



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

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

(22) Data de depozit: **16/04/2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/05/2016** BOPI nr. **5/2016**

(41) Data publicării cererii:  
**28/02/2012** BOPI nr. **2/2012**

(73) Titular:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
ELECTROCHIMIE ȘI MATERIE  
CONDENSATĂ - INCEMC TIMIȘOARA,  
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, HD, RO;**  
• **GROZESCU IOAN, STR.DUNĂREA  
NR.160, GHIRODA, TM, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**CN 1374254 (A); C.GHEORGHIU,  
C.PANAIT, "CHIMIA - MANUAL PENTRU  
CLASA A VII-A", CAP.8.4.5., P.177,  
MINISTERUL ÎNVĂȚĂMÂNTULUI -  
ED. DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ, R.A.,  
BUCUREȘTI, 1993**

(54) **PROCEDEU DE SINTEZĂ A MICROPARTICULELOR DE  
CARBONAT DE FIER (FeCO<sub>3</sub>) PRIN DESCOMPUNEREA  
HIDROTERMALĂ A COMPLEXULUI Fe-EDTA**



# RO 127145 B1

1           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  
3   30 și 50 bari, prin descompunerea hidrotermală a complexului Fe-EDTA (acid etilendiamino-  
tetraacetic) cu un control riguros al dimensiunilor și proprietăților morfostructurale ale acestuia.

5           Din literatura de specialitate se cunosc procedee pentru sinteza hidrotermală, prin  
procedeul clasic, a microcristalelor oxidice în soluții acide sau bazice, la diferite temperaturi și  
7   grade de umplere a incintei de sinteză.

**CN 1374254** se referă la un procedeu de obținere a oxidului feric de înaltă puritate, din  
9   ferite în care, într-o etapă a procedeuului, pornind de la sulfatul feros, se obține carbonatul de  
fier prin acidoliză, hidroliză, epurare și dublă descompunere cu carbonat de amoniu.

11          De asemenea, este cunoscut faptul că respectivul carbonat de fier se poate obține prin  
reacția dintre sulfatul de fier și un carbonat alcalin [C. Gheorghiu, C. Panait, Chimie, Manual  
13   **pentru clasa a VII-a, Ed. Didactică și Pedagogică - R.A., București, 1997, cap. 8.4.5.,**  
**pag. 177].**

15          Dezavantajele acestor procedee constau în aceea că procesul de sinteză necesită pre-  
zența unor aditivi, dimensiunea particulelor este situată în afara domeniului micrometric, dis-  
17   persia dimensională a particulelor este mare, iar calitatea materialului obținut este scăzută. Unul  
dintre cele mai mari dezavantaje ale metodelor hidrotermale de obținere a carbonatului de fier  
19   este însă acela că, în cele mai multe cazuri, se obțin structuri cristaline polimorfe ale oxidului  
feric, cum ar fi hematita/maghemita cu carbonat de fier, sau magnetita cu carbonat de fier.

21          Carbonatul de fier ( $\text{FeCO}_3$ ), denumit și siderită, este un compus chimic ce poate fi folosit  
ca precursor pentru prepararea diferiților oxizi ferici, cum ar fi hematita și maghemita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  
23    $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), sau a oxidului feroferic (magnetita -  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Acesta cristalizează în sistemul hexa-  
gonal, iar cristalele au forma romboedrică. Termodinamica proceselor în care este implicat  
25   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. Compusul are,  
27   de asemenea, un rol de maximă importanță în stocarea la mare adâncime a bioxidului de  
carbon ( $\text{CO}_2$ ).

29          Studii anterioare asupra descompunerii termale a complexului Fe-EDTA indică faptul  
că temperatura optimă, caracteristică desfășurării acestui proces, este situată în jurul valorii de  
31   140°C, iar autoclavarea complexului  $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-EDTA}$  a condus la descompunerea chelatului într-  
un interval de temperatură cuprins între 180 și 275°C.

33          Bazându-ne pe aceste date, am dezvoltat o procedură experimentală de sinteză a  
microparticulelor de carbonat de fier în forma cristalină pură, prin descompunerea hidrotermală  
35   a complexului Fe-EDTA în prezența ureei, plecând de la sulfatul dublu de fier și amoniu  
( $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) și  $\text{Na}_4$ -etilendiaminotetracetat ( $\text{Na}_4\text{EDTA}$ ), ca principali precursori.  
37   Literatura de specialitate nu prezintă informații referitoare la un astfel de procedeu de obținere  
a carbonatului de fier.

39          În literatura de specialitate există extrem de puține date privind metodele de sinteză a  
carbonatului de fier, în urma cărora s-au obținut cristale care prezintă spectre de difracție  
41   caracteristice stării cristaline pure, cu pik-uri aferente acesteia, distincte.

          Procedeul de obținere a microcristalelor de carbonat de fier, conform invenției, înlătură  
43   dezavantajele menționate mai sus prin aceea că o soluție apoasă de sulfat dublu de fier și  
amoniu ( $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), cu o concentrație de 0,525 molar, se amestecă apoi cu o soluție  
45   echimolară de  $\text{Na}_4\text{EDTA}$ , într-un raport volumetric de 1:1, obținându-se un compus lichid de  
culoare roșiatică, ce se amestecă, într-un raport volumetric de 1:3, cu o soluție de concentrație  
47   1,62 molar, obținută prin dizolvarea ureei în apă dublu distilată, iar amestecul rezultat se

# RO 127145 B1

omogenizează și se introduce într-o autoclavă de teflon cu manta de oțel, până la un procent de umplere de 80%, care se încălzește, programat, până la atingerea unei temperaturi de proces de  $250^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$  și o presiune de 30...50 bari, amestecul de reacție menținându-se la această temperatură și presiune un timp cuprins între 20 h și 28 h, în funcție de dimensiunea dorită pentru microparticulele de carbonat de fier care ulterior sunt filtrate, spălate cu apă distilată, uscate și ambalate. 1 3 5

Prin procedeul conform invenției se pot obține materiale de calitate superioară cu un consum redus de energie și timp, în lipsa aditivilor de sinteză care, ulterior, trebuie îndepărtați prin diverse procedee post autoclavare, pe baza descompunerii în mediul de sinteză din incintă a complexului Fe-EDTA, în prezența unui mediu bazic, stimulând astfel procesul de cristalizare și dispersia dimensională a nanoparticulelor. 7 9 11

Procedeul conform invenției prezintă avantajul că se obțin materiale cristaline de calitate superioară, cu dimensiune, fază cristalină, dispersie dimensională mică și proprietăți, noi sau îmbunătățite, controlate. 13

Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției, referitor la sinteza microcristalelor de carbonat de fier pe baza descompunerii în mediul de sinteză din incinta de reacție a complexului Fe-EDTA, în prezența unui mediu bazic, stimulând astfel procesul de cristalizare și dispersia dimensională a microparticulelor. 15 17

Prin procedeul conform invenției s-au obținut microcristale de carbonat de fier al căror spectru de difracție prezintă pik-uri aferente tuturor planelor de difracție ale acestuia, și care pot facilita o identificare rapidă și neechivocă a acestei forme cristaline, în stare pură. Procedeul de sinteză a microcristalelor de carbonat de fier, conform invenției, are loc în patru secvențe distincte, după cum urmează: 19 21 23

Secvența 1 - se desfășoară în două etape. În prima etapă, soluția apoasă de sulfat dublu de fier și amoniu -  $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  - cu o concentrație de 0,525 molar se amestecă într-un pahar Berzelius cu o soluție echimolară de  $\text{Na}_4\text{EDTA}$ , într-un raport volumetric de 1:1, până se obține un lichid de culoare roșiatică, iar în cea de-a doua etapă se amestecă într-un pahar Berzelius ureea cu apa dublu distilată, până la dizolvarea ureei, pentru a se obține o soluție cu o concentrație de 1,62 molar. În cadrul acestei secvențe, în prima etapă, fierul este complexat de către complexonul  $\text{Na}_4\text{EDTA}$ . 25 27 29

Secvența 2 - se amestecă soluția obținută în prima etapă a secvenței 1 cu soluția obținută în etapa a doua a aceleiași secvențe, într-un raport volumetric soluție din etapa 1:soluție din etapa 2 de 1:3, iar amestecul rezultat se introduce într-o autoclavă de teflon, rigidizată cu o manta de oțel, într-un procent de umplere de 80%. 31 33

Secvența 3 - se încălzește programat autoclava până la atingerea unei temperaturi de proces în jurul valorii de  $250^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$  și o presiune de 30...50 bari, în funcție de gradul de umplere al autoclavei, și se menține la această temperatură și presiune constante o perioadă de timp cuprinsă între 20 h și 28 h, în funcție de dimensiunea microparticulelor pe care ne propunem să le obținem. 35 37 39

Secvența 4 - se filtrează și se spală microparticulele obținute cu apă deionizată, după care se usucă și se ambalează. 41

Urmând aceste secvențe, s-au obținut microcristale de carbonat de fier de înaltă puritate. Spectrul de difracție prezentat în fig. 1 scoate în evidență pik-urile aferente tuturor planelor de difracție ale carbonatului de fier, și permit o identificare rapidă și neechivocă a formei cristaline a produsului final. 43 45

Fig. 2, reprezentând spectrul EDAX al compusului cristalin sintetizat prin procedeul descris, pune în evidență faptul că produsul final nu conține alte elemente chimice în afara carbonului, oxigenului și fierului, reconfirmând faptul că microcristalele sunt de înaltă puritate. 47

# RO 127145 B1

1 În fig. 3, imaginea realizată cu Microscopul electronic de baleiaj (SEM), la magnificația  
de 800X, ne indică geometria romboedrică, dar și dimensiunea micrometrică a cristalelor de  
3 carbonat de fier sintetizate prin procedura ce face obiectul invenției.

5 Pentru a confirma natura feromagnetică a microcristalelor de carbonat de fier, în fig. 4  
este prezentată dependența magnetizării masice de intensitatea câmpului magnetic cu o  
magnetizare de saturație în jur de 1 emu/g. Faptul că susceptibilitatea magnetică prezintă un  
7 maxim ne confirmă neechivoc natura feromagnetică a acestui produs.

# RO 127145 B1

## Revendicare

1

Procedeu de obținere a microparticulelor de carbonat de fier în stare cristalină pură, cu proprietăți controlate, **caracterizat prin aceea că** o soluție apoasă, de sulfat dublu de fier și amoniu ( $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), cu o concentrație de 0,525 molar, se amestecă apoi cu o soluție echimolară de  $\text{Na}_4\text{EDTA}$ , într-un raport volumetric de 1:1, obținându-se un compus lichid de culoare roșiatică, ce se amestecă într-un raport volumetric de 1:3 cu o soluție de concentrație 1,62 molar, obținută prin dizolvarea ureei în apă dublu distilată, iar amestecul rezultat se omogenizează și se introduce într-o autoclavă de teflon cu manta de oțel, până la un procent de umplere de 80%, care se încălzește, programat, până la atingerea unei temperaturi de proces de  $250^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$  și o presiune de 30...50 bari, amestecul de reacție menținându-se la această temperatură și presiune un timp cuprins între 20 h și 28 h, în funcție de dimensiunea dorită pentru microparticulele de carbonat de fier care, ulterior, sunt filtrate, spălate cu apă distilată, uscate și ambalate.

3

5

7

9

11

13

(51) Int.Cl.

C01G 49/00 (2006.01);

C01B 31/24 (2006.01)

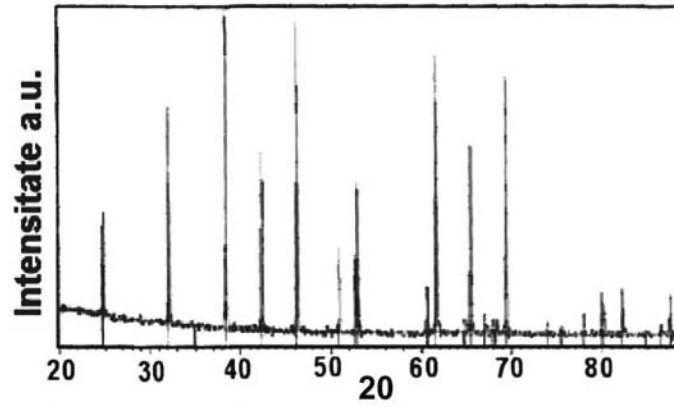


Fig. 1

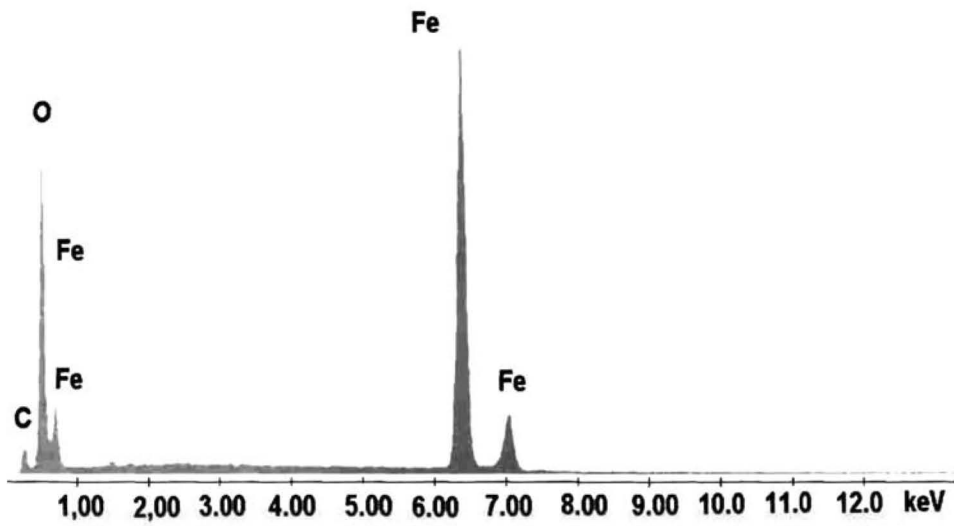


Fig. 2

(51) Int.Cl.  
*C01G 49/00* (2006.01);  
*C01B 31/24* (2006.01)

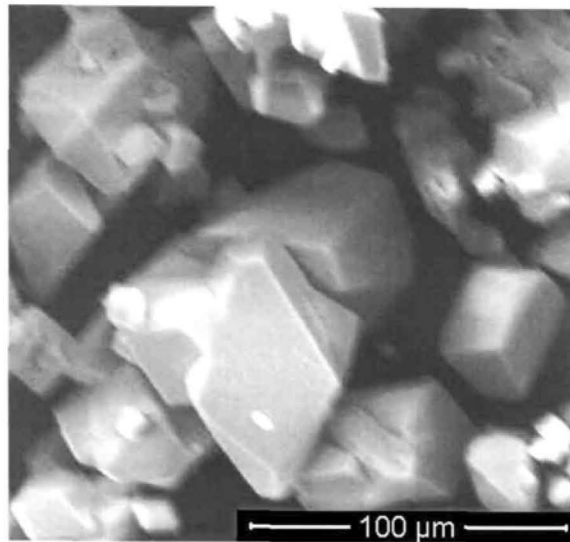
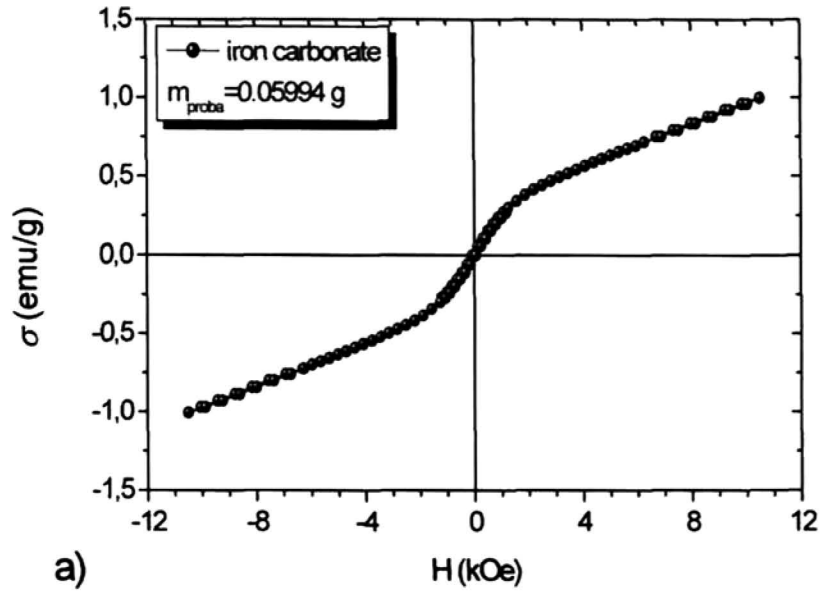
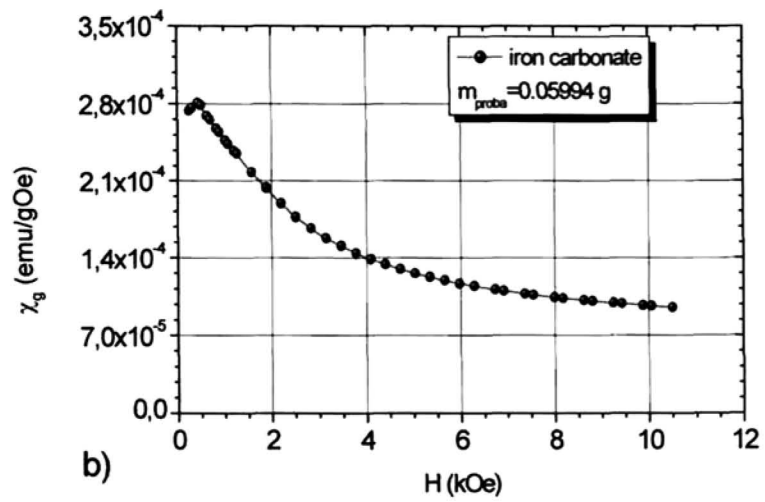


Fig. 3



a)



b)

Fig. 4

