



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00334**

(22) Data de depozit: **16.04.2010**

(41) Data publicării cererii:
28.02.2012 BOPI nr. 2/2012

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
ELECTROCHIMIE ȘI MATERIE
CONDENSATĂ,
STR. DR.AUREL PĂUNESCU PODEANU
NR.144, TIMIȘOARA, TM, RO

(72) Inventatori:
• CHIRITA MIHAILA ION MARIUS,
STR. PIATRA CRAIULUI NR.3, SC.D2+3,
AP.26, TIMIȘOARA, TM, RO;
• BANICA RADU, STR. HOREA NR.180,
DEVA, TM, RO;
• GROZESCU IOAN, STR. DUNĂREA
NR.160, GHIRODA, TM, RO

(54) **PROCEDEU DE SINTEZĂ A MICROPARTICULELOR DE
CARBONAT DE FIER (FeCO₃) PRIN DESCOMPUNEREA
HIDROTERMALĂ A COMPLEXULUI Fe-EDTA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de obținere a microparticulelor de carbonat de fier în stare cristalină pură, prin descompunere termală, microparticulele având proprietăți controlate și fiind utilizate ca precursori în procesele ulterioare de sinteză a hematitei și magnetitei. Metoda conform invenției constă în descompunerea hidrotermală a complexului Fe - etilendiaminătetraacetat, în prezența ureei, plecând de la sulfatul dublu de fier și amoniu [FeNH₄ (SO₄)₂ 12H₂O], și Na₄ - etilendiaminătetraacetat ca principali precursori, la o temperatură de lucru cuprinsă între 225... 275°C și o presiune de 30...50 barr, cuun control riguros al dimensiunilor și proprietăților morfostructurale ale microcristalelor de carbonat de fier, pe toată perioada procesului, cuprinsă între 20...28 h, în funcție de mărimea dorită a particulelor.

Revendicări: 1
Figuri: 4

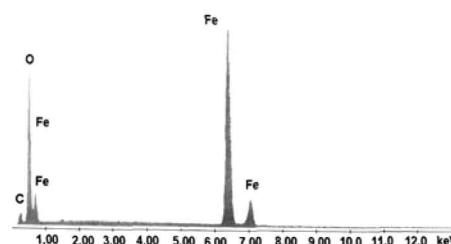


Fig. 2



**PROCEDEU DE SINTEZA A MICROPARTICULELOR DE CARBONAT DE FIER
(FeCO₃) PRIN DESCOMPUNEREA HIDROTERMALA A COMPLEXULUI
Fe-EDTA**

Domeniul tehnic: metode noi de sinteza

Carbonatul de fier (FeCO₃) denumit și *siderita* este un compus chimic care poate fi folosit ca precursor pentru prepararea diferitelor oxizi ferici cum ar fi hematita și maghemita, (alfa Fe₂O₃, gama Fe₂O₃), sau a oxidului feroferic (magnetita-Fe₃O₄). El cristalizează în sistemul hexagonal, iar cristalele au forma romboedrală. Termodinamica proceselor în care este implicat carbonatul de fier a fost studiată în legătură cu mai multe domenii de cercetare cum ar fi geologia, oceanografia, sedimentologia, tratamentul apei și coroziunea oțelului. El are de asemenea un rol de maximă importanță în stocarea la mare adâncime a bioxidului de carbon (CO₂).

Studii anterioare asupra descompunerii termale a complexului Fe-EDTA indică faptul că temperatura optimă caracteristică desfășurării acestui proces este situată în jurul valorii de 140°C, iar autoclavarea complexului Fe(OH)₃-EDTA a condus la descompunerea chelatului într-un interval de temperatură cuprins între 180°C - 275°C.

Bazându-ne pe aceste date, am dezvoltat o procedură experimentală de sinteză a microparticulelor de carbonat de fier în formă cristalină pură, prin descompunerea hidrotermală a complexului Fe-EDTA în prezenta ureei, plecând de la sulfatul dublu de fier și amoniu (FeNH₄(SO₄)₂·12H₂O) și Na₄-etilendiaminatetracetat (Na₄EDTA) ca principali precursori. Literatura de specialitate nu prezintă informații referitoare la un astfel de procedeu de obținere a carbonatului de fier.

Invenția se referă la un procedeu de obținere a microcristalelor de carbonat de fier în mediu lichid, la valori ale temperaturii situate în jurul celei de 250°C și presiunea cuprinsă între 30 și 50 barr, prin descompunerea hidrotermală a complexului Fe-EDTA (Ethilenediamine Tetraacetic Acid) cu un control riguros al dimensiunilor și proprietăților morfostructurale ale acestuia.

Se cunosc procedee pentru sinteza hidrotermală prin procedeul clasic a nanocristalelor oxidice în soluții acide sau bazice, la diferite temperaturi și grade de umplere a incintei de sinteză. Dezavantajele acestora constau în ceea ce procesul

de sinteza necesita prezenta unor aditivi, dimensiunea particulelor este situata in afara domeniului micrometric, dispersia dimensionala a particulelor este mare, iar calitatea materialului obtinut este scazuta. Unul dintre cele mai mari dezavantaje ale metodelor hidrotermale de obtinere a carbonatului de fier este insa acela ca, in cele mai multe cazuri, se obtin structuri cristaline polimorfe ale oxidului feric cum ar fi hematita / maghemita cu carbonat de fier sau magnetita cu carbonat de fier.

In literatura de specialitate exista extrem de putine date referitoare la metodele de sinteza a carbonatului de fier in urma carora s-au obtinut cristale care prezinta spectre de difractie caracteristice starii cristaline pure, cu pik-uri aferente acesteia, distincte.

Procedeul de obtinere a microcristalelor de carbonat de fier conform inventiei, inlatura dezavantajele mentionate mai sus prin aceea ca se pot obtine materiale de calitate superioara cu un consum redus de energie si timp, in lipsa aditivilor de sinteza care ulterior trebuie indepartati prin diverse procedee post autoclavare, pe baza descompunerii in mediul de sinteza din incinta a complexului Fe-EDTA in prezenta unui mediu bazic, stimuland astfel procesul de cristalizare si dispersia dimensionala a nanoparticulelor.

Procedeul conform inventiei prezinta avantajul ca se obtin materiale cristaline de calitate superioara, cu dimensiune, faza cristalina, dispersie dimensionala mica si proprietati, noi sau imbunatatite, controlate.

Se da in continuare un exemplu de realizare a inventiei referitor la sinteza microcristalelor de carbonat de fier pe baza descompunerii in mediul de sinteza din incinta de reactie a complexului Fe-EDTA in prezenta unui mediu bazic, stimuland astfel procesul de cristalizare si dispersia dimensionala a microparticulelor.

Prin procedeul descris in continuare s-au obtinut microcristale de carbonat de fier al caror spectru de difractie prezinta pik-uri aferente tuturor planelor de difractie ale acestuia si care pot facilita o identificare rapida si neechivoca a acestei forme cristaline, in stare pura. Procedeul de sinteza a microcristalelor de carbonat de fier, conform inventiei, are loc in patru secvente distincte, dupa cum urmeaza:

Secventa 1 – se desfasoara in doua etape. In prima etapa solutia apoasa de sulfat dublu de fier si amoniu - $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ - se amesteca intr-un pahar Berzelius cu Na_4EDTA pana se obtine un lichid de culoare rosietica, iar in cea de-a doua etapa se amesteca intr-un pahar Berzelius ureea cu apa dublu distilata pana la

dizolvarea ureei. In cadrul acestei secvente, in prima etapa, fierul este complexat de catre complexonul Na_4EDTA ;

Secventa 2 - se amesteca solutia obtinuta in prima etapa a secventei 1 cu solutia obtinuta in etapa a doua a aceleesi secvente, iar amestecul rezultat se introduce intr-o autoclava de teflon rigidizata cu o manta de otel, intrun procent de umplere de 80%;

Secventa 3 - se incalzeste programat autoclava pana la atingerea unei temperaturi de proces in jurul valorii de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ si o presiune de 30 - 50 barr, in functie de gradul de umplere al autoclavei si se mentine la aceasta temperatura si presiune constante o perioada de timp cuprinsa intre 20 h si 28 h, in functie de dimensiunea microparticolelor pe care ne propunem sa le obtinem;

Secventa 4 - se filtreza si se spala nanoparticulele obtinute cu apa deionizata, dupa care se usuca si se ambaleaza.

Urmand aceste secvente, s-au obtinut microcristale de carbonat de fier de inalta puritate. Spectrul de difractie prezentat in figura 1 scoate in evidenta pik-urile aferente tuturor planelor de difractie ale carbonatului de fier si ele permit o identificare rapida si neechivoca a formei cristaline a produsului final.

Figura 2, reprezentand spectrul EDAX al compusului cristalin sintetizat prin procedeul descris, pune in evidenta faptul ca produsul final nu contine alte elemente chimice in afara carbonului, oxigenului si fierului, reconfirmand faptul ca microcristalele sunt de inalta puritate.

In figura 3, imaginea realizata cu Microscopul electronic de baleiaj (SEM), la magnificatita de 800X, ne indica atat geometria romboedrala, cat si dimensiunea micrometrica a cristalelor de carbonat de fier sintetizate prin procedura ce face obiectul inventiie.

Pentru a confirma natura feromagnetica a microcristalelor de carbonat de fier, in Fig. 4 este prezentata dependenta magnetizarii masice de intensitatea campului magnetic cu o magnetizare de saturatie in jur de 1 emu/gr . Faptul ca susceptibilitatea magnetica prezinta un maxim, ne confirma neechivoc natura feromagnetica a acestui produs.

Revendicari:

Procedeu de obtinere a microparticulelor de carbonat de fier in stare cristalina pura cu proprietati controlate **caracterizat prin aceea ca** o solutie apoasa de sulfat dublu de fier si amoniu ($\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) se amesteca cu Na_4EDTA si se obtine un compus lichid de culoare rosietica ce se amesteca cu o solutie obtinuta prin dizolvarea ureei in apa dublu distilata, iar amestecul rezultat se omogenizeaza si se introduce intr-o autoclava de teflon cu manta de otel in procent de umplere de 80% care se incalzeste programat pana la atingerea unei temperaturi de proces situata in jurul valorii de 250°C si o presiune de 30 - 50 barr, mentinandu-se la aceasta temperatura si presiune constante un timp cuprins intre 20h si 28h, functie de dimensiunea proiectata a nanoparticulelor.

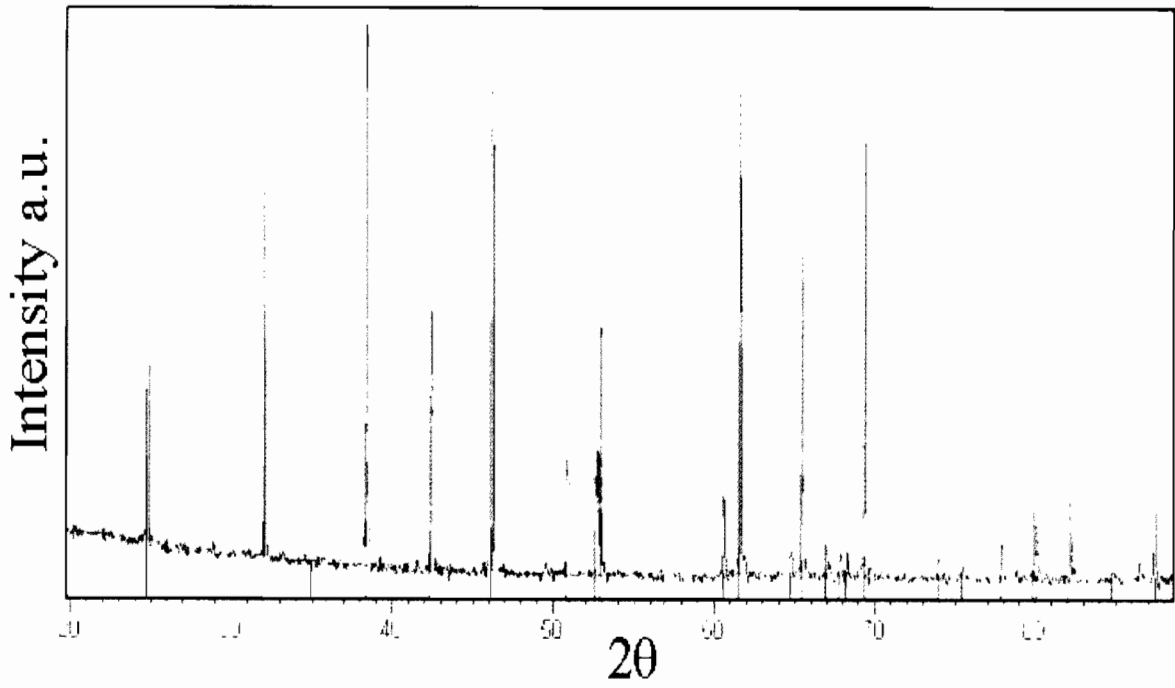


Figura 1. Spectrul de difracție aferent microcristalelor de carbonat de fier

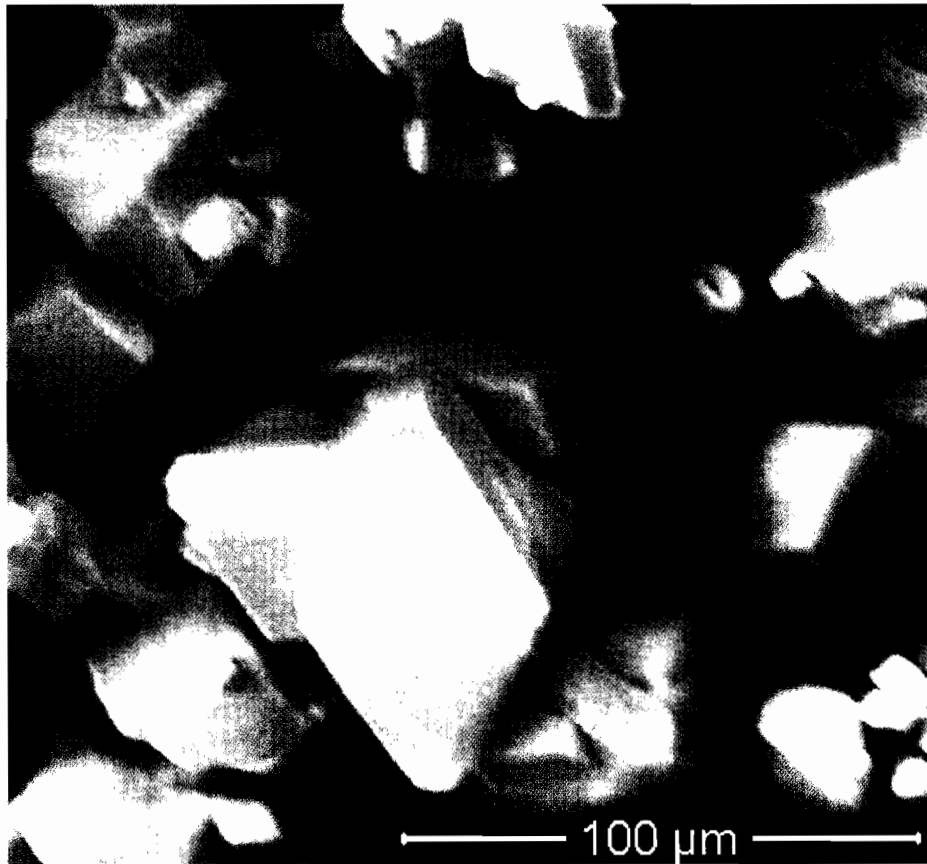


Figura 3. Imagine SEM a microcristalelor de carbonat de fier

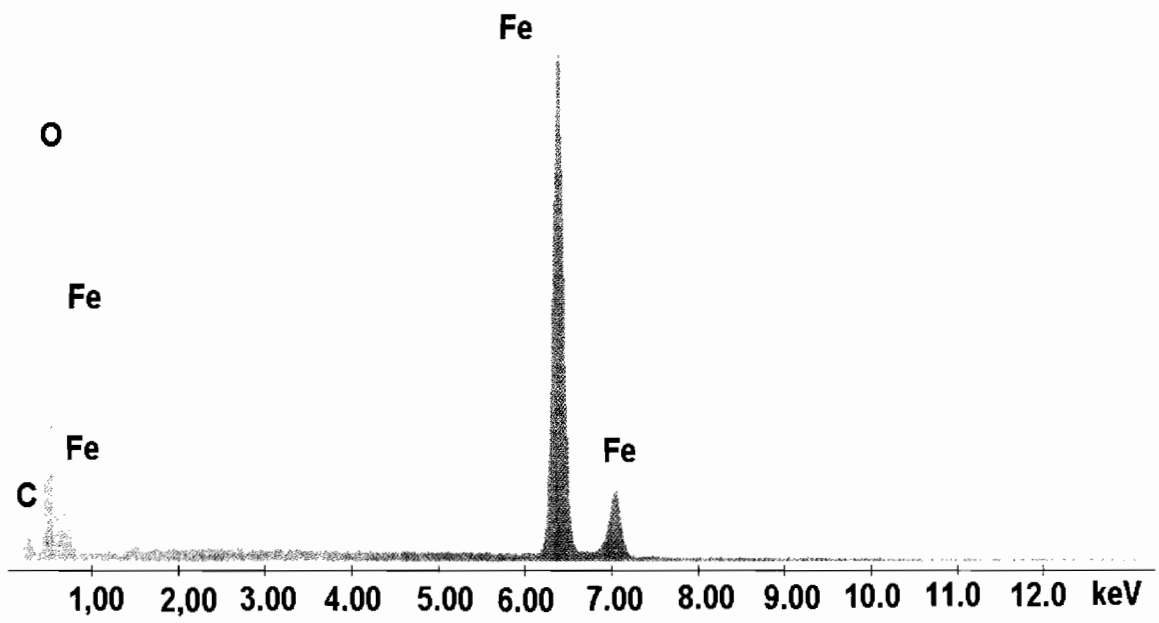


Figura 2. Spectrul EDAX aferent microcristalelor de carbonat de fier

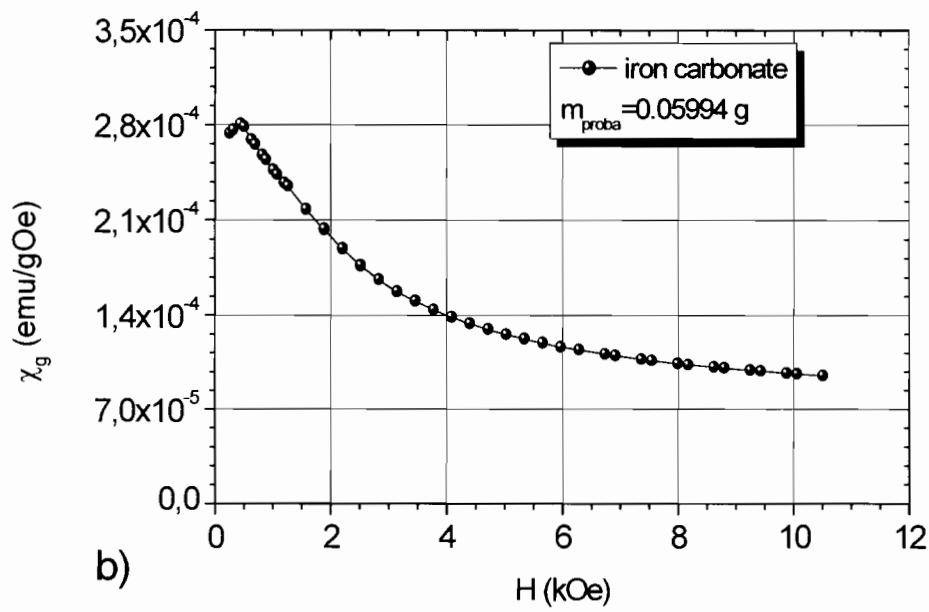
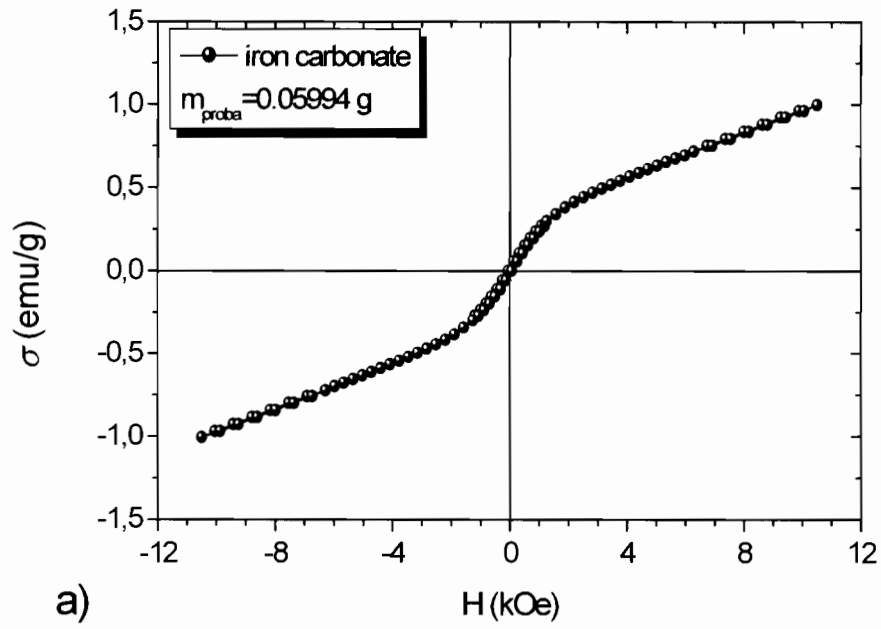


Figura 4. a) curba de histereza aferenta carbonatului de fier;
b) dependenta susceptibilitatii de Intensitatea campuluiimagnetic