

Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați
Școala doctorală de Științe Fundamentale și Inginerești



**Studii asupra procesului de dizolvare
oxidativă a sulfurilor metalice**

Rezumat

Doctorand,

Ionela-Mădălina Duinea

Conducător științific,

Prof. dr. habil. Geta Cârâc

Seria I 5: Ingineria Materialelor, nr. 16

GALAȚI

2020

Seriile tezelor de doctorat susținute public în UDJG începând cu 1 octombrie 2013 sunt:

Domeniul ȘTIINȚE INGINEREȘTI

Seria I 1: Biotehnologii

Seria I 2: Calculatoare și tehnologia informației

Seria I 3: Inginerie electrică

Seria I 4: Inginerie industrială

Seria I 5: Ingineria materialelor

Seria I 6: Inginerie mecanică

Seria I 7: Ingineria produselor alimentare

Seria I 8. Ingineria sistemelor

Domeniul ȘTIINȚE ECONOMICE

Seria E 1: Economie

Seria E 2: Management

Domeniul ȘTIINȚE UMANISTE

Seria U 1: Filologie-Engleză

Seria U 2: Filologie-Română

Seria U 3: Istorie

MULȚUMIRI

Aduc mulțumiri speciale coordonatorului științific, **Doamnei Profesor dr. habil. Geta CĂRĂC**, pentru suportul și permanenta îndrumare în programul doctoral și elaborarea tezei, Doamna Profesor oferindu-mi libertatea de a aborda această temă într-un mod personal, încurajându-mă în oportunitatea de a aprofunda cercetările inițiate și a finaliza cu succes studiile doctorale.

Mulțumiri speciale și o deosebită recunoștință aduc și **Domnului Conf. dr. Paul CHIRIȚĂ** pentru sprijinul permanent acordat, încrederea totală, contribuind astfel la evoluția mea profesională și personală.

Totodată mulțumesc echipei de cercetare din Universitatea din Craiova din Departamentul de Chimie, pentru colaborarea sinceră și deschisă în vederea finalizării tezei de doctorat.

De asemenea, aduc mulțumiri și **Doamnei Lector dr. Nicoleta CIOATERĂ** pentru întreg sprijinul profesional, cât și uman și, respectiv, **Domnului Profesor dr. Lucian Bîrsă** pentru furnizarea compușilor organici utilizați în demersul științific.

Doresc să îmi exprim gratitudinea față de membrii comisiei de îndrumare, **Doamnei Prof. dr. Viorica MUȘAT**, **Doamnei Prof. dr. habil. Rodica Mihaela DINICĂ** și **Domnului Șef lucrări dr. Dumitru DIMA**, pentru sfaturile și sugestiile oferite pe parcursul anilor doctorali.

Pe această cale le mulțumesc colegii mele, **Drd. Nicoleta SIMIONESCU** pentru sprijinul moral și științific oferit în perioada desfășurării studiilor doctorale, dar și colegii, **Drd. Mihaela CUDALBEANU** pentru ajutorul ei necondiționat.

Cu deosebită recunoștință și dragoste, dedic această etapă din viața mea profesională **familiei mele**, care a conturat prin simplitatea omului de rând, un copil cu respect și frică de Dumnezeu, ce a reușit să evolueze frumos într-o lume a cunoașterii.

Respectul și mulțumirea mea, se îndreaptă către soțul meu, care cu înțelegere și iubire m-a încurajat pe parcursul acestor ani de studiu.

Cu deosebită stimă și respect,
Drd. Mădălina Duinea

CUPRINS		Pag.
Cuprins		5
Listă figuri		8
Listă tabele		12
Listă scheme		13
Simboluri și abrevieri		14
Introducere		16
PARTE DOCUMENTARĂ		
1.	Stadiul actual privind poluarea mediului ca urmare a activităților miniere și soluții de remediere	18
1.1.	Poluarea mediului datorată exploatărilor miniere	18
1.2.	Impactul oxidării sulfurilor metalice asupra mediului înconjurător	21
1.2.1.	Drenajul acid minier (DAM) minier	21
1.2.2.	Metode de remediere a drenajului acid	22
1.3.	Procedee de remediere a proceselor oxidative la sulfuri metalice	24
1.3.1.	Inhibitorii - soluții de remediere	25
1.3.2.	Inhibitorii organici - soluții eficiente pentru inhibarea procesului oxidativ	25
1.3.3.	Stadiul actual privind utilizarea inhibitorilor organici pentru procesele oxidative ale sulfurilor metalice	26
1.4.	Procedee de remediere a drenajului acid minier prin obținerea unor noi materiale cu aplicații în protecția mediului	35
1.4.1.	Abordări moderne privind remedierea poluării cu metale grele ca urmare a activităților miniere	35
1.4.2.	Nanoparticule de sulfură de zinc, ca soluție eficientă pentru poluarea cu metale grele	37
1.4.3.	Remedierea poluării mediului cu metale grele utilizând nanoparticule de sulfură de zinc	40
1.5.	Concluzii	43
1.6.	Bibliografie	44
PARTE EXPERIMENTALĂ		
	Obiective principale în demersul științific	52
2.	Materiale, metode și tehnici de caracterizare	52
2.1.	Materiale utilizate în studiul oxidării sulfurilor metalice	53
2.1.1.	Sfalerita (ZnS)	53
2.1.2.	Troilita (FeS)	54
2.1.3.	Calcopirita (CuFeS ₂)	55
2.1.4.	Galena (PbS)	56
2.2.	Inhibitori organici - sinteză și caracterizare	
2.2.1.	Derivații fenacil	56
2.2.2.	Baze Schiff grefate cu unități TRIS	57
2.2.3.	Glicina	59
2.3.	Metode de calcul cuantic aplicate pentru studiul oxidării sulfurilor metalice	59
2.3.1.	Caracteristici energetice și implicații ale derivaților fenacil (DFs) în procesul de oxidare la ZnS	59
2.3.2.	Caracteristici energetice și implicații ale glicinei în procesul de oxidare la FeS	62
2.3.3.	Caracteristici energetice și implicații ale bazei Schiff grefată cu unități TRIS (ST1) în procesul de oxidare la FeS	64
2.3.4.	Evaluarea procesului de oxidare a CuFeS ₂ folosind derivați fenacil (DFs) prin calcule cuantice	65
2.4.	Pregătirea probelor de sulfuri metalice	67
2.4.1.	Obținerea probelor din ZnS și CuFeS ₂ pentru studiu cu derivații fenacil	67
2.4.2.	Obținerea probelor din FeS pentru studiu cu glicina	68
2.4.3.	Obținerea probelor din PbS pentru studiu cu baze Schiff grefate cu unități TRIS (STs)	70

2.4.4. Construcția electrozilor de lucru pentru investigații electrochimice	71
2.5. Tehnici de caracterizare a proceselor oxidative la sulfurile metalice și de studiu, privind inhibarea acestora	73
2.5.1. Metode de investigații electrochimice	73
2.5.2. Metode neelectrochimice	76
2.6. Concluzii	78
2.7. Bibliografie	79

REZULTATE ȘI DISCUȚII

3. Caracterizarea procesului de oxidare pentru ZnS și inhibarea procesului utilizând derivați fenacil (DFs)	82
3.1. Caracterizarea structurală a probelor de ZnS-DF1, ZnS-DF2 și ZnS-DF3	82
3.1.1. Caracterizare prin Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)	82
3.1.2. Caracterizare prin Spectroscopie Raman	83
3.1.3. Caracterizare prin Microscopie Electronică de Scanare (SEM)	84
3.1.4. Caracterizarea elementară prin analiză de raze X prin dispersie de energie (EDX)	84
3.2. Inhibarea procesului oxidării ZnS utilizând derivați fenacil	85
3.2.1. Evaluare electrochimică prin Polarizare Potențiodinamică	85
3.2.2. Evoluția concentrației ionului sulfat [SO ₄ ²⁻]	87
3.3. Concluzii	88
3.4. Bibliografie	89
4. Caracterizarea procesului de oxidare pentru FeS și inhibarea procesului utilizând glicina și o bază Schiff grefată cu unități TRIS	91
4.1. Caracterizarea proceselor oxidative și a inhibării FeS în prezența glicinei	91
4.1.1. Caracterizarea probelor prin spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)	91
4.1.2. Inhibarea procesului oxidării FeS utilizând glicina	92
4.1.3. Evaluarea capacității ionilor de Fe ²⁺ și Fe ³⁺ din soluție la interacțiunea cu glicina, prin analiză de spectroscopie UV-vis	92
4.1.4. Caracterizarea procesului oxidativ prin măsurători electrochimice	93
4.1.5. Caracterizare structurală prin Microscopie Optică a suprafeței FeS, înainte și după experimentele electrochimice	98
4.1.6. Mecanismul oxidării FeS în prezența glicinei	100
4.2. Caracterizarea proceselor oxidative pentru monosulfura de fier în prezența unei noi baze Schiff grefată cu unități TRIS	101
4.2.1. Analiza implicațiilor bazei Schiff grefată cu unități TRIS pentru procesul de oxidare a FeS	101
4.2.2. Evaluarea capacității de inhibare a ST1 prin analiza oxidării fierului metalic	101
4.2.3. Inhibarea procesului de oxidare a FeS prin măsurători electrochimice	104
4.2.4. Caracterizare structurală prin Microscopie Optică a electrodului de FeS, înainte și după experimentele electrochimice	106
4.3. Concluzii	107
4.4. Bibliografie	108
5. Caracterizarea procesului de oxidare pentru PbS și inhibarea procesului prin utilizarea de baze Schiff grefate cu unități TRIS	111
5.1. Caracterizarea structurală a probelor de PbS-ST1, PbS-ST2, PbS-ST3 și PbS	111
5.1.1. Caracterizare prin Spectroscopie Raman	111
5.1.2. Caracterizare prin Microscopie Electronică de Scanare (SEM)	112
5.1.3. Caracterizarea elementară prin analiză de raze X prin dispersie de energie (EDX)	113
5.2. Inhibarea procesului de oxidare prin măsurători electrochimice	114
5.3. Concluzii	116
5.4. Bibliografie	117
6. Caracterizarea procesului de oxidare pentru CuFeS₂ și inhibarea procesului prin utilizarea de derivați fenacil și baze Schiff grefate cu unități TRIS	120
6.1. Caracterizarea proceselor oxidative pentru CuFeS ₂ utilizând trei derivați fenacil (DFs)	120

6.1.1. Caracterizarea structurală a probelor de CuFeS ₂ privind inhibarea procesului de oxidare utilizând DFs	120
6.1.1.1. Caracterizare prin Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)	120
6.1.1.2. Caracterizare prin Spectroscopie Raman	121
6.1.1.3. Caracterizare prin Microscopia Electronică de Scanare (SEM)	122
6.1.1.4. Analiza elementară prin Spectroscopie de raze X prin dispersie de energie (EDX)	123
6.1.2. Inhibarea procesului de oxidare utilizând DFs	124
6.1.2.1. Polarizare Potențiodinamică (PD)	125
6.1.2.2. Spectroscopia de Impedanță Electrochimică (EIS)	126
6.1.2.3. Evaluarea concentrației de ion sulfat [SO ₄ ²⁻] și fier total [Fe _{tot}]	128
6.2. Caracterizarea proceselor oxidative pentru CuFeS ₂ utilizând trei baze Schiff grefate cu unități TRIS	130
6.2.1. Caracterizarea structurală a probelor prin Spectroscopie Raman	131
6.2.2. Caracterizare prin Microscopia Electronică de Scanare (SEM)	132
6.2.3. Caracterizarea elementară prin analiză de raze X prin dispersie de energie (EDX)	132
6.2.4. Inhibarea procesului de oxidare prin măsurători electrochimice	133
6.3. Concluzii	134
6.4. Bibliografie	136
7. Sinteza și caracterizarea nanoparticulelor de ZnS folosind agenți de captare	139
7.1. Premize	139
7.2. Sinteza de ZnS NPs	139
7.2.1. Materiale utilizate	139
7.2.2. Reacția de sinteză în obținerea ZnS NPs	140
7.3. Caracterizarea structurală și spectrochimică a nanoparticulelor de ZnS utilizând ca agenți de captare TRIS și DF	141
7.4. Caracterizare structurală prin difracție de raze X (XRD)	142
7.5. Caracterizarea structurală prin Microscopia Electronică de Scanare (SEM)	142
7.6. Analiza elementară prin Spectroscopie de raze X prin dispersia energiei (EDX)	144
7.7. Caracterizare structurală prin Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)	146
7.8. Proprietăți spectrale specifice nanoparticulelor de ZnS	146
7.9. Mecanismul de sinteză	148
7.10. Concluzii	149
7.11. Bibliografie	150
8. Concluzii	152
8.1. Concluzii finale	152
8.2. Contribuții personale	157
8.3. Perspective în cercetarea viitoare	158
9. Diseminarea rezultatelor cercetării	159
9.1. Publicații în jurnale indexate ISI	159
9.2. Publicații în jurnale indexate în baze de date internaționale	159
9.3. Premiera rezultatelor cercetări de către UEFISCDI	159
9.4. Participare la conferințe naționale/internaționale	160
9.5. Activitate în cercetarea științifică	161

INTRODUCERE

Mediul înconjurător și protejarea acestuia este o problemă majoră și mereu actuală, care preocupă cercetătorii din întreaga lume, prin impactul cu care afectează natura și activitățile umane, sănătatea populației.

Poluarea mediului prin desfășurarea activităților miniere și eliberarea unor concentrații mari de metale grele, se inițiază prin procesul de oxidare a sulfurilor metalice (MeS). O modalitate de a diminua impactului poluant pentru mediu este găsirea unor soluții eficiente de a inhiba acest proces și în zilele noastre, această problemă ar trebui să-i fie acordată o atenție deosebită.

În teza doctorală, studiile sunt concentrate în găsirea de noi soluții pentru inhibarea procesului oxidativ dezvoltat de sulfurile minerale naturale.

Obiectivele principale ale tezei doctorale s-au stabilit cu referire la studierea procesului de inhibare a oxidării unor sulfuri metalice, prin utilizarea de noi compuși organici sintetizați, precum și obținerea și caracterizarea de noi materiale cu bază de sulfură metalică.

Motivația personală care m-a determinat să aleg acest subiect a fost dorința de a contribui la studii de actualitate cu privire la protejarea mediului înconjurător.

Sulfurile metalice analizate sunt cele cu contribuție la inițierea poluării mediului în zonele cu impact minier, acestea fiind: **ZnS, FeS, PbS și CuFeS₂**.

Compușii organici utilizați ca inhibitori organici au fost: **derivații fenacil DFs și bazele Schiff grefate cu unități TRIS** STs, compuși noi, sintetizați în cadrul Universității A.I.Cuza din Iași.

În capitolul 1, **Studiul documentar**, s-au sintetizat aspectele teoretice și actualitatea studiilor privind cercetarea mecanismelor de oxidare a materialelor de tipul sulfurilor metalice (MeS), precum și importanța elaborării unor metode de inhibare a acestui proces.

Partea experimentală a demersului științific este prezentată de la capitolul 2, **Materiale, metode și tehnici de caracterizare**, unde se prezintă pregătirea materialelor de lucru, sinteza noilor compuși, metode de calcul cuantic și tehnicile moderne de caracterizare structurală a probelor și electrochimice a procesului oxidativ.

În capitolul 3, **Caracterizarea procesului de oxidare pentru ZnS și inhibarea procesului utilizând derivați fenacil**, sunt prezentate rezultatele experimentale privind caracterizarea structurală (XRD, SEM, FTIR, Spectroscopie Raman) a probelor de sulfură de zinc naturală, în mediul acid (pH=2,5), la 25°C, înainte și după contactul cu trei compuși organici din clasa derivaților fenacil. Studiul analitic privind reacția de oxidare a ZnS și impactul derivaților fenacil (DFs) s-a realizat prin metode electrochimice (PD) și prin determinarea concentrației ionului [SO₄²⁻], ca rezultat al reacției de oxidare.

În capitolul 4, **Caracterizarea procesului de oxidare pentru FeS și inhibarea procesului utilizând glicina și o bază Schiff grefată cu unități TRIS**, sunt prezentate studii experimentale cu privire la caracterizarea structurală (XRD, FTIR) a probelor de troilită (FeS) înainte și după contactul cu cei doi compuși organici: în mediul acid (pH=2,5), la 25°C. Probele obținute au fost caracterizate utilizând tehnici moderne de analiză. Impactul compușilor organici privind procesul de oxidare a FeS a fost investigat prin tehnici electrochimice (PD, EIS, CV).

În capitolul 5, **Caracterizarea procesului de oxidare pentru PbS și inhibarea procesului prin utilizarea de baze Schiff grefate cu unități TRIS**, se prezintă experimente ce vizează procesul de oxidare a galenei, PbS, în prezența a trei noi baze Schiff grefate cu unități TRIS (ST1, ST2 și ST3). Procesul de oxidare a fost analizat prin tehnici electrochimice (PD, CV), în soluții acide (pH=2,5) de STs (1 mM) și la temperatură de 25°C.

Capitolul 6, **Caracterizarea procesului de oxidare pentru CuFeS₂ și inhibarea procesului prin utilizarea de derivați fenacil și de baze Schiff grefate cu unități TRIS**, prezintă rezultatele experimentale cu privire la caracterizarea structurală (XRD, SEM, FTIR,

Spectroscopie Raman) și evaluarea procesului de inhibare a reacției de oxidare a calcopiritei naturale, înainte și după contactul cu derivații fenacil și bazele Schiff, în soluții acide (pH=2,5), la temperatură de 25°C. Procesul de oxidare a fost evaluat prin teste electrochimice (PD, CV).

În capitolul **7, Sinteza și caracterizarea nanoparticulelor de ZnS folosind noi agenți de captare (TRIS și DF)**, se prezintă sinteza prin co-precipitare a nanoparticulelor de sulfură de zinc și caracterizarea acestora prin tehnici moderne de analiză, urmărind, prin utilizarea de noi compuși organici, agenți de captare, îmbunătățirea proprietăților spectrale ale acestora, pentru aplicații diverse.

În capitolul **8, Concluzii finale**, sunt prezentate, succint, principalele concluzii ale rezultatelor științifice obținute, iar în **capitolul 9** se prezintă **Diseminarea rezultatelor cercetării**.

Teza de doctorat cu titlul „**Studii asupra procesului de dizolvare oxidativă a sulfurilor metalice**”, se extinde pe 162 pagini și este structurată în două părți: prima parte este de circa 30% din întregul volum lucrării, reprezintă studiul documentar, iar cea de-a doua parte reprezintă partea experimentală cu rezultate originale, contribuții personale în domeniul abordat.

Referințele bibliografice sunt prezentate pe fiecare capitol, peste 290 referințe în total/publicații studiate, dintre care 16 publicații în care sunt co-autor sau autor principal.

În lucrare sunt incluse 98 de figuri, 26 de tabele și 7 scheme.

Consider că rezultatele obținute și prezentate în teză pot constitui un reper de inițiere, care să încurajeze continuarea studiilor pe sulfurile metalice, în găsirea de soluții viabile și sustenabile pentru protejarea mediului.

Nimic nu este imposibil pentru cel care încearcă

Alexandru Macedon

PARTE DOCUMENTARĂ

Mineralele metalice au constituit o etapă de inițiere în dezvoltarea omenirii, geneza lor fiind greu de înțeles, acestea fiind guvernate de legi specifice. Mineralele precum cele ce conțin metale în componența lor (ZnS, FeS, CuFeS₂, PbS), au fost și sunt cu aplicații multiple. Sulfurile metalice (MeS) sunt prezente din abundență în natură, constituie o sursă majoră de metale și un interes economic deosebit [1-5].

Sulfurile de fier, calcopirita, galena și sfalerita sunt des întâlnite în natură, iar prezența alături de alte minerale poate conduce atât la o ineficiență în separare, cât și la serioase probleme de mediu, cum ar fi drenajul acid al rocilor (sau minier), fenomen caracterizat în special prin prezența unor cantități mari de metale grele (Cd, Cu, Hg, As, etc.) în apa rezultată din scurgerile din mină. MeS sunt minerale de bază pentru extracția de metale prețioase (aur, platină), iar deșeurile minerale obținute în urma proceselor corespunzătoare sunt foarte bogate în metale grele (Cu, Pb, Al, Zn, Hg, Cd), ceea ce conduce la poluarea mediului [6].

Reactivitatea deșeurilor are implicații profunde asupra mediului înconjurător. Una dintre cele mai importante reacții chimice dezvoltate de sulfurile minerale este *reacția de dizolvare oxidativă*, aceasta fiind de o mare importanță în diferite procese industriale (drenajul acid minier, remedierea zonelor unde sunt dispuse deșeuri minerale, extracția metalelor) sau naturale (ciclurile naturale ale sulfului și fierului).

Se cunoaște faptul că *drenajul acid minier* (DAM) este un proces cauzat de dizolvarea oxidativă a sulfurilor minerale existente în haldele de mină, a căror suprafață a fost expusă la aer, apă și microorganisme. Acest fenomen se poate întâlni și ca urmare a unor procese naturale sau a activităților asociate exploatarea minerale, când mineralele sunt aduse la suprafață.

Formarea unor produși de reacție secundari pe suprafața sulfurii, cu potențial de a forma straturi inerte, conduc la inhibarea difuziei oxidanților la suprafață, încetinind astfel procesul de oxidare a acestor tipuri de minerale [1-8].

Analizele chimice au un rol deosebit de important în aceste procese, fiind necesare atât pentru a realiza o eficientizare a extracțiilor miniere, cât și pentru a se asigura că impactul acestor fenomene asupra mediului înconjurător este unul minim.

Oxidarea sulfurilor minerale are loc în timpul procesului de măcinare, atunci când dimensiunea particulelor este redusă pentru flotație și implică o interacțiune complexă între soluții și suprafețele mineralelor. În timpul oxidării sulfurilor metalice, atomii de sulf trec prin mai multe stări de oxidare, formând astfel diverși compuși ai sulfului [3-8].

Având în vedere aceste date, se deduce importanța minimalizării efectelor de poluare cauzate de exploatarea miniere, în urma cărora în mediu sunt eliminate cantități mari de metale grele și acid sulfuric. Una dintre cele mai utilizate metode de remediere / stopare este introducerea în sistemul de reacție al oxidării MeS, a unor inhibitori care să împiedice oxidarea acestor minerale, iar cei mai eficienți sunt compușii organici [4-13].

PARTE EXPERIMENTALĂ

1. Obiective principale în demersul științific

Dată fiind importanța protejării mediului înconjurător, din studiile realizate și raportate pentru procesul de oxidare a sulfurilor metalice, am considerat de importanță să aducem contribuții științifice, la găsirea de noi soluții de inhibare a procesului oxidativ, prin extinderea cercetărilor la noi compuși organici, decât cei raportați în literatura de specialitate.

Dintre sulfurile metalice, cu impact asupra mediului, s-au ales cele mai răspândite materiale, acestea fiind: **FeS, ZnS, PbS și CuFeS₂**.

Dintre compușii organici, care pot avea rol de inhibitori organici, în procesul oxidativ al sulfurilor metalice, s-au utilizat trei derivați fenacil (DFs) ce corespund structurilor $C_{13}H_{14}N_2OS$ (4-Fenil-2-N-morfolinil-tiazol-DF1), $C_{15}H_{16}NO_2S_2Br_2$ (N,N-dietilditiocarbamat de 1-(3,5-dibromo-2-hidroxi-fenil)-1-oxoetan-2-il-DF2) și $C_{12}H_{13}O_3S_2Br$ (O-Etilxantogenat de 1-(5-bromo-2-hidroxi-3-metilfenil)-1-oxoetan-2-il-DF3) și trei baze Schiff grefate cu unități TRIS (STs) ce corespund structurilor: $C_{20}H_{32}N_2O_7$ (ST1), $C_{11}H_{21}NO_4$ (ST2) și $C_4H_{11}NO_3$ (ST3), dar și un compus organic nesintetizat, glicina ($C_2H_5NO_2$).

Partea experimentală a demersului științific este prezentată începând cu acest capitol, unde se prezintă pregătirea materialelor de lucru, sinteza noilor compuși cu rol de inhibitori, calculele cuantice pentru parametrii procesului de oxidare și inhibare, precum și tehnicile moderne de caracterizare a probelor și proceselor oxidative.

Etapele demersului științific în atingerea obiectivelor propuse s-au axat pe:

- I. Documentare privind impactul proceselor oxidative ale MeS, pentru mediul înconjurător și găsirea de soluții optime, cu impact favorabil (capitolul 2).
- II. Studiul privind evaluarea efectului inhibitor datorat derivaților fenacil (DFs) în procesul de inhibare a procesului oxidativ la ZnS (capitolul 3).
- III. Studiul privind evaluarea efectului inhibitor al glicinei și o nouă bază Schiff grefată cu unități TRIS (ST1) pentru procesul de oxidare la FeS (capitolul 4).
- IV. Studiul privind efectul inhibitor datorat bazelor Schiff grefate cu unități TRIS (STs) în procesul de inhibare a PbS (capitolul 5).
- V. Evaluarea efectului inhibitor datorat derivaților fenacil (DFs) și bazelor Schiff grefate cu unități TRIS (STs) în procesul de inhibare a $CuFeS_2$ (capitolul 6).
- VI. Sinteza și caracterizarea nanoparticulelor de ZnS utilizând agenți de captare (capitolul 7).

Cercetările interdisciplinare realizate pe sulfurile metalice, cu și fără inhibitori de reacție, pentru îndeplinirea obiectivelor propuse, au fost realizate folosind infrastructurile moderne din laboratoare de cercetare aparținând: *Laboratorului de Electrochimie*, al Facultății de Științe și Mediu, Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați (www.ugal.ro), *Laboratorului de Cercetare al Facultății de Științe*, Universitatea din Craiova (www.ucv.ro), *Laboratoarele de Chimie Organică ale Facultății de Chimie*, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași (www.uaic.ro), *Institutul Național de Fizica Materialelor din București* (<https://infim.ro/>) și *Centrul de Cercetare pentru Științe Aplicate din Craiova* (<http://www.incesa.ro/#/>).

2. Materiale, metode și tehnici de caracterizare

2.1. Materiale utilizate în studiul oxidării sulfurilor metalice


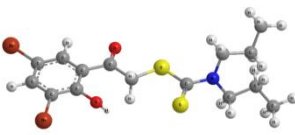
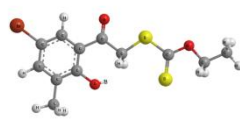
Materialele necesare studiului sunt cele mai importante sulfuri metalice, care conțin metale în componența lor, precum: sfalerita, monosulfura de fier, galena și calcopirita.



a-Sfalerita (ZnS), b-Troilita (FeS), c- Galena (PbS) și d- Calcopirita ($CuFeS_2$)

În scopul utilizării ca inhibitori organici pentru procesele oxidative ale sulfurilor metalice s-au utilizat compuși organici din două clase distincte, compușii din clasa derivaților fenacil (*DF1*-C₁₃H₁₄N₂OS, *DF2*-C₁₅H₁₆NO₂S₂Br₂ și *DF3*-C₁₂H₁₃O₃S₂Br) și a bazelor Schiff grefate cu unități TRIS (*ST1*-C₂₀H₃₂N₂O₇, *ST2*-C₁₁H₂₁NO₄ și *ST3*-C₄H₁₁NO₃). Compușii organici s-au sintetizat în laboratoarele de chimie organică, de la Universitatea A.I. Cuza din Iași.

Compușii derivați fenacil - nomenclatura IUPAC, structura chimică și masa moleculară

Compușii derivați fenacil (DFs)	Structura chimică
<p>DF1 C₁₃H₁₄N₂OS (4-Fenil-2-N-morfolinil-tiazol) M=246 g/mol</p>	
<p>DF2 C₁₅H₁₆NO₂S₂Br₂ (N,N-dietilditiocarbamat de 1-(3,5-dibromo-2-hidroxifenil)-1-oxoetan-2-il) M=437 g/mol</p>	
<p>DF3 C₁₂H₁₃O₃S₂Br (O-Etilxantogenat de 1-(5-bromo-2-hidroxi-3-metilfenil)-1-oxoetan-2-il) M=317 g/mol</p>	

* atomii de carbon (C)- gri; atomii de oxigen (O) - roșu; atomii de azot (N) - albastru, atomii de sulf (S) – galben, atomii de brom (Br) (cele mai mari sfere) - roșu-brun; atomii de hidrogen (H) (cele mai mici sfere) -albe.

Compușii organicii prezintă structuri similare, prin prezența heteroatomilor de N și O pe o catenă de cel puțin 2 atomi de carbon, și de asemenea, un nucleu aromatic și o grupare OH legată la nucleul aromatic.

Diferențierile structurale (doi atomi de N și un atom de S, pe structura DF1; doi atomi de S, unul de N; două grupări Et-OH și doi atomi de Br pe structura DF2 și o grupare Et-OH, doi atomi de S cât și un atom de Br pe structura DF3) poziționează acești compuși organici, după calculele cuantice, ca inhibitori eficienți pentru reacția de oxidare la MeS, precum ZnS și CuFeS₂.

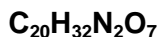
Bazele Schiff prezintă unele diferențe structurale precum: nucleul aromatic (existent în structura ST1 și ST2) și numărul diferit al atomilor de N și O, care crește în ordinea: ST3 (1 atom de N și 3 de O) < ST2 (1 atom de N și 4 de O) < ST1 (2 atom de N și 7 de O). Bazele Schiff menționate sunt utilizate în procesul de oxidare a probelor naturale de PbS, CuFeS₂ și probelor de FeS sintetizate (ST1).

Baze Schiff grefate cu unități TRIS (STs),
structura chimică și masa moleculară

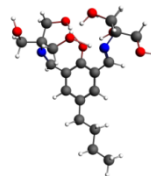
Baze Schiff grefate
cu unități TRIS

Structura chimică

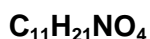
ST1



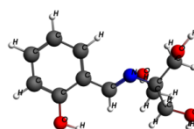
$$M = 412,4 \text{ g/mol}$$



ST2



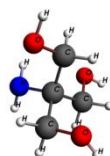
$$M = 233 \text{ g/mol}$$



ST3



$$M = 121 \text{ g/mol}$$



*Culoarea atomilor: atomii de carbon (C)- gri; atomii de oxigen (O) - roșu; atomii de azot (N) - albastru, atomii de hidrogen (H) (cele mai mici sfere) -albe.

Glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) a fost utilizată în studiul oxidării FeS sintetizată, oferind posibilitatea inhibării reacției de oxidare datorită atomilor de O și N din structura sa. Glicina (99,9%) utilizată a fost un produs obținut de la Merck. Prezintă interes pentru studiul oxidării MeS, având cea mai mică catenă, formată din 2 atomi de C [1].

2.2. Metode de calcul cuantic aplicate pentru studiul oxidării sulfurilor metalice

În studiul proceselor oxidative la MeS, calculele cuantice au fost realizate utilizând programul *Amsterdam Density Funcțional (ADF)* versiunea 2016.104, iar datele obținute prelucrate prin aproximația *zeroth-order regular approximation (ZORA)*.

Geometria structurilor și proprietățile electronice ale compușilor organici au fost analizate cu potențialul de corelație și schimb PW91, și baza numerică dublu - zeta (DZ) [2,3].

Se vizează obținerea parametrilor cuantici precum: *momentul de dipol (μ)*, *energia orbitalului molecular ocupat cu cel mai înalt nivel de energie (E_{HOMO})*, *energia orbitalului molecular neocupat cu cel mai scăzut nivel de energie (E_{LUMO})* și *banda energetică ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$)* ce vor ajuta la elucidarea mecanismului de adsorbție a materiei organice, pe suprafața minerală testată. Creșterea momentului de dipol (μ) concomitent cu scăderea benzii energetice (ΔE) vor indica o bună inhibare a procesului de oxidare a MeS.

În cazul CuFeS_2 , pentru a contura cât mai bine procesul de inhibare, geometria moleculară va fi optimizată prin *aproximația densității locale (LDA)*, iar configurația electronică a centrului activ, va fi descrisă de un set dublu-zeta de orbitali de tip Slater și modelul *Charge Model 5 (CM5)*.

Rezultatele obținute vor contribui remarcabil la inițierea demersului științific pentru aceste studii. Moleculele organice testate prezintă potențial de inhibare datorat centrilor activi ce se regăsesc în structura lor, iar prin completarea cu parametrii și modelele atomice analizate cu programul *Amsterdam Density Funcțional (ADF)* se va contura o mai bună analiză a studiului inhibării procesului de oxidare a sulfurilor metalice (MeS).

Pentru început s-au realizat calculele cuantice pentru compușii organici și apoi la structurile ce implică acțiunea lor.

Caracteristici energetice și implicații ale derivaților fenacil (DFs) în procesul de oxidare la ZnS indică adsorbția DFs la atomii de Zn, ca fiind favorabilă din punct de vedere energetic ($E_{ad} < 0$).

S-au studiat șase structuri de adsorbție ce se prezintă a fi structuri stabile, cea mai stabilă fiind indicată de adsorbția compusului DF1 pe atomul Zn (2), iar cea mai instabilă structură fiind redată de adsorbția aceluiași compus DF1 pe atomul notat Zn (1).

Rezultatele obținute din calculele cuantice realizate justifică experimentele propuse în scopul îmbunătățirii proprietăților oxidative ale sulfurii de zinc, utilizând derivații fenacil cu rol inhibitor al procesului oxidativ [4].

Caracteristici energetice și implicații ale glicinei în procesul de oxidare la FeS prezintă valoare mare pentru E_{HOMO} ceea ce indică faptul că glicina are tendința de a dona electroni orbitalilor moleculari liberi ai suprafeței FeS. Valoarea scăzută a benzii energetice (ΔE) pledează pentru o bună eficiență de inhibare, deoarece energia de îndepărtare a electronilor din ultimul orbital ocupat este scăzută. Această constatare și valoarea mică a momentului de dipol ($\mu = 0,714/\text{Debye}$) sugerează că interacțiunea dintre glicină și suprafața FeS este moderată, însă valoarea scăzută a benzii energetice sugerează un efect de inhibare. Se așteaptă ca, *glicina să acționeze ca inhibitor* pentru reacția de oxidare a FeS, însă eficiența de inhibare să fie moderată [1].

Caracteristici energetice și implicații ale bazei Schiff grefată cu unități TRIS (ST1) în procesul de oxidare la FeS indică o energie mare pentru E_{HOMO} ceea ce sugerează o bună capacitate de a dona electroni. Aceasta energie este distribuită în jurul fragmentelor care conțin azot, în timp ce energia LUMO este distribuită în special în jurul nucleului aromatic. Valorile scăzute ale benzii energetice (ΔE) sunt asociate cu o înaltă eficiență de inhibare.

Din observațiile obținute, este de așteptat ca molecula de ST1 să acționeze ca inhibitor pentru reacția de oxidare a FeS, datorită valorii scăzute a benzii energetice, însă trebuie luată în considerare și extinderea relativ scăzută a celor două orbitale moleculare de frontieră (HOMO și LUMO) și posibilele obstacole sterice, care pot bloca adsorbția ST1 pe suprafața FeS [5].

Evaluarea procesul de oxidare a CuFeS₂ folosind derivați fenacil (DFs) prin calcule cuantice indică adsorbției moleculei de DF3 prin intermediul atomului de Fe, iar cea mai instabilă este adsorbția prin intermediul atomului de Cu.

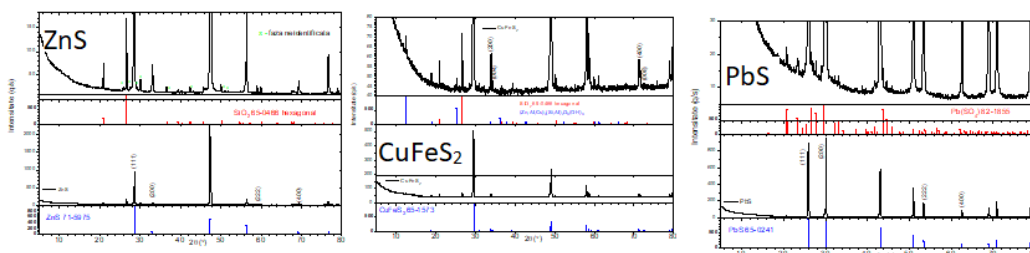
Calculul realizat cu GGA - PW91 indică o structură stabilă de adsorbție pe suprafața calcopiritei este DF2, legat la suprafața CuFeS₂ prin intermediul atomului de Fe. Cea mai instabilă structură de adsorbție este observată pentru DF3 legat de suprafața probei prin intermediul atomului de Cu.

Lungimile de legătură calculate sunt: 2,320 Å pentru (DF) S-Cu (cluster); 2,363 Å pentru legătura Cu-S în grupul CuFeS₂; 2,300 Å (DF) S-Fe (cluster); și 2,201 Å pentru legătura Fe-S în grupul CuFeS₂.

Aceste rezultate încurajează studiile viitoare pentru mecanismele de acțiune în identificarea unui proces de inhibare, cu privire la reacția de oxidare a CuFeS₂ utilizând DFs.

2.3. Pregătirea probelor de sulfuri metalice

S-a utilizat materiale din pulbere naturală de ZnS, CuFeS₂ și PbS, și respectiv, material de FeS sintetic, obținute din minerale achiziționate de la Merck. Analiza prin difracție de raze X a confirmat structura acestora [6-12].



Difractograma de raze X a probelor naturale de ZnS, de CuFeS₂ naturală și PbS

ZnS și CuFeS₂ cu DFs

Etapele de obținere au constat în mojararea fină a unor probe de MeS (ZnS sau CuFeS₂) (8 g) în alcool etilic absolut (puritate 99,9%), uscate timp de 48 h în exicator, apoi prin cernerea pulberii cu sită de 125 μm, s-a obținut probele necesare proceselor de investigare inhibitorie (circa 5g).

Pentru tratamentul cu DFs, în 4 pahare Berzelius s-au preparat câte 50 mL de soluție alcoolică de compus organic DFs (DF1, DF2 și DF3) cu o concentrație de 1 mM, respectiv, alcool etilic 99,9%. S-au cântărit pentru 4 probe, a câte 1 g de MeS, obținute prin procesul descris anterior, și în 3 probe a fost adăugată soluția de compus organic DFs (1 mM).

Amestecul astfel obținut a fost agitat magnetic, la temperatura camerei, timp de 4 h. Produsul a fost decantat și uscat în exicator, timp de 48 h.

Rezultatul a fost obținerea unor probe necesare testării inhibării procesului de oxidare la suprafața ZnS, respectiv la CuFeS₂ prin tratamente de adsorbție chimică cu derivații fenacil.

FeS cu glicina

Pentru caracterizarea suprafeței FeS nereacționare/reacționare s-au pregătit probe de lucru din FeS. Probele de FeS prin contactul cu glicina au fost pulberi fină (dimensiuni de 71 μm), după mojararea în alcool etilic absolut (99,9%) și uscare sub vid timp de 1 h. S-au pregătit mai multe probe în contact cu aerul, din 0,5 g FeS (pulbere fină) cu un volum de 50 mL soluție glicină (1 mM, pH 2,5 obținut cu HCl 1 M), și, respectiv, din 0,5 g FeS (pulbere fină) cu un volum de 50 mL soluție acidă (pH 2,5 obținut cu HCl 1 M). Amestecurile astfel obținute au fost agitate magnetic, la temperatura camerei, timp de 4 h, iar produsul a fost decantat și uscat în exicator, timp de 48 h.

PbS și CuFeS₂ cu STs

Pentru a caracteriza probele de sulfură metalică (PbS și CuFeS₂) înainte și după contactul cu compușii organici baze Schiff (STs), ce corespund formulelor chimice: C₂₀H₃₂N₂O₇ (ST1), C₁₁H₂₁NO₄ (ST2) și C₄H₁₁NO₃ (ST3), s-au obținut probe de lucru.

Aproximativ 7 g sulfură metalică naturală (MeS) a fost mojarată în alcool etilic (99,9%), uscată în exicator timp de 48 h, iar pentru a obține o fracție cu dimensiune de 125 μm s-a cernut cu sită corespunzătoare, folosind aparatul Minor M200 Endecotts. S-au realizat probe în duplicat.

S-au cântărit la balanța analitică, câte 1 g de probă de MeS fin mojarată, și s-au introdus în pahare Berzelius de 100 mL, în care se aflau soluții acide de STs (1 mM), pH de 2,5 (obținut prin adăugare în picătură de HCl 1 N).

Amestecul rezultat a fost agitat magnetic timp de 4 h, la temperatura camerei, produsul a fost decantat și uscat în exicator, timp de 48 h.

Probele obținute notate cu: MeS-ST1, MeS-ST2, MeS-ST3 și, respectiv MeS, au fost caracterizate structural prin Microscopie Electronică de Scanare (SEM) și Spectroscopia Raman și compozițional prin analiză de raze X prin dispersie de energie (EDX).

2.4. Tehnici de caracterizare a proceselor oxidative la sulfurile metalice și de studiu, privind inhibarea acestora

Tehnicile de caracterizare a probelor solide, de tipul MeS, implică două tipuri de analize principale: analiza structurală și analiza proprietăților oxidative la suprafața materialelor.

Analiza structurală la suprafața sulfurilor minerale se realizează prin utilizarea unei game variate de tehnici microscopice și spectroscopice, în timp ce pentru investigarea proprietăților oxidative sunt utilizate tehnici de caracterizare, electrochimice și neelectrochimice (tehnici de dispersie, tehnici microscopice, tehnici spectroscopice etc.) [13-16]. Tehnicile de analiză utilizate în teza doctorală, pentru studiul proceselor oxidative la probele de MeS (ZnS, FeS, CuFeS₂ și PbS) în prezența unor inhibitori organici (trei derivați fenacil, trei baze Schiff grefate cu unități TRIS și glicina) au fost:

Tehnici de investigații electrochimice, Spectroscopia de Impedanță Electrochimică (EIS), Polarizarea Potențiodinamică (PD), Voltametrie Ciclică (CV), metode foarte utile pentru analiza proceselor de oxidare la MeS.

Experimentele electrochimice s-au realizat cu stația electrochimică *Zahner Zennim*, cu *programul Thales*, pentru prelucrarea datelor. La stație s-a conectat o celulă electrochimică cu trei electrozi:

- contraelectrod (CE) - o folie de Pt (2 cm²)
- electrod de referință (ER) - electrodul saturat de calomel (ESC); rezultatele obținute fiind prelucrate în raport cu Electrocul Normal de Hidrogen (ENH).
- electrodul de lucru (EL) – construit în funcție de metoda de analiză. Astfel, în studiul propus s-au utilizat electrozi pastă de carbune și, respectiv, electrozi masivi din MeS.

Electrozii de lucru din pastă de carbune (CPE) [17], s-au construit prin depunerea pulberii obținută prin tratamente specifice pe amestec de parafină și grafit.

Un fir de Cu izolat cu silicon (izolarea împiedică contactul dintre firul de Cu și soluție) cu diametru de 4 mm a fost imersat într-un amestec de 2 g grafit și 2,4 g parafină încălzit la 75°C. Din proba analizată (ZnS, PbS și CuFeS₂) câte 0,02 g au fost introduse într-o cavitate de teflon cu diametru de 5 mm. Extremitatea firului de Cu acoperit cu amestecul fierbinte de grafit și parafină a fost imediat presată pe particulele de MeS plasate în cavitate de teflon.

Rezultatul a fost obținerea unei semisfere cu un diametru de aproximativ 4 mm format din amestecul de grafit și parafină, acoperit de un strat foarte stabil de probă, specifică MeS.

Pentru construcția **electrozilor masivi**, la dimensiunea dorită, pentru electrozii din FeS (Merck), s-a utilizat un aparat de tăiere specific (Isomet Buehler-Germania). Comportamentul electrochimic al FeS în prezența glicinei a fost studiat prin obținerea unor electrozi de lucru (EL) cu suprafața de 1 cm², cărora li s-au aplicat un tratament preexperimental de curățare fizică (suprafața a fost șlefuită cu hârtie de SiC (600 și 1200 μm), și chimică (ultrasonare în alcool etilic timp de 10 minute) pentru îndepărtarea particulelor fine care aderă la suprafața electrodului.

Electrozi de lucru construiți din fiecare sulfură metalică au fost utilizați pentru investigațiile electrochimice specifice, Spectroscopia de Impedanță Electrochimică (EIS), Polarizarea Potențiodinamică (PD) și Voltametrie Ciclică (CV).

Tehnici de investigare neelectrochimice: tehnici moderne de analiză structurală și elementală pentru suprafața probelor, utilizând Difracția de raze X (XRD), Microscopie Electronica de Scanare cuplată cu analiză de raze X prin dispersie de energie (EDX) (SEM/EDX), Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR), și Spectrometria Raman, utile pentru caracterizarea MeS cu / fără inhibitor.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

3. Caracterizarea procesului de oxidare pentru ZnS și inhibarea procesului utilizând derivați fenacil (DFs)

În acest capitol sunt prezentate rezultate experimentale cu privire la caracterizarea structurală prin tehnici moderne de analiză, a probelor de sulfură de zinc naturală prin tratarea cu noi compuși organici, din clasa derivaților fenacil.

Studiul analitic privind impactul derivaților fenacil (DFs) la reacția de oxidare a ZnS cu DFs, în mediul acid de pH 2,5 și la 25°C, s-a realizat prin investigații electrochimice și determinarea concentrației ionului $[\text{SO}_4^{2-}]$.

3.1. Caracterizare structurală prin Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR) și Spectroscopie Raman

Analiza FTIR a indicat prezența benzilor de absorbție la numărul de undă de 467 cm^{-1} , ce pot fi atribuite legăturilor compușilor DFs cu sulfurul, disulfuri și polisulfuri de pe suprafața probelor [18-22].

Astfel, compușii DF1 și DF2 (din probele ZnS-DF1 și ZnS-DF2) prezintă stabilitate cu suprafața ZnS prin legăturile S-N, S-O și S-S, în timp ce compusul DF3 (proba ZnS-DF3), prezintă legătură prin S-S și respectiv S-O. Picul înregistrat la 511 cm^{-1} și cel prezent și la 3445 cm^{-1} , sunt atribuite legăturilor oxigen - fier (oxizilor de fier) de pe suprafața probelor. La poziția de 3445 cm^{-1} o creștere vizibilă este notabilă pentru proba de ZnS-DF3, aceasta prezentând în molecula sa 4 atomi de oxigen ce pot reacționa cu fierul existent în structura ZnS naturală (4,1% dovedit prin analiza EDX).

Poziția benzilor la 695, 1080 și 1172 cm^{-1} a fost atribuite prezenței sulfidului, tiosulfatului și sulfatului. Formarea $\text{Fe}(\text{OH})_3$ și prezența lor pe suprafața ZnS este evidențiată în regiunea de la 779 cm^{-1} la 3400 cm^{-1} . Picul de la 1649 cm^{-1} este atribuit legăturilor H-O-H [23,24].

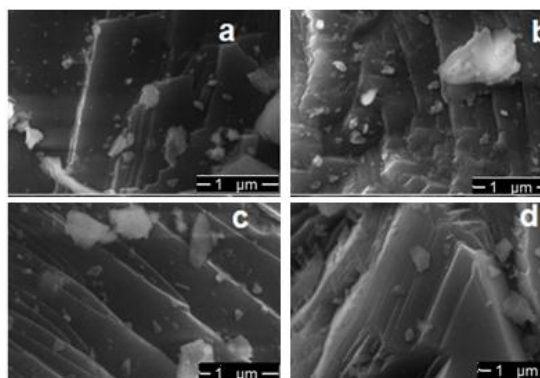
Spectroscopie Raman a prezentat benzi de adsorbție corespunzătoare probei de ZnS se regăsesc confirmate la 122, 192, 298, 336, 348, 372 și 461 cm^{-1} . Picurile Raman de la 336 și 348 cm^{-1} sunt benzi specifice pentru $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ ($x = 0$). Primul pic (336 cm^{-1}) este atribuit benzii de vibrație FeS [25], în timp ce al doilea (348 cm^{-1}) este atribuit benzii de vibrație la ZnS [26]. De remarcat este creșterea intensității relative a acestora după contactul cu derivatii fenacil (ZnS-DF1, ZnS-DF2 și ZnS-DF3) ce poate fi asociată cu formarea produșilor de reacție prin legăturile Fe-O, S-O, Zn-O. Polisulfurile și sulfurul elementar prezente pe suprafața ZnS sunt caracterizate printr-un pic intens la 461 cm^{-1} [27], care dispare după interacțiunea cu soluțiile organice.

Această modificare confirmă legătura compușilor organici cu suprafața ZnS, prin intermediul speciilor de sulf din structura DFs prin legături de tipul S-O, S-Fe, S-S.

Variațiile în poziția benzilor înregistrate, în spectrele Raman, dar și în spectrele FTIR, indică faptul că în prezența compușilor organici derivați fenacil (DF1, DF2 și DF3) se formează produși de reacție care pot forma o barieră protectivă la oxidare pentru suprafața ZnS.

3.2. Caracterizare structurală prin Microscopie Electronică de Scanare (SEM)

Imaginile SEM indică prezența unor zone plane cu diferite morfologii, dar și existența unor particule dispersate, relativ uniforme pe suprafața minerală. Aspectul stratului obținut se poate datora metodologiei de obținere (mojarare, spălare), dar și tratamentului aplicat pulberii fine de ZnS (prin contactul cu DFs).



Imagini SEM obținute pe probe de ZnS-DF1 (a), ZnS-DF2 (b), ZnS-DF3 (c) și ZnS (d)

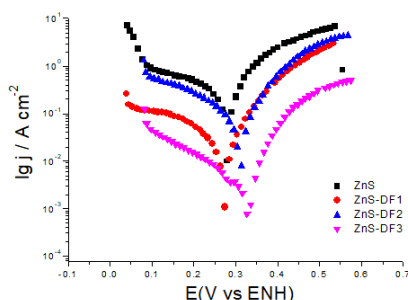
Analiza EDX a indicat element precum sulf, zinc, fer (aproximativ 4%), siliciului de 0,3% și cadmiu de 0,7%. La probele tratate cu compușii DFs, conținutul de S este mai redus (cu $1,7 \pm 4,6\%$) comparativ cu probele netratat, conținutul de Fe se regăsește într-o ușoară creștere (de $0,9 \pm 1,7\%$), iar conținutul de Zn apare cu puține modificări.

3.3. Inhibarea procesului de oxidare la ZnS

S-au obținut probe din pulberea de ZnS naturală și compușii derivați de fenacil DFs, în mediu etanolic, la pH acid de 2,5 caracterizate structural prin tehnici moderne de analiză și studiate electrochimic. S-au efectuat inițial calcule cuantice și s-a studiat procesul inhibitor al unor noi derivați fenacil pentru suprafața minerală de ZnS.

Derivatul fenacil DF2 indică o eficiență de inhibare mare, dar calculele cuantice pe suprafața ZnS indică un mecanism de reacție complex, implicând procese de chemosorbție, iar obstacolul steric poate slăbi legătura dintre molecula organică și suprafața probei, ceea ce ar conduce în final la randament redus de inhibare a procesului oxidării.

Curbele de Polarizare Potențiodinamică (PD) au fost obținute pentru o viteză de scanare de 1 mV/s, în intervalul de potențial $E = \pm 0,25V$ în raport cu Electrocul Calomel (ESC), însă toate valorile potențialelor sunt prezentate în raport cu Electrocul Normal de Hidrogen (ENH). Pentru a testa reproductibilitatea măsurătorilor, toate experimentele au fost ștgb/gb efectuate de două ori, de fiecare dată fiind folosiți electrozi noi și soluții acide, proaspăt preparate. Curbele de Polarizare Potențiodinamică au fost înregistrate pe electrozi CPE în soluții acide, pH 2,5, la 25°C.



Proba de analizat	E_{ox} V	j_{ox} nA·cm ⁻²	b_a mV/dec	b_c mV/dec	R_p Ω·cm ²	η %	
						η_{jox}	η_{Rp}
ZnS-DF1	0,269	38,4	115	-313	800	87,0	80,3
ZnS-DF2	0,307	81,6	103	-200	577	71,0	75,4
ZnS-DF3	0,351	3,87	138	-188	8940	98,7	98,2
ZnS	0,282	277	115	-349	157	-	-

Curbe de Polarizare Potențiodinamică și parametri electrochimici obținuți prin analiza Tafel ale electrozilor CPE, înregistrate în soluții acide (pH 2,5) la temperatura mediului de 25°C

Diferențele ce apar în profilul curbelor PD pot fi atribuite neomogenității suprafeței electrozilor, care rezultă din procesul complex de preparare, fiind probe de ZnS naturală (măcinare, cernere, etc.).

Densitățile de curent (j) înregistrate pe CPE scad în ordinea: ZnS > ZnS-DF2 > ZnS-DF1 > ZnS-DF3, acestea fiind corelate cu efectul inhibitor al celor trei compuși organici derivați de fenacil testați, stabiliți din calcule cuantice.

Astfel, proba de ZnS-DF3 înregistrează cel mai mare efect de inhibare ($j_{ox}=3,87 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$) a oxidării ZnS, urmată de probele ZnS-DF1 ($j_{ox}=38,4 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$) și ZnS-DF2 ($j_{ox}=81,6 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$) care acționează ca inhibitori cu eficiențe moderate.

Scăderea densităților de curent anodic observate pe curbele de polarizare obținute pentru electrodul de ZnS-DF2 indică faptul că, derivatul fenacil DF2 este un inhibitor predominant catodic, în timp ce derivatul fenacil DF1 și, respectiv, derivatul fenacil DF3 sunt clasificați ca inhibitori micști (densitatea curentului anodic și densitatea curentului catodic scad în prezența celor doi compuși organici) [28].

S-au extras parametrii electrochimici din curbele de polarizare prin analiza Tafel și s-a observat că, densitatea de curent de oxidare (j_{ox}) scade în ordinea: **ZnS > ZnS-DF2 > ZnS-DF1 > ZnS-DF3**.

Rezultatele obținute prin calculul rezistenței de polarizare (R_p) indică o creștere de la $157 \Omega\cdot\text{cm}^2$ la $800 \Omega\cdot\text{cm}^2$, pentru proba de ZnS tratată cu compusul DF1, la $577 \Omega\cdot\text{cm}^2$ pentru proba tratată cu compusul DF2, și, respectiv, la $8940 \Omega\cdot\text{cm}^2$, pentru proba tratată cu compusul DF3. Din parametrii electrochimici s-a calculat eficiența de inhibare din j_{ox} ($\eta_{j_{ox}}$), iar rezultatele obținute au indicat o eficiență de peste 98,7% pentru tratamentul aplicat probei de ZnS folosind compusul DF3, de 87% pentru compusul DF1 și de 71% pentru compusul DF2. S-a calculat rezistența de polarizare (R_p), valorile obținute ajutând la obținerea eficienței de inhibare (η_{R_p}). Rezultatele indică eficiențe de inhibare în ordinea: **ZnS > ZnS-DF2 > ZnS-DF1 > ZnS-DF3**.

O justificare pentru aceste randamente ar putea fi regăsită în calcule cuantice, unde s-a observat că deși prezintă bun efect de inhibare, compusul DF2 prezintă și cel mai complex mecanism de reacție, ceea ce conduce, după cum arată studiile electrochimice, la eficiențe mai mici de inhibare (71,0 - 75,4 %) în comparație cu celelalte tratamente aplicate sulfurii de zinc.

4. Caracterizarea procesului de oxidare pentru FeS și inhibarea procesului utilizând glicina și o bază schiff grefată cu unități TRIS

În acest capitol sunt prezentate studii experimentale cu privire la caracterizarea unor probe din troilită (**FeS**) în contact cu doi compuși organici: **glicina** și o nouă bază Schiff grefată cu unități TRIS (**ST1**).

Probele obținute sunt caracterizate structural prin tehnici moderne de analiză, iar impactul compușilor organici analizați pentru procesul de oxidare a FeS s-a investigat prin tehnici electrochimice, în mediul acid de pH 2,5 și la 25°C.

4.1. Caracterizarea proceselor oxidative și inhibarea acestora utilizând glicina

S-au obținut probe de FeS achiziționată de la Merck, prin contactul cu **glicina** (1 mM) și, respectiv fără glicină, în soluții acide, pH 2,5 la 25°C. Morfologia probelor obținute, notate **FeS** (proba de FeS fără glicină) și, respectiv, FeS-Gli, a fost investigată prin Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR).

4.1.1. Caracterizarea probelor prin spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier

Din analiza FTIR s-a observat prezența picurile la numărul de undă de 423 cm^{-1} , 1102 cm^{-1} , 1403 cm^{-1} , 1637 cm^{-1} , 2851 cm^{-1} , 2921 cm^{-1} și, respectiv, 3434 cm^{-1} . Pozițiile benzilor sunt caracteristice formării produșilor de reacție rezultați, fie prin interacțiunea suprafeței FeS cu atmosfera, în cazul probei netratate cu glicină, fie prin contactul cu compusul organic, pentru probele FeS-Gli [29-31].

Picul de la poziția de 423 cm^{-1} indică prezența sulfurului elementar pe suprafața probelor. Picul de la 1102 cm^{-1} poate fi atribuit legăturilor de tipul S-O și formării ionului sulfat. Benzile de absorbție înregistrate la 2800 cm^{-1} și 3000 cm^{-1} sunt specifice întinderii legăturilor din $\text{Fe}(\text{OH})_3$ și $\alpha\text{-FeO}$ [31,32]. Spectrul probei FeS-Gli prezintă un pic la 1023 cm^{-1} și două picuri suplimentare, de intensitate slabă, la 807 cm^{-1} și 1262 cm^{-1} , atribuite legăturilor Fe(III) la sulfat.

Compuși precum CO_2 și H_2O adsorbiți pe suprafața minerală, sunt semnalizați prin poziția picurilor la 1403 cm^{-1} și, respectiv, 1637 cm^{-1} și 3434 cm^{-1} , evidențiate pe spectrele ambelor probe. În concluzie, atât proba de FeS netratată, cât și cea reacționată cu glicină, prezintă picuri caracteristice monosulfurii de fier. Prezența picurilor asociate formării produșilor de reacție sunt mai intense pe proba tratată cu compusul organic, sugerând astfel formarea unui strat protector, ce poate acționa ca inhibitor pentru oxidarea suprafeței FeS.

Datele spectrelor susțin că glicina poate prezenta un efect de inhibare în reacția de oxidare a suprafeței de FeS.

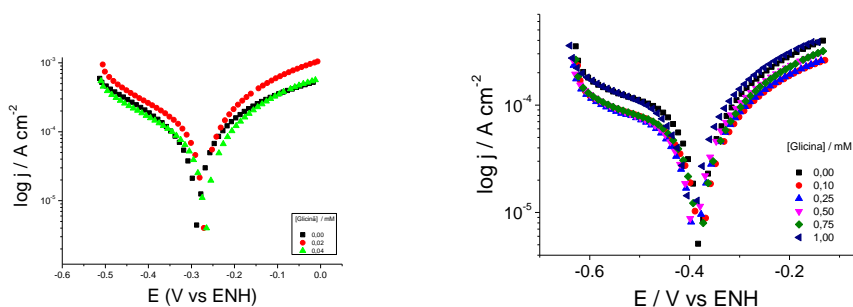
4.1.2. Inhibarea procesului oxidării FeS utilizând glicina

Mecanismul de adsorbție este similar cu cel al coroziunii metalice și din acest motiv, s-a optat pentru investigarea electrochimică a acestui proces, prin metoda de Polarizare Potențiodinamică (PD).

Evaluarea procesului de oxidare al FeS în prezența glicinei s-a efectuat pe două domenii de concentrații (0,02 și 0,04 mM și, respectiv, 0,10-1,00 mM), urmărind astfel eficiența de inhibare la concentrații mici, și, respectiv concentrații mai mari. Valorile au fost alese astfel, încât raportul eficiența de inhibare - preț inhibitor, să fie favorabil procesului oxidativ. Experimentele s-au efectuat în mediul acid (pH 2,5) la temperatura camerei. pH-ul este acid deoarece s-a demonstrat că la un $\text{pH}>3$, Fe^{3+} (rezultat în urma oxidării FeS) precipită.

Pentru studiile pe interval mic de concentrație ale glicinei (0,02 și 0,04 mM) s-au realizat măsurători de Polarizare Potențiodinamică (PD) [4.9].

Curbele Tafel s-au înregistrat pe un interval de potențial, $E = \pm 0,25\text{ V}$ în raport cu electrodul calomel (ESC), valorile de potențial fiind prezentate în raport cu Electrocul Normal de Hidrogen (ENH), iar viteza de scanare a fost de 10 mV/s .



Curbe de Polarizarea Potențiodinamică obținute pe electrodul de FeS, în soluții de glicină, la pH acid (2,5) și 25°C

Înainte de a testa efectul glicinei pentru oxidarea suprafeței de FeS au fost realizate experimente în soluție acidă, fără glicină. După adăugarea glicinei, s-a observat că densitățile curenților de oxidare (j_{ox}) au scăzut de la $60,2\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (0,00 mM) la $55,2\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (0,04 mM). Această scădere este evidentă și în profilul curbelor de polarizare, confirmând că procesul de inhibare este de tip mixt. Potențialele de oxidare (E_{ox}) sunt aproximativ constante (o deplasare de circa $-0,01\text{ V}$), ceea ce confirmă că glicina acționează ca **inhibitor de tip mixt** pentru reacția de oxidare a FeS [33].

La concentrații de 0,02 mM de glicină, densitățile curenților de oxidare (j_{ox}) indică o evoluție mai mare, de la $60,2\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (0,00 mM) la $89,2\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, provocând astfel o

accelerare a vitezei de oxidare a FeS. Glicina, în condiții acide (pH 2,5) și concentrații (0,02 mM sau 0,04 mM), nu indică clar acțiune inhibitorie și dacă poate fi considerat un inhibitor eficient pentru reacția de oxidare a FeS. Din aceste considerente s-a investigat glicina, pe un interval de concentrații mai mare (0,10-1,00 mM). Studiul electrochimic s-a realizat prin Polarizare Potențiodinamică (PD) și Spectroscopie de Impedanță Electrochimică (EIS).

S-a constatat o scădere a intensității curentului de oxidare (j_{ox}), ceea ce sugerează că, mecanismul de oxidare a FeS este influențat de prezența glicinei în sistemul de reacție.

Parametrii electrochimici și eficiența de inhibare (η) obținuți în urma analizei Tafel a curbelor de PD pe electrodul de FeS, în soluții de glicină, la pH 2,5 și 25°C

[Glicină] mM	E_{ox} V	j_{ox} $\mu A \cdot cm^{-2}$	b_a mV/dec	b_c mV/dec	R_p Ohm $\cdot cm^2$	η %	
						din j_{ox}	din R_p
0,00	-0,378	66,0	274	-558	3480	-	-
0,10	-0,383	48,5	312	-572	4120	26,5	15,50
0,25	-0,388	42,2	276	-490	4730	36,1	26,42
0,50	-0,381	38,7	215	-426	7750	41,4	55,10
0,75	-0,385	46,7	264	-521	5130	29,2	32,12
1,00	-0,387	60,7	244	-465	4447	9,0	21,70

Eficiența de inhibare a glicinei la reacția de oxidare a FeS a fost calculată din valoarea $\eta_{j_{ox}}$ și din valoarea lui R_p .

Datele obținute prin polarizarea potențiodinamică la electrodul de FeS confirmă că glicina, în intervalul de concentrație 0,10-1,00 mM, nu modifică semnificativ potențialul de oxidare (E_{ox}), demonstrând efect de inhibare mixtă [33].

În intervalul de concentrație până la 0,50 mM glicină, densitatea de curent de oxidare (j_{ox}) scade de la 66,0 $\mu A \cdot cm^{-2}$ (în absența glicinei) la 38,7 $\mu A \cdot cm^{-2}$ (0,50 mM glicină). Creșterea concentrației de glicină la 1,0 mM produce o ușoară creștere a j_{ox} la 66,7 $\mu A \cdot cm^{-2}$.

Rezistența de polarizare calculată prezintă o creștere de la 3480 Ohm $\cdot cm^2$ la 7750 Ohm $\cdot cm^2$ pentru o concentrație a glicinei de 0,50 mM.

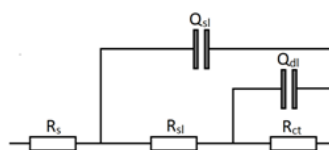
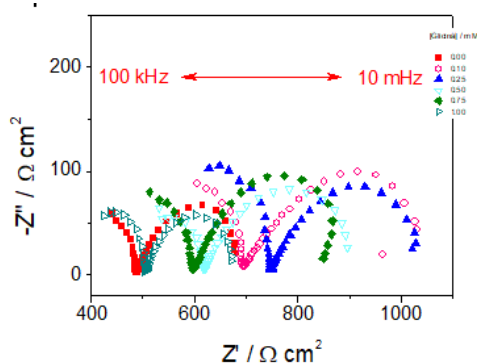
O astfel de variație indică faptul că până la 0,50 mM, glicina este adsorbită treptat pe suprafața FeS producând o scădere a densității de curent de oxidare (j_{ox}) și implicit, o creștere a rezistenței de polarizare (R_p).

La concentrații mai mari glicină, suprafața FeS se dizolvă, facilitând astfel transferul de electroni de la mineral la oxidant (O_2 dizolvat), cu efect al creșterii valorilor j_{ox} .

Eficiența de inhibare calculată din j_{ox} ($\eta_{j_{ox}}$) pentru procesul de oxidare a FeS, indică până la concentrația glicinei de 0,50 mM o eficiența de inhibare de 41,4%, dar scădere pentru concentrații mai mari de glicină (8% pentru [glicină] = 1mM).

Etapele evoluției eficienței de inhibare sunt susținute și de eficiența de inhibare calculată din R_p (η_{R_p}), indicând un procent de 55,1 % pentru concentrația glicinei de 0,5 mM.

Spectroscopia de Impedanță Electrochimică (EIS) a fost realizată pe un interval de frecvență de la 100 kHz la 10 mHz cu o amplitudine a semnalului de 10 mV. Datele obținute au fost prelucrate folosind software-ul Tales.



Curbe Nyquist obținute pe electrodul de FeS, în soluții de glicină, la pH (2,5) și temperatura mediului (25°C) și circuitul electric echivalent utilizat pentru analiza datelor de impedanță

R_s = rezistența soluției, R_{ct} = rezistența transferului de sarcină, R_{sl} = rezistența stratului de suprafață, Q_{dl} și Q_{sl} = capacitatea stratului dublu electric și capacitatea stratului de suprafață.

Din analiza curbelor Nyquist obținute în absența și, respectiv, prezența glicinei se observă apariția unei bucle capacitive incomplete la frecvențe înalte și, respectiv, a unei bucle capacitive semicirculare, completă, la frecvențe joase.

Bucula capacitivă incompletă este atribuită formării stratului de suprafață alcătuit din produși de reacție (sulf elementar, polisulfuri, oxihidroxizi ferici). Bucula semicirculară capacitivă completă poate fi atribuită rezistenței de transfer de sarcină (R_{ct}). Parametrii de impedanță din rezultatele obținute prin experimentele EIS efectuate, au fost modelați pentru un circuit electric echivalent.

Parametrii de impedanță obținuți pentru electrodul de FeS în soluții de glicină, la pH 2,5, la 25°C

[Glicină] mM	R_{sl} Ohm·cm ²	R_{ct} Ohm·cm ²	R_p Ohm·cm ²	η_{Rp} %
0,00	487	214	701	-
0,10	713	419	1132	38,7
0,25	757	291	1048	33,1
0,50	624	298	922	23,9
0,75	601	293	894	21,5
1,00	505	183	688	-

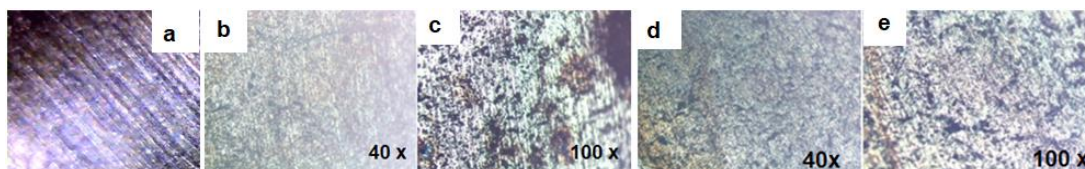
Din datele obținute se observă că R_p are o tendință inversă față de a j_{ox} . La concentrații scăzute de glicină, R_p crește de la 701 Ohm·cm² ([glicină] = 0,00 mM) până la 1132 Ohm·cm² ([glicină] = 0,10 mM). R_p scade treptat până la 688 Ohm·cm² ([glicină] = 1,00 mM). Q_{sl} crește atunci când glicina este adăugată în sistemul de reacție, în timp ce Q_{dl} scade în prezența moleculei organice.

Deviația standard maximă pentru parametrii de impedanță electrochimică este de ±1,9%.

4.1.3. Caracterizare structurală prin Microscopie Optică a suprafeței FeS, înainte și după experimentele electrochimice

Caracterizarea morfologiei structurale prin **Microscopie Optică** (MO) a suprafeței FeS înainte și după experimentele electrochimice s-a realizat folosind microscopul optic cu mărire de 40x, și, respectiv, 100x.

Suprafața FeS a fost analizată înaintea experimentelor electrochimice și după experimentele electrochimice (PD) în soluții acide fără glicină și [glicină] = 0,02 mM; [glicină] = 0,04 mM ; [glicină] = 0 mM și [glicină] = 0,50 mM.



Imagini MO la suprafața electrodului de FeS, după tratamentul preexperimental (a), după experimente electrochimice în soluție fără inhibitor, analizată cu obiectivul 40x (b) și 100x (c), după experimente electrochimice în soluție de [glicină] = 0,02 mM: 40x (d) și 100x (e), în condiții de pH 2,5 și 25°C

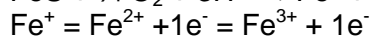
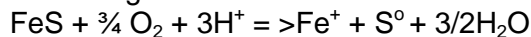
Imaginile MO prezintă diminuarea urmelor după șlefuire și apariția unor mici suprafețe cu diferențe cromatice, care se asociază cu apariția oxihidroxizilor de fier.

Suprafața FeS înainte, cât și după experimentele electrochimice realizate în soluții de glicină ([glicină] = 0,02 și 0,04 mM) nu necesită o investigație mai amănunțită. Pentru o concentrație mai mare este necesară o analiză mai detaliată a produșilor de reacție și a mecanismului de acțiune al glicinei asupra oxidării FeS.

4.1.4. Mecanismul oxidării FeS în prezența glicinei

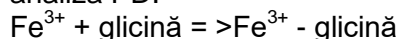
Capacitatea ionilor de fier dizolvați în soluție (ionii de Fe²⁺ și Fe³⁺ ce se regăsesc ca rezultat în reacția de oxidare a FeS) de a interacționa cu glicina s-a analizat prin analiză spectrofotometrică UV-vis. S-a constatat o lipsă de interacțiune între ionii de Fe²⁺ și glicină, dar o modificare evidențiată la λ de 206 nm pe spectrul pentru Fe³⁺ și glicină indică interacție chimică între cele două componente. Prin asimilarea cu datele obținute calculul cuantic se prezintă adsorbția glicinei pe suprafața FeS, fiind influențată de interacțiunea dintre orbitalii HOMO ai glicinei cu ionii de Fe³⁺ rezultați din oxidarea suprafeței FeS.

Un posibil mecanism de oxidare a FeS în prezența glicinei include câteva etape. Când oxigenul dizolvat vine în contact cu suprafața FeS, are loc reacția chimică [34]:



unde S⁰ este sulfurul elementar, prezent ca atare sau încorporat în speciile de polisulfură. Fierul divalent este oxidat ulterior la fier trivalent.

Glicina adăugată în sistemul de reacție se adsoarbe pe suprafața oxidată la speciile Fe³⁺, reducând valoarea lui j_{ox} (eficiența de inhibare crește), rezultate demonstrate prin analiza PD.



Valoarea j_{ox} cea mai mică este obținută la concentrația glicinei de 0,50 mM (38,7 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). Creșterea ulterioară a concentrației de glicină favorizează dizolvarea ionilor de Fe³⁺ prezenți pe suprafața probelor FeS și implicit scăderea concentrației de glicină la suprafața minerală.



unde: n este un număr întreg cu valoare mică (n = 2 după cum sugerează analiza UV-vis).

Considerând că, glicina nu are o capacitate mare de a se adsorbi direct pe suprafața FeS, valorile j_{ox} vor crește, valorile R_p vor scădea, și implicit, eficiența de inhibare va fi diminuată.

4.2. Caracterizarea proceselor oxidative pentru monosulfura de fier în prezența unei noi baze Schiff grefată cu unități TRIS

4.2.1. Inhibarea procesului de oxidare a FeS prin măsurători electrochimice

Baza Schiff grefată cu unități TRIS ($C_{20}H_{32}N_2O_7$) oferă posibilitatea unor schimburi electronice favorabile. Procesul de oxidare a FeS a fost studiat prin metode electrochimice (PD și CV). Proba de FeS (Merck) a fost analizată prin analiză XRD prin care s-a confirmat că are structura troilitei.

Curbele de Polarizare Potențiodinamică (PD) înregistrate pe electrodul de FeS în soluție de ST1 (0,35 mM și 0,52 mM) au fost obținute cu o viteză de scanare de 1 mV/s, $E = \pm 0,25$ V/ESC (rezultatele electrochimice au fost prezentate în raport cu Electrocul Normal de Hidrogen (ENH)).

Parametrii electrochimici au fost obținuți prin analiză Tafel, unde E_{ox} este potențialul de oxidare, j_{ox} este densitatea curentului de oxidare, b_a și b_c sunt pantele Tafel anodice și, respectiv, catodice.

Adăugarea de ST1 în sistemul de reacție, folosind electrodul de FeS, produce scăderea j_{ox} de la $61,2 \mu A \cdot cm^{-2}$ la $43 \mu A \cdot cm^{-2}$ (0,35 mM). Creșterea concentrației de ST1 la 0,52 mM produce scăderea j_{ox} la $34,1 \mu A \cdot cm^{-2}$.

Rezultatele obținute demonstrează că până la o concentrație de aproximativ 0,35 mM compusul organic ST1 se adsoarbe pe suprafața FeS, urmând ca la o concentrație mai mare să dizolve suprafața acestuia, favorizând procesul de oxidare.

E_{ox} nu se modifică semnificativ când concentrația ST1 crește, sugerând la compusul organic experimentat un rol de *inhibitor de tip mixt* [35].

Voltamogramele ciclice obținute pe electrodul de FeS imersat în soluții ST1, prezintă densitățile de curent anodic (i_a) mici, atunci când soluția de compus organic este adăugată în sistemul de reacție.

În schimb, la valori de potențial negativ, ST1 indică cu efect contrar asupra densităților curenților (i_c). Acest comportament indică reducerea oxigenului înlocuită de reducerea polisulfurii și a sulfului elementar pe durata oxidării FeS în prezența inhibitorului.

De asemenea, rezultatele indică oxidarea de la Fe (II) la Fe (III), iar S (-II) la S (0) și, respectiv S (+VI).

5. Caracterizarea procesului de oxidare pentru PbS și inhibarea procesului prin utilizarea de baze Schiff grefate cu unități TRIS

5.1. Caracterizarea structurală a probelor

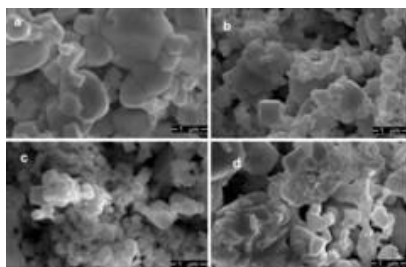
5.1.1. Caracterizare prin Spectroscopie Raman

Spectrele Raman la probele analizate prezintă maxime de intensitate în zona $77 \text{ cm}^{-1} - 967 \text{ cm}^{-1}$. Proba de PbS prezintă 3 benzi de vibrație la 92 cm^{-1} , 138 cm^{-1} și, respectiv, 443 cm^{-1} , benzi ce sunt atribuite legăturilor Pb-S [36]. După interacția cu unii compuși organici, studiile au evidențiat deplasarea acestor benzi, atribuite modurilor vibraționale acustice transversale și longitudinale (LA+TA) ale structurii cubice PbS [37-39].

5.1.2. Caracterizare prin Microscopie Electronică de Scanare (SEM) analiză de raze X prin dispersie de energie (EDX)

Imaginile SEM realizate la probele de PbS-ST1, PbS-ST2, PbS-ST3 și PbS prezintă, pe suprafața acestora o aglomerație de particule, mai mici sau mai mari de $1 \mu m$, datorate

procedului fizic pe mineral (prelucrarea prin mojarare), dar și datorat tratamentului chimic (tratamentul cu STs).



Imagini SEM obținute pe probele de PbS-ST1 (a), PbS-ST2 (b), PbS-ST3 (c) și PbS (d)

Imagistica probelor tratate cu compușii organici (STs), indică o fragmentare a solidelor și o dispersie pe întreaga suprafață, uniformizarea acestora indicând formarea unui strat de produși de reacție care pot acționa ca inhibitori ai oxidării PbS.

Analiza EDX realizată pe aceleași probe de PbS-ST1, PbS-ST2, PbS-ST3 și, respectiv, PbS, odată cu analiza SEM, a indicat prezența elementelor principale din sulfura de plumb, plumb și sulf. Se observă că, plumbul este într-un procent mai mare decât sulful, ceea ce se poate explica prin faptul că, după interacția cu STs, speciile de sulf pot fi oxidate la sulfat și sunt precipitate în soluție [40].

Se observă creșterea procentului de Pb (1,06%), concomitent cu scăderea procentului de S (2,97%) pentru proba tratată cu compusul organic ST2 (PbS-ST2), în comparație cu proba netratată (PbS). Pentru probele tratate cu compușii ST1 (PbS-ST1) și, respectiv, ST3 (PbS-ST3), în comparație cu proba netratată (PbS), se prezintă o scădere cu $0,83 \pm 2,8$ % pentru procentul de Pb și, respectiv, o creștere cu $0,23 \pm 1,63$ % pentru procentul de S, regăsit la suprafața minerală.

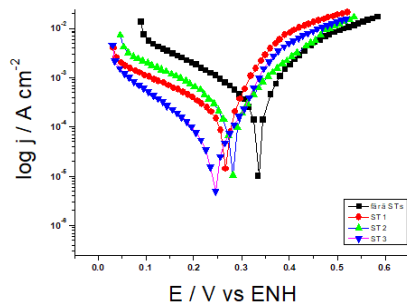
Aceste valori indică atât formarea unor produși de reacție, precum oxidul de plumb ce se regăsește pe suprafața reacționată, cât și obținerea sulfurii elementare ce poate precipita în soluție diminuând procentul de sulf regăsit la suprafața minerală după contactul cu compusul organic [41].

5.2. Inhibarea procesului de oxidare prin măsurători electrochimice

S-au realizat studii de Polarizare Potențiodinamică (PD) și Voltametrie Ciclică (CV) pe electrod pastă de cărbune (CPE) de PbS în soluții de STs, pH 2,5 și 25°C.

Studiul electrochimic s-a efectuat într-o celulă clasică cu trei electrozi, echipamentul și metodologia de obținere a electrozilor de lucru, electrozii pastă de cărbune (CPE).

Curbele de Polarizare Potențiodinamică (PD) au fost obținute pe electrodul de CPE-PbS în soluții acide de compus organic, ST1, ST2 și, respectiv, ST3, 1 mM, cu pH 2,5, la 25°C, pe un interval de potențial $E = \pm 0,25$ V/ESC, cu o viteză de scanare de 1 mV/s.



STs (1 mM)	E_{ox} V	j_{ox} $\mu A \cdot cm^{-2}$	b_a mV/dec	b_c mV/dec	R_p Ohm cm^2	η %	
						din j_{ox}	din R_p
ST1	0,262	87,4	179	-267	4576	61,4	40,9
ST2	0,286	51,1	167	-142	10954	78,0	75,7
ST3	0,242	17,0	140	-160	34117	93,0	92,2
fără ST	0,233	226	116	-188	2654	-	-

Curbe de Polarizare Potențiodinamică și parametri electrochimici obținuți prin analiză Tafel la electrozii de lucru CPE-PbS în soluții acide de ST1, ST2 și ST3, pH 2,5 la 25°C

Se observă că densitatea curentului de oxidare (j_{ox}) scade semnificativ pe zona catodică odată cu introducerea în sistemul de reacție a bazelor Schiff, demonstrând astfel că, compusul ST3 prezintă cel mai evident efect de inhibare catodică, urmat de compusul ST2 și, respectiv, compusul ST1. O creștere a densității curentului de oxidare pe panta anodică poate fi explicată prin accelerarea oxidării PbS în prezența bazelor Schiff, ST1 acționând cel mai puțin în acest sens.

Prin analiza Tafel a curbelor de PD au fost obținuți parametri electrochimici.

Se observă, din valorile înregistrate, o scădere a densității curentului de oxidare (j_{ox}) la probele de PbS, de la 226 $\mu A \cdot cm^{-2}$ (în lipsa STs) la 87,4 $\mu A \cdot cm^{-2}$, prin utilizarea compusului ST1, de 51,1 $\mu A \cdot cm^{-2}$ prin utilizarea de compus ST2 și, respectiv, de 17,0 $\mu A \cdot cm^{-2}$, pentru compusul ST3.

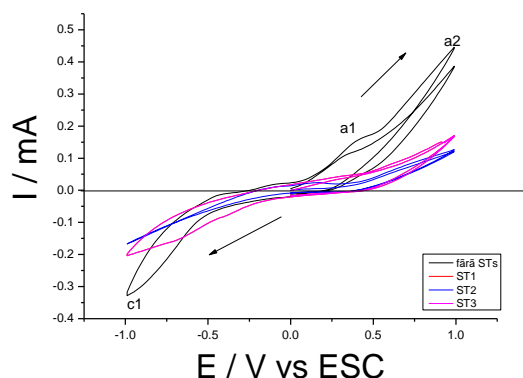
S-a calculat, eficiența de inhibare ($\eta_{j_{ox}}$) din valorile j_{ox} și din rezistența de polarizare (η_{R_p}). Rezultatele obținute au indicat că bazele Schiff, cu structurile compușilor ST1, ST2 și ST3, acționează ca inhibitori eficienți pentru reacția de oxidare a PbS, în ordinea: **ST3 (>92%)>ST2 (>75%)>ST1 (>60%)**.

Randamentul de inhibare calculat din valorile j_{ox} ($\eta_{j_{ox}}$) este de 78%, iar din valorile de R_p (η_{R_p}) de peste 75%, în cazul ST2, iar pentru ST3, $\eta_{j_{ox}}$ este 93% și η_{R_p} este peste 92%, diferențele randamentelor calculate prin cele două moduri fiind mici, de circa 3-1%.

Pentru experimentul realizat în soluții de ST1 $\eta_{j_{ox}}$ este de peste 60%, iar η_{R_p} este de peste 40%, diferența de circa 20% dintre valorile randamentelor de calcule se explică prin valoarea mare înregistrată pe panta catodică pentru electrodul CPE-PbS în soluții de ST1.

S-au realizat studii de Voltametrie Ciclică pe electrod CPE-PbS în soluții de STs, pH 2,5 și 25 °C.

Voltamogramele ciclice au fost înregistrate pe un interval de potențial aplicat de la ± 1 V / ESC, cu o viteză de scanare de 100 mV/s.



Voltamograme Ciclice înregistrate pe electrodul de CPE-PbS în soluții acide de ST1, ST2 și ST3 (pH 2,5), la 25°C

Înregistrarea a două picuri pe zona de potențial pozitiv, în voltamograma obținută în soluție fără bază Schiff (a1 la $E = +0,38$ V/ESC și a2 la $E = +0,98$ V/ESC) indică faptul că are loc procesul de oxidare a suprafeței PbS, iar coroborarea apariției acestora cu scăderea în intensitate curentului oxidativ ($I_{a2} = +0,44$ mA) la probele tratate cu compușii STs evidențiază formarea produșilor de reacție obținuți în urma procesului oxidativ [42,43].

La probele tratate cu compușii STs în soluție nu mai apare un pic corespunzător unui curent de oxidare a1, indicând formarea unui strat protector pe suprafața minerală a PbS, prin adsorbția bazelor Schiff grefate cu unități TRIS, având un efect inhibitor.

6. Caracterizarea procesului de oxidare pentru CuFeS_2 și inhibarea procesului prin utilizarea de derivați fenacil și baze Schiff grefate cu unități TRIS

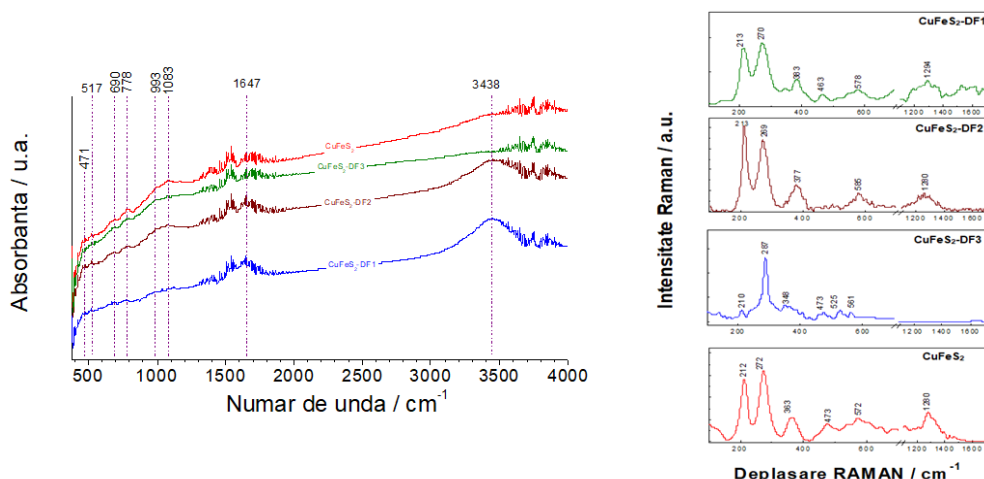
6.1. Caracterizarea proceselor oxidative pentru CuFeS_2 utilizând trei derivați fenacil (DFs)

S-au obținut probe prin contactul cu derivații fenacil, notate astfel: $\text{CuFeS}_2\text{-DF1}$, $\text{CuFeS}_2\text{-DF2}$, $\text{CuFeS}_2\text{-DF3}$ și, respectiv, fără derivat fenacil, CuFeS_2 .

Probele au fost analizate structural prin Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR), Spectroscopie Raman și Microscopie Electronică de Scanare (SEM), iar analiza compozițională prin Spectroscopie de raze X prin dispersie de energie (EDX).

6.1.1. Caracterizarea structurală a probelor de CuFeS_2 privind inhibarea procesului de oxidare utilizând DFs

Analiza FTIR a urmărit identificarea fazelor prezente pe suprafața probelor tratate cu derivații fenacil, notate: $\text{CuFeS}_2\text{-DF1}$, $\text{CuFeS}_2\text{-DF2}$, $\text{CuFeS}_2\text{-DF3}$ și, respectiv, CuFeS_2 , fără tratament. Înregistrarea spectrelor la probele solide s-a realizat pe un interval spectral de la 375 la 4000 cm^{-1} , cu o rezoluție de 2 cm^{-1} , utilizând ca metodă de lucru tehnica prin pastilare cu KBr [20].



Spectre FTIR și spectre Raman la probele de $\text{CuFeS}_2\text{-DF1}$, $\text{CuFeS}_2\text{-DF2}$, $\text{CuFeS}_2\text{-DF3}$ și CuFeS_2

În intervalul spectral $400\text{-}1100$ cm^{-1} sunt prezente picuri ce pot fi atribuite speciilor de sulf elementar, pentru disulfuri și polisulfuri. La picul de 471 cm^{-1} se identifică legătura S-O, la picul de 517 cm^{-1} legătura Fe-O, la 690 cm^{-1} și 778 cm^{-1} se identifică legături în compusul FeOOH și, respectiv, $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Sulfitul și sulfatul legat de Fe(III) sau Cu(II) se identifică la poziția de la 993 cm^{-1} și, respectiv, la 1083 cm^{-1} .

Prezența picurile la 1647 cm^{-1} sunt atribuite vibrațiilor de deformare pentru H-O-H, iar pentru $\text{Fe}(\text{OH})_3$ la poziția de la 3438 cm^{-1} . Este de remarcat faptul că picul la această poziție este prezent în spectrele înregistrate la probele tratate cu DF1 ($\text{CuFeS}_2\text{-DF1}$) și, respectiv, DF2 ($\text{CuFeS}_2\text{-DF2}$), dar lipsește în spectrul obținut la probele de $\text{CuFeS}_2\text{-DF3}$ și CuFeS_2 , picul fiind asociat cu apariția oxihidroxizilor de fier.

S-au realizat și **spectre Raman**, acestea fiind evaluate ca o completare pentru tehnica FTIR. Analiza s-a realizat tot pe probele de $\text{CuFeS}_2\text{-DF1}$, $\text{CuFeS}_2\text{-DF2}$, $\text{CuFeS}_2\text{-DF3}$ și, respectiv, CuFeS_2 și au fost înregistrate pe un interval de $\lambda=10\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$.

Picurile identificate prin spectroscopia Raman sunt situate în trei intervale distincte, între $100\text{-}300\text{ cm}^{-1}$, $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ și $1200\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$.

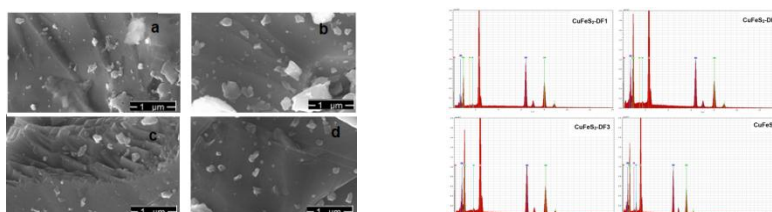
Semnalele responsabile de legăturile S-O și SO_4^{2-} se regăsesc în intervalul $500\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ și, respectiv, $100\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ [44]. Intervalul spectral $1200\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ este atribuit legăturilor Fe-O, Cu-O.

Astfel, compusul **DF2** ($\text{CuFeS}_2\text{-DF2}$) și compusul **DF1** ($\text{CuFeS}_2\text{-DF1}$) nu prezintă modificări spectrale în comparație cu proba de CuFeS_2 , însă picurile prezente în spectrele acestor probe sunt asociate formării produșilor de reacție ce pot acționa ca inhibitori pentru procesul de oxidare a sulfurilor metalice studiate. Modificările rezultate în proba tratată cu compusul **DF3** ($\text{CuFeS}_2\text{-DF3}$), reflectate în scăderea intensității relative a picului de la 212 cm^{-1} , deplasarea picului de la 272 cm^{-1} la 287 cm^{-1} , dar și dispariția benzii din intervalul $1200\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$, indică unele legături pentru Fe-O, FeOOH și, respectiv, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, compuși care pot forma oxihidroxizii de fier ce precipită în soluție [45].

Datele obținute prin spectroscopia Raman sunt în bună corelație cu cele obținute în spectrele FTIR, susținând prezența produșilor de reacție ca urmare a interacției probelor de CuFeS_2 cu compușii organici DFs.

6.1.2. Caracterizare prin Microscopia Electronică de Scanare (SEM) și prin analiză de raze X prin dispersie de energie (EDX)

Analiza morfologică a probelor de CuFeS_2 obținute la contactul cu compușii DFs ($\text{CuFeS}_2\text{-DF1}$, $\text{CuFeS}_2\text{-DF2}$, $\text{CuFeS}_2\text{-DF3}$) și, respectiv, fără DFs (CuFeS_2), s-a realizat prin Microscopia Electronică de Scanare.



Imagini SEM și spectre EDX obținute pentru probele de $\text{CuFeS}_2\text{-DF1}$, $\text{CuFeS}_2\text{-DF2}$, $\text{CuFeS}_2\text{-DF3}$ și CuFeS_2

Toate probele analizate, din imaginile SEM prezintă suprafețe neuniforme, plane, cu diferite morfologii, rezultate cel mai probabil ca efect al procesului de pregătire a suprafețelor probelor sulfurii de CuFeS_2 .

Se observă o structură compactă, ce a rezultat ca urmare a aglomerării particulelor primare ale CuFeS_2 dispersate în soluție etanolică a compușilor DFs (DF1, DF2 și, respectiv, DF3), dar și datorată formării produșilor de reacție pe suprafața probei.

Analiza EDX indică elementele principale prezente pe suprafața probelor analizate: sulf, fier și cupru cu unele diferențe compoziționale, ca efect al structurii diferite a compușilor DFs. Prezența elementelor, precum siliciu și, respectiv, aluminiu, se datorează provenienței naturale, calcopirita fiind adesea însoțită de alte minerale (în acest caz, cel mai probabil cu bauxită și cuarț).

Se observă, totodată, că sulful este predominant în toate probele analizate, cu mențiunea că după contactul cu compușii organici DFs, se observă o ușoară scădere a

procentului cu circa $1,7 \pm 1,63\%$ în ordinea: $\text{CuFeS}_2 > \text{CuFeS}_2\text{-DF1} > \text{CuFeS}_2\text{-DF3} > \text{CuFeS}_2\text{-DF2}$.

6.3. Inhibarea procesului de oxidare utilizând DFs

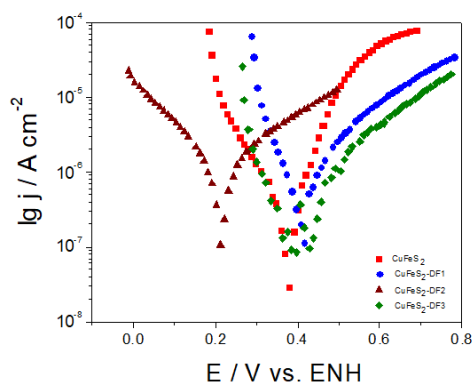
Pentru confirmare s-au realizat studii electrochimice prin tehnicile de Polarizare Potențiodinamică (PD) și Spectroscopia de Impedanță Electrochimică (EIS).

Analiza electrochimică oferă posibilitatea evaluării proceselor desfășurate la suprafața minerală, prin utilizarea ca electrod de lucru proba de CuFeS_2 .

Pentru a evalua eficiența de inhibare a DFs cu privire la oxidarea CuFeS_2 , probele de CuFeS_2 și DFs ($\text{CuFeS}_2\text{-DF1}$, $\text{CuFeS}_2\text{-DF2}$, $\text{CuFeS}_2\text{-DF3}$ și, respectiv, CuFeS_2) au fost evaluate prin măsurători electrochimice de Polarizare Potențiodinamică (PD).

Măsurătorile electrochimice au fost efectuate într-o celulă cu trei electrozi conectată la o stație electrochimică, potențostat de tipul Zahner Zantium, cu program de analiză Thales. Metodologia de obținere a electrodului de lucru (EL), electrodul pastă de cărbune (CPE).

Curbele de Polarizare Potențiodinamică (PD) a electrozilor de CPE au fost obținute la o viteză de scanare de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ în intervalul de potențial de la $E = \pm 0,25\text{V}/\text{ESC}$ la o temperatură de 25°C , în soluții acide cu pH 2,5.



CPE- CuFeS_2	E_{ox} V	j_{ox} $\text{nA}\cdot\text{cm}^{-2}$	b_a mV/dec	b_c mV/dec
$\text{CuFeS}_2\text{-DF1}$	0,403	103	98,3	-66,8
$\text{CuFeS}_2\text{-DF2}$	0,208	104	22	-153
$\text{CuFeS}_2\text{-DF3}$	0,369	56,1	153	-74
CuFeS_2	0,378	84,3	68,7	-102

Curbe de Polarizare Potențiodinamică și parametri electrochimici obținuți pe electrodul de CPE, în soluții acide la pH 2,5 și la 25°C

Din analiza curbelor de Polarizare Potențiodinamică se observă, în principal, o deplasare a potențialului de oxidare (E_{ox}) spre zona catodică pentru proba de $\text{CuFeS}_2\text{-DF2}$.

Se observă că densitățile de curent anodic scad pentru experimentele realizate pe electrozii CPE tratați cu compușii fenacil DFs în ordinea: **$\text{CuFeS}_2 > \text{CuFeS}_2\text{-DF1} > \text{CuFeS}_2\text{-DF2} > \text{CuFeS}_2\text{-DF3}$** . Pe zona catodică (unde are loc procesul de reducere) densitățile de curent fluctuează în jurul valorilor obținute pe proba de CuFeS_2 , netratată cu DFs.

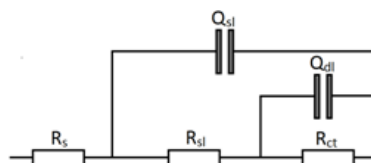
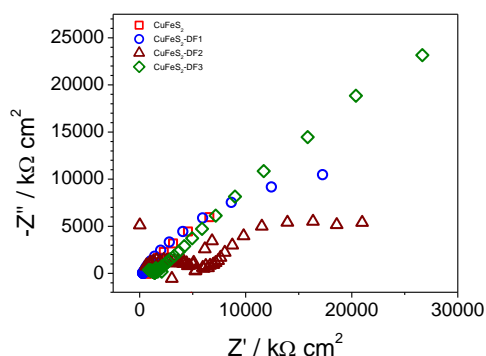
Parametrii electrochimici calculați prin analiza Tafel evidențiază compusul DF3 ca fiind un inhibitor anodic.

Densitatea de curent de oxidare înregistrată pe electrodul de calcopirită scade de la $84,3 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (în lipsa DFs) la $56,1 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$ pentru calcopirita tratată cu DF3. S-a calculat eficiența de inhibare și s-a obținut o eficiență de inhibare de 34%, pentru compusul DF3.

Din rezultatele obținute prin polarizare potențiodinamică a electrozilor CPE la tratamentul cu compușii DFs și analiza parametrilor electrochimici, se poate concluziona că compusul **DF3** poate fi considerat un inhibitor eficient pentru reacția de oxidare a suprafeței de CuFeS_2 .

Electrozii CPE confecționați din CuFeS_2 tratată cu compușii DFs au fost analizați prin **Spectroscopia de Impedanță Electrochimică**, cu scopul de a caracteriza procesele fizico-chimice de la interfața electrod/soluție.

Intervalul de frecvență aplicat probelor a fost stabilit între 100 kHz și 10 mHz, cu o amplitudine de 10 mV. Datele obținute sunt prezentate sub formă de diagrame Nyquist.



Diagrame Nyquist obținute pe electrozii CPE, la tratamentul cu compușii DFs, în soluții acide (pH 2,5), la 25°C și circuitul electric echivalent folosit pentru obținerea parametrilor de impedanță

Diagramele Nyquist prezintă o singură buclă capacitivă incompletă, aceasta fiind atribuită rezistenței de transfer de sarcină la interfața electrod/soluție [46].

Excepția este doar la electrodul de $\text{CuFeS}_2\text{-DF2}$, unde pe diagramă apar două bucle capacitive. Aceste probe prezintă o buclă capacitivă la frecvențe joase (atribuită rezistenței de transfer de sarcină la interfața electrod/soluție) și o buclă capacitivă la frecvențe înalte (atribuită formării unui strat de suprafață format în timpul oxidării probei).

Rezultatele experimentale sugerează că oxidarea calcopiritei în prezența compușilor DF1 și DF3 este controlată de o reacție chimică desfășurată la suprafața probelor, în timp ce procesul de oxidare în prezența compusului DF2 este controlat atât de o reacție chimică, cât și de difuzia reactanților și/sau a produșilor de reacție de pe stratul de suprafață format.

Parametrii de impedanță au fost obținuți prin modelarea unui circuit electric echivalent.

Parametrii de impedanță obținuți pe electrodul de CPE în soluții acide (pH 2,5) la temperatura 25°C și eficiența de inhibare (η_{Rp})

	R_{sl}	R_{ct}	R_p	η_{Rp}
CPE- CuFeS_2	Ohm·cm ²	Ohm·cm ²	Ohm·cm ²	%
$\text{CuFeS}_2\text{-DF1}$	267	333	600	7,0
$\text{CuFeS}_2\text{-DF2}$	391	742	1133	51,0
$\text{CuFeS}_2\text{-DF3}$	392	875	1267	56,0
CuFeS_2	224	338	562	-

Rezistența de polarizare (R_p) s-a calculat prin însumarea rezistenței stratului de suprafață (R_{sl}) și rezistenței de transfer de sarcină (R_{ct}).

Din rezultatele obținute se observă că R_p are o tendință inversă față de cea a lui j_{ox} . O creștere a R_p de la 562 Ohm cm² (probă fără DFs) la 1267 Ohm cm² (probă de $\text{CuFeS}_2\text{-DF3}$) evidențiază un proces de inhibarea a reacției de oxidare a calcopiritei datorat prezenței în sistemul de reacție a compusului DF3. Compusul DF2 înregistrează o creștere a R_p până la 1133 Ohm cm², dar DF1 doar 600 Ohm cm².

Pe baza datelor obținute s-a calculat eficiența de inhibare ce indică o creștere în ordinea: **$\text{CuFeS}_2 > \text{CuFeS}_2\text{-DF1} > \text{CuFeS}_2\text{-DF2} > \text{CuFeS}_2\text{-DF3}$** .

Deviația standard maximă pentru parametrii de impedanță electrochimică este de $\pm 1,9\%$. Aceste rezultate, corelate cu rezultatele parametrilor electrochimici de la Polarizarea

Potențiodinamică, indică un efect inhibitor superior al compusului DF3 pentru oxidarea probelor de CuFeS_2 comparativ cu ceilalți compuși fenacil.

6.2. Caracterizarea proceselor oxidative pentru CuFeS_2 utilizând trei baze Schiff grefate cu unități TRIS

S-au obținut probe din calcopirită naturală și soluții acide de baze Schiff grefate cu unități TRIS (STs) de concentrație 1 mM, la pH 2,5 și 25°C, notate: CuFeS_2 -ST1, CuFeS_2 -ST2, CuFeS_2 -ST3.

S-au realizat analize structurale prin Spectroscopie Raman și Microscopie Electronică de Scanare și analiză compozițională prin analiză de raze X prin dispersie de energie (EDX).

6.2.1. Caracterizarea structurală a probelor prin Spectroscopie Raman

Picurile Raman reprezentative înregistrate pe probe de CuFeS_2 sunt atribuite unor domenii spectrale cuprinse între 100-300 cm^{-1} , 400-600 cm^{-1} și, respectiv, 1200-1400 cm^{-1} .

Picurile Raman din domeniile spectrale între 100-370 cm^{-1} și 450-600 cm^{-1} pot fi atribuite legăturilor S-S-S și, respectiv, a legăturii S-S.

Spectre probelor de CuFeS_2 -ST2 și CuFeS_2 -ST3 prezintă o scădere semnificativă a intensității picului Raman de la poziția 461 cm^{-1} până la dispariția completă a acestuia (pic atribuit legăturilor Cu-S), simultan cu creșterea intensității relative a picului de la poziția 289 cm^{-1} , atribuită legăturilor Fe-S. La spectrul probei netratate, CuFeS_2 intensitatea picului la 461 cm^{-1} este semnificativă.

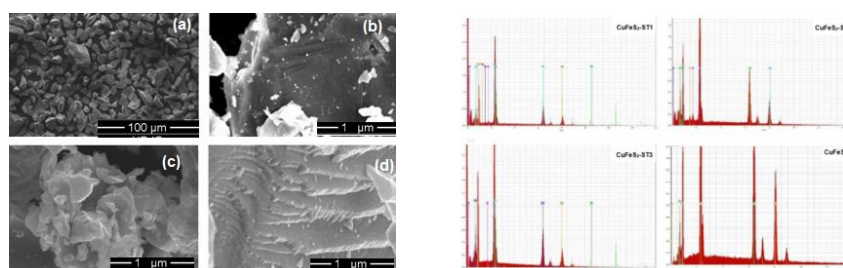
De remarcat este o ușoară deplasare de la poziția 474 cm^{-1} în spectrul probelor CuFeS_2 -DF1, poziția picului fiind atribuită legăturilor Cu-S.

O schimbare de intensitate, coroborată cu apariția/dispariția unor picuri, indică în mod clar o interacție chimică a CuFeS_2 cu compușii organici din clasa bazelor Schiff grefate cu unități TRIS: ST1, ST2 și, respectiv, ST3.

6.2.2. Caracterizare prin Microscopie Electronică de Scanare (SEM) și analiză de raze X prin dispersie de energie (EDX)

Analiza SEM pe proba de CuFeS_2 -ST1 indică apariția unor particule expuse pe suprafața plană a probei. Proba netratată, de CuFeS_2 analizată în soluție acidă (pH 2,5), indică mici modificări structurale, însă suprafața este plană și omogenă.

În cazul probelor de CuFeS_2 -ST2 și CuFeS_2 -ST3 se identifică aglomerații de particule ce pot fi atribuite formării stratului de suprafață cu noii produși de reacție, ce poate împiedică transferul electronilor din structura minerală în soluție.



Imagini SEM și spectre EDX la probele de CuFeS_2 -ST1 (a), CuFeS_2 -ST2 (b), CuFeS_2 -ST3 (c) și CuFeS_2 (d)

Analiza EDX a probelor de CuFeS_2 -ST1, CuFeS_2 -ST2, CuFeS_2 -ST3 s-a realizat din imaginile analizei SEM, utilizându-se același echipament și s-a urmărit identificarea elementelor majoritare existente pe suprafața probelor.

Rezultatele obținute evidențiază ca principale elemente Cu, Fe și S, existente în structura calcopiritei. La proba tratată cu compusul ST3 CuFeS_2 -ST3 se observă o scădere a

procentului de sulf cu circa 15 % și, respectiv, o creștere a procentului de fier cu circa 4%, iar pentru cupru cu circa 8%, indicând o interacție mai mare între compusul organic și suprafața sulfurii metalice.

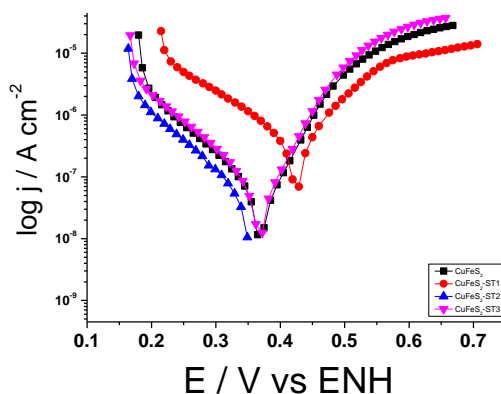
Totodată, pentru probele tratate cu compusul organic ST1 și, respectiv, compusul organic ST2, analiza indică diferențe mici în procentul de cupru, o creștere ușoară (circa +0,8%) și fier (circa +2%), dar o scădere a procentului de sulf cu circa 7%, fapt ce denotă formarea unui strat de produși de reacție ce nu influențează major reacția oxidativă la suprafața sulfurii.

6.3. Inhibarea procesului de oxidare prin măsurători electrochimice

S-au utilizat două tehnici electrochimice: analiza de Polarizare Potențiodinamică (PD) și Voltametria Ciclică (CV). Experimentele electrochimice au fost efectuate într-o celulă convențională cu trei electrozi (electrodul de referință a fost electrodul de calomel saturat (ECS), contraelectrodul de Pt și electrodul de lucru din electrodul pastă de cărbune (CPE)) în care au fost înglobate 0,02 g de probă de analizat.

Testele electrochimice au fost efectuate la temperatura camerei, pe electrodul de CuFeS_2 , în 250 mL soluție acidă, cu prezența compușilor de baze Schiff grefate cu unități TRIS, STs (ST1, ST2 și, respectiv, ST3), de pH 2,5 (obținut prin adăugare în picătură de HCl 1 N).

Curbele de Polarizare Potențiodinamică indică o ușoară scădere a densității de curent de oxidare în prezența bazei Schiff grefată cu unități TRIS, ST1, atât pe zona anodică, cât și pe zona catodică, demonstrând faptul că ST1 poate acționa ca inhibitor de tip mixt pentru reacția de oxidare a CuFeS_2 .



Curbe de Polarizare Potențiodinamică obținute pe electrodul CPE, în soluții acide de ST1, ST2 și ST3 la concentrație de 1 mM, la pH 2,5 și 25°C

Datele obținute prin Polarizarea Potențiodinamică a CPE în soluții de ST3 indică un potențial de oxidare (E_{ox}) aproximativ constant. Curbele de polarizare anodică denotă o ușoară creștere a densității de curent de oxidare, în timp ce zona catodică se menține la valori aproximativ constante.

Au fost extrași parametrii electrochimici prin analiză Tafel a curbelor de polarizare și din valorile densităților de curent de oxidare s-a calculat eficiența de inhibare a compușilor STs, pentru reacția de oxidare a CuFeS_2 .

Parametrii electrochimici obținuți prin analiză Tafel a curbelor de Polarizare Potențiodinamică pentru electrodul de CPE în soluții de ST1, pH 2,5, la 25°C

Electrozii CPE	E_{ox} V	j_{ox} $\mu A \cdot cm^{-2}$	b_a mV/dec	b_c mV/dec	$\eta_{j_{ox}}$ %
CuFeS ₂ -ST1	0,418	180,0	121	-161	54,0
CuFeS ₂ -ST2	0,351	97,5	66,7	-97,2	75,0
CuFeS ₂ -ST3	0,376	135,0	55,0	-107	66,0
CuFeS ₂	0,418	388,0	141	-196	-

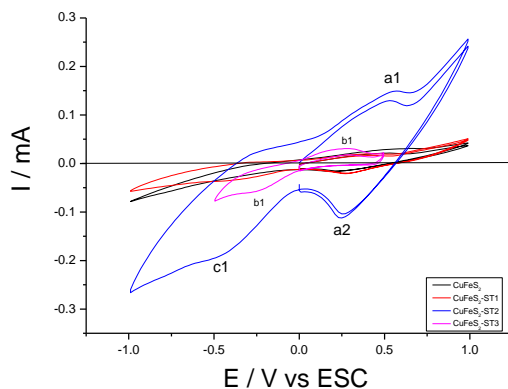
De asemenea, parametrii extrași, indică o menținere a potențialului de oxidare (E_{ox}) la valoarea de 0,418 V, indiferent de mediul de reacție.

Scăderea densității curentului de oxidare (j_{ox}) de la 388 $\mu A \cdot cm^{-2}$ la 180 $\mu A \cdot cm^{-2}$ denotă faptul că, ST1 acționează ca inhibitor pentru oxidarea CuFeS₂. Prezența inhibitorului ST2 în soluțiile acide are ca efect scăderea densității curentului de oxidare (j_{ox}) până la 97,5 $\mu A \cdot cm^{-2}$, iar prezența compusului ST3 până la 135,0 $\mu A \cdot cm^{-2}$.

Procentul de inhibare 75% se datorează atomilor de N și O, dar și nucleului aromatic din structura ST2 care pot facilita adsorbția pe suprafața metalică.

Eficiența de inhibare este de 54%, înregistrată în cazul utilizării compusului ST1, ce poate fi asociată cu complexitatea mecanismului de adsorbție, iar în cazul compusului ST3, eficiența de inhibare este de 66%.

Din voltamogramele înregistrate se observă semnale ce pot fi atribuite formării produșilor de reacție, atât pe zona anodică, cât și la potențiale negative. Se observă apariția a două picuri la potențiale pozitive în voltamograma probei CuFeS₂-ST2, în care primul pic (a1) la $E = 0,56$ V/ESC și cel de-al doilea pic (a2) la $E = 0,25$ V/ESC, pot fi atribuite oxidării compusului ST2 și formării compușilor CuS și a ionilor Fe³⁺, iar la potențial negativ se observă un pic redus la $E = -0,47$ V/ESC (picul c1) ce se atribuie reducerii sulfului.



Voltamograme Ciclice obținute pe electrodul CPE, în soluții acide de ST1,ST2 și ST3, la pH 2,5 și la 25°C

În voltamograma obținută pe electrodul probei de CuFeS₂-DF3 se observă prezența unui pic notat cu b1 la $E = -0,25$ V/ESC și, respectiv, picul b2 la $E = 0,27$ V/ESC, poziții ce pot fi asociate, conform literaturii de specialitate, oxidării ionilor Fe²⁺ la Fe³⁺ și, respectiv, a reducerii acestora.

7. Sinteza și caracterizarea nanoparticulelor de ZnS folosind agenți de captare

În acest capitol se prezintă sintetiza nanoparticulelor de ZnS folosind doi noi agenți organici de captare (o nouă baza Schiff și un nou derivat fenancil), urmărind stoparea

creșterii nanoparticulelor, în scopul detectării și degradării poluanților toxici ai ionilor metalelor grele rezultate în urmă oxidării MeS.

Pentru sintetizarea fazei cubice a nanoparticulelor ZnS se folosește o metodă simplă de co-precipitare chimică [47-51]. Atât derivatul fenacil (DF), cât și TRIS (hidroximetil) aminometan (TRIS) sunt unități structurale cu importanță în biochimie și biologie moleculară [52,53].

Structura, morfologia și proprietățile optice ale ZnS NPs preparate cu / fără agenți de captare vor fi analizate folosind metode precum: XRD, SEM/EDX și UV-vis.

7.1. Sinteza de ZnS NPs

7.1.1. Materiale utilizate

S-au utilizat precursorii: acetatul de zinc hidratat ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$) și sulfură de sodiu (Na_2S), substanțe chimice achiziționate de la Merck.

Ca agenți de captare s-au folosit derivatul fenacil (DF), *4-Fenil-2-N-morfolinil-tiazol* ($C_{13}H_{14}N_2OS$, $M=246$ g/mol) și baza Schiff grefată cu unități TRIS (TRIS) ($C_4H_{11}NO_3$, $M = 121$ g/mol). Acești doi compuși organici au fost studiați cu rol de inhibitori organici pentru procesul de oxidare la MeS.

Derivatul fenacil ales prezintă cea mai stabilă structură cu ZnS, ancorarea pe suprafața sulfurii realizându-se prin intermediul atomilor de Zn (2).

Baza Schiff grefată cu unități TRIS a fost studiată pentru procesul de oxidare la PbS și, respectiv, la $CuFeS_2$, înregistrând eficiențe de inhibare de peste 60% pentru procesele oxidative ale acestor minerale.

Sinteza de nanoparticule de ZnS (ZnS NPs) cu și fără agenții de captare, s-a realizat în mediul apos, unde s-a adăugat agentul de captare, dizolvat în alcool etilic absolut (99,9%).

7.1.2. Reacția de sinteză în obținerea ZnS NPs

S-au preparat soluții de acetat de zinc (25 mM) și sulfură de sodiu (25 mM), probele fiind agitate magnetic (2000 rpm) timp de 30 de minute, la o temperatură de 65 °C. S-au preparat soluții de agenți de captare, DF și TRIS în alcool etilic (25 mM).

Într-o primă etapă de lucru, peste soluția de acetat de zinc (25 mL) s-au adăugat 10 mL soluție de compus organic (DF sau TRIS) în picătură, pentru a se evita aglomerarea particulelor de ZnS precipitate.

Imediat s-au adăugat și 25 mL de sulfură de sodiu, tot în picătură și s-a observat obținerea unui precipitat de culoare alb-gălbuie pentru sinteza ZnS nanoparticule cu derivatul fenacil DF, și, respectiv, un precipitat de culoare albă pentru sinteza ZnS nanoparticule cu baza Schiff grefată cu unități TRIS.

S-au sintetizat probe de ZnS fără adaos de compus organic, urmărind același procedeu, rezultând un precipitat de culoare albă.

Precipitatele rezultate au fost separate prin decantare, spălate cu Et-OH (99,9%) și au fost uscate în etuvă la 80°C, timp de 6 ore. Randamentul de sinteză a fost de 58% pentru ZnS NPs, 64% pentru ZnS NPs-TRIS și, respectiv, 69% pentru ZnS NPs-DF.

Pulberile rezultate au fost vidate în recipiente specifice (TEFAL Plus VT256070) și utilizate pentru caracterizări structurale și funcționale.

7.2. Caracterizarea structurală și spectrochimică a nanoparticulelor de ZnS, utilizând ca agenți de captare TRIS și DF

S-au caracterizat probele de nanoparticule de ZnS prin metode moderne de analiză.

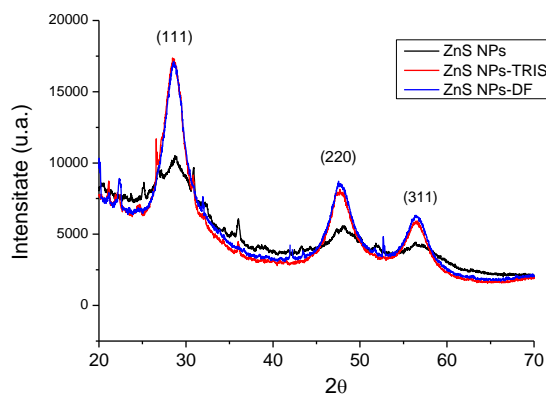
- **Difracția de raze X (XRD)** este metodă utilizată pentru confirmarea structurii materialelor noi sintetizate (ZnS NPs) și calcularea dimensiunilor cristalelor de ZnS NPs (ecuația Scherrer). Măsurătorile XRD au fost realizate la temperatura camerei cu

o radiație monocromatică CuK α , cu lungimea de undă de 1,54059Å. S-a utilizat difractometrul Rigaku Smart Lab (Centrul de Cercetare pentru Științe Aplicate - INCESA-Craiova).

- **Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)**, este utilă pentru investigarea fazelor de pe suprafața materialelor ZnS NPs, cu și fără agentul de captare (ZnS NPs-DF și ZnS NPs-TRIS). Spectrele s-au înregistrat pe un interval de lungimi de undă de la 200 la 4000 cm⁻¹, folosind rezoluție de 2 cm⁻¹, utilizând ca tehnică determinarea cu sondă inclusă în echipament - (Bruker Alpha, Facultatea de Științe, Universitatea din Craiova).
- **Microscopia electronică de scanare (SEM)** este utilă pentru obținerea imaginilor SEM pentru materialele de ZnS NPs. **Prin analiză de raze X prin dispersie de energie (EDX)** se vor identifica elementele majoritare din compoziția ZnS NPs (Microscopul Electronic Philips XL 30 FEG – Universitatea „Dunărea de Jos”, Galați).
- **Spectrofotometria UV-vis** este metoda care oferă posibilitatea investigării proprietăților optice la nanomateriale, fără a le modifica sau a le deteriora proprietățile. Din probele sintetizate (ZnS NPs, ZnS NPs-DF și ZnS NPs-TRIS) s-au obținut dispersii (10 mL) cu o concentrație de 1 mM, analizate pe un domeniu de lungimi de undă de la 200 la 1200 nm, la temperatura camerei, utilizând cuva de cuarț, 1 mL (Spectrofotometrul UV- vis PG Instruments - Facultatea de Științe, Universitatea din Craiova).

7.3. Caracterizare structurală prin difracție de raze X (XRD)

Obținerea de nanoparticule de ZnS (ZnS NPs) este confirmată prin picurile observate la valori unghiurilor de 2 θ precum: 33°, 47,4°, 56,4° și 69,4° ce se potrivesc cu planele (111), (220), (311) și, respectiv, (400), planurile cristaline corespunzătoare structurii cubice centrate pe față pentru ZnS pur [51-54].



Spectre XRD la ZnS NPs comparativ cu ZnS NPs-TRIS și ZnS NPs-DF

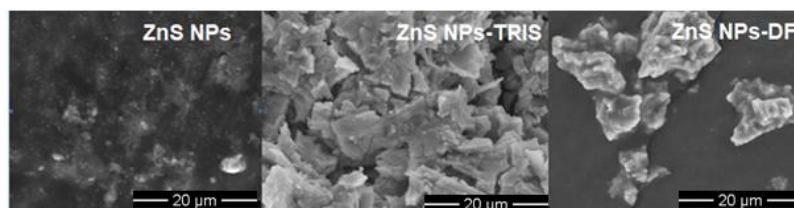
Mărimea cristalelor calculată cu ecuația Scherrer a fost: ZnS NPs = 8,57±1 nm, ZnS NPs-TRIS = 4,28±1 nm și ZnS NPs-DF = 4,28±1 nm, indicând astfel o inhibare a aglomerării nanoparticulelor obținute cu circa 50%.

7.4. Caracterizarea structurală prin Microscopie Electronică de Scanare (SEM)

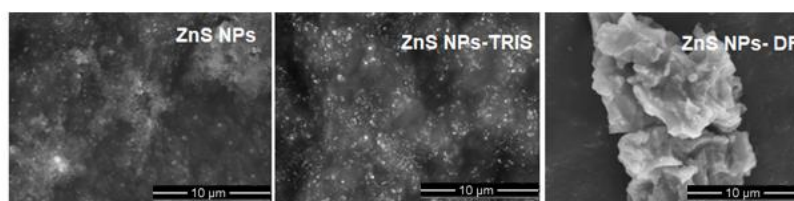
Morfologia nanoparticulelor de ZnS a fost analizată prin SEM, imaginile fiind prezentate la dimensiuni de 20 μ m, dimensiuni de 10 μ m, dimensiuni de 5 μ m și dimensiuni de 2 μ m. În absența unui agent de captare, ZnS NPs apar cu distribuție pe întreaga suprafață sub formă aglomerată. Stabilizare, în cazul utilizării TRIS în procesul de sinteză și

limitarea procesului de aglomerare, în cazul utilizării DF, se evidențiază după utilizarea agentului de captare în procesul de sinteză (ZnS NPs-TRIS și ZnS NPs-DF).

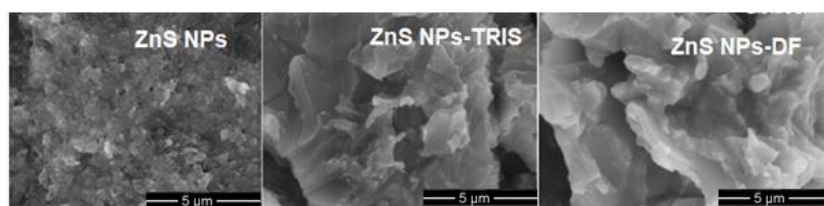
Modificările proprietăților morfologice și optice ale nanoparticulelor de ZnS obținute, au fost observate prin schimbarea agentului de captare.



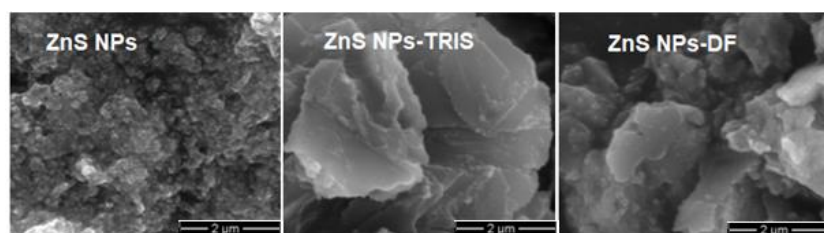
Imagini SEM pentru ZnS NPs comparativ cu ZnS NPs-TRIS și ZnS NPs-DF, la dimensiuni de 20 μm



Imagini SEM pentru ZnS NPs comparativ cu ZnS NPs-TRIS și ZnS NPs-DF, la dimensiuni de 10 μm



Imagini SEM pentru ZnS NPs comparativ cu ZnS NPs-TRIS și ZnS NPs-DF, la dimensiuni de 5 μm



Imagini SEM pentru ZnS NPs comparativ cu ZnS NPs-TRIS și ZnS NPs-DF, la dimensiuni de 2 μm

Analiza microstructurală SEM arată că ZnS NPs sintetizate conțin, în principal, granule de particule ZnS cu formă regulată. Nanoparticulele cu forme aproape sferice au o distribuție omogenă, având diferite mărimi medii, precum: ZnS NPs $d_{med} = 32,5 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$, ZnS NPs-TRIS $d_{med} = 39 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$ și ZnS NPs-DF $d_{med} = 36,1 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$.

O creștere a mărimii cristalitului se explică prin absorbția agentului de captare pe suprafața nanoparticulelor ZnS, confirmată și de analiza EDX.

7.5. Analiza elementară prin Spectroscopie de raze X prin dispersie de energie (EDX)

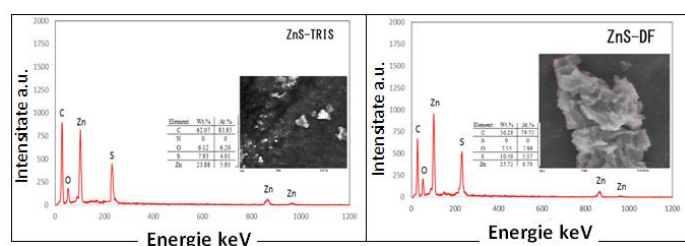
Compoziția elementară a nanoparticulelor sintetizate a fost confirmată prin analiză de raze X prin dispersie de energie (EDX), realizată pe imaginile SEM. Compoziția probelor analizate prin analiza EDX confirmă elemente (Zn și S) ale ZnS NPs, cu conținut redus și prezența carbonului pe nanoparticule obținute cu agenții de captare. Oxigenul este prezent în analiză, pe proba de ZnS NPs, procentul acestuia diminuându-se considerabil pentru probele cu agenții de captare (ZnS NPs-TRIS și ZnS NPs-DF).

Analiza pe imagini confirmă pentru C, S și O o reducere cu 50% pentru conținutul tuturor elementelor, comparativ cu proba fără agent de captare.

*Analiza EDX pentru ZnS NPs
comparativ cu ZnS NPs-TRIS și ZnS NPs-DF*

Proba analizată	Zn (%)	S (%)	O (%)	C (%)
ZnS NPs	55,60	26,30	18,10	-
ZnS NPs-TRIS	23,88	7,93	6,12	62,07
ZnS NPs-DF	25,72	10,49	7,55	56,28

Prin urmare, nu este o diferență în conținutul elementar pentru probele unde s-au folosit agenții de captare TRIS sau DF, în sinteza NPs ZnS.

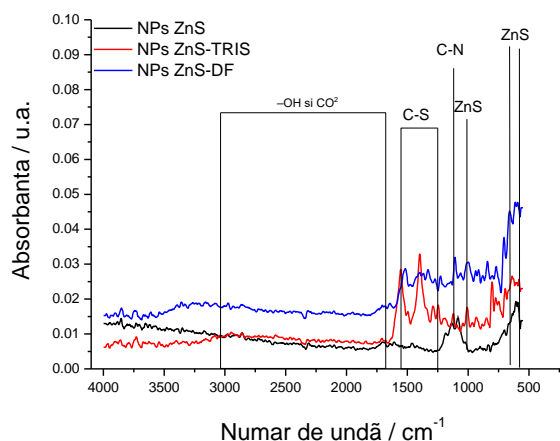


Analiza EDX pentru ZnS NPs-TRIS și ZnS NPs-DF

Analiză EDX confirmă prezența compușilor organici în probele analizate, între cei doi agenți de captare nefiind diferențe majore în harta compozițională, însă prezintă o distribuție diferită pentru ZnS NPs-TRIS și ZnS NPs-DF.

7.6. Caracterizare structurală prin Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier

Spectrele FTIR pentru ZnS NPs fără agent de captare, și respectiv, utilizând agenți de captare (ZnS NPs-TRIS și ZnS NPs-DF) prezintă picuri diferențiere ce se pot atribui, cu succes, captării ZnS NPs. Apariția picurilor la 563 cm^{-1} , 653 cm^{-1} , 1009 cm^{-1} confirmă formarea ZnS NPs [55-56].



Spectre FTIR pentru ZnS NPs comparativ cu ZnS NPs-TRIS și ZnS NPs-DF

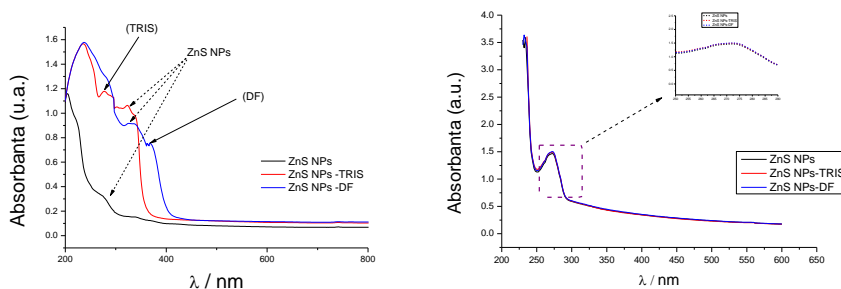
Prezența agenților de captare pe suprafața nanoparticulelor poate fi redată prin legăturile C-N (1108 cm^{-1}) C=C (1641 cm^{-1}), C-O (1248 cm^{-1}) evidențiate în spectrul ce prezintă captarea ZnS NPs cu agentul de captare DF. Picurile la $1242\text{--}1552\text{ cm}^{-1}$ sunt asociate cu legătură intramoleculară de tipul C-S.

Pentru ZnS NPs-TRIS legătura compusului organic cu ZnS este redată prin intermediul atomilor de S. Picurile de la $1637\text{--}3434\text{ cm}^{-1}$ confirmă prezența de CO_2 și H_2O adsorbite pe suprafața ZnS NPs [56].

Aceste picuri confirmă legătură între compusul organic utilizat ca agent de captare și nanoparticulele de ZnS.

7.7. Proprietăți spectrale specifice nanoparticulelor de ZnS

S-au realizat dispersii de ZnS NPs, concentrație de 10^{-3} M , și s-a efectuat analiză UV-vis, pe un interval de lungimi de undă de la $200\text{--}800\text{ nm}$.



Spectre UV-vis, inițial și după 30 de zile, pentru dispersia de ZnS NPs comparativ cu ZnS NPs-TRIS și ZnS NPs-DF, la 10^{-3} M și 25°C

Apariția picului la λ de 323 nm indică formarea nanoparticulelor de ZnS [52,55]. După captarea ZnS NPs, cu agenții de captare DF (ZnS NPs-DF) și, respectiv, TRIS (ZnS NPs -TRIS) se poate observa formarea unor picuri în același interval de lungimi de undă (323 nm), dar cu adsorbție diferită (pentru ZnS NPs-TRIS adsorbția este de $1,063\text{ a.u.}$ și pentru ZnS NPs-DF adsorbția este de $0,910\text{ a.u.}$), datorită structurii diferite a compusului organic și a îmbunătățirii proprietăților optice.

Apariția picurilor evidențiate în intervalul de $300\text{--}330\text{ nm}$ în spectrele obținute pentru ZnS NPs-DF și ZnS NPs-TRIS prezintă o caracteristică, a benzii de absorbție mai mare în comparație cu nanoparticulele necaptate.

Dispersiile obținute, dispersie de ZnS NPs, ZnS NPs-TRIS și ZnS NPs-DF (10^{-3} M), păstrate în recipiente închise ermetic, au fost analizate după 30 de zile, prin diluții la 10^{-6} M, pe un interval de lungimi de undă de la 200 nm la 650 nm.

Profilul spectrelor nu indică diferențe majore și confirmă o stabilitate uniformă a soluțiilor în timp. Se evidențiază un singur pic, la lungimea de undă de 265 nm, ce se poate asocia cu stabilizarea nanoparticulelor de ZnS în timp, fiind o modificare de 60 nm (un efect hipocromic), nanoparticulele devenind mai mici. Absorbanța înregistrată diferă (1,506 a.u. pentru ZnS NPs-DF, 1,4738 a.u. pentru ZnS NPs-TRIS, comparativ cu 1,3577 a.u. pentru ZnS NPs), indică o îmbunătățire a proprietăților optice (fotocatalitice) ale nanoparticulelor, prin utilizarea compușilor organici ca agenți de captare.

S-au calculat valorile benzilor optice (E_g). Pentru ZnS NPs $E_g=3,71$ eV, iar pentru ZnS NPs-TRIS și ZnS NPs-DF, $E_g=3,83$ eV. Aceste valori au confirmat o îmbunătățire a E_g prin utilizarea agentului de captare în sinteza ZnS NPs.

S-a analizat pH-ul și conductivitatea (λ) soluțiilor de ZnS NPs, cu cei doi agenți de captare (1 mM), în mediul apos, la 25°C (CONSORT C3021). Probele au fost analizate inițial, apoi introduse în recipiente închise ermetic și analizate la 3 și 6 zile după preparare.

Valori de pH și conductivitate (λ) pentru dispersiile de ZnS NPs (1 mM), obținute cu agenții de captare DF și TRIS, la 25°C

Timp (zile)	ZnS NPs		ZnS NPs-DF		ZnS NPs-TRIS	
	pH	λ (μ S/cm)	pH	λ (μ S/cm)	pH	λ (μ S/cm)
inițial	6,22	1047	5,91	1163	5,56	1156
3	6,80	1229	6,00	1325	4,61	1365
6	5,73	1333	6,23	1208	5,82	1385

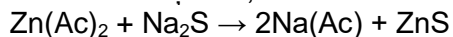
Valorile de pH au scăzut lent după adăugarea agenților de captare în sinteza ZnS NPs, de la pH de 6,22 la nanoparticulele fără agent de captare până la pH de 5,56, când s-a utilizat DF, și respectiv, la pH de 5,91 cu utilizarea de TRIS. pH-ul înregistrează o creștere după trei zile pentru nanoparticule de ZnS cu +0,58 comparativ cu +0,09 unități de pH, la ZnS-TRIS, care și după 6 zile indică o creștere de +0,23. Pentru ZnS NPs-DF o scădere de circa o unitate de pH după 3 zile și apoi o ușoară creștere.

Creșterea conductivității de la 1047 μ S/cm (ZnS NPs) la 1370 μ S/cm (ZnS NPs - DF) și, respectiv, la 1156 μ S/cm (ZnS NPs-TRIS) se datorează naturii conducătoare a nanoparticulelor de ZnS încărcate, dispersate în soluție. Aceste modificări indică o îmbunătățire a proprietăților electrice ale ZnS NPs, folosind agenții de captare DF și TRIS în sinteză.

După 3 zile se observă creșterea conductivității în cazul ZnS NPs-TRIS, de la 1229 μ S/cm la 1365 μ S/cm și, respectiv, de la 1333 μ S/cm la 1385 μ S/cm, pentru o perioadă de reacție de 6 zile, ceea ce indică o eficiență bună a transportului sarcinilor electrice, dar și o bună stabilitate în timp pentru probele obținute.

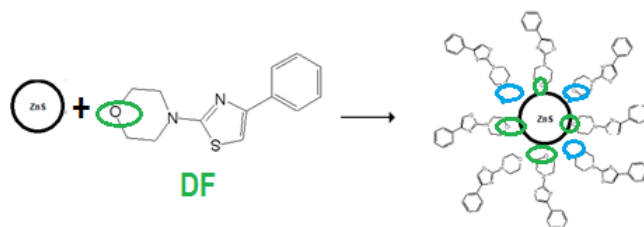
7.8. Mecanismul de sinteză

Precursorii au fost: acetatul de zinc și sulfura de sodiu, care au disociat în cationi (Zn^{2+} , Na^{2+}) și anioni (CH_3COO^- , S^{2-}). Ionii de sodiu formează cu ușurință acetatul de sodiu, sodiul fiind mai reactiv decât zincul. Particulele de ZnS se formează datorită reacției dintre ionii de zinc și sulf, care ulterior cresc prin consumarea de ioni în soluție.



Creșterea nanoparticulelor ZnS poate fi limitată, fie prin acumulare pe suprafața de ioni de Na^{2+} (din soluția de Na_2S), fie prin introducerea în sistemul de reacție a unui agent de captare, un compus organic.

Se prezintă un posibil mecanism de captare a ZnS NPs cu DF, adaptat din literatura de specialitate, legarea compusului organic la ZnS NPs se poate considera prin intermediul ionilor de oxigen.



Mecanism propus pentru captarea cu DF în sinteza nanoparticulelor de ZnS

CONCLUZII

Poluarea mediului ca urmare a activităților miniere este o sursă serioasă de eliberare a unor concentrații mari de metale grele, a căror prezență se datorează apelor poluante în principal, prin oxidarea sulfurilor metalice (MeS), din scoarța pământului și sunt aduse la suprafață prin activități miniere.

Metodele de a inhiba oxidarea sulfurilor metalice, ar rezolva diminuarea impactului poluant pentru mediu (atât pentru mediul natural, cât și pentru sănătatea organismelor vii) și ar duce la eficientizarea extracțiilor miniere.

În acest context, lucrarea de doctorat, a avut ca și obiectiv principal studierea eficienței unor inhibitori organici la procesele oxidative ale sulfurilor metalice.

Lucrarea cuprinde în partea documentară, informații privind procesele de oxidare a unor MeS , impactul pentru mediu, dar și metode de inhibare a acestora. S-a constatat că, oxidarea MeS se dezvoltă conform mecanismului de coroziune metalică, oferind astfel șansa investigării unor substanțe chimice cu rol de inhibitori.

Contribuția științifică din lucrare prezintă ca scop major identificarea unor inhibitori eficienți pentru procesul de oxidare a celor mai reactive sulfuri metalice, sfalerită (ZnS), troilită (FeS), calcopirită (CuFeS_2) și, respectiv, galenă (PbS), utilizând ca inhibitori, compuși organici sintetizați (care oferă posibilitatea de a modela structura „suport” prin adăugare de heteroatomi sau de nuclee aromatice, ce pot eficientiza inhibarea).

Pentru investigarea procesului oxidativ la MeS , s-au ales ca probe de studiu sulfurile metalice naturale de **sfalerită (ZnS)**, **galenă (PbS)**, **calcopirită (CuFeS_2)** și, respectiv, o sulfură metalică sintetică, **troilită (FeS)** (achiziționată de la Merck), structurile de bază ale sulfurilor fiind confirmate prin *analiza de difracție de raze X (XRD)*.

S-au inițiat studii pentru inhibarea oxidării acestor sulfuri utilizând două tipuri de molecule organice, structuri noi sintetizate, din clasa compușilor derivați fenacil (DFs) și baze Schiff grefate cu unități TRIS (STs), și respectiv, un aminoacid, glicina (achiziționat de la Merck).

Compuși derivați fenacil (DFs) studiați au fost: 4-Fenil-2-N-morfolinil-tiazol (**DF1**), N,N-dietilditiocarbamat de 1-(3,5-dibromo-2-hidroxifenil)-1-oxoetan-2-il (**DF2**) și, respectiv, O-Etilxantogenat de 1-(5-bromo-2-hidroxi-3-metilfenil)-1-oxoetan-2-il (**DF3**).

Acești compuși prezintă în structură un nucleu aromatic și o grupare OH, și de asemenea, o catenă din 2 atomi de carbon de care se leagă heteroatomi de N și O. Diferențierile structurale se remarcă astfel: pe structura compusului DF1, prin suplimentarea cu doi atomi de N și un atom de S, pe structura compusului DF2, prin adăugarea a doi

atomi de S, unul de N, două grupări Et-OH și doi atomi de Br și, respectiv, pe structura compusului DF3 prin adăugarea unei grupări Et-OH și doi atomi de S.

Se consideră că moleculele compușilor DF1 și DF3 vor acționa ca inhibitori eficienți pentru reacția de oxidare la MeS, din motiv că prezintă heteroatomi (S, N, O, Br) succesibili la „ancorarea” pe suprafața metalică. În cazul moleculei compusului DF2, deși prezintă astfel de atomi, structura sa moleculară este mai complexă, ceea ce ar induce și un mecanism complex de reacție, conducând astfel la eficiențe mai mici de inhibare în comparație cu DF1 și DF3.

Compușii derivați fenacil sunt utilizați în demersul științific pentru inhibarea oxidării probelor naturale de ZnS (*capitolul 3*) și CuFeS₂ (*capitolul 6*).

Bazele Schiff grefate cu unități TRIS (STs) au formulele chimice: C₂₀H₃₂N₂O₇ (**ST1**), C₁₁H₂₁NO₄ (**ST2**) și C₄H₁₁NO₃ (**ST3**) și prezintă ca structură o catenă de patru atomi de carbon la care se leagă un atom de azot și trei de oxigen.

Diferențe structurale constau în, prezența unui nucleu aromatic pentru structura compusului ST1 și compusului ST2 și, respectiv, număr diferit de atomi de N și O, evidențiat în structura compusului ST3, prin suplimentarea cu un atom de N și 3 atomi de O, în structura compusului ST2, prin suplimentarea cu un atom de N și 4 atomi de O, iar pentru compusul ST1 prin suplimentarea cu 2 atomi de N și 7 atomi de O.

În acest caz, se așteaptă ca structurile diferențiate, să crească eficiența de inhibare, la sulfurile metalice, însă trebuie luată în considerare și complexitatea mecanismului de reacție ce poate îngreuna legarea acestora pe suprafața metalică.

Acești compuși sunt utilizați pentru oxidarea probelor naturale de PbS (*capitolul 5*) și CuFeS₂ (*capitolul 6*), iar pentru probele de FeS sintetice s-a studiat numai molecula de ST1 (*capitolul 4*).

Cercetarea a debutat prin realizarea de **calculare cuantice** (folosind programul *Amsterdam Density Funcțional (ADF)*), rezultatele contribuind la o bună înțelegere a proceselor și mecanismelor de inhibare pentru oxidarea sulfurilor metalice (MeS).

Pentru început, prin modelare cuantică, pentru moleculele compușilor analizați (*DFs, STs și glicină*), s-au obținut orbitalii moleculari de frontieră (*orbitalul molecular ocupat cu cel mai înalt nivel de energie (HOMO), orbitalul molecular neocupat cu cel mai scăzut nivel de energie (LUMO)*), cu scopul de a identifica centrul capabil să facă legătură cu suprafața metalică.

S-au obținut, pentru compușii analizați, prin calcul, parametrii cuantici (*momentul de dipol (μ), energia orbitalului molecular ocupat cu cel mai înalt nivel de energie (E_{HOMO}), energia orbitalului molecular neocupat cu cel mai scăzut nivel de energie (E_{LUMO}) și banda energetică ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$)), toți acești parametri ajutând la o mai bună cunoaștere a mecanismului de adsorbție a materiei organice, pe suprafața metalică testată.*

S-a modelat suprafața MeS și din multitudinea suprafețelor ofertante, s-a ales un studiu de caz, utilizând un cluster derivat din suprafața MeS.

S-au modelat geometriile structurilor de adsorbție pentru compușii testați (*DFs și STs*), pe clusterul derivat din suprafața MeS și s-au calculat energiile de adsorbție (E_{ad}) ale compușilor pe suprafața acesteia. Astfel, prin analiza cuantică, s-au identificat cele mai relevante soluții de inhibare a procesului oxidativ pentru MeS, dar și ce compuși organici ar fi mai eficienți în procesul oxidativ.

S-au obținut probe prin tratarea sulfurilor metalice cu compușii organici analizați (toate soluțiile de compus organic având o concentrație de 1 mM), în mediu de pH acid (pH 2,5) și la temperatură de 25°C, condiții adecvate pentru procesul de oxidare a acestor materiale.

În funcție de solubilitatea compușilor testați, s-au obținut probe de *sulfură de zinc cu derivații fenacil (ZnS-DFs)* în mediul alcoolic, *monosulfură de fier cu glicină (FeS-gli)* în mediul apos, *sulfură de plumb cu baze Schiff grefate cu unități TRIS (PbS-STs)* în mediul apos, *calcopirită cu derivații fenacil (CuFeS₂-DFs)* în mediul alcoolic și *calcopirită cu baze Schiff grefate cu unități TRIS (CuFeS₂-STs)* în mediul apos.

Probele obținute au fost caracterizate structural prin tehnici moderne de analiză, *Microscopie Electronică de Scanare (SEM)*, *Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)*, *Spectroscopie Raman și compozițional prin analiză de raze X prin dispersie de energie (EDX)*.

Impactul compușilor organici (derivații fenacil, bazele Schiff grefate cu unități TRIS și glicină) în procesul de inhibare a oxidării sulfurilor metalice s-a studiat prin metode electrochimice, de *Polarizare Potențiodinamică (PD)*, *Voltametrie Ciclică (CV)* și *Spectroscopie de Impedanță Electrochimică (EIS)*.

Studiile de impact ale compușilor organici la sulfurile metalice s-au realizat în mediu apos de pH 2,5, la 25°C, utilizând, în funcție de sulfura analizată, electrozi masivi (pentru studiul oxidării FeS) și, respectiv, electrozi pastă de cărbune (CPE), pentru studiul oxidării ZnS, PbS și CuFeS₂.

Pentru investigarea oxidării probelor de *FeS cu glicină și compusul ST1 (capitolul 4)*, *PbS cu STs (capitolul 5)* și *CuFeS₂ cu STs (capitolul 6.2)*, tehnicile electrochimice au fost realizate în soluții apoase de compus organic, iar pentru inhibarea oxidării probelor de *ZnS (capitolul 3)* și *CuFeS₂ (capitolul 6.1)* utilizând derivații fenacil (DFs). Metodologia de investigare a constat în tratarea în prealabil a probelor cu compușii organici în soluții alcoolice de concentrație 1 mM, și apoi investigarea acestora în soluții apoase de pH 2,5, la 25°C.

➤ Din studiul realizat privind evaluarea inhibării procesului oxidativ al **ZnS** utilizând *derivații fenacil, DFs* (capitolul 3), se remarcă următoarele:

- Parametrii cuantici și structurile modelate, au indicat că adsorbția compușilor DFs pe suprafața minerală se realizează prin atomii de Zn.
- Caracterizarea structurală a probelor obținute (*ZnS-DF1*, *ZnS-DF2* și *ZnS-DF3*) indică pe suprafața reacționată, prezența produșilor de reacție, ce pot fi asociați cu un efect de inhibare a oxidării ZnS.
- Parametrii electrochimici obținuți prin analiza Tafel (metoda PD) au indicat o scădere a densității de curent de oxidare (j_{ox}) de la 277 nA·cm⁻² (în absența DFs) până la 3,84 nA·cm⁻² (pentru ZnS-DF3) și, respectiv, creșterea rezistenței de polarizare (R_p) de la 157 Ω·cm² (în absența DFs) până la 8940 Ω·cm² (pentru ZnS-DF3), demonstrând astfel eficiență maximă pentru tratamentul cu DF3.
- S-a calculat eficiența de inhibare din j_{ox} ($\eta_{j_{ox}}$) și, respectiv, din rezistența de polarizare R_p (η_{R_p}), iar rezultatele au indicat îmbunătățirea randamentului de inhibare în ordinea: **ZnS > ZnS-DF2 (71%) > ZnS-DF1 (87%) > ZnS-DF3 (98%)**.
- Astfel, compusul DF3 indică eficiență maximă de inhibare, iar compusul DF2 prezintă cea mai mică eficiență de inhibare pentru procesul de oxidare la ZnS, aceste rezultate fiind susținute și de datele cuantice.
- Analiza turbidimetrică a concentrației [SO₄²⁻] din probele de ZnS-DF1, ZnS-DF2 și ZnS-DF3, aflate în contact timp de 8 zile, cu soluție acidă pH de 2,5 și la 25°C, au indicat că metoda de studiu nu este o analiză concludentă privind efectul inhibitor al compușilor organici studiați.

➤ Din studiul realizat cu privire la evaluarea inhibării procesului oxidativ al **FeS** utilizând **glicină** și o nouă **bază Schiff grefată cu unități TRIS (ST1)** (capitolul 4), se remarcă următoarele:

- Rezultatele obținute prin analiză cuantică pentru **glicină** indică o valoare mică a momentului de dipol ($\mu=0,714/\text{Debye}$), ceea ce sugerează o interacțiune moderată între glicină și suprafața FeS, însă valoarea scăzută a benzii energetice ($\Delta E=-3,593 \text{ eV}$) evidențiază un bun efect de inhibare pentru suprafața sulfurii.
- Acțiunea ionilor de Fe²⁺ și Fe³⁺, din analiza spectrofotometrică, cu privire la modul de adsorbție a glicinei la suprafața structurii FeS au indicat că aceasta se poate lega la suprafața FeS prin intermediul ionilor Fe³⁺.

- Coroborând aceste date cu datele obținute prin calcule cuantice, se poate afirma că adsorbția glicinei pe suprafața FeS se face prin orbitalii HOMO ai glicinei și ionii de Fe³⁺ rezultați din oxidarea suprafeței minerale. Testele electrochimice de analiză PD și EIS au indicat că glicina acționează ca inhibitor de tip mixt pentru oxidarea suprafeței FeS.
 - Densitatea curentului de oxidare (j_{ox}) crește pentru o concentrație mică de glicină, de la 60,2 $\mu A \cdot cm^{-2}$ (în absența glicinei) la 89,2 $\mu A \cdot cm^{-2}$ ([glicină]=0,02 mM), iar la o creștere ulterioară a concentrației, pentru un alt experiment, se observă o scădere succesivă a j_{ox} de la 66,0 $\mu A \cdot cm^{-2}$ la 38,7 $\mu A \cdot cm^{-2}$ ([glicină]=0,50 mM), indicând o eficiență de inhibare ($\eta_{j_{ox}}$) de 41,1%.
 - Diagramele Nyquist (metoda EIS) indică apariția produșilor de reacție prin prezența celor două bucle capacitive: buclă capacitivă incompletă și buclă semicirculară capacitivă completă. S-au extras parametrii de impedanță prin modelarea unui circuit electric echivalent și s-a observat că rezistența de polarizare (R_p) crește de la 701 $\Omega \cdot cm^2$ în absența glicinei, la 1132 $\Omega \cdot cm^2$ [glicină]=0,10 mM, urmată de o scădere succesivă până la 688 $\Omega \cdot cm^2$ [glicină]=1,00 mM, indicând o eficiență de inhibare (η_{R_p}) de 38,1%.
 - Analiza cuantică pentru **baza Schiff grefată cu unități TRIS (ST1)**, indică un bun efect de inhibare datorat valorii scăzute a benzii energetice ($\Delta E=0,08$ eV), însă mecanismul de adsorbție fiind complex și extinderea celor doi orbitali moleculari de frontieră (HOMO și LUMO) este relativ scăzută, procesul de inhibare va fi moderat pentru suprafața sulfurii.
 - Parametrii electrochimici din analiza PD, obținuți pe electrodul de FeS în soluții acide de bază Schiff grefată cu unități TRIS, la pH de 2,5 au evidențiat un proces de inhibare mixt. Densitatea curentului de oxidare (j_{ox}) scade de la 61,2 $\mu A \cdot cm^{-2}$ (în absența ST1) la 34,1 $\mu A \cdot cm^{-2}$ ([ST1]=0,52 mM) cu o eficiență de inhibare ($\eta_{j_{ox}}$) de 44,3%.
 - Voltamogramele ciclice, pentru soluții acide de STs, indică faptul că la potențialul pozitiv aplicat are loc procesul de oxidare a S (-II) la S (0) și S (+VI) ($E = +0.14/+0,03$ V/ENH) și, respectiv, a Fe (II) la Fe (III) ($E = +0.77$ V/ENH).
 - Caracterizarea structurală, a electrozilor de FeS, realizată prin *Microscopie Optică* (MO), înainte și după experimentele electrochimice prezintă, în ambele cazuri, absența urmelor de tratament fizic aplicat electrodului pentru curățare și apariția zonelor cu diferențe cromatice, pe care le putem asocia cu formarea unor produși de reacție, responsabili de procesul de inhibare.
- Din studiul realizat privind evaluarea inhibării procesului oxidativ al **PbS** utilizând trei **baze Schiff grefate cu unități TRIS (STs)** (capitolul 5), se remarcă următoarele:
- Probele obținute cu bazele Schiff grefate cu unități TRIS STs (PbS-ST1, PbS-ST2 și PbS-ST3), comparativ cu PbS fără STs, confirmă în spectrele Raman picuri ce certifică legăturile Pb-S din probe.
 - Imaginile SEM evidențiază prezența unor suprafețe având diferite morfologii structurale, cu omogenitate, însă cu dimensiuni mai mici sau mai mari decât 1 μm , ale formațiunilor prezente.
 - Analiza EDX a confirmat că majoritatea elementelor existente pe suprafețele probelor sunt plumbul și sulful din proba naturală.
 - Curbele de analiza PD indică un proces de inhibare de tip mixt pentru procesul oxidativ al probelor de PbS, în prezența compușilor STs.
 - Parametrii Tafel (analiza PD) prezintă compusul **ST3** având cel mai bun randament de inhibare, mai mare de 92%, compusul **ST2** cu inhibare mai mare de 75%, iar compusul **ST1**, cel mai mic randament de inhibare, de 40 %.
- Din studiul realizat privind evaluarea inhibării procesului oxidativ al **CuFeS₂** utilizând **derivații fenacil (DFs) și trei baze Schiff grefate cu unități TRIS (STs)** (capitolul 6), se remarcă următoarele:

- S-au obținut probe din calcopirită naturală cu compușii derivați fenacil DFs: notate CuFeS₂-DF1, CuFeS₂-DF2, CuFeS₂-DF3 și, respectiv, cu bazele Schiff grefate cu unități TRIS STs: notate CuFeS₂-ST1, CuFeS₂-ST2, CuFeS₂-ST3.
- Pentru calcopirită, analiza cuantică indică pentru derivatul fenacil DF3 cea mai eficientă inhibare prin legarea la suprafața probei de sulfură, prin intermediul atomului de Fe.
- Spectroscopia Raman și FTIR au prezentat picuri asociate formării produșilor de reacție (sulf elementar, disulfuri și polisulfuri, oxizi de fier), responsabili de formarea stratului de la suprafața probelor, prin intermediul căruia se produce inhibarea reacției de oxidare a CuFeS₂.
- Analiza structurală SEM la probele de CuFeS₂ cu DFs au prezentat suprafețe neuniforme, cu morfologii diferite, care depind de structura inhibitorului organic.
- La probele tratate, elementele predominante evidențiate prin analiză EDX sunt Cu, Fe și S, cu diferențe mici compoziționale datorită structurii diferite a compușilor organici.
- Parametrii electrochimici, din analiza PD, indică o scădere a densității curentului de oxidare, de exemplu de la 84,3 nA·cm⁻² (în lipsa DF3) la 56,1 nA·cm⁻² în prezența DF3.
- Rezultatele electrochimice indică compusul DF3 ca fiind cel mai eficient inhibitor pentru oxidarea calcopiritei, cu o eficiență de inhibare de 34%.
- Monitorizarea evoluției [Fe_{tot}] și a pH-ului, pe parcursul a 63 de zile de reacție a probelor de CuFeS₂ tratate cu DFs, în soluții acide, de pH 2,5, la temperatura camerei, a evidențiat o creștere a valorilor [Fe_{tot}], și respectiv, a pH-ului soluției, ceea ce poate indica un efect de inhibare eficient pentru procesul de oxidare a probelor CuFeS₂ utilizând DFs.
- Caracterizarea structurală prin analiză SEM pentru probele de CuFeS₂ cu STs, indică suprafețe neomogene, ce prezintă aglomerații de particule ce pot fi asociate cu formarea de noi produși de reacție.
- Analiza EDX confirmă că elementele majore sunt cuprul, fierul și sulfurul, din compoziția probelor, și mici modificări asociate formării unui strat subțire de produși de reacție la suprafața sulfurii, datorat acțiunii compușilor STs.
- Parametrii electrochimici, din analiza Tafel (metoda PD) indică o scădere a densității curentului de oxidare (j_{ox}) de la 388 μA·cm⁻² (în lipsa STs) la 180 μA·cm⁻² pentru compusul ST1, la 97,5 μA·cm⁻² pentru compusul ST2, iar pentru compusul ST3 la 135,0 μA·cm⁻².
- Eficiența de inhibare calculată indică un randament de 75% pentru probele analizate cu compusul ST2, de 66% pentru probe analizate cu compusul ST3 și, respectiv, de 54 % pentru probe cu compusul ST1.
- În concluzie, pentru *procesul oxidativ la CuFeS₂ se remarcă cu o mai bună eficiență de inhibare cu compușii STs, comparativ cu derivații fenacil DFs, cu o diferență de randament de circa 27%*.

În capitolul 7 din lucrarea doctorală, se prezintă sinteza și caracterizarea unor **nanoparticule de sulfură de zinc (ZnS NPs)** utilizând doi agenți de captare, cu scopul de a îmbunătăți proprietățile spectrale ale ZnS, în scop aplicativ pentru studii viitoare, cum ar fi detectarea ionilor de metale grele din ape poluate. Din acest studiu se remarcă următoarele:

- Formarea de ZnS NPs, cu doi agenți de captare (C₄H₁₁NO₃-TRIS-ST3 (soluție alcoolică 25 mM) și C₁₃H₁₄N₂OS-DF (soluție alcoolică 25 mM) s-a realizat prin reacția de co-precipitare chimică, din percursorii de bază, acetat de zinc (25 mM) și sulfură de sodiu (25 mM), la 65°C și agitare magnetică (2000 rtm), timp de 30 de minute. Precipitatele obținute au fost separate prin decantare, s-a adăugat Et-OH (99,9%) pentru curățare și apoi au fost uscate în etuvă timp de 6 ore, la 80°C. Probele de material nou obținut sunt notate cu **ZnS NPs-TRIS**, **ZnS NPs-DF** și, respectiv, ZnS NPs.

- Spectrele XRD și FTIR pe probele obținute confirmă formarea de nanoparticule de ZnS sintetizate, prezentând structură cubică.
- S-a calculat dimensiunea cristalelor, cu ecuația Scherrer și s-a observat că ZnS NPs formate sunt în domeniul de 4 și 9 nm, valori mai mari pentru proba de ZnS NPs ($8,57 \pm 1$ nm) în comparație cu probele unde s-au folosit agenții de captare (NPs-TRIS = $4,28 \pm 1$ nm și ZnS NPs-DF = $4,28 \pm 1$ nm), indicând astfel o inhibare a aglomerării ZnS NPs obținute, cu circa 50 %.
- Imaginile SEM obținute pe probele de ZnS NPs cu și fără captare de agenți, prezintă aglomerări de nanoparticule, cu limitare în cazul utilizării TRIS și DF. S-au calculat astfel dimensiunile medii (d_{med}) și s-a observat că pentru ZnS NPs d_{med} este de $32,5 \pm 2$ nm, iar pentru ZnS NPs-TRIS sunt valorile d_{med} de 39 ± 2 nm și, respectiv, pentru ZnS NPs-DF d_{med} de $36,1 \pm 2$ nm.
- Analiza EDX a confirmat pe suprafața nanoparticulelor prezența Zn și S în toate probele obținute, dar și elemente specifice ale agenților de captare.
- S-a constatat că structura și proprietățile optice se modifică după utilizarea agentului de captare în reacția chimică de sinteză, prin apariția unor modificări în spectrele UV-vis, valorile benzilor optice (E_g) calculate, crescând de la 3,71 eV pentru ZnS NPs, la 3,83 eV pentru ZnS NPs-TRIS și, respectiv, ZnS NPs-DF.
- Creșterea conductivității în timp, de la 1047 μ S/cm (ZnS NPs) la 1370 μ S/cm (ZnS NPs-DF) și, respectiv, la 1156 μ S/cm (ZnS NPs-TRIS) indică o îmbunătățire a proprietăților electrice ale ZnS NPs, prin folosirea în sinteză a agenților de captare DF și, respectiv, TRIS.
- Materialele studiate în această lucrare, de tipul ZnS NPs, prezintă diferite aplicații datorită activității lor confirmate.
- Îmbunătățirile proprietăților optice, completate prin modificările structurale, obținute prin utilizarea agenților de captare, pot fi utile ca aplicații în domenii precum: optoelectronică, fotocataliză, electrocataliză, dar și ca senzori pentru detectarea de ioni de metale grele.

Contribuții personale

- Cercetările prezentate, originale, ce au avut ca scop obținerea de noi rezultate optime, care să contribuie în studiul proceselor oxidative ale unor sulfuri metalice, în găsirea de soluții eficiente de inhibare a proceselor oxidative.
- Evaluarea procesului de oxidare a ZnS și identificarea unor inhibitori eficienți pentru acest material, care să acționeze cu un randament de peste 90% în condiții optime de reacție (pH 2,5 și 25°C), prin identificarea compusului organic DF3 care acționează cu eficiență mai mare de 98%.
- Evaluarea procesului de oxidare a FeS și testarea a doi compuși organici ca inhibitori ai reacției de oxidare: glicina, care acționează cu o eficiență mai mare de 40% și, respectiv, o nouă bază Schiff grefată cu unități TRIS care acționează cu o eficiență de 44% (compusul ST1).
- Evaluarea procesului de oxidare a PbS și identificarea unor inhibitori din clasa bazelor Schiff grefate cu unități TRIS, care acționează cu randament de inhibare mai mare de 60%, cea mai eficientă fiind structura compusului ST3 ($C_4H_{11}NO_3$).
- Evaluarea procesului de oxidare a $CuFeS_2$ și prezentarea unor inhibitori eficienți din clasa derivaților fenacil ce prezintă eficiență de inhibare mai mare de 50%, și respectiv, din clasa bazelor Schiff grefate cu unități TRIS, ce indică randament de inhibare mai mare de 54%.
- Obținerea de noi materiale de tipul ZnS NPs cu doi agenți de captare, compuși organici (DF1 și TRIS-ST3), ce prezintă modificări structurale și proprietăți optice/spectrale îmbunătățite, care pot oferi aplicabilitate în diverse domenii, precum: electrocataliză, optoelectronică, fotocataliză și ca detectori senzoriali pentru ioni de metale grele.

- Dezvoltare personală prin aprofundarea unor tehnici moderne de analiză, prin participarea pe durata programului doctoral, cu contribuții științifice la 11 manifestări naționale/internaționale, precum și la schimburi de idei într-un proiect internațional (training internațional în anul 2017, în proiectul COST-e-MINDS, <https://www.cost.eu/>).
- Valorificarea rezultatelor obținute în 3 articole științifice ISI (factor de impact cumulat de 11,178), din care 2 articole ca prim autor (factor de impact cumulat de 4,823) prin colaborarea de succes cu colegii din Universitatea din Craiova, Universitatea „Dunărea de Jos”, din Galați și Universitatea „A.I. Cuza”, din Iași.

Perspective în cercetarea viitoare

- Investigarea concentrației optime de inhibitori în procesele oxidative la ZnS, inhibitorii organici testați în demersul științific (DF1, DF2 și, respectiv, DF3), dar pentru concentrații mai mari de 1 mM, rezultatele obținute indicând eficiențe încurajatoare pentru studii viitoare.
- Inițierea unor cercetări aplicative în arii zonale, afectate de drenajul acid minier din România, cum ar fi zona Zlatna din județul Alba și zona Copșa Mică din județul Sibiu, iar în acest sens, studiile vor viza obținerea unor probe de sulfuri metalice din zona de interes și testarea acestora în contact cu inhibitorii cu structurile nou sintetizate.
- Testarea unor aplicații ale nanoparticulelor de ZnS ca senzori/sonde de selecție pentru detectarea unor ioni de metale grele, din apele poluante, afectate de drenajul acid minier, din zonele Zlatna și Copșa Mică, unde se înregistrează anual concentrații mari de metale grele (Cu, Pb, Zn și Cd).
- Obținerea de noi materiale cu bază de sulfură metalică și direcționarea aplicabilității acestora către protecția mediului.
- Înscrierea în competiții viitoare cu noi cercetări într-un proiect postdoctoral și realizarea unui stagiu de cercetare extern.

Diseminarea rezultatelor cercetării

Publicații în jurnale indexate ISI

1. **Duinea I.M.**, Cârâc G., Dăbuleanu I., Petcu M., Laura S., Bîrsă L., Chiriță P.
Troilite (FeS) oxidation in the presence of a newly synthesized TRIS-based base.
Rev.Chim. (Bucharest) 70 (7) (2019) p. 2639-2642. (I.F. 1.605)
<https://revistadechimie.ro/pdf/68%20DUINEA%207%2019.pdf>
<https://www.revistadechimie.ro/pdf/ERRATA.pdf>
2. Chiriță P., **Duinea I.M.**, Sandu A.M., Bîrsă L., Sârbu L., Baibarac M., Sava F., Popescu M., Matei E.
Inhibitory effect of three phenacyl derivatives on the oxidation of sphalerite (ZnS) in air-equilibrated acidic solution.
Corrosion Science, 138 (2018) p.154–162. (I.F. 6.355).
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X16314287>
3. **Duinea I.M.**, Sandu A.M., Petcu M., Dabuleanu I., Cârâc G., Chiriță P.
Aqueous oxidation of iron monosulfide (FeS) in the presence of glycine.
Journal of Electroanalytical Chemistry 804 (2017) p. 165–170. (I.F. 3.218).
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572665717307075>

Publicații în jurnale indexate în baze de date internaționale

1. **Duinea M.I.**, Manea M., Sandu A.M., Ghejan B., Petcu M. și Chiriță P.
The oxidative dissolution of iron monosulfide (FeS): A Cyclic Voltammetry study.
Annals of the University of Craiova, The Chemistry Series, XLIV (2), 2017, p. 75-81.
ISSN 1223-5288.
<http://chimie.ucv.ro/departament/>
2. **Duinea M.I.**, Cârâc G., Dabuleanu I., Sandu A.M., Ghejan B., Birsa L.M., Chiriță P.
The inhibiting effect of Tris (hydroxymethyl) aminomethane (TRIS) on the corrosion of metal iron.
Annals of the University of Craiova 45, 2016, p 22-25. ISSN 1223-5288.
<http://chimie.ucv.ro/departament/>

Premierea rezultatelor cercetari de către UEFISCDI

1. Chiriță P., **Duinea I.M.**, Sandu A.M., Bîrsă L., Sârbu L., Baibarac M., Sava F., Popescu M., Matei E.
Inhibitory effect of three phenacyl derivațives on the oxidation of sphalerite (ZnS) in air-equilibrated acidic solution.
Corrosion Science, 138 (2018) p.154–162. (I.F. 6.355).
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X16314287>,
Q1, I.F. 6.355, Nr. curent 142, Lista 8
<https://uefiscdi.gov.ro/resource-85015?&wtok=&wtkps=XY5dDolwEITvss+CbEsDLncqJp6A0llb0BLKnxjvbsEHO0872cw3MwUI9HSkCOahaR1keeZIEjjW4FUcEaBauuSxKIHNyuphIQ1HU8xrgJUuyg4I0NaVvbabHwI4u4JAIXyiSu1jmTA+bYaEQOvufR4cZRKJVKSRsnfCo9/PQSAqiShR7rFqp//Bv26X6Pvnc3e69XN6rE1oe3rcDQVu1JzOLGZw6lfuLR+8OsN&wchk=9560052de41a35da1b713412c36897d365a41f15>
2. **Duinea I.M.**, Sandu A.M., Petcu M., Dabuleanu I., Cârâc G., Chiriță P.
Aqueous oxidation of iron monosulfide (FeS) in the presence of glycine.
Journal of Electroanalytical Chemistry 804 (2017) p. 165–170. (I.F. 3.218).
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572665717307075>
Q1, I.F. 3.218, Nr. curent 76, Lista 5
<https://uefiscdi.gov.ro/resource-87903%20?&wtok=9f1800a6a128a07d1738245a12568e31309f37e1&wtkps=XY7dDolwDEbfpdcG19WxUd7BmPgEuBWziGIYyIXx3eUnxuhVm+acr1/Flp+JDcPYX5oEZWURUBnFHeZmYGFIMMG+agYIneVFpFK+0NVpEeVcXJ6LKWRE7c8gQ5znhBmGN8GHNxWIGLEMI99vhuCWrtNNOGbcYk/q9bDSiURCWmLNYu3/HFQMv+D0d5RP4Wsbhkayjtng9Qx+RCzR5Qxq7o++raB8vUG&wchk=fa148dfd9727836f132233ac0d9a32a493a0b94b>

Participare la conferințe naționale/internaționale

1. **Duinea M.I.**, Chiriță P., Cârâc G. *Organic compounds with inhibitor effect in the oxidative process on metal sulphides surface.* A 8th Edition of Scientific Conference organized by the Doctoral Schools of “Dunărea de Jos” University of Galați (**CSSD-UDJG 2020**), *Fifth Edition of Scientific Conference of Doctoral Schools from UDJ Galați*, 13-14 Iunie 2020, Galați, România, prezentare orală, S5/5.1/OP.6.7.
<http://www.cssd-udjg.uqal.ro/>

2. **Duinea M.I.**, Cudulbeanu M., Chiriță P., Cârâc G. *Synthesis and characterization of ZnS nanoparticles for the detection of heavy metals ions*. A 8th Edition of Scientific Conference organized by the Doctoral Schools of "Dunărea de Jos" University of Galați (**CSSD-UDJG 2020**), *Fifth Edition of Scientific Conference of Doctoral Schools* from UDJ Galați, 13-14 Iunie 2020, Galați, România, prezentare orală, S5/5.1/OP.6.8. <http://www.cssd-udjg.ugal.ro/>
3. **Duinea I.M.**, Cârâc G., Chirița P., *Oxidative Dissolution of the metal sulfides (Me-S Type Materials) Using Organic Compounds* A 7th Edition of Scientific Conference organized by the Doctoral Schools of "Dunărea de Jos" University of Galați (**CSSD-UDJG 2019**), *Fifth Edition of Scientific Conference of Doctoral Schools* from UDJ Galați, 13-14 Iunie 2019, Galați, România, prezentare orală, S5/5.1/OP.5.1.9. <http://www.cssd-udjg.ugal.ro/>
4. **Duinea I. M.**, Cârâc G., Chirița P., *The Effect of Synthesized TRIS-based Schiff on the Oxidative Dissolution of Iron Monosulfide (FeS)* A 7th Edition of Scientific Conference organized by the Doctoral Schools of "Dunărea de Jos" University of Galați (**CSSD-UDJG 2019**), *Fifth Edition of Scientific Conference of Doctoral Schools* from UDJ Galați, 13 - 14 Iunie 2019, Galați, România, prezentare poster S5/5.1/PP.5.1.2. <http://www.cssd-udjg.ugal.ro/>
5. **Duinea I. M.**, Cârâc G., Chirița P., Bîrsă L.M., *Efficient oxidation of metal sulfides using tris-based Schiff to construct advanced electrode active materials*. 20th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (**RICCCE 2019**) 4 – 7 September 2019 Mamaia-Constanța, România, la secțiunea S3/36. <http://riccce20.chimie.upb.ro/>
6. **Duinea I. M.**, Cârâc G., Petcu A., Dăbuleanu I., Simionescu A., Chirița P., *Dizolvarea oxidativa a sulfurilor metalice (MeS)*. A VIII-a ediție a Simpozionul Național de Chimie, Craiova, 2018- prezentare orală, S1/OP3. <http://chimie.ucv.ro/simpchim/>
7. **Duinea I. M.**, Cârâc G., Ghigu Ș., Ghejan B., Sandu A.M., Dabuleanu I., Bîrsă L., Chirița P., *Inhibarea dizolvarii oxidative a monosulfurii de fier FeS*. XXXV-a Conferinta Nationala de Chimie, Călimanesti Căciulata, România, 2018 prezentare poster, S3/PP5. www.conferinta.oltchim.ro
8. **Duinea I. M.**, Cârâc G., Manea M., Chirița P., *The Oxidativ Dissolution of FeS in the presence of Glycine solusion*. A 6th Edition of Scientific Conference organized by the Doctoral Schools of "Dunărea de Jos" University of Galați (**CSSD-UDJG 2018**), *Fifth Edition of Scientific Conference of Doctoral Schools* from UDJ Galați, 7 - 8 Iunie 2018, Galați, România, prezentare poster, S5/PP 5.1.4. <http://www.cssd-udjg.ugal.ro/>
9. **Duinea I. M.**, Cârâc G., Ghejan B., Sandu A.M., Petcu M., Bîrsă L., Chirița P., *The Oxidativa Dissolution of Pyrite in the Presence of New Synthesized Organic Compounds*. International Conference on Chemical Engineering (ICCE), Iași, România, 2018, prezentare poster, S3/PP11. www.ch.tuiasi.ro

10. **Duinea I. M.**, Cârâc G., Ghejan B., Sandu A.M., Bîrsă L., Chiriță P., *The oxidativa dissolution of pyrite in the presence of 1-(5-bromo-2-hydroxyphenyl)-1-oxaethan-2-yl-N,N-diethyldithiocarbamate*. 20th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (RICCCE), Brașov, România, **2017**- prezentare poster, S3/50.
<http://riccce20.chimie.upb.ro/>
11. **Duinea I.M.**, David D., Cârâc G. *Solvent effect in electrochemical properties of neodymium oxide of micro and nanoparticles*. A 5th Edition of Scientific Conference organized by the Doctoral Schools of "Dunărea de Jos" University of Galați (**CSSD-UDJG 2017**), Fifth Edition of Scientific Conference of Doctoral Schools from UDJ Galați, **2017**- prezentare orală S3/OP 3.1.
<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/>
12. **Duinea I. M.**, Sandu A.M., Petcu M., Ghejan B., Simionescu A., Cârâc G., Chiriță P., *Dizolvarea oxidativă a unor materiale de tipul sulfurilor minerale*. A 9-a ediție a Simpozionul Național de Chimie, Craiova, România, 27 Noiembrie **2017**- prezentare orală S1/OP2.
<http://chimie.ucv.ro/simpchim/>
13. **Duinea I.M.**, Cârâc G., Ghejan B., Sandu A.M., Petcu A., Chiriță P., *Dizolvarea oxidativă a FeS₂ în prezența histidinei*. A 8-a editie a Simpozionul Național de Chimie, Craiova, 26 Noiembrie **2016** România, prezentare orală S1/ OP6.
<http://chimie.ucv.ro/simpchim/>

Activitate în cercetarea științifică

1. **Tehnician de cercetare** în proiectul de cercetare 51/2012 (2016) "The study of the effect of organic complexing agents of Fe(III) or Fe(II) on iron monosulfide oxidative" din Universitatea din Craiova, director de proiect Conf. dr. Paul Chiriță.
<http://www.chem.uaic.ro/files/File/ecafe/Project.html>
2. **Asistent de cercetare-student doctorand** în proiectul de cercetare PN III nr 75PED/2017 ,, Advanced anodic materials for improved performance and durability,, din Universitatea din Craiova, director de proiect Lect. Dr. Nicoleta Cioateră.
<http://chimie.ucv.ro/expand/index.htm>
3. **Participare la training internațional**
Electrochemical processing methodologies and corrosion protection for device and systems miniaturization (e-MINDS). Training School, Schwäbisch Gmünd, Germany, April 2-6, 2017.
<https://www.e-minds.ch/>

Bibliografie selectivă

- [1] **M.I. Duinea**, A.M. Sandu, M.A. Petcu, I. Dăbuleanu, G. Cârâc, P. Chiriță, *Aqueous oxidation of iron monosulfide (FeS) in the presence of glycine*, J. Electroanal. Chem. 804 (2017) 165–170.
- [2] M. Keim, G. Markl. *Weathering of galena: mineralogical processes, hydrogeochemical fluid path modeling, and estimation of the growth rate of pyromorphite*. Am Miner 100 (2015) 1584–1594.

- [3] L. George, N. Cook, C. Ciobanu, B. Wade. *Trace and minor elements in galena: a reconnaissance LA-ICP-MS study*. Am Miner 100(2–3) (2015) 548–569.
- [4] P. Chiriță, **M.I. Duinea**, A. Sandu, L. Bîrsă, L. Sarbu, M. Baibarac, F. Sava, M. Popescu, E. Matei, Inhibitory effect of three phenacyl derivatives on the oxidation of sphalerite (ZnS) in air-equilibrated acidic solution, Corrosion Science, 138 (2018) 154–162.
- [5] **M.I. Duinea**, G. Cârâc, I.D. Dăbuleanu, M.A. Petcu, L.G. Sarbu, M.L. Bîrsă, P. Chiriță. *troilite (FeS) oxidation in the presence of a newly synthesized TRIS-based base*. Rev.Chim. (Bucharest). 70 (7) (2019) 2639-2642.
- [6] C.G. Weisener, R.St.C. Smart, A.R. Gerson, *Kinetics and mechanisms of the leaching of low Fe sphalerite*, Geochim. Cosmochim. Acta 67 (2003) 823–830.
- [7] C.G. Weisener, R.St.C. Smart, A.R. Gerson, *A comparison of the kinetics and mechanism of acid leaching of sphalerite containing low and high concentrations of iron*, Int. J. Miner. Process. 74 (2004) 239–249.
- [8] S. Ghassa, H. Abdollahi, M. Gharabaghi, S. C. Chelgani, M. Jafari, *The Surface Chemistry Characterization of Pyrite, Sphalerite and Molybdenite after Bioleaching*, 22nd International Biohydrometallurgy Symposium, 262 (2017) 487-491, ISSN: 1662-9779.
- [9] Y. Li, G. Qian, J. Li, A.R. Gerson, *Kinetics and roles of solution and surface species of chalcopyrite dissolution at 650 mV*, Geochim. Cosmochim. Acta 161 (2015) 188–202.
- [10] Y. Mikhlin, Y. Tomashevich, *Pristine and reacted surfaces of pyrrhotite and arsenopyrite as studied by X-ray absorption near-edge structure spectroscopy*, Phys. Chem. Miner. 32 (2005) 19–27.
- [11] A.R. Pratt, I.J. Muir, H.W. Nesbitt, *X-ray photoelectron and Auger electron spectroscopic studies of pyrrhotite and mechanism of air oxidation*, Geochim. Cosmochim. Acta 58 (1994) 827–841.
- [12] T. Tuken, B Yazıcı, M. Erbil, *The corrosion behaviour of polypyrrole coating synthesized in phenylphosphonic acid solution*. Appl. Surf. Sci., 252 (2006) 2311-2318.
- [13] P. Chiriță, *Iron monosulfide (FeS) oxidation by dissolved oxygen: Characteristics of the product layer*. Surf. Interface Anal. 41 (2009) 405–411.
- [14] P. Chiriță, M. Descostes, M.L. Schlegel, *Oxidation of FeS by oxygen-bearing acidic solutions*. J. Colloid Interface Sci. 321 (2008) 84–95.
- [15] L.C. Roberts, S.J. Hug, T. Ruettimann, M.M. Billash, A.W. Khan, M.T. Rahman, *Arsenic removal with iron(II) and iron(III) in waters with high silicate and phosphate concentrations*. Environ. Sci. Technol., 38 (2004) 307–315.
- [16] C.A. Constantin, P. Chiriță, C.E. Badica, L.M. Bîrsă, E. Matei, I. Baltog, M.L. Schlegel, *The effect of some new organic inhibitors on the oxidative dissolution of iron monosulfide (FeS)*. Goldschmidt Conference 2013, Florence, Italy, August 25-30, 2013.
- [17] C.M.V.B. Almeida, B.F. Giannetti, *A new and practical carbon paste electrode for insoluble and ground samples*, Electrochem. Commun. 4 (2002) 985–988.
- [18] P. Chiriță, *Aqueous oxidation of iron monosulfide (FeS) by molecular oxygen*, Miner. Process. Extr. Metall. Rev. 37 (2016) 305–310.
- [19] **M.I. Duinea**, C.E. Badica, M.L. Schlegel, P. Chiriță, *Effect of sulfosalicylic acid on iron monosulfide (FeS) oxidativa dissolution in aerated acidic solutions*. Goldschmidt 8-13 iunie 2014, Sacramento, SUA, (www.goldschmidt.com)
- [20] C.E. Badica, **M.I. Duinea**, L.M. Bîrsă, M.A. Baibarac, E. Matei, P. Chiriță, *The effect of some synthetic organic compounds on the oxidativa dissolution of iron monosulfide (FeS)*. Book of abstracts. 24th Annual V.M. Goldschmidt Conference Sacramento, (2014) 95.
- [21] **M.I. Duinea**, G. Cârâc, I. Dabuleanu, A.M. Sandu, B. Ghejan, L.M. Bîrsă, P. Chiriță, *The inhibiting effect of Tris (hydroxymethyl) aminomethane (TRIS) on the corrosion of metal iron*, Annals of the University of Craiova. XLIII, 1 (2016) 48-53.
- [22] R. Rossetti, R. Hull, J.M. Gibson, L.E. Brus, *Excited electronic states and optical spectra of ZnS and CdS crystallites in the 15 to 50 Å size range: Evolution from molecular to bulk semiconducting properties*. J. Chem. Phys. (1985) 82, 552–559.
- [23] M. Kuppayee, G. Vanathi, K. Nachiyar, V. Ramasamy, *Synthesis and characterization of Cu²⁺ doped ZnS nanoparticles using TOPO and SHMP as capping agents*, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 6779.

- [24] H.F. Steger, L.E. Desjardins, *Oxidation of sulfide minerals, 4. Pyrite, chalcopyrite and pyrrhotite*, Chem. Geol. 23 (1978) 225–237.
- [25] M. El Belghiti, Y. Karzazi, A. Dafali, B. Hammouti, F. Bentiss, I.B. Obot, I. Bahadur, E.E. Ebenso, *Experimental, quantum chemical and Monte Carlo simulation studies of 3,5-disubstituted-4-amino-1,2,4-triazoles as corrosion inhibitors on mild steel in acidic medium*, J. Mol. Liq. 218 (2016) 281–293.
- [26] S.N. White, *Laser Raman spectroscopy as a technique for identification of seafloor hydrothermal and cold seep minerals*, Chem. Geol. 259 (2009) 240–252.
- [27] Y. C. Cheng, C.Q. Jin, F. Gao, X.L. Wu, W. Zhong, S.H. Li, P.K. Chu, *Raman scattering study of zinc blende and wurtzite ZnS*, J. Appl. Phys., 106 (2009) 123505.
- [28] P. Chiriță, A. Samide, O. Rusu, M. Preda, *Investigations on the oxidativa degradation of pyrite with hydrogen peroxide in phosphate medium*, Rev. Chim. 54 (2003) 950–953.
- [29] J.E. Thomas, R.St.C. Smart, W.M. Skinner, *Kinetic factors for oxidative and non-oxidative dissolution of iron sulfides*. Minerals Engineering 13 (2000) 1149–1159.
- [30] P. Acero, J. Cama, C. Ayora, *Sphalerite dissolution kinetics in acidic environment*, Appl. Geochem. 22 (2007) 1872–1883.
- [31] G.J. Janz, J.W. Coutts, J.R. Downey, E. Roduner, *Raman studies of sulfur-containing anions in inorganic polysulfides*. Potassium polysulfides, Inorg. Chem. 15 (1976) 1755–1759.
- [31] P. Chiriță, C.E. Badica, C.A.† Constantin, L.M. Bîrsă, E. Matei, M. Baibarac, *Influence of 2,2'-bipyridine on oxidative dissolution of iron monosulfide*. Surf. Interface Anal. 46 (2014) 842–846.
- [32] **M.I. Duinea**, M. Manea, A. Sandu, B. Ghejan, M. Petcu, P. Chiriță, *The oxidativa dissolution of iron monosulfide (FeS): A Cyclic Voltammetry study*, Annals of the University of Craiova, The Chemistry Series, XLIV (2) (2017) 75–81.
- [33] W. Qafsaoui, M.W. Kendig, H. Perrot, H. Takenouti, *Coupling of electrochemical techniques to study copper corrosion inhibition in 0.5 mol L⁻¹ NaCl by 1-pyrrolidine dithiocarbamate*, Electrochim. Acta 87 (2013) 348–360.
- [34] **M.I. Duinea**, A.M. Sandu, M.A. Petcu, I. Dăbuleanu, G. Cârâc, P. Chiriță, *Aqueous oxidation of iron monosulfide (FeS) in the presence of glycine*, J. Electroanal. Chem. 804 (2017) 165–170.
- [35] C.B. Tabelin, S. Veerawattananun, M. Ito, N. Hiroyoshi, T. Igarashi, *Pyrite oxidation in the presence of hematite and alumina: II. Effects on the cathodic and anodic half-cell reactions*, Sci. Total Environ. 581–582 (2017) 126–135.
- [36] A. Ata, K. Soner, *Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies*. J. Clean. Prod. 14 (2006) 1139–1145.
- [37] J. Liu, D. A. Aruguete, J. R. Jinschek, J. D. Rimstidt, M. F. Hochella, *The non-oxidative dissolution of galena nanocrystals: Insights into mineral dissolution rates as a function of grain size, shape, and aggregation state*. Geochim. Cosmochim. Acta 72 (2008) 5984–5996.
- [38] D.T. Juravle, *Geologie Generală*. Editura STEF Iași. (2015) 157–178, ISBN: 978-606-575-513-0.
- [39] C. Heidel, M. Tichomirowa, C. Bretkopf, *Sphalerite oxidation pathways detected by oxygen and sulfur isotope studies*, Appl. Geochem. 26 (2011) 2247–2259.
- [40] F. Frau, C. Ardaù, L. Fanfani, *Environmental geochemistry and mineralogy of lead at the old mine area of Baccu Locci (south-east Sardinia, Italy)*. J. Geochem. Explor. (2009) 100, 105–115.
- [41] A.A. Chen, *Kinetics of leaching galena concentrates with ferric fluorsilicate solution*, (1992) 10–70.
- [42] M.B.J. Lindsay, P.D. Condon, J.L. Jambor, K.G. Lear, D.W. Blowes, C.J. Ptacek, *Mineralogical, geochemical, and microbial investigation of a sulfide-rich tailings deposit characterized by neutral drainage*. Appl. Geochem. 24 (2009) 2212–2221.
- [43] R. Woods, *Oxidation of ethyl xanthate on platinum, gold, copper, and galena electrodes. Relation to the mechanism of mineral flotation*, J. Phys. Chem. 75 (1971) 354–362.

- [44] A. Ruiz-Sanchez, G.T. Lapidus, *Study of chalcopyrite leaching from a copper concentrate with hydrogen peroxide in aqueous ethylene glycol media*. Hydrometallurgy, 169 (2017) 192-200.
- [45] J. Hu, G. Tian, F. Zi, X. Hu, *Leaching of chalcopyrite with hydrogen peroxide in 1-hexyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate ionic liquid aqueous solution*. Hydrometallurgy, 169 (2017) 1-8.
- [46] C.A. Constantin, P. Chiriță, *Oxidativa dissolution of pyrite in acidic media*, J. Appl. Electrochem. 43 (2013) 659–666.
- [47] X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, A. Alivisatos, *Shape control of CdSe nanocrystals*, Nature 404 (2000), 59–61.
- [48] X. Fang, T. Zhai, U.K. Gautam, *ZnS nanostructures: from synthesis to applications*, Progress in Materials Science, 56, 2 (2011) 175–287.
- [49] R. Zein, I. Alghoraibi, *Influence of Bath Temperature and Deposition Time on Topographical and Optical Properties of Nanoparticles ZnS Thin Films Synthesized by a Chemical Bath Deposition Method*, Journal of Nanomaterials (2019) 13.
- [50] D. Ayodhya, G. Veerabhadram, *Fabrication of Schiff base coordinated ZnS nanoparticles for enhanced photocatalytic degradation of chlorpyrifos pesticide and detection of heavy metal ions*. Journal of Materiomics. 5, 3 (2019) 446-454.
- [51] M.B. Zaman, T. Chandel, K. Dehury, P. Rajaram, *Synthesis and characterization of spin-coated ZnS thin films*, AIP Conference Proceedings 1953 (2018) 100066.
- [52] F. Zhong, Z. Wu, J. Guo, D. Jia, *Ni-doped ZnS nanospheres decorated with Au nanoparticles for highly improved gas sensor performance*, Sensors, 18, 9 (2018) 2882.
- [53] N. Kaur, S. Kaur, J. Singh, M. Rawat, *A review on zinc sulphide nanoparticles: from synthesis, properties to applications*,” Journal of Bioelectronics and Nanotechnology, 1, 1 (2016) 5.
- [54] S. Pratap, J. Prasad, R. Kumar, K. Murari, S. S. Singh, *Preparation and characteristics of IR window grade zinc sulphide powder*,” Defence Science Journal, 46,4 (1996) 215– 22.
- [55] X. Yan G. Feng, C. Yang, S. Wang, S. Zhou, *Random lasing in Cr:ZnS microstructure-textured grooves*, Laser Physics, 26, 4 (2016) 045702.
- [56] H.C. Chien, C.-Y. Cheng, M.-H. Mao, *Continuous wave operation of SiO₂ sandwiched colloidal CdSe/ZnS quantumdot microdisk lasers*, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 23, 5 (2017) 1–5.