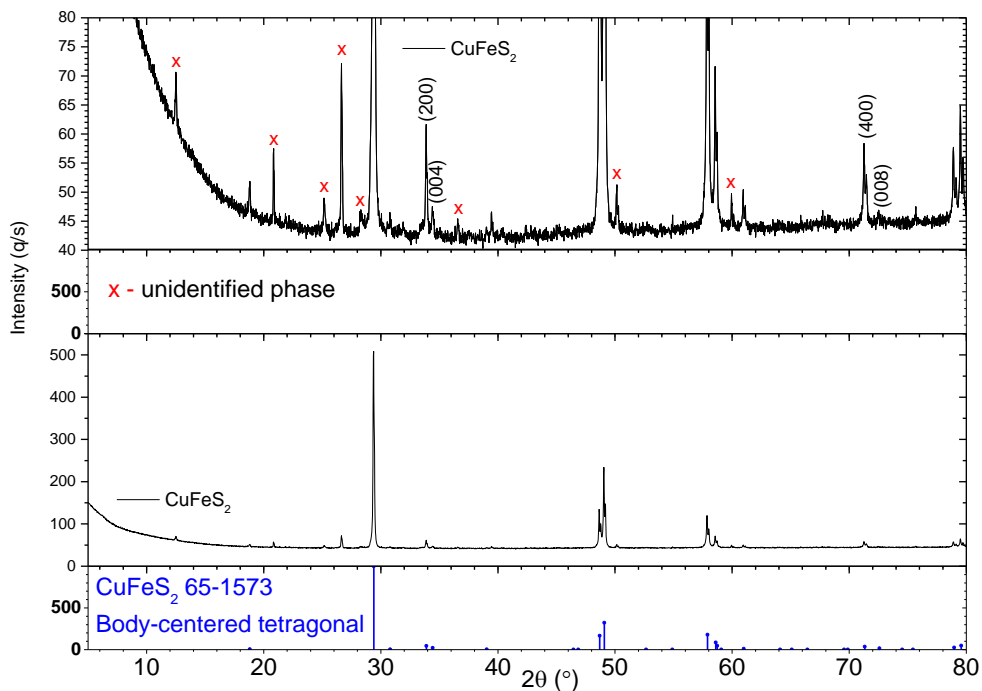
**Fig. 4** Spectrul de difracție de raze X al PbS.

Figura 4 indica maxime de difracție la  $2\theta$  situate la  $25.96^\circ$ ,  $30.07^\circ$ ,  $53.41^\circ$  și  $62.54^\circ$ , acestea corespunzând planurilor (111), (200), (222) și (400) specifice PbS faza față cubic centrata [10]. Considerând plaurile cristaline a fost calculată dimensiunea medie a cristalite ca fiind egală cu  $1.16 \mu\text{m}$ . Suplimentar, proba de PbS prezintă o fază minoritară ortorombică aparținând  $\text{PbSO}_4$ . [11].



**Fig. 5** Spectrul de difracție de raze X al ZnS.

Figura 5 indica o structura fata cubic centrata pentru pudra de ZnS, dimensiunea cristalitelor fiind calculata a fi egala cu 185 nm. Faza minoritara in cazul probei de ZnS corespunde  $\text{SOCl}_2$  cu structura monoclinica.



**Fig.6** Spectrul XRD al  $\text{CuFeS}_2$

Conform Figurii 6, in cazul probei de  $\text{CuFeS}_2$ , spectrul XRD indica o structura tetragonala [13], dimensiunea cristalitelor fiind calculata a fi egala cu 117 nm.

### Concluzii

In aceasta raport de cercetare au fost caracterizate, prin microscopie electronica de baleiaj (SEM), spectroscopie Raman si difractie de raze X (XRD), urmatoarele probe: i)  $\text{CuFeS}_2$  (natural) prepara in solutie apoasa in prezenta  $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7$  (Pr 2016-1), 1 mM, pH 2.5, 25 °C, timp de reactie 4h; ii)  $\text{PbS}$  (pudra sintetica) preparata in solutie apoasa in prezenta  $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7$  (Pr 2016-1), 1 mM, pH 2.5, 25 °C, timp de reactie 4h; iii)  $\text{ZnS}$  (naturala) preparata in solutie apoasa in prezenta  $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7$  (Pr 2016-1), 1 mM, pH 2.5, 25 °C, timp de reactie 4h si iv)  $\text{CuFeS}_2$  (naturala) preparata in solutie apoasa in prezenta  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_7$  (Pr 2016-2), 1 mM, pH 2.5, 25 °C, timp de reactie 4h.

Principalele concluzii ale acestor studii sunt:

- analizele SEM in cazul probelor de  $\text{ZnS}$ ,  $\text{PbS}$  si  $\text{CuFeS}_2$  indica prezenta unor cristale cu dimensiuni in domeniul 100 nm - 2  $\mu\text{m}$ ; studiile EDX au evidentiat prezenta elementelor constituinte ale  $\text{ZnS}$ ,  $\text{PbS}$  si  $\text{CuFeS}_2$ ;
- spectrul Raman al pudrei de  $\text{ZnS}$  este caracterizat prin linii situate la cca. 165, 297, 328, 350 si 462  $\text{cm}^{-1}$ , atribuite modurilor de vibratie ale structurii cubice, modurilor de vibratie optic transversal (TO), optic longitudinal (LO) si respectiv LO+TO. Patru linii Raman au fost detectate in cazul  $\text{PbS}$  la cca. 92, 138, 443 si 967  $\text{cm}^{-1}$  atribuite modurilor de vibratie ale  $\text{Pb-Pb}$ , modurilor acustice transversale si longitudinale (LA+TA) ale structurii cubice a  $\text{PbS}$ , modului fononic optic longitudinal (2LO) si respectiv starii de dezordine/degradare. In cazul  $\text{CuFeS}_2$  doua linii Raman

au fost detectate a fi situate in domeniile spectrale 200-300 si 400-500  $\text{cm}^{-1}$  a caror raport intre intensitatile relative depinde de materialul organic folosit la sinteza sa.

si

iii) studiile de difractie de raze X indica pentru PbS si ZnS structuri cristaline fata cubic centrata, dimensiunea cristalitelor fiind calculata a fi egala cu 1.18  $\mu\text{m}$  si respectiv 185 nm ; in timp ce in cazul probei de  $\text{CuFeS}_2$  o structura tetragonala a fost identificata, dimensiunea cristalitelor fiind evaluata a fi egala cu 117 nm.

### Referinte

1. H. Cao, G. Wang, S.Zhang, Nanotechnology 17, 3280, 2006
2. Y.H. Zhang, L. Guo, P. G. Yin, R. Zhang, Q. Zhang, S.H. Yang, Chem. Eur. J. 13, 2903, 2007
3. S. Xiong, B. Xi, D.Xu, C. Wang, X. Feng, H. Zhou, Y. Qiang, J. Phys. Chem. C. 111, 16761, 2007
4. M. Cheraghizale, R. Youselfi, F. Jamahi-Sheini, A. Saaedi, N.M. Huang, Mat. Sci. Semicond. Processing 21, 98, 2014
5. B. Deng, S. L. Zhong, D. H. Wang, S.S. Wang, T. H. Zhang, W.G. Qu, A.W. Xu, Nanoscale 3, 1014, 2011
6. W.G. Nilsen, Phys. Rev. B 182, 838, 1969
7. F. K. Crundwell, A. Van Aswegen, L.J.Marsicano, J. M. Keartland, Hydrometallurgy 158, 119, 2015
8. K. Sasaki, Y. Nakamuta, T. Hirajima, O.H. Tuovinen, Hydrometallurgy 95, 113, 2009
9. R. H. Lara, J. Vazquez-Arenas, G. Ramos-Sanchez, M. Galvan, L. Lartundo-Rojas, J. Phys. Chem. C 119, 18364, 2015
10. X. Zheng, F. Gao, F. Ji, H. Wu, J.Zhang, X. Hu, Y. Xiang, Materials Letters 167, 128, 2016
11. JCPDS no. 01-082-1855
12. JCPDS no.71-5975
13. JCPDS no.65-1573

### Indicatori de rezultat

- 1) 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, *Journal of Molecular Structure* 1125, 340-349, 2016.

Director proiect,  
Conf. dr. Paul CHIRITA