

SINTEZA UNOR OXIZI, COMPUȘI OXIDICI ȘI SOLUȚII SOLIDE OXIDICE PRIN METODA COMBUSTIEI

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor inginer
la
Universitatea „Politehnica” din Timișoara
în domeniul ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR
de către

Ing. Robert Gabriel Ianoș

Conducător științific: prof.univ.dr.ing. Ioan LAZĂU
Referenți științifici: C.P. I dr. Maria ZAHARESCU
prof.univ.dr.ing. Adrian VOLCEANOV
prof.univ.dr.ing. Cornelia PĂCURARIU

Ziua susținerii tezei: 12.09.2008

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|------------------------|---|
| 1. Automatică | 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații |
| 2. Chimie | 8. Inginerie Industrială |
| 3. Energetică | 9. Inginerie Mecanică |
| 4. Ingineria Chimică | 10. Știința Calculatoarelor |
| 5. Inginerie Civilă | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 6. Inginerie Electrică | |

Universitatea „Politehnica” din Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2008

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității „Politehnica” din Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221
e-mail: editura@edipol.upt.ro

Cuvânt înainte

Dezvoltarea accelerată a tehnicii și cererea tot mai acută pentru materiale cu proprietăți dirijate destinate unor aplicații din ce în ce mai variate au făcut ca metodele neconvenționale de sinteză să fie tot mai mult în atenția cercetătorilor, inginerilor de materiale și întreprinzătorilor. În spiritul protecției mediului înconjurător și al dezvoltării durabile, obținerea unor materiale mai ieftine și nu în ultimul rând mai performante, într-un timp cât mai scurt presupune utilizarea și valorificarea la maxim a unor cantități reduse de materii prime, cu un consum energetic aferent transformării acestora în produs finit cât mai scăzut.

În acest sens, preocupările specialiștilor din domeniu sunt orientate în principal înspre un control cât mai eficient al purității, omogenității, porozității, dimensiunii granulelor, distribuției granulometrice, morfologiei, compoziției fazale și nu în ultimul rând texturii produsului respectiv, toți acești factori influențând în mod decisiv caracteristicile produsului dorit. Dacă la toți acești parametri – care trebuie să se încadreze între anumite limite impuse de potențialele utilizări ale materialului respectiv – se mai adaugă factorul economic și impactul tehnologiei folosite asupra mediului înconjurător, înseamnă că, într-adevăr, obținerea materialelor cu proprietăți dirijate reprezintă una dintre cele mai importante provocări.

Din acest punct de vedere, prin specificul și potențialul ei ridicat, metoda combustiei reprezintă o alternativă demnă de luat în considerare. Deși în ultima vreme metoda combustiei este tot mai des citată în literatură ca fiind una dintre cele mai avantajoase metode neconvenționale de sinteză a pulberilor oxidice, problemele legate de desfășurarea practică a proceselor și fenomenelor care au loc la încălzirea unui amestec de combustibili și azotați metalici sunt departe de a fi elucidate.

Există astfel o serie de întrebări care, până în momentul de față, nu au primit un răspuns satisfăcător:

- există vre-o legătură între natura azotatului metalic și tipul combustibilului utilizat?
- orice azotat metalic poate reacționa în orice condiții cu orice combustibil sau există o predilecție a azotaților metalici pentru anumiți combustibili?
- este adevărat că formarea unor combinații complexe constituie factorul determinant în inițierea și apoi desfășurarea reacțiilor de combustie?

În acest context, determinările experimentale care stau la baza acestei teze de doctorat reprezintă o abordare sistematică și originală a acestor dileme, asigurând premisele pentru elaborarea rațională a rețetelor în vederea obținerii unor oxizi, compuși oxidici și soluții solide oxidice. Înțelegerea corectă a problemelor complexe care apar, a permis valorificarea la maxim a avantajelor pe care le oferă metoda combustiei precum și contracararea sau cel puțin minimizarea eventualelor dezavantaje pe care aceasta le prezintă.

Mulțumiri

Doresc să mulțumesc conducătorului de doctorat, domnul prof.dr.ing. Ioan Lazău pentru îndrumarea științifică și încrederea acordată pe parcursul elaborării tezei. De asemenea mulțumesc familiei care m-a sprijinit necondiționat și a fost alături de mine. Mulțumesc tuturor celor care mi-au acordat sprijinul pe parcursul stagiului de doctorat.

Ianoș, Robert Gabriel

Sinteza unor oxizi, compuși oxidici și soluții solide oxidice prin metoda combustiei

Teze de doctorat ale UPT, Seria 11, Nr. 4, Editura Politehnica, 2008, 152 pagini, 56 figuri, 27 tabele.

ISSN: 1842-7855

ISBN: 978-973-625-693-6

Cuvinte cheie:

Metoda combustiei, azotați metalici, combustibili, amestec de combustibili, uree, β -alanină, compuși oxidici, soluții solide, pulberi, corindon, spinel, aluminat tricalcic, hexaaluminat de calciu, cordierit, perovskit, pigmenți termorezistenți.

Rezumat,

S-a realizat o abordare rațională și originală a metodei combustiei – una dintre cele mai în vogă metode neconvenționale de sinteză a pulberilor oxidice. Pe baza rezultatele obținute s-a stabilit faptul există o predilecție a azotaților metalici în raport cu anumiți combustibili.

S-a elaborat astfel o nouă variantă a metodei combustiei, la baza acesteia aflându-se utilizarea unor amestecuri de combustibili alese în funcție de "preferințele" azotaților metalici. Această nouă variantă reprezintă soluția logică în sinteza unor compuși oxidici sau soluții solide oxidice în care intervin cationi metalici ai căror azotați reacționează diferit cu unul și același combustibil.

Utilizarea unor amestecuri de combustibili de tipul uree + β -alanină sau uree + monoetanolamină, a dat cele mai bune rezultate, asigurând formarea fazelor cristaline proiectate direct din reacția de combustie, fără alte tratamente termice. S-au obținut astfel o serie de oxizi (Al_2O_3 , MgO), compuși oxidici ($\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$) și soluții solide oxidice ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$, $\text{Al}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{ZnAl}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{Mg}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4$).

CUPRINS

1. Particularități ale reacțiilor în stare solidă	7
2. Metoda combustiei. Reacții redox auto-propagate	10
2.1. Reacții de îmbătrânire. Reacții de combustie.....	14
2.2. Reacții de explozie prin deflagrație/detonație.....	16
3. Factori care influențează desfășurarea reacțiilor de combustie	18
3.1. Natura agentului oxidant.....	19
3.2. Natura combustibilului	22
3.2.1. Comportarea ureei la încălzire	26
3.2.2. Comportarea aminoacizilor la încălzire.....	31
3.3. Stabilirea raportului stoechiometric combustibil/agent oxidant.....	33
3.4. Raportul molar azotat metalic/combustibil	37
3.4.1. Raport molar sub-stoechiometric	38
3.4.2. Raport molar supra-stoechiometric	40
3.5. Prezența unor adaosuri cu rol auxiliar.....	41
3.6. Temperatura de inițiere a reacției.....	43
3.7. Viteza de încălzire a amestecului reactant	46
3.8. Volumul amestecului de materii prime	47
3.9. Cantitatea de apă din amestecul reactant	47
3.10. Presiunea.....	48
4. Comparatie între SHS și LCS. Avantaje și dezavantaje ale LCS	51
5. Sinteza unor oxizi metalici prin metoda combustiei	56
5.1. Studiul reactivității amestecurilor binare azotat metalic/combustibil	56
5.1.1. Reactivitatea azotaților metalici în raport cu ureea	59
5.1.2. Reactivitatea azotaților metalici în raport cu glicina și β -alanina.....	62
5.1.3. Reactivitatea ureei, glicinei și β -alaninei în raport cu HNO_3	67
5.1.4. Concluzii	68
5.2. Influența diverșilor parametri asupra formării $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	69
5.2.1. Condiții experimentale	69
5.2.2. Rezultate și discuții	70
5.2.2.1. Influența naturii combustibilului.....	70
5.2.2.2. Influența raportului molar combustibil/azotat de aluminiu	77
5.2.3. Concluzii	80
6. Sinteza unor compuși oxidici prin metoda combustiei	82
6.1. Noi combustibili utilizați în sinteza $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	82
6.1.1. Condiții experimentale	83
6.1.2. Rezultate și discuții	84
6.1.3. Concluzii	94
6.2. Sinteza aluminatului tricalcic, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, prin metoda combustiei	95
6.2.1. Condiții experimentale	96
6.2.2. Rezultate și discuții	97

6.2.3. Concluzii	103
6.3. Particularități ale formării $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ prin metoda combustiei	103
6.3.1. Condiții experimentale	105
6.3.2. Rezultate și discuții	105
6.3.3. Concluzii	110
6.4. Obținerea cordieritului, $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$	111
6.4.1. Condiții experimentale	112
6.4.2. Rezultate și discuții	113
6.4.3. Concluzii	116
7. Sinteza unor soluții solide oxidice prin metoda combustiei	118
7.1. Studiu comparativ privind formarea $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$	118
7.1.1. Condiții experimentale	119
7.1.2. Rezultate și discuții	119
7.1.3. Concluzii	126
7.2. Sinteza unor pigmenți termorezistenți prin metoda combustiei	127
7.2.1. Condiții experimentale	127
7.2.2. Rezultate și discuții	128
7.2.2.1. Pigmenți roz pe bază de rubin, $\text{Al}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$	128
7.2.2.2. Pigmenți roz cu structură spinelică, $\text{ZnAl}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_4$	130
7.2.2.3. Pigmenți albaștrii cu structură spinelică, $\text{Mg}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4$	131
7.2.3. Concluzii	133
8. Concluzii generale.....	134
Bibliografie.....	139

1. Particularități ale reacțiilor în stare solidă

În momentul de față, principala preocupare a specialiștilor din domeniu se referă la sinteza și procesarea materialelor avansate, prin punerea la punct a unor tehnologii cât mai eficiente atât din punct de vedere al timpului alocat sintezei și procesării ulterioare, cât și din punct de vedere al consumului energetic. În plus, o atenție deosebită se acordă impactului tehnologiilor utilizate asupra mediului înconjurător, fiind încurajate tehnologiile nepoluante [1].

Materiile prime care stau la baza obținerii diverselor componente aparținând ceramicii avansate (senzori de gaz, catalizatori, biomateriale, supraconductori de temperatură ridicată etc.) se află inițial în stare pulverulentă. Transformarea acestor pulberi în obiecte cu anumite caracteristici (formă, dimensiune, compoziție fazală, porozitate) se realizează prin sinterizare sau prin presare la cald. Particularitățile microstructurii rezultate (dimensiunea granulelor și a porilor, gradul de omogenitate) determină majoritatea proprietăților produsului finit. Altfel spus, calitatea unui produs obținut prin sinterizare este puternic influențată de caracteristicile pulberii inițiale. Acesta este motivul pentru care de fiecare dată când se dorește realizarea unui produs cu anumite proprietăți se pornește de la sinteza pulberii dorite [2].

Metodele utilizate în sinteza acestor pulberi sunt dintre cele mai diferite, cu mențiunea că fiecare metodă se pretează obținerii unor pulberi cu anumite particularități. Este evident, deci, că orice metodă poate prezenta o serie de avantaje în raport cu unele aplicații dar și unele dezavantaje în raport cu alte aplicații. Așa se explică faptul că utilizarea unor metode de sinteză diferite are ca rezultat obținerea unor particule cu morfologie și suprafață specifică diferită. Ca urmare, aceste pulberi vor avea o comportare mai mult sau mai puțin identică în etapele următoare de procesare. În general, cele mai importante caracteristici pe care trebuie să le prezinte o pulbere cu reactivitate ridicată sunt [3]:

- dimensiune cât mai redusă a particulelor, dacă se poate la scară nano;
- distribuție granulometrică îngustă;
- tendință redusă de aglomerare;
- formă regulată a particulelor și cât mai apropiată de cea sferică;
- puritate avansată;
- omogenitate compozițională.

O dimensiune cât mai redusă a granulelor asigură o mai mare suprafață de contact între particulele de reactanți, ceea ce favorizează desfășurarea proceselor de difuzie. La aceasta se adaugă faptul că, datorită reducerii distanțelor de difuzie, crește viteza de reacție și gradul de transformare a reactanților în produși de reacție. Distribuția granulometrică restrânsă, alături de o formă cât mai apropiată de cea sferică și tendința redusă de aglomerare a particulelor sunt esențiale pentru o comportare cât mai bună la fasonarea prin presare. Atunci când se dorește obținerea prin sinterizare a unor materiale cu porozitate nulă, s-a constatat că eliminarea porilor este mult facilitată în cazul în care dimensiunea inițială a acestora este redusă, iar creșterea granulelor în timpul sinterizării este mult mai ușor de controlat [4,5].

Cea mai uzuală metodă de sinteză a pulberilor, este metoda clasică – cunoscută și sub numele de metoda ceramică - care are la bază calcinarea unor amestecuri de oxizi și/sau săruri ale metalelor dorite la temperaturi suficient de

8 Particularități ale reacțiilor în stare solidă – 1

ridicate, astfel încât reacțiile în fază solidă să se desfășoare cu o viteză cât mai mare [6]. În general, sinteza compușilor oxidici prin reacții în fază solidă este condiționată de difuzia reactanților prin stratul de produs de reacție format.

Deoarece difuzia în solide se realizează foarte greu, este impetuos necesară utilizarea unor amestecuri de materii prime aflate în stare cât mai fin dispersă, cu suprafață specifică cât mai ridicată și cât mai bine omogenizate, pentru a asigura o suprafață de contact cât mai mare între granulele de reactanți. Puritatea produsului de reacție obținut în urma tratamentului termic aplicat, este determinată în primul rând de puritatea materiilor prime utilizate, însă un rol foarte important revine gradului de impurificare care apare datorită măcinărilor și calcinărilor repetate, necesare pentru a asigura un grad de transformare cât mai ridicat al reactanților în produși de reacție. Deseori se întâmplă ca pulberile obținute prin metoda clasică să conțină pe lângă produsul principal de reacție și faze secundare sau resturi de materii prime ne-reacționate, la care se adaugă faptul că, datorită multiplelor etape intermediare de măcinare fină, riscul de impurificare a compusului dorit ca urmare a uzurii corpurilor de măcinare este destul de mare.

Ținând cont de toate aceste aspecte, care sunt de fapt consecința particularităților reacțiilor în stare solidă, este evident că prin utilizarea metodei clasice de sinteză, bazată pe calcinarea unor amestecuri mecanice, nu se pot obține pulberi cu caracteristicile prezentate anterior [7]. Spre deosebire de alte metode de sinteză, pulberile obținute prin reacții în fază solidă sunt constituite din granule având forme neregulate, tendință mare de aglomerare și dimensiuni ridicate, de ordinul micronilor. Aceasta se datorează în primul rând condițiilor improprii de obținere a unor compuși reactivi în stare pulverulentă prin metoda clasică, temperaturile înalte și/sau palierele lungi la care se efectuează calcinarea amestecului de materii prime favorizând procesele de recristalizare, creștere a cristalelor și nu în ultimul rând "vindecare a defectelor ereditare". În plus, temperaturile ridicate și/sau palierele lungi necesare sintezei reprezintă dezavantaje deloc de neglijat, deoarece ele contribuie la creșterea costurilor de producție și deci la scăderea eficienței economice.

Distribuția granulometrică rezultată ca urmare a măcinării fine, este cât se poate de nepotrivită, în sensul că granulele care intră în compoziția pulberii respective ocupă o plajă granulometrică foarte extinsă și în majoritatea cazurilor sunt impurificate ca urmare a uzurii corpurilor de măcinare. Datorită acestor caracteristici, mai puțin favorabile, pulberile obținute prin metoda clasică prezintă o comportare deficitară la presare și sinterizare.

Un alt dezavantaj major al pulberilor rezultate prin metoda ceramică se referă la dificultățile legate de omogenitatea compozițională și respectarea stoechiometriei stabilite inițial a produsului de reacție, datorită conversiei incomplete a reactanților în produși de reacție, sau formării unor compuși intermediari, cu stabilitate chimică ridicată. În plus, controlul operatorului asupra caracteristicilor produsului de reacție este practic inexistent.

În pofida acestor dezavantaje majore pe care le prezintă sinteza pulberilor ceramice prin metoda clasică, aceasta are totuși o serie de avantaje ce nu pot fi contestate: materii prime ușor accesibile; posibilitatea de obținere a compușilor doriți în cantități mari (implementare la scară industrială) și nu în ultimul rând lipsa necesității unor echipamente sau aparate sofisticate.

Pe ansamblu însă, este dificilă, dacă nu chiar imposibilă obținerea unor pulberi cu reactivitate ridicată prin metoda ceramică [5-7]. Ca o soluție firească la aceste probleme legate de imposibilitatea de obținere a unor pulberi cu reactivitate mărită prin metoda clasică, au apărut metodele neconvenționale de sinteză, ale

căror principale atuuri sunt: temperaturile mai scăzute și/sau palierele mai scurte necesare etapei de calcinare, puritate avansată a produsului de reacție, dimensiunea redusă a granulelor obținute (de ordinul nanometrilor) și nu în ultimul controlul eficient al operatorului asupra caracteristicilor produsului de reacție. Este important de precizat faptul că obținerea compușilor oxidici prin utilizarea metodelor neconvenționale de sinteză nu evită reacțiile în stare solidă – care intervin la formarea compușilor doriți – ci facilitează mult desfășurarea acestora acționând asupra factorilor care influențează aceste reacții.

Cele mai importante metode neconvenționale de sinteză sunt: metoda sol-gel, piroliza unor aerosoli, metoda crio-chimică, descompunerea termică a unor combinații complexe, sinteza solvothermală, metoda Pechini și, mai recent, metoda combustiei. Aceste metode moderne, care se bazează pe obținerea într-o primă fază a unei soluții lichide, omogene, în care cationii metalelor dorite se află distribuiți la scară ionică, conduc la obținerea unor pulberi ceramice cu proprietăți net superioare celor rezultate în cazul utilizării metodei clasice: suprafață specifică ridicată, comportare bună la sinterizare, compoziție chimică și fazală identică cu cea proiectată și nu în ultimul rând, grad avansat de omogenitate și puritate [8].

Deși sinteza pulberilor prin aceste metode se poate realiza la temperaturi mult mai reduse comparativ cu metoda clasică și într-un timp mult mai scurt, dificultățile legate de costul ridicat al materiilor prime și aparatura uneori sofisticată care este necesară, constituie obstacole tehnologice pentru fiabilitatea și eficiența economică a acestor metode de sinteză. Așa se explică faptul că multe dintre aceste metode sunt încă în faza de cercetare-dezvoltare.

2. Metoda combustiei. Reacții redox auto-propagate

Dezvoltarea accelerată a tehnicii și cererea tot mai acută pentru materiale cu proprietăți dirijate destinate unor aplicații din ce în ce mai variate au făcut ca metodele neconvenționale de sinteză să fie tot mai mult în atenția cercetătorilor, inginerilor de materiale și întreprinzătorilor. În spiritul protecției mediului înconjurător și al dezvoltării durabile, obținerea unor materiale mai ieftine și nu în ultimul rând mai performante, într-un timp cât mai scurt presupune utilizarea și valorificarea la maxim a unor cantități reduse de materii prime, cu un consum energetic aferent transformării acestora în produs finit cât mai scăzut.

În principiu, ideea de bază a materialelor cu proprietăți dirijate este aceea că prin utilizarea unor metode de sinteză diferite, unul și același material, având aceeași compoziție chimică și structură cristalografică, prezintă proprietăți diferite. Prin urmare, alegerea celei mai potrivite metode de obținere și identificarea condițiilor optime de sinteză permit depășirea sau minimalizarea dezavantajelor inerente oricărei metode de sinteză, asigurând totodată premisele maximizării avantajelor acestora.

În acest sens, preocupările specialiștilor din domeniu sunt în principal orientate înspre un control cât mai eficient al purității, omogenității, porozității, dimensiunii granulelor, distribuției granulometrice, morfologiei, compoziției fazale și nu în ultimul rând texturii produsului respectiv, toți acești factori influențând în mod decisiv caracteristicile produsului dorit. Dacă la toți acești parametri – care trebuie să se încadreze între anumite limite impuse de potențialele utilizări ale materialului respectiv – se mai adaugă factorul economic și impactul tehnologiei folosite asupra mediului înconjurător, înseamnă că, într-adevăr, obținerea materialelor cu proprietăți dirijate reprezintă una dintre cele mai importante provocări.

Din acest punct de vedere, prin specificul și potențialul ei ridicat, metoda combustiei reprezintă o alternativă demnă de luat în considerare.

În anul 1967, la Institutul de Chimie Fizică al Academiei Uniunii Sovietice din Chernogolovka, un colectiv de cercetători aflat sub conducerea profesorului A.G. Merzhanov, din care mai făceau parte I.P. Borovinskaya și V.M. Shkiro, în timp ce studiau comportarea la încălzire a unor probe presate din diverse amestecuri de pulberi metalice și bor, carbon respectiv siliciu, au descoperit fenomenul **SHS** (Self-propagating High-temperature Synthesis) [9,10].

Procesul care stă la baza acestei noi metode de sinteză, a fost denumit inițial "Solid Flame Phenomenon" și înregistrat sub titulatura de "The Phenomenon of Wave Localization of Autoretarding Solid-Phase Reactions". La originea acestei metode poate fi considerată "reacția termitului" (1) descoperită și patentată în 1895 de către chimistul german Hans Goldschmidt. În varianta simplă a acesteia, căldura eliberată din procesul redox puternic exoterm era folosită pentru topirea fierului și sudarea metalelor [11].



În faza incipientă a cercetărilor, o terminologie frecvent utilizată pentru a desemna metoda SHS, a fost "metoda combustiei" ("Combustion Synthesis" – **CS**). Ulterior, odată cu diversificarea condițiilor, aplicațiilor și nu în ultimul rând, a gamei

de sisteme în care se pot desfășura reacții de combustie auto-propagate, a devenit necesară realizarea unei diferențieri între CS și SHS, care s-a materializat într-o direcție independentă de cercetare.

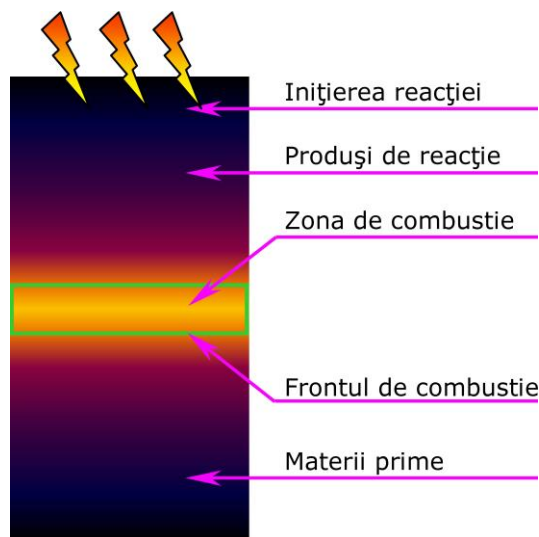


Figura 1. Reprezentarea schematică a unui proces SHS.

În cadrul SHS, amestecul de materii prime este de cele mai multe ori peletizat iar declanșarea procesului de combustie se face prin inițierea locală, de regulă la partea superioară a probei. Frontul de combustie se deplasează spre partea inferioară a probei consumând amestecul de materii prime și lăsând în urmă produsul de reacție (Figura 1).

În prezent se cunosc câteva sute de reacții de tipul SHS. Există reacții de sinteză direct din elemente, situație în care ambele, metalele (Ti, Ta, Zr, Hf, W, Mo, etc.) și nemetalele (B, C, Si, N, H, etc.) se folosesc ca reactanți, precum și cazuri în care reacțiile au loc în sisteme de tip multi-componente, unde reacțiile se desfășoară între compuși chimici și elemente native [12].

În anii care au urmat, echipa de cercetători a profesorului Merzhanov s-a ocupat cu elucidarea fenomenelor care au loc în procesele de tip SHS, dezvoltând totodată mai multe tehnici și echipamente necesare implementării acestora la scară industrială, fiind obținute primele piese cu geometrie precisă și acoperiri cu diferite grosimi. Ordonând într-o manieră cronologică evoluția cercetărilor din cadrul SHS se disting următoarele etape [13]:

1967 descoperirea proceselor de tip SF și SHS în vid, atmosferă inertă sau în mediul cu reactant gazos.

1975 adaptarea proceselor SHS în atmosferă reducătoare, realizarea unor straturi de acoperire prin metoda SHS, combinarea proceselor SHS cu procedee de turnare-centrifugare.

1976 sudarea materialelor refractare prin SHS.

1978 combinarea proceselor SHS cu sinterizarea la înaltă presiune ($P_{\text{gaz}} > 10^8$ Pa).

1980 combinarea proceselor SHS cu aplicarea unor unde de șoc.

1981 combinarea proceselor SHS cu fasonarea prin extrudare.

12 Metoda combustiei. Reacții redox auto-propagate – 2

1986 combinarea proceselor SHS cu utilizarea unui mediu gazos ca vector de transport.

Anul **1988** a marcat un punct de cotitură în metoda combustiei, datorită apariției unei noi variante, în care combustibilul sau agentul reducător este un compus organic iar agentul oxidant este reprezentat de azotați ai metalelor dorite. La fel ca și în cazul SHS, și aceasta a fost rezultatul unei descoperiri accidentale, al cărui protagonist a fost K.C. Patil, din India [14]. În principiu, această nouă variantă presupune desfășurarea unei reacții redox puternic exoterme între un agent oxidant, reprezentat cel mai adesea de azotați ai metalelor dorite și diverși agenți reducători, sau combustibili de natură organică. Inițierea procesului de combustie se realizează de regulă prin încălzirea rapidă a soluției conținând amestecul de materii prime la temperaturi relativ joase, sub 500°C, de unde și numele dat acestei variante **LCS** (**L**ow-temperature **C**ombustion **S**ynthesis).

Caracterul puternic exoterm al reacției asigură pe de-o parte evoluția acesteia în varianta auto-propagată [15-17], iar pe de altă parte, datorită temperaturii ridicate care se atinge în sistemul reactant, peste 1000°C, favorizează formarea compusului dorit.

În Figura 2 sunt prezentate câteva imagini surprinse în timpul obținerii LiAlO_2 pornind de la azotații metalici corespunzători, uree și β -alanină. Lăsând la o parte caracterul extrem de spectaculos, specific metodei combustiei, este de remarcat faptul că intervalul de timp dintre inițierea reacției de combustie și respectiv finalizarea acesteia este de numai câteva secunde.



Figura 2. Reacția de combustie dintre LiNO_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, uree și β -alanină.

O modalitate extrem de sugestivă de a reprezenta schematic această variantă a metodei combustiei o constituie *triunghiul focului* [18], prezentat în Figura 3. În colțurile acestuia se află cele trei elemente esențiale, necesare pentru desfășurarea oricărui proces de combustie: combustibilul sau agentul reducător, agentul oxidant și o sursă de energie, cel mai frecvent energie termică, menită să asigure inițierea reacției. Elementele principale care se formează în urma reacției de combustie sunt: căldura, incandescența sau radiația luminoasă (flăcări) și cenușa sau reziduul, care reprezintă de fapt produsul dorit.

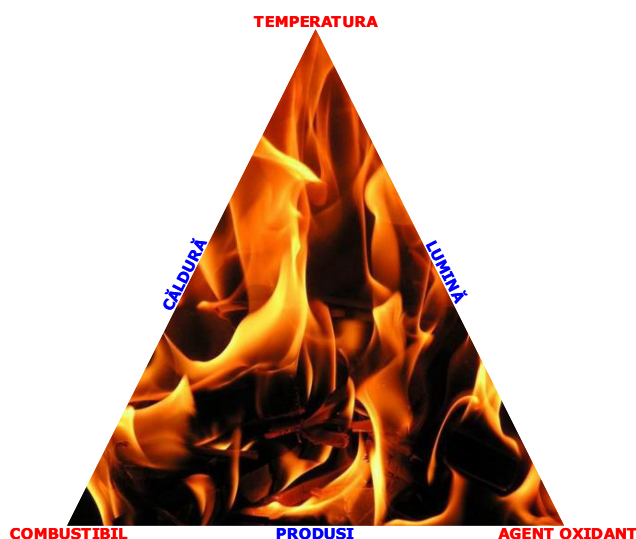


Figura 3. Triunghiul focului.

Pentru a evita pe cât posibil apariția unor confuzii între SHS și varianta mai recent descoperită, LCS, în care se utilizează azotați metalici și combustibili organici, s-a pus problema diferențierii lor. În această direcție, cel mai uzual criteriu luat în discuție pentru a face această departajare a fost cel al temperaturii de inițiere, adică temperatura minimă la care reacția odată declanșată evoluează într-o manieră auto-propagată. Conform acestui criteriu în cadrul metodei combustiei se disting două direcții majore: SHS și LCS.

În cazul sintezei de temperatură ridicată prin reacții auto-propagate, SHS, temperatura de inițiere are valori destul de ridicate, de regulă peste 1000 °C, iar temperatura maximă, reală, care poate fi atinsă în timpul combustiei, înregistrează valori de până la 3800 °C [10]. În varianta sintezei prin metoda combustiei la temperaturi joase, LCS, temperatura de inițiere are valori relativ scăzute, de cele mai multe ori sub 500 °C, iar temperatura maximă, reală, care poate fi atinsă în timpul combustiei rar depășește 1600 °C [15,16].

În plus, un alt criteriu, destul de frecvent utilizat pentru a face distincție între multiplele variante ale proceselor LCS, este cel al naturii sau al stării de agregare a amestecului de reactanți din momentul inițierii reacției de combustie. În funcție de acest criteriu se disting trei versiuni ale LCS: solution combustion synthesis (SCS), gel combustion synthesis (GCS) și respectiv emulsion combustion synthesis (ECS).

În funcție de modul în care decurge procesul de combustie, respectiv în funcție de viteza de propagare a interfeței de reacție există trei situații [16,18,19].

Arderea înăbușită (*smouldering combustion*): sau ardere mocnită, când amestecul reactant ajunge cel mult la incandescență iar fenomenul de apariție al flăcărilor este practic inexistent. Rareori temperatura atinge 1000 °C, viteza de deplasare a frontului de combustie este mică iar reacția durează câteva minute.

Arderea cu prezența flăcărilor (*flame combustion*): când temperatura maximă poate atinge valori de până la 1500÷1600 °C. În acest caz, se poate observa cu ușurință inițierea locală și ulterior propagarea frontului de combustie, reprezentat de o zonă puternic incandescentă care străbate întreg amestecul

14 Metoda combustiei. Reacții redox auto-propagate – 2

reactant realizând conversia acestuia în produși de reacție, situație comparabilă cu varianta SHS. Așa se explică faptul că, de multe ori în literatura de specialitate, acest caz particular al variantei LCS este incorect declarat ca fiind SHS, prin aceasta făcând aluzie exclusiv la fenomenul de apariție și deplasare vizibilă a interfeței de reacție. Viteza de propagare a frontului de combustie este de ordinul cm/sec, reacția este însoțită de apariția vizibilă a flăcărilor iar transformarea materiilor în produși de reacție necesită câteva secunde.

Explozie (*thermal explosion*): se manifestă mai ales atunci când se operează cu viteze mari de încălzire. În această situație nu se poate vizualiza cu ochiul liber apariția frontului de combustie deoarece, spre deosebire de cazurile precedente, reacția se declanșează simultan în întreg volumul amestecului de materii prime. Acesta este motivul pentru care acest caz particular al LCS este cunoscut sub numele de *volume combustion synthesis*, **VCS**, sau *combustie în volum*. Procesul decurge foarte repede, energetic și violent, măsurătorile utilizate punând în evidență viteze de deplasare ale frontului de combustie de până la 8000 m/s. Datorită creșterii foarte rapide a temperaturii și presiunii o altă denumire frecvent utilizată pentru a desemna acest regim al reacției este cel de *explozie termică* [20].

Un element foarte important în clasificarea reacțiilor redox auto-propagate este viteza cu care acestea se desfășoară. Din acest punct de vedere se disting patru tipuri de reacții [21]:

- reacții de îmbătrânire;
- reacții de combustie;
- reacții de explozie prin deflagrație;
- reacții de explozie prin detonare.

2.1. Reacții de îmbătrânire. Reacții de combustie

În general, reacțiile de îmbătrânire se produc chiar la temperatură ambiantă și se caracterizează prin viteze foarte mici de reacție, astfel că, pentru a atinge un grad de transformare integral *timpul necesar este de ordinul anilor*. Datorită vitezelor foarte mici de desfășurare, în cele mai multe cazuri, în urma unui simplu control vizual nu pot fi observate modificări evidente ale probei, conversia având valori foarte scăzute [20].

Din punct de vedere fenomenologic, aceste reacții, ca și restul reacțiilor auto-propagate de altfel, au drept consecințe eliberarea de energie, modificări ale proprietăților mecanice și degajarea în timp a unor mari cantități de gaze.

În anumite condiții, auto-încălzirea probei datorită exotermicității reacției propriu-zise poate determina modificarea regimului de reacție, cu tranziția acestuia dintr-o reacție lentă, de îmbătrânire, într-o reacție de combustie, care decurge mult mai repede. În acest sens, un rol foarte important revine principalelor caracteristici ale probei care influențează decisiv transferul termic [21]: viteza de generare a căldurii, căldura specifică, conductivitatea termică, dimensiunea probei etc. În cazul amestecurilor pirotehnice, principalii factori responsabili pentru reacțiile de îmbătrânire sunt temperatura și umiditatea, deoarece în aceste condiții agenții reductori care se folosesc, de exemplu Mg sau Ti, participă la o serie de reacții concurente, rezultatul final fiind alterarea stoechiometriei amestecului reactant și diminuarea efectului scontat.

Următorul tip de reacții auto-propagate, care se deosebesc de reacțiile de îmbătrânire prin faptul că viteza de reacție este cu câteva ordine de mărime mai

ridicată, sunt reacțiile de combustie. Specific acestor reacții sunt deplasări ale frontului de combustie cu viteze de până la *câțiva metri pe secundă* [21].

O condiție esențială pentru ca o reacție de combustie să poată avea loc este ca amestecul de reactanți să fie încălzit cu o viteză corespunzătoare la o temperatură cel puțin egală cu temperatura la care reacția respectivă devine auto-propagată. Această temperatură minimă la care reacția odată declanșată evoluează în varianta auto-propagată se numește temperatură de inițiere, T_i . În principiu, combustia presupune desfășurarea unor interacțiuni chimice cu caracter puternic exoterm, energia necesară avansării procesului fiind asigurată de reacția în sine.

Datorită căldurii degajate, gazelor fierbinți și particulelor foarte fine care rezultă în prima fază a reacției, în multe cazuri reacția evoluează și în fază gazoasă, fiind de multe ori însoțită de emisii de radiații în domeniul vizibil și nu numai. Deși la o primă vedere această afirmație pare oarecum ciudată, ea este ușor de înțeles dacă se ține cont de dimensiunile mici ale particulelor rezultate precum și de probabilitatea ridicată ca aceste particule să fie antrenate în gazele care rezultă din abundență. În funcție de modul în care se realizează transferul de căldură dinspre zona unde are loc reacția și regiunile mai reci ale probei se disting două situații extreme [21]:

- transferul termic se realizează prin conducție;
- transferul termic este unul de tip convectiv.

Transferul de căldură prin conducție depinde la rândul lui de o serie de factori, după cum s-a arătat deja în cazul reacțiilor de îmbătrânire. Încercările de modelare ale acestui tip de reacții trebuie să țină cont de faptul că în urma frontului de combustie se produc modificări importante ale acestor parametri, care nu sunt deloc de neglijat.

Odată inițiată, reacția de combustie din amestecul de reactanți se produce din aproape în aproape, strat după strat, similar unei unde care se propagă cu viteză constantă sau variabilă. Această regiune care se deplasează și în care are loc reacția propriu-zisă este frecvent denumită front de combustie și ea este zona cu cea mai ridicată temperatură. Pe măsură ce crește distanța de la frontul de combustie se înregistrează o scădere a temperaturii.

Viteza de deplasare a frontului de combustie este dictată pe de-o parte de viteza de generare a căldurii ca urmare a reacției exoterme dintre reactanți iar pe altă parte de eficiența transferului de căldură dinspre regiunea frontului de combustie către zona imediat următoare din amestecul de materii prime care trebuie să atingă, eventual să depășească valoarea temperaturii de inițiere, un rol foarte important revenind pierderilor de căldură.

Dacă crește presiunea din jurul amestecului de materii prime și dacă gazele fierbinți nu au posibilitatea de a părăsi sistemul reactant atunci transferul de căldură este mult mai eficient iar viteza procesului de combustie exprimată prin distanța liniară parcursă de frontul de combustie în unitatea de timp este sensibil mai mare.

Situația este cu totul alta atunci când transferul de căldură se realizează preponderent prin convecție. Acest tip de reacții este mult mai dificil de controlat deoarece aceste fenomene au loc între particule cu valențe explozive și care reacționează foarte repede. În plus, mai intervin porii prezenți care modifică suprafața specifică astfel încât este practic imposibil de descris prin ecuații matematice transferul termic prin convecție. Dacă amestecul de reactanți are un potențial exploziv ridicat și se află în stare fin dispersă, datorită suprafeței specifice foarte mari există pericolul ca reacția de combustie să treacă într-un alt stadiu: cel al exploziilor.

2.2. Reacții de explozie prin deflagrație/detonație

În cazul exploziilor prin deflagrație, viteza de deplasare a interfeței de reacție înregistrează valori de *câteva sute de metri pe secundă*. Aceste reacții fac de fapt trecerea de la reacțiile de combustie la cele mai violente reacții: exploziile prin detonare [21].

În anumite condiții termodinamice și cinetice, legate în principal de potențialul exploziv (factorul termodinamic) și suprafața specifică a amestecului reactant (factorul cinetic), o reacție de combustie poate evolua sub forma unei explozii prin deflagrație. În acest caz, viteza de deplasare a interfeței de reacție poate atinge uneori chiar viteza sunetului specifică materialului respectiv. Mecanismul prin care se produce această schimbare radicală a regimului după care are loc reacția nu este unul dintre cele mai simple, dar în principal el constă în apariția în sistemul reactant a unor unde de șoc care străbat amestecul de reacție.

Reacțiile care decurg prin explozie cu deflagrație sunt foarte dificil de controlat deoarece, din punct de vedere fizic, aceste reacții sunt instabile. Există astfel două variante:

- în prima variantă, este posibil ca reacția să fie accelerată la viteze supersonice, aceasta degenerând într-o explozie prin detonare;
- în varianta a doua, există posibilitatea ca viteza de reacție să scadă suficient de mult astfel încât sistemul să revină la stadiul unei reacții de combustie.

Așa după cum nu orice reacție chimică poate evolua în manieră auto-propagată, tot așa nu orice reacție auto-propagată poate ajunge în stadiul de explozie prin detonare, modul în care se va comporta fiecare amestec de materii prime depinzând în primul rând de factorii termodinamici (potențialul exploziv) și cinetici (suprafața specifică).

Spre deosebire de reacțiile de combustie și cele de tipul exploziilor prin deflagrație, care au la baza inițierii și propagării reacției fenomene de transfer termic, reacțiile de explozie prin detonare au ca principiu de inițiere și ulterior propagare apariția și deplasarea cu viteze supersonice a unei unde de șoc. În consecință, reacțiile de explozie prin detonare sunt cele mai rapide reacții, viteza de deplasare a interfeței de reacție fiind de *ordinul miilor de metri pe secundă*. Până la ora actuală, cea mai mare viteză măsurată a fost de 9280 m/s [21].

Pentru o detonație stabilă, viteza acestei unde de șoc corespunde unui regim staționar, în care energia consumată ca urmare a atenuării undei de șoc este compensată de energia eliberată din reacția chimică. Cantitatea de energie disponibilă pentru a asigura propagarea undei de șoc depinde foarte mult de viteza de reacție a amestecului reactant. Astfel, s-a constatat că numai energia eliberată după cel mult 0.1 μ s de la trecerea undei de șoc contribuie efectiv la viteza procesului de detonare. La rândul ei, viteza de reacție în sine depinde într-o măsură decisivă de omogenitatea chimică a sistemului de reacție. Cu cât sistemul este mai eterogen cu atât viteza de reacție este mai mică și o cantitate mai mare de energie se pierde datorită atenuării undei de șoc.

Deoarece viteza sunetului pentru un anumit material depinde foarte mult de densitatea acestuia, este de înțeles că densitatea amestecului de materii prime joacă un rol important în ceea ce privește viteza de deplasare a undei de șoc. De aceea, substanțele explozive caracterizate prin viteze mari de deplasare ale undei de șoc trebuie să fie cât mai bine omogenizate iar valorile densității și ale entalpiei de reacție trebuie atent optimizate [22].

În concluzie, analogia proceselor care au loc în cadrul unei reacții de combustie auto-propagate cu comportarea amestecurilor pirotehnice, propelanților

2.2 – Reacții de explozie prin deflagrație/detonație 17

sau explozibililor nu este deloc exagerată și nici întâmplătoare dacă se au în vedere similitudinile frapante care există între comportarea acestor amestecuri. După cum s-a arătat deja, în cazul tuturor substanțelor cu caracter exploziv, indiferent dacă este vorba de explozibili propriu-ziși, propelanți sau amestecuri pirotehnice, natura reacției chimice care stă la baza utilizării acestor compuși este riguros aceeași, fiind vorba despre **reacții redox**, puternic exoterme, care asigură desfășurarea proceselor și fenomenelor în manieră auto-propagată [20-22].

Este util de semnalat faptul că în cazul explozibililor și propelanților prezența în amestecul inițial de reacție cel puțin a unui compus al **azotului** – aflat la diferite numere de oxidare și sub forma diverselor combinații cunoscute sub numele de grupări **explozoforice** – este o condiție indispensabilă. La fel ca și în varianta LCS a metodei combustiei, și în aceste cazuri se formează mari cantități de gaze, ai căror componenți principali sunt CO_2 , H_2O , N_2 , temperatura din sistemul de reacție atingând valori foarte ridicate [20-22].

3. Factori care influențează desfășurarea reacțiilor de combustie

Obținerea unor nano-pulberi cu reactivitate ridicată prin metoda combustiei presupune stabilirea în prealabil a condițiilor optime de lucru. Aceasta implică la rândul ei parcurgerea mai multor etape, la finalul cărora se vor putea alege acele valori ale principalilor parametri de operare, care să permită obținerea produsului de reacție cu caracteristicile și proprietățile dorite. În acest sens, sunt vizate în principal: puritatea, gradul de cristalinitate, forma și dimensiunea granulelor, suprafața specifică, distribuția granulometrică și nu în ultimul rând reactivitatea pulberii obținute. Cercetările efectuate în ultimii ani au scos în evidență faptul că reacțiile de tipul combustiei auto-propagate sunt procese complexe, care depind de o serie de factori.

De alt fel, interesul crescut pentru această metodă neconvențională de sinteză se datorează în mare parte gamei diversificate de variabile prin intermediul cărora procesele de combustie pot fi conduse și dirijate astfel încât caracteristicile produsului de reacție obținut prin această metodă se pot regla în limite largi. Din multitudinea acestor parametri care, într-un fel sau altul, își exercită influența asupra unei reacții de combustie, un loc aparte îl ocupă [23,24]:

- natura agentului oxidant și a combustibilului;
- raportul molar combustibil/oxidant;
- prezența unor adaosuri, de tipul NH_4NO_3 sau $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$;
- temperatura de inițiere și viteza de încălzire;
- volumul amestecului de materii prime;
- cantitatea de solvent (apă) din amestecul de materii prime;
- presiunea.

Cunoașterea modului în care toți acești factori influențează desfășurarea proceselor de combustie și nu în ultimul rând caracteristicile produsului finit este de cea mai mare importanță și reprezintă punctul de plecare în etapa de optimizare. De exemplu, prin temperatura mai scăzută sau mai ridicată din timpul reacției, care depinde în primul rând de tipul combustibilului utilizat, de raportul combustibil/oxidant și de prezența unor eventuale adaosuri, se poate acționa atât asupra gradului de cristalinitate al produsului, putându-se obține compuși în stare amorfă sau compuși cristalini, cât și asupra dimensiunii granulelor. În plus, prin cantitatea mai mică sau mai mare de gaze care se degajă în timpul combustiei se poate interveni asupra dimensiunii și morfologiei granulelor produsului de reacție.

În general, un volum mai mare de gaze degajate, combinat cu o temperatură mai joasă, are ca rezultat obținerea unor particule mai fine, cu dimensiuni nanometrice, a căror reactivitate este pusă în valoare în procesele de sinterizare și recristalizare care au loc în vederea obținerii unor piese cu formă, dimensiuni și proprietăți bine definite.

Kingsley și Patil [25] au atras atenția asupra importanței pierderilor de căldură, care depind în mare măsură de raportul dintre cantitatea de amestec reactant și volumul recipientului în care are loc reacția. La rândul lor, Mukasyan [26] și colaboratorii săi au arătat că temperatura maximă atinsă în timpul reacției și durata reacției sunt două elemente cheie care controlează proprietățile pulberii rezultate, în special caracterul amorf sau cristalin și dimensiunea granulelor produsului de reacție. Stabilirea celor mai favorabile condiții de sinteză în vederea

obținerii compusului dorit se face experimental, deoarece aceste condiții diferă de la un caz la altul.

Ekambaram și Patil [27] au obținut Y_2O_3 prin metoda combustiei și au constatat că suprafața specifică a pulberii rezultate depinde de tipul combustibilului utilizat, argumentând aceasta prin exotermicitatea diferită a reacțiilor de combustie și prin volumul diferit de gaze care se formează. Ozuna [28] și colaboratorii săi au arătat că presiunea la care se desfășoară reacția de combustie joacă un rol important în obținerea produsului de reacție cu caracteristicile dorite, în mod deosebit asupra dimensiunii granulelor.

3.1. Natura agentului oxidant

Primul pas în obținerea prin metoda combustiei a unui anumit produs, indiferent dacă este vorba despre un oxid, compus oxidic sau soluții solide, constă în alegerea materiilor prime corespunzătoare: agentul oxidant și agentul reducător, sau combustibilul.

În varianta LCS a metodei combustiei, agentul oxidant este compusul care aduce cu sine cationul metalic dorit. Altfel spus, acel compus care se utilizează ca sursă pentru cationii metalelor dorite trebuie să prezinte un pronunțat caracter oxidant. Această condiție, esențială de altfel, limitează considerabil gama reactanților care se pot folosi ca sursă pentru cationii vizați.

Cele mai importante clase de compuși care satisfac această condiție eliminatoare sunt: azotații, clorații, perclorații, peroxizii și sulfații. În plus, dacă se iau în considerare și alte criterii cum ar fi: solubilitatea în apă, temperatura de descompunere și nu în ultimul rând natura chimică a produșilor secundari de reacție – în special a gazelor care rezultă în urma combustiei – se constată că singura clasă de compuși care răspunde favorabil acestor cerințe este cea a azotaților.

Spre deosebire de clorați, perclorați și sulfați, care prin descompunere generează diverși compuși ai clorului (HCl , compuși clorurați) sau ai sulfului (S , H_2S , SO_x), contribuind pe de-o parte la impurificarea produsului de reacție iar pe de altă parte la eliminarea în atmosferă a unor gaze toxice, utilizarea azotaților metalici în amestec cu un combustibil adecvat are marele avantaj de a produce gaze fără risc mare de toxicitate: CO_2 , H_2O și N_2 [29]. Cu toate acestea, clorații, perclorații și peroxizii se utilizează frecvent ca agenți oxidanți în domeniul amestecurilor pirotehnice, propelanților și explozibililor. La fel ca și azotații metalici, prin încălzire aceștia eliberează oxigen, care este utilizat în procesele redox ce au loc [22].

Ținând cont de toate aceste criterii, care vizează pe de-o parte latura chimică a procesului iar pe de altă parte impactul asupra mediului înconjurător, se poate afirma că, în principiu, agentul oxidant este impus de compoziția chimică a produsului de reacție, cei mai frecvent utilizați compuși fiind azotații metalelor corespunzătoare. De exemplu, obținerea Al_2O_3 prin metoda combustiei presupune utilizarea ca sursă de Al^{3+} a $Al(NO_3)_3$ în amestec cu diverși combustibili. La fel se procedează și în cazul în care se urmărește sinteza unor compuși oxidici sau a unor soluții solide, punctul de plecare fiind reprezentat de azotații metalici care aduc în sistemul reactant cationii doriți. Pornind de la un amestec de $Al(NO_3)_3$, $Zn(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$ și uree, Mimani [30] și Gosh au obținut prin metoda combustiei pigmenți albaștrii, cu structură spinelică, $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$, în care cromoforul este Co^{2+} în coordonare tetraedrică.

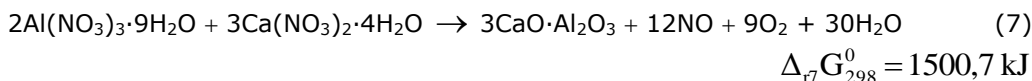
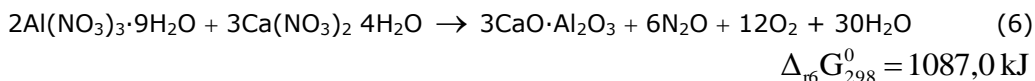
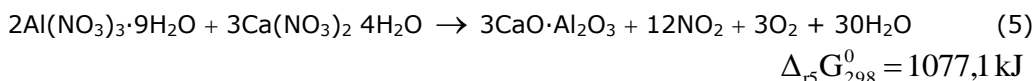
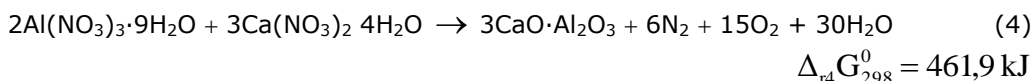
Motivul pentru care azotații metalici sunt cei mai des folosiți agenți oxidanți este legat în primul rând de faptul că, datorită prezenței azotului la cifra de oxidare

20 Factori care influențează desfășurarea reacțiilor de combustie – 3

+5, aceștia au un caracter puternic oxidant, prin încălzire punând în libertate oxigen. Pe de altă parte, stabilitatea și comportarea la încălzire a azotaților depinde în foarte mare măsură de natura cationului metalic. Astfel, stabilitatea termică a azotaților metalici scade în ordinea: azotați alcalini, alcalino-pământoși, azotați ai metalelor tranzitionale. Cu excepția azotaților metalelor alcaline (2), care la încălzire se descompun în azoti și oxigen, ceilalți azotați metalici se descompun în oxidul metalului respectiv, dioxid de azot și oxigen (3).



Cel puțin teoretic, la descompunerea termică a azotaților metalici se pot obține diverși compuși ai azotului, în funcție de gradul de reducere a N^{+5} : NO_2 , NO , N_2O , N_2 [31]. În sinteza aluminatului tricalcic, de exemplu, pornind de azotații de calciu și aluminiu dozați în raport stoechiometric, ipotetic vorbind, sunt posibile următoarele reacții (4-7):



Din calculele termodinamice ale variației de entalpie liberă se observă că la 298 K pentru toate cele patru reacții $\Delta_r G_{298}^0$ este pozitiv. Comparând între ele valorile $\Delta_r G_{298}^0$, se poate deduce că prin creșterea temperaturii amestecului, până când formarea C_3A va deveni termodinamic posibilă, reacția (4) va fi cea mai favorizată. Cu toate că reducerea N^{5+} la N^0 este procesul favorizat din punct de vedere termodinamic, experiența arată că la încălzirea unui amestec de azotați de calciu și de aluminiu, formarea NO_2 este mai mult decât evidentă, gazele rezultate având o culoare brun-roșcată și miros înțepător. În același timp, nu este exclusă nici formarea celorlalți oxizi de azot: N_2O și NO . Așadar, în pofida faptului că din punct de vedere termodinamic N^{5+} din anionul azotat ar trebui să se reducă la N^0 , factorii cinetici sunt cei care joacă rolul determinant, favorizând formarea NO_2 și nu a N_2 .

Din acest punct de vedere, metoda combustiei prin specificul ei, are meritul de a asigura, în anumite condiții, reducerea practic integrală a N^{5+} la N^0 . Motivul îl reprezintă utilizarea combustibilului, care datorită prezenței în moleculă a unor specii cu caracter reducător mai pronunțat decât O^{2-} asigură reducerea N^{5+} la N^0 . În principal este vorba de azot, aflat la diverse numere de oxidare (-3 în uree, glicină,

alanină. -2 în carbohidrazidă, hidrazină etc.) dar și de carbon aflat la diverse stări de oxidare (+1 în glicină, 0 în alanină, etc.).

În concluzie, dacă la simpla încălzire, azotații metalici se descompun cu formarea oxizilor de azot, foarte toxici, descompunerea lor în prezența unui combustibil adecvat conduce la formarea, în cele mai multe cazuri, a oxizilor metalelor respective și N_2 , ceea ce este benefic din punct de vedere al impactului asupra mediului înconjurător.

Caracterul puternic oxidant pe care îl manifestă azotații metalici, ca de altfel toți compușii care conțin azot la numărul maxim de oxidare, +5, se datorează tendinței ridicate de reducere a acestuia. La aceasta se adaugă geometria favorabilă a anionului azotat, cu cei trei atomi de oxigen ocupând vârfurile unui triunghi echilateral în al cărui centru se află atomul de azot (Figura 4). Structura plană și simetrică a anionului azotat permite accesul destul de ușor al agentului oxidant, astfel că împiedecarea sterică nu pune probleme deosebite [32]. În plus, azotații sunt în general ușor solubili în apă, ceea ce contribuie decisiv la atingerea gradului maxim de omogenitate, corespunzător soluțiilor, iar temperaturile de topire și respectiv de descompunere nu sunt foarte ridicate. Din punct de vedere al solubilității, azotații cu apă de cristalizare sunt de preferat în locul celor anhidrii, deși moleculele de apă de cristalizare nu influențează comportarea redox a azotatului metalic [33].

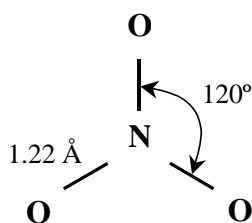


Figura 4. Structura anionului azotat.

Referitor la comportarea redox a azotaților metalici, se impune precizarea că aceștia diferă între ei prin puterea oxidantă, sau caracterul oxidant. Făcând apel la conceptele folosite în chimia propelanților, puterea oxidantă a unui anumit azotat metalic se poate exprima prin intermediul sumei algebrice a cifrelor de oxidare corespunzătoare fiecărei specii prezente în azotatul respectiv, cu mențiunea că azotului i se atribuie valoarea 0, iar prezența apei de cristalizare nu modifică puterea reductoare a azotatului [34].

Din Tabelul 1 se observă că odată cu creșterea cifrei de oxidare a cationului metalic, crește puterea oxidantă a azotatului, această evoluție explicându-se prin cantitatea tot mai mare de anioni azotat legați de un cation metalic, ceea ce înseamnă mai mult N^{5+} prezent în structura azotatului metalic respectiv.

Tabelul 1. Puterea oxidantă a unor azotați metalici.

Azotatul metalic	Puterea oxidantă, O
MNO_3 , unde $M = Li^+, Na^+, K^+$, etc.	$1 \cdot 1 + 1 \cdot 0 - 3 \cdot 2 = -5$
$M(NO_3)_2$, unde $M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}$, etc.	$1 \cdot 2 + 2 \cdot (1 \cdot 0 - 3 \cdot 2) = -10$
$M(NO_3)_3$, unde $M = Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}$, etc.	$1 \cdot 3 + 3 \cdot (1 \cdot 0 - 3 \cdot 2) = -15$
$M(NO_3)_4$, unde $M = Zr^{4+}$, etc.	$1 \cdot 4 + 4 \cdot (1 \cdot 0 - 3 \cdot 2) = -20$

22 Factori care influențează desfășurarea reacțiilor de combustie – 3

În pofida faptului că azotații metalici sunt cei mai importanți agenți oxidanți folosiți, există și unele excepții, cum este cazul dicromatului de amoniu, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, [35] care se descompune auto-catalitic exoterm, conform reacției (8).



În această situație, Cr^{6+} se reduce la Cr^{3+} pe seama oxidării N^{3-} la N^0 , atât componenta oxidantă cât și cea reductoare aflându-se în aceeași moleculă.

Pentru a studia rolul și importanța agentului oxidant asupra formării Li_2MO_3 , unde $\text{M} = \text{Ti}$ sau Zr , Cruz [36] și colaboratorii săi au recurs la înlocuirea azotaților metalici frecvent utilizați în metoda combustiei, cu oxizi sau hidroxizi ai metalelor dorite, combustibilul folosit fiind ureea. În acest caz, agentul oxidant care ar trebui să asigure oxidarea ureei este oxigenul atmosferic. Cum era de așteptat, rezultatele obținute de aceștia au arătat faptul că nu se produce nici o reacție de tipul combustiei, între probele obținute prin metoda clasică și cele obținute prin "metoda combustiei" nefiind diferențe semnificative.

Aceasta scoate în evidență pe de-o parte importanța utilizării azotaților metalici pe post de agenți oxidanți, iar pe de altă parte faptul că oxigenul atmosferic se află în incapacitate de a reacționa cu ureea printr-o reacție de tipul combustiei.

3.2. Natura combustibilului

Dacă în privința alegerii agentului oxidant nu se pun probleme deosebite, în majoritatea cazurilor utilizându-se azotații metalelor dorite, nu același lucru se poate spune și în cazul agentului reductător. În condițiile în care combustibilul este cel care determină pe de-o parte temperatura maximă atinsă în timpul combustiei iar pe de altă parte volumul de gaze degajate, este evident că alegerea rațională a unui anumit tip de combustibil reprezintă o problemă foarte serioasă. Caracterul de maximă importanță care revine alegerii combustibilului reiese și din faptul că, utilizând diverși combustibili în sinteza unuia și aceluiași compus se poate acționa atât asupra gradului de cristalinitate, cât și asupra dimensiunii granulelor rezultate. În general, un bun combustibil trebuie să îndeplinească următoarele cerințe [23,35,37]:

- să prezinte caracter reductător;
- să nu reacționeze violent;
- să nu genereze gaze toxice;
- să acționeze ca agent de chelatare în raport cu cationii metalici.

Această ultimă condiție, de a forma combinații complexe cu cationii metalici, este impusă din considerente de omogenitate, special pentru a preveni fenomenul de dezamestecare, datorat cristalizării individuale a componentilor din amestec în faza de eliminare a solventului, fiind bine cunoscut faptul că formarea unor combinații complexe ale cationilor metalici contribuie la creșterea solubilității acestora [38-42]. Din acest punct de vedere, glicina, și aminoacizii în general, se evidențiază prin ușurința cu care formează combinații complexe cu diverși cationi metalici. Acesta este motivul pentru care glicina, de exemplu, care este cel mai simplu aminoacid, se folosește frecvent în obținerea îngrășămintelor chimice, când se valorifică efectul de chelatare pe care acidul aminoacetic îl manifestă în raport cu cationii metalici de tipul: Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , K^{2+} , Zn^{2+} [43,44].

Li [45] și colaboratorii săi subliniază faptul că pentru cationi metalici diferiți, combustibilii organici cu diverse grupări funcționale (amino-, carboxil-, etc.) au o

putere de complexare diferită, ceea ce reprezintă unul dintre factorii importanți care influențează atât formarea cât și morfologia produsului dorit. În plus, energia eliberată în urma reacției exoterme dintre azotații metalici și combustibili diferă de la un caz la altul, acesta fiind un alt parametru important care condiționează formarea fazei dorite. Cu cât temperatura din sistemul reactant este mai ridicată, cu atât echilibrul este deplasat în sensul formării compusului vizat.

De regulă, în literatura de specialitate, diferența dintre dimensiunile granulelor obținute prin utilizarea unor combustibili diferiți este explicată pe de-o parte prin cantitatea diferită de gaze de combustie eliberate în timpul reacției, iar pe de altă parte prin exotermicitatea diferită și implicit temperatura diferită din sistemul reactant [41].

Cu toate acestea, nu trebuie neglijat faptul că dimensiunea granulelor produsului principal de reacție depinde într-o foarte mare măsură de durata efectivă a reacției de combustie și de regimul după care aceasta se desfășoară: ardere mocnită, ardere cu flacără, explozie. În marea lor majoritate, combustibilii utilizați în metoda combustiei sunt compuși ai azotului, care diferă între ei prin puterea reducătoare, R, și cantitatea de gaze de ardere, G, generate în timpul combustiei (Tabelul 2), experiența demonstrând faptul că acești doi parametri influențează decisiv caracteristicile morfologice și structurale ale produsului finit [34].

Tabelul 2. Combustibili frecvent utilizați în metoda combustiei.

Combustibil	Reacția de oxidare	Puterea reducătoare, R	Cantitatea de gaze, G [moli]	R/G* [mol ⁻¹]
Uree	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$	$1 \cdot 4 + 4 \cdot 1 + 2 \cdot 0 - 1 \cdot 2 = 6$	4.00	1.50
Carbohidrazidă	$\text{CH}_6\text{N}_4\text{O} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{N}_2$	$1 \cdot 4 + 6 \cdot 1 + 4 \cdot 0 - 1 \cdot 2 = 8$	6.00	1.33
Glicină	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 + 9/4\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 5/2\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{N}_2$	$2 \cdot 4 + 5 \cdot 1 + 1 \cdot 0 - 2 \cdot 2 = 9$	5.00	1.80
Oxalildihidrazidă	$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2 + 5/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{N}_2$	$2 \cdot 4 + 6 \cdot 1 + 4 \cdot 0 - 2 \cdot 2 = 10$	7.00	1.43
Alanină	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2 + 15/4\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 7/2\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{N}_2$	$3 \cdot 4 + 7 \cdot 1 + 1 \cdot 0 - 2 \cdot 2 = 15$	7.00	2.14

*R/G reprezintă raportul dintre puterea reducătoare și cantitatea de gaze de combustie generate prin oxidarea unui mol de combustibil cu O₂.

Se impune însă precizarea că, în ultimul timp, unii autori, precum Xixian [46] și colaboratorii săi, din dorința de a obține prin metoda combustiei luminofori pe bază de oxisulfuri, de mare interes practic, au recurs la utilizarea pe post de combustibil a unor compuși organici cu conținut de sulf, așa cum sunt tiourea (H₂NCSNH₂) sau tioacetamida (CH₃CSNH₂), rezultatele obținute fiind promițătoare.

Un prim aspect, de care trebuie să se țină cont în alegerea combustibilului, dar mai ales în stabilirea stoechiometriei reacției, îl reprezintă puterea reducătoare a acestuia. Caracterul reducător sau puterea reducătoare a unui anumit combustibil este o caracteristică intrinsecă a moleculei acestuia și exprimă de fapt rezultanta sau contribuția însumată a speciilor cu caracter reducător, susceptibile la oxidare. În acest sens, cele mai frecvente specii care participă la procesele de oxidare sunt:

- **azotul**, aflat la diferite numere de oxidare: -3 în uree, glicină, alanină; -2 în carbohidrazidă, hidrazină etc.;

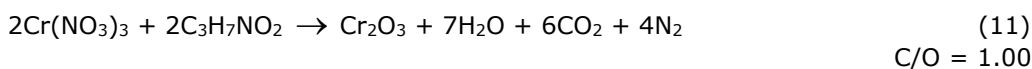
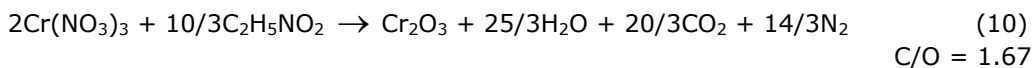
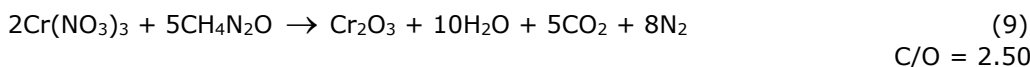
24 Factori care influențează desfășurarea reacțiilor de combustie – 3

- **carbonul**, aflat la diverse cifre de oxidare: +1 în glicină, 0 în alanină etc.

Ținând cont de faptul că, cel puțin din punct de vedere termodinamic, cei mai favorizați produși de oxidare ai azotului respectiv carbonului, aflați la diverse numere de oxidare, sunt N_2 respectiv CO_2 , rezultă că în cazul compușilor care conțin carbon la o cifră de oxidare diferită de +4, așa cum este cazul glicinei și alaninei, la procesele de oxidare participă pe lângă N^{3-} și C^{+1} (glicină) sau C^0 (alanină) din molecula combustibilului. Cu alte cuvinte, spre deosebire de uree, care își manifestă caracterul reducător exclusiv prin N^{3-} , glicina și alanină își exercită caracterul reducător atât prin N^{3-} cât și prin C^{+1} (glicină), respectiv C^0 (alanină) [47-49].

De fapt, pe baza formulei moleculare, se poate afirma că în cazul combustibililor în general și în cazul aminoacizilor în particular, creșterea catenei hidrocarbonat are ca efect intensificarea caracterului reducător al acestora. Fizic, aceasta se regăsește în faptul că pentru o cantitate dată dintr-un anumit azotat metalic, cu cât molecula combustibilului este mai reducătoare, cu atât necesarul de combustibil pentru a asigura reducerea integrală a azotatului metalic este mai mic. Într-adevăr, punând condiția ca produșii de reacție să fie CO_2 , H_2O și N_2 , calculele făcute în vederea stabilirii stoechiometriei reacției dintre diverși azotați metalici utilizați și uree, glicină sau alanină, au scos în evidență că, în fiecare caz, pentru una și aceeași cantitate de azotat metalic, necesarul stoechiometric de combustibil scade pe măsură ce crește conținutul de carbon din molecula combustibilului.

De exemplu, în cazul $Cr(NO_3)_3$, după cum se observă și din ecuațiile chimice aferente, raportul stoechiometric combustibil/azotat metalic este maxim în cazul utilizării ureei ca și combustibil (9), intermediar în cazul glicinei (10) și minim în cazul alaninei (11), în acord cu puterea reducătoare a celor trei combustibili.



Această evoluție a caracterului reducător în cazul aminoacizilor este explicabilă dacă se are în vedere faptul că odată cu creșterea catenei hidrocarbonat de la glicină la alanină, crește caracterul reducător al moleculei aminoacidului. În condițiile în care este vorba despre aminoacizi care conțin o singură grupare amino, așa cum este cazul glicinei sau alaninei, această intensificare a caracterului reducător [47] nu poate fi atribuită decât creșterii ponderii carbonului la procesele de oxidare (Figura 5). Cu alte cuvinte, pe măsură ce catena hidrocarbonat e mai lungă se înregistrează o scădere a ponderii N^{3-} la caracterul reducător al combustibilului, în timp ce carbonul deține o pondere din ce în ce mai importantă.

Ținând cont de aceste observații, probate experimental, ar putea exista pericolul ca cineva să ajungă la concluzia, potrivit căreia combustibilul cu cea mai mare putere reducătoare ar putea fi complet lipsit de azot. Probabil așa se explică opțiunea unor cercetători [38,50,51] de a utiliza pe post de combustibili compuși de tipul acidului citric sau acetaților, argumentul principal fiind acela că, datorită volumului mare de gaze de combustie care se formează, temperatura maximă atinsă în amestecul de materii prime va fi mai redusă, ceea ce va favoriza obținerea unor pulberi cu suprafața specifică mai mare.

Faptul că la încălzirea unui amestec de azotați metalici și acid citric se degajă mari cantități de gaze cu conținut de NO_x [45], fenomenul fiind similar unei arderi mochnite, înseamnă că procesele de descompunere termică a azotaților metalici și degradarea acidului citric se desfășoară practic independent.

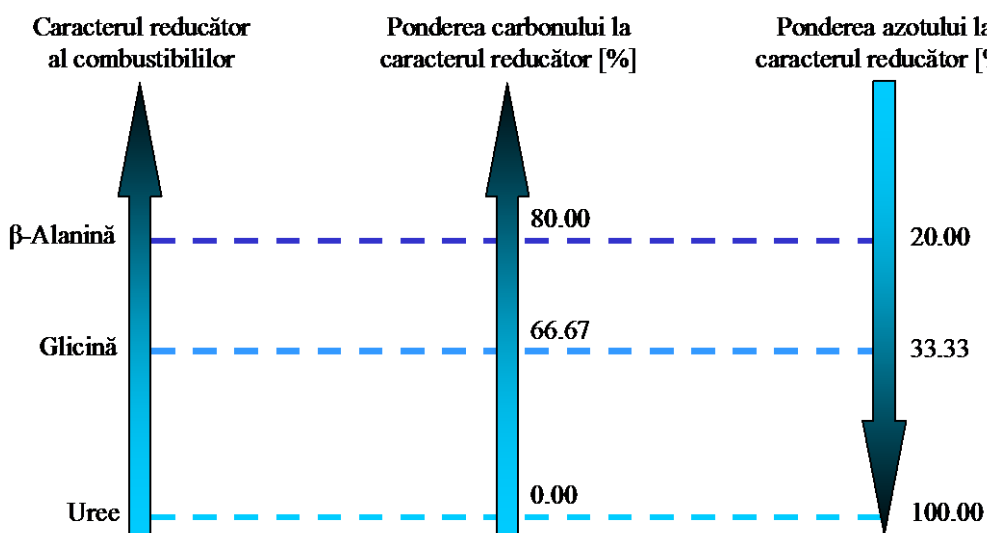


Figura 5. Evoluția caracterului reducător în cazul ureei, glicinei și β -alaninei.

La fel ca în cazul oricărui compus organic, încălzirea acidului citric peste o anumită temperatură conduce la degradarea, la descompunerea treptată a acestuia, ceea ce se regăsește în culoarea neagră a pulberii rezultate. În acest sens, Guo [52] și colaboratorii săi atrag atenția asupra cantităților foarte mari de NO_x care se formează pe parcursul reacției, ceea ce sugerează desfășurarea incompletă a proceselor de oxido-reducere. Folosirea acidului citric ca și combustibil are efectul scontat numai în condițiile utilizării unui amestec de acid citric și alți combustibili cu conținut de azot sau în condițiile introducerii unor adaosuri, așa cum este NH_4NO_3 de exemplu, care să influențeze în mod favorabil procesele de combustie [53,54].

În multe cazuri de altfel, după dozarea azotaților metalici și acidului citric se face o corecție de pH, prin adaosul unei soluții diluate de amoniac [55], astfel încât valoarea finală a pH-ului să fie undeva în jurul valorii de $6.5 \div 7$. Explicația pentru care în aceste condiții apare într-adevăr o reacție de combustie care evoluează în manieră auto-propagată nu trebuie nicidecum pusă pe seama funcționării acidului citric ca și combustibil, ci ea se datorează în primul rând formării NH_4NO_3 , care pe lângă faptul că se descompune exoterm, eliberează oxigen contribuind la arderea efectivă a componentei organice reprezentată de acidul citric.

Din acest punct de vedere, Yue [56] și colaboratorii săi au observat că există o puternică dependență între pH-ul soluției inițiale, cantitatea de NH_4NO_3 care se formează și viteza cu care decurge procesul de combustie: cu cât pH-ul soluției inițiale este mai mare, cu atât cantitatea de NH_4NO_3 care se formează este mai mare și, în consecință reacția de combustie se desfășoară cu viteză mai mare.

Un alt element, care trebuie privit cu o atenție deosebită, se referă la volumul de gaze care rezultă în urma oxidării unui mol de combustibil. Cu cât volumul gazelor de ardere este mai mare, cu atât cresc și pierderile de căldură prin

26 Factori care influențează desfășurarea reacțiilor de combustie – 3

convecție. În consecință, datorită temperaturii din amestecul de reacție nu foarte ridicată, pulberea rezultată va avea un caracter amorf. În plus, degajarea unui volum mare de gaze face ca produsul de reacție să fie mai voluminos, particulele obținute având dimensiuni foarte mici, de multe ori de ordinul nanometrilor. Așadar volumul mare, ocupat de produsul de reacție și dimensiunea redusă a granulelor se datorează gazelor de combustie, care prin părăsirea sistemului reactant împiedică desfășurarea proceselor de sinterizare, creșterea granulelor și provoacă efectul de expandare. În concluzie, caracterul amorf sau cristalin, dimensiunea granulelor constituente și chiar natura chimică a produsului principal de reacție sunt caracteristici puternic influențate de combustibilul utilizat [35,57].

După cum se observă din Tabelul 3, odată cu creșterea catenei hidrocarbonat crește cantitatea de gaze de combustie rezultate prin oxidarea unui mol de combustibil cu O_2 . Problema, însă, se pune cu totul altfel în cazul oxidării combustibililor cu azotați metalici. De ce? Pentru că în acest caz, dozarea agentului reducător este impusă pe de-o parte, de puterea oxidantă a azotatului metalic, iar pe de altă parte, de cantitatea de produs de reacție care se dorește să se obțină. Din acest punct de vedere este de preferat ca să se raporteze cantitatea de gaze de combustie la un mol de oxid metalic (Tabelul 3), sau puterea reducătoare a combustibilului să se raporteze la cantitatea de gaze de combustie rezultate, R/G.

Tabelul 3. Caracteristici ale reacțiilor dintre $Cr(NO_3)_3$ și uree, glicină respectiv β -alanină.

Combustibil	R/G	Cantitate de gaze de combustie/mol Cr_2O_3
CH_4N_2O	1.50	23.00
$C_2H_5NO_2$	1.64	19.67
$C_3H_7NO_2$	1.76	17.00

În această situație, analizând valorile din Tabelul 3, se constată că de fapt odată cu creșterea catenei hidrocarbonat crește raportul R/G, respectiv scade cantitatea de gaze de combustie generate pentru a obține un mol de oxid metalic. Deci, creșterea catenei hidrocarbonat conduce pe de-o parte, într-adevăr, la intensificarea caracterului reducător al moleculei combustibilului, ceea ce se datorează în principal creșterii ponderii carbonului la procesele de oxidare, iar pe de altă parte, la scăderea raportului cantitate de gaze de combustie/mol de oxid.

3.2.1. Comportarea ureei la încălzire

Cunoașterea celor mai importante transformări fizice și mai ales chimice pe care ureea le prezintă la încălzire este de cea mai mare importanță, având în vedere utilizarea pe scară largă a acesteia ca agent reducător în metoda combustiei. Principalul motiv pentru care ureea este atât de mult folosită ca și combustibil îl reprezintă faptul că este o substanță ușor de procurat și la un preț destul de scăzut [33,53,58,59]. Studiile efectuate de-a lungul timpului au arătat că piroliza ureei reprezintă un proces de mare complexitate, deoarece la temperaturi ridicate, produșii primari de reacție care se formează sunt extrem de reactivi. În consecință, gama reacțiilor și implicit a produșilor de reacție care rezultă în urma pirolizei ureei este foarte diversificată.

Interesul crescut pentru elucidarea fenomenelor și proceselor care au loc la încălzirea ureei și nu numai, se datorează în primul rând utilizării compușilor cu azot de tipul amoniacului, ureei sau acid izo-cianuric ca agenți reducători în vederea

reducerii emisiilor de NO_x din industria cimentului la N_2 , utilizând diverse variante tehnologice: reducerea selectivă necatalitică sau reducerea selectivă catalitică.

Din acest punct de vedere, studiul comportării ureei la încălzire merită întreaga atenție deoarece și în metoda combustiei gazele rezultate sunt formate în principal din: CO_2 , H_2O și, cel mai important, N_2 . Gradul ridicat de asemănare dintre acțiunea compușilor cu azot asupra NO_x din industria cimentului și modul în care aceiași compuși acționează în amestecul de materii prime destinat obținerii prin metoda combustiei a unor oxizi, compuși oxidici sau soluții solide oxidice – în ambele cazuri compușii cu azot jucând rolul componentei reducătoare – sugerează ideea că la baza metodei combustiei ar putea sta același mecanism de reacție prin care oxizii de azot sunt reduși la azot atmosferic [60-63].

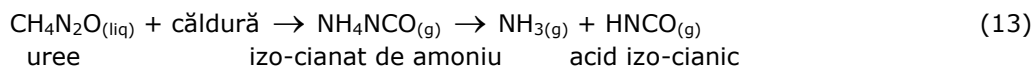
Cercetările efectuate au arătat că, condițiile în care are loc încălzirea ureei (temperatură, durata de tratament termic, desfășurarea reacției în spațiu închis sau deschis, presiune) determină atât natura chimică cât și distribuția compușilor intermediari și a produșilor de reacție. Acesta este motivul pentru care în literatura de specialitate una dintre problemele nerezolvate se referă la stabilirea unei corespondențe între condițiile de reacție și natura produșilor obținuți.

Itaya [62] și colaboratorii săi au arătat că produșii de descompunere ai ureei depind în foarte mare măsură de natura fizică a ureei supusă tratamentului termic: uree anhidră sau soluție de uree. Astfel, prin încălzirea unei soluții apoase de uree la temperaturi mai mari de $80\text{ }^\circ\text{C}$ aceasta hidrolizează conform reacției (12) cu formarea de NH_3 și CO_2 :

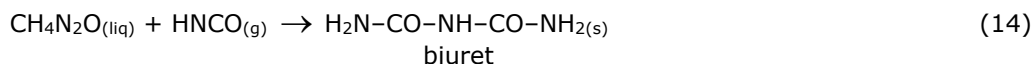


În cazul încălzirii unei probe de uree anhidră situația este incomparabil mai complicată, deoarece pe parcursul pirolizei apar o serie de compuși mai mult sau mai puțin stabili: biuret, acid izo-cianic, izo-cianat de amoniu, amoniac, apă, dioxid de carbon, acid cianuric, amelidă, melamină [64]. Din analizele complexe efectuate asupra ureei anhidre, Schaber și colaboratorii săi au constatat că până la temperatura de $133\text{ }^\circ\text{C}$, care este temperatura de topire a ureei, nu are loc nici o reacție chimică [63,65,66]. Ureea se topește destul de greu, astfel că de regulă pentru a asigura trecerea integrală a ureei din stare solidă în stare lichidă este nevoie de o perioadă destul de lungă de timp și o temperatură de $135\text{ }^\circ\text{C}$.

Pierderea de masă începe în apropierea temperaturii de $140\text{ }^\circ\text{C}$ și corespunde într-o primă fază evaporării ureei. La $152\text{ }^\circ\text{C}$ începe descompunerea efectivă a ureei (13), marcată printr-o intensă degajare de gaze din topitura formată în prealabil:

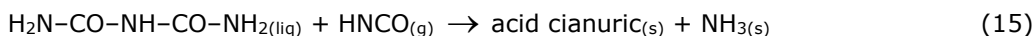


Tot la $152\text{ }^\circ\text{C}$ este semnalată apariția primelor cantități de biuret, fiind foarte probabil ca formarea acestuia, în condiții în care se efectuează analiza termică, să implice interacțiunea dintre uree aflată în stare topită și anionul izo-cianat (NCO^-), conform reacției (14):



28 Factori care influențează desfășurarea reacțiilor de combustie – 3

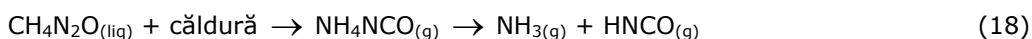
La temperaturi ceva mai ridicate, aproximativ 175 °C, începe formarea concomitentă a acidului cianuric (15) și amelidei (16), însă vitezele de reacție sunt foarte mici.



Cantitatea de biuret atinge valoarea maximă la temperatura de 190 °C, iar ureea continuă să se descompună cu viteză mare. Până la această temperatură, pierderea de masă este în cea mai mare parte datorată descompunerii ureei. Din spectrele FTIR s-au putut observa și mici pierderi de masă datorate descompunerii sărurilor HNCO [63]. La temperatura de 193 °C, biuretul începe să se descompună în uree și HNCO conform reacției (17):



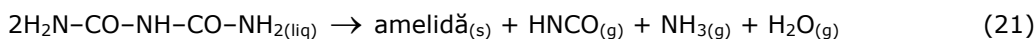
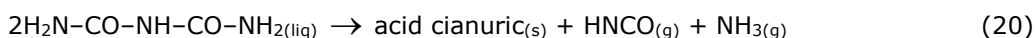
Ureea care rezultă din această reacție este instabilă la această temperatură și se descompune în HNCO și NH₃ (18).



Cantitatea mare de ioni amoniu identificați în gazele de piroliză rezultate în intervalul de temperatură 133÷210 °C sunt în acord cu viteza mare de descompunere a ureei pe acest domeniu de temperatură. La temperaturi mai mari de 193 °C se observă o creștere a vitezei de formare a acidului cianuric și a amelidei. Deși se încearcă atribuirea acestei creșteri a vitezei de reacție temperaturii mai ridicate și disponibilității HNCO prezent în sistemul reactant, dimensiunea acestei creșteri conduce la ideea că ar putea exista și alte reacții secundare. De exemplu, în cazul acidului cianuric, o posibilitate ar fi trimerizarea HNCO conform reacției (19), cu atât mai mult cu cât presiunea de vapori a HNCO este mai ridicată.

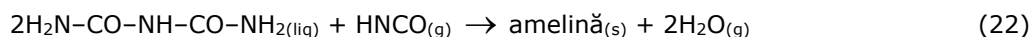


O altă posibilitate o reprezintă descompunerea biuretelui direct în acid cianuric (20) și amelidă (21), în favoarea acestui mecanism pledând coincidența suspectă dintre temperatura de descompunere a biuretelui și creșterea vitezei de formare a acidului cianuric și amelidei:



Aceste două reacții, în care se presupune că descompunerea biuretelui are ca rezultat formarea directă a acidului cianuric și amelidei sunt în acord cu cantitatea mare de gaze care se degajă din topitură în intervalul 190÷210 °C. Pe măsură ce temperatura depășește 210 °C, începe să se formeze un precipitat alb, astfel că la 225 °C întreaga cantitate de topitură trece într-o stare solidă cleioasă, lipicioasă. Odată cu apariția acestui precipitat alb, formarea acidului cianuric și a amelidei continuă dar cu o viteză sensibil mai mică [61]. La temperatura de 225 °C cu ajutorul HPLC au fost puse în evidență primele cantități de amelină. Se

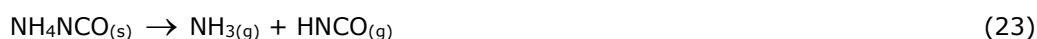
presupune că formarea amelinei are loc prin descompunerea biuretelui (22), însă cu o viteză mai redusă decât în cazul acidului cianuric sau amelidei:



La această temperatură, în sistemul reactant încă se mai află uree și biuret, care continuă să se descompună. Totuși, datorită formării matricei solide de acid cianuric-amelidă-amelină, viteza cu care se realizează descompunerea ureei și biuretelui netransformat scade foarte mult, astfel că pe curba TG acest moment corespunde unui pseudo-palier. Amoniacul care rezultă din descompunerea ureei sau/și biuretelui este fie reținut fizic în matricea solidă, fie este legat chimic sub forma izo-cianatului de amoniu (NH_4NCO).

Ipoteza că o cantitate importantă de amoniac este reținută sub formă de ioni amoniu este dovedită prin analiza rezidului colectat la 225 °C, când cantitatea de ioni amoniu înregistrează un maxim. O situație similară se întâlnește și în cazul ureei sau biuretelui, singura diferență fiind natura chimică a compusului în care sunt legați: cianurați. Între 225 °C și 250 °C se înregistrează o nouă pierdere de masă iar cantitatea de acid cianuric, amelidă și amelină continuă să crească. Motivele acestei pierderi de masă ar putea fi atât continuarea reacțiilor de formare a acidului cianuric, amelidei și amelinei, cât și sublimarea sau descompunerea sărurilor acidului izocianic și cianuraților. Faptul că în acest domeniu de temperatură, 225÷250 °C, are loc eliminarea NH_4NCO din matricea solidă este confirmată prin reducerea concentrației de ioni amoniu de până la zece ori.

La 250 °C dispăre caracterul lipicios al materialului solid. Deoarece toate speciile existente în matricea solidă sunt destul de stabile termic pe intervalul 250÷275 °C, curbele TG prezintă pe acest domeniu de temperatură un pseudo-palier. La 257 °C, cantitatea de acid cianuric atinge valoarea maximă, după care acesta începe să sublimeze, ceea ce se traduce pe curbele TG printr-o pierdere de masă. În același timp, izo-cianatul de amoniu continuă să părăsească sistemul prin descompunere și/sau sublimare conform reacției (23):



Apa detectată în sistem la această temperatură rezultă din descompunerea H_3ONCO , (24), care la această temperatură se află imobilizat în matricea solidă:



Proveniența apei din una sau mai multe reacții este asociată cu formarea amelidei sau amelinei, după cum se observă și din reacțiile de formare ale acestora. În acest sens, formarea CO_2 , sesizată pe spectrele FTIR, poate fi pusă pe seama reacției (25) dintre HNCO care provine din reacțiile anterioare (în special din descompunerea acidului cianuric) și apa care se formează:

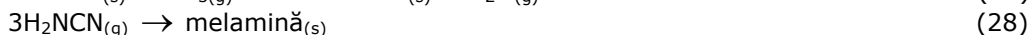
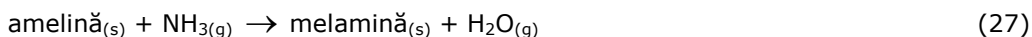


Descompunerea acidului cianuric se realizează conform ecuației (26) și începe în jurul temperaturii de 320÷330 °C.



30 Factori care influențează desfășurarea reacțiilor de combustie – 3

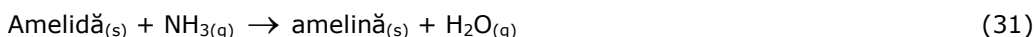
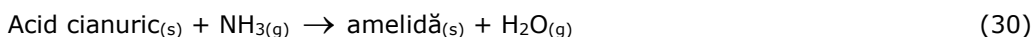
La temperatura de 325 °C practic întreaga cantitate de biuret și uree s-a consumat. Pe intervalul 325÷350 °C se înregistrează formarea primelor cantități de melamină fie prin reacția (27) dintre amelină și amoniac, care are loc la temperaturi mai mari de 300 °C sau la presiuni ridicate, fie prin trimerizarea cianamidei (28):



Deși prezența cianamidei nu a fost detectată la piroliza ureei la presiune normală, cianamida se poate forma în mici cantități ca urmare a reacției dintre HNCO și amoniac (29):



În orice caz, formarea melaminei are loc cu viteză redusă și în cantități mici. La 350°C se înregistrează valoarea maximă a cantităților de amelină și amelidă. Cum la această temperatură nu mai există biuret sau uree, înseamnă că formarea amelidei are loc prin aminarea directă a acidului cianuric (30), iar mai departe, formarea amelinei prin aminarea amelidei (31):



Această observație este în acord cu determinările experimentale, potrivit cărora formarea amelidei este foarte mult diminuată în condițiile extragerii amoniacului din sistemul reactant. Pe intervalul de temperatură 350÷360 °C se observă pe curbele TG un pseudo-palier care se datorează faptului că pe de-o parte majoritatea acidului cianuric s-a descompus deja, iar pe de altă parte, între procesele de formare a amelidei și amelinei și procesele de sublimare s-a stabilit un echilibru (amelida sublimază la 350 °C).

Între 360÷450 °C pe curbele TG se observă o pierdere graduală, datorată descompunerii ultimilor cantități de acid cianuric (care se încheie la 375÷380 °C), descompunerii și sublimării amelidei și amelinei (ambele începând sublimarea în apropierea temperaturii de 360 °C). Amelida se topește cu descompunere la temperaturi ceva mai mici de 410 °C, iar amelina se topește cu descompunere la 435 °C. Eliminarea integrală a amelidei din sistemul de reacție nu se produce decât la temperaturi mai mari de 600 °C, iar amelina necesită temperaturi chiar mai mari, peste 700 °C.

Din datele prezentate și confirmate de alți cercetători [36,64] este esențial de subliniat faptul că la încălzire, ureea nu reacționează cu oxigenul atmosferic. Cu alte cuvinte, chiar în condiții de temperatură ridicată, 600 °C, oxigenul prezent în atmosferă este incapabil de a asigura oxidarea ureei, cu inițierea unei reacții de combustie auto-propagate. Această observație experimentală este foarte importantă, deoarece ea oferă cel puțin un indiciu prețios despre mecanismul prin care se realizează interacțiunea dintre componenta oxidantă, reprezentată de azotatul metalic și componenta reductoare, reprezentată de combustibil.

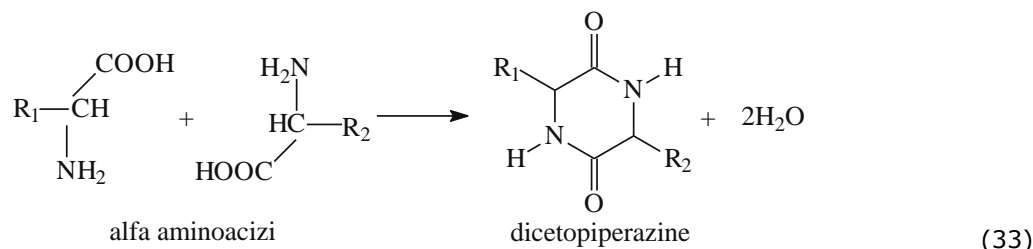
3.2.2. Comportarea aminoacizilor la încălzire

Alături de uree, aminoacizii reprezintă unii dintre cei mai frecvent utilizați combustibili din metoda combustiei. Dintre aceștia, un loc aparte revine glicinei, care, tocmai datorită numărului mare de cazuri în care s-a folosit a reușit să se impună, astfel că de multe ori, varianta metodei combustiei în care se utilizează un amestec de combustibili organici și azotați metalici este generic denumită "GNP" (glycine-nitrate process) sau "modified GNP" [26,38,42,48,49,67-70]. Aminoacizii sunt substanțe solide cristaline, de culoare albă sau incoloră, care se topesc la temperaturi mai mari de 200 °C, cu descompunere, astfel că nu pot fi distilați nici măcar în vid. Sunt solubili în apă și insolubili în solvenți organici, iar aminoacizii naturali, α -aminoacizii, au gust dulce sau dulce-amăruș [71].

După Lide [66] și alți autori [72,73] glicina se topește cu descompunere la 262 °C, α -alanina se topește cu descompunere la 300 °C dar la 250 °C sublimază iar β -alanina se topește cu descompunere la 200 °C. Punctele de topire ridicate și densitățile mari ale aminoacizilor solizi sunt o dovadă pentru existența unor forțe de rețea puternice, care nu pot fi decât atracții electrostatice între sarcini ionice de semn contrar, ceea ce confirmă caracterul amfionic al structurii aminoacizilor prezentat în relația (32) și comportarea acestora ca soluții tampon.

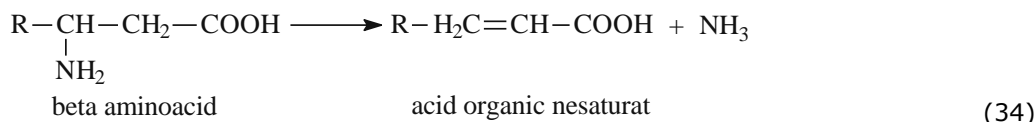


O observație care se poate face cu privire la comportarea aminoacizilor la încălzire, este aceea că, sub acțiunea căldurii, aminoacizii suferă transformări care diferă mult de la un caz la altul, iar aceste transformări caracteristice pot servi pentru stabilirea poziției grupei $-\text{NH}_2$ în raport cu gruparea $-\text{COOH}$ [74,75].



Astfel, la încălzirea **α -aminoacizilor**, aceștia condensează cu eliminarea a două molecule de apă între două molecule de α -aminoacizi identici sau diferiți și formarea unor derivați ai 2,5-dicetopiperazinei, după cum se observă din reacția (33). Aceste substanțe, denumite "anhidridele" aminoacizilor, se formează ușor și din esterii α -aminoacizilor, prin eliminarea de alcool, la încălzire.

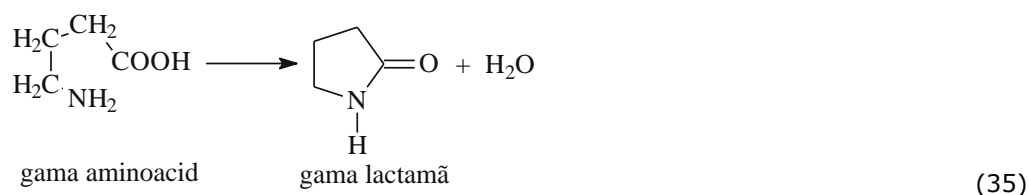
Spre deosebire de α -aminoacizi, **β -aminoacizii** se descompun la încălzire destul de ușor în amoniac și acizi organici nesaturați conform reacției (34):



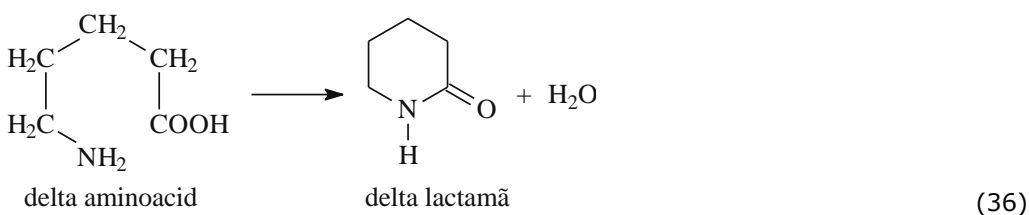
32 Factori care influențează desfășurarea reacțiilor de combustie – 3

Așa se explică faptul că β -alanina, care în pofida faptului că are catena hidrocarbonat mai lungă decât glicina – și teoretic vorbind ar fi trebuit să se topească și să se descompună la o temperatură mai ridicată decât aceasta – se topește și se descompune la o temperatură inferioară temperaturii de topire și descompune a glicinei.

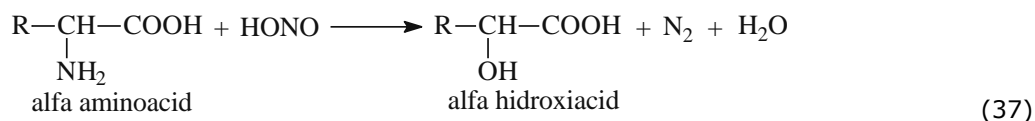
Diferențe majore nu se manifestă numai între aminoacizii cu număr diferit de atomi de carbon ci chiar și între β -alanină și α -alanină, de exemplu: în pofida faptului că au același număr de atomi de carbon în molecula lor, comportarea lor la încălzire este complet diferită, în sensul că β -alanina se topește și se descompune la 200 °C, pe când α -alanina deși se topește la 300 °C, începe să sublimeze la 250 °C.



La încălzirea γ - și δ -aminoacizilor, aceștia o moloeculă de apă intramolecular și ciclizează cu formarea lactamelor corespunzătoare, după cum se observă din reacțiile (35) și (36):



Prin reacție cu acidul azotos, aminoacizii suferă un proces de dezaminare, prin care N^{3-} din gruparea amino este oxidat de N^{+3} din acidul azotos la N^0 , conform reacției (37). Această comportare este foarte asemănătoare cu cea a amestecurilor de azotați metalici și aminoacizi din metoda combustiei, singura diferență fiind legată de faptul că acidul azotos își exercită caracterul oxidant nu prin N^{+5} ca în cazul acidului azotic sau azotaților metalici, ci prin intermediul N^{+3} .



Pe de altă parte, această comportare a α -aminoacizilor în raport cu N^{+3} din acidul azotos sugerează posibilitatea utilizării ca agenți de oxidare a azotiților metalici. Reacția de dezaminare [71,74,75] - reacția aminoacizilor cu acidul azotos - stă la baza metodei van Slyke pentru determinarea grupei aminice din peptide și proteine, aceasta presupunând măsurarea volumetrică a N_2 format.

3.3. Stabilirea raportului stoechiometric combustibil/agent oxidant

După alegerea agentului oxidant și a combustibilului, următoarea etapă o reprezintă stabilirea stoechiometriei reacției de combustie dintre azotații metalelor dorite și agentul reducător, stoechiometrie care stă la baza dozării efective a reactanților. La fel ca și în cazul amestecurilor pirotehnice, propelanților și explozibililor, stabilirea raportului stoechiometric este de o importanță decisivă și în metoda combustiei. Rolul hotărâtor al stoechiometriei reacției este ilustrat nu doar prin faptul că o serie de reacții chimice de tipul combustiei practic nu au loc dacă nu este respectat acest raport optim dintre reactanți, ci și prin impactul pe care stoechiometria utilizată îl are asupra caracteristicilor produsului de reacție, în special asupra dimensiunii granulelor [76,77]. Egalarea unei reacții de combustie presupune inițial stabilirea proceselor de oxidare și de reducere care au loc în sistemul reactant, apoi echilibrarea balanței electronice iar în cele din urmă stabilirea bilanțului de masă. Indiferent de azotatul metallic care se folosește, procesul de reducere a N^{+5} din azotați este același cu cel prezentat în relația (38):



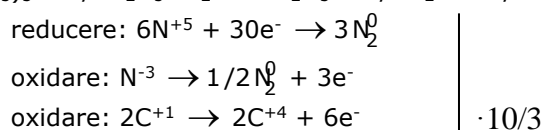
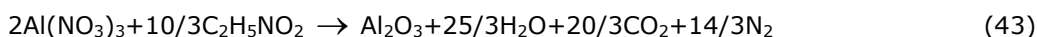
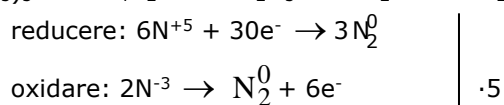
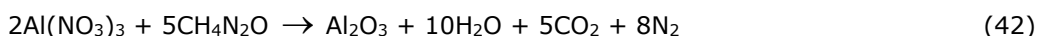
În cazul combustibililor care conțin N^{-3} , așa cum este cazul ureei, glicinei, alaninei sau altor compuși, oxidarea N^{-3} la N^0 se realizează conform ecuației (39):



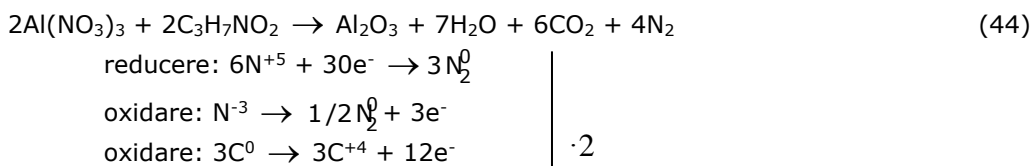
Situația se complică puțin în cazul combustibililor care își manifestă caracterul reducător nu doar prin N^{-3} (cazul ureei), ci și prin carbonul aflat la o cifră de oxidare diferită de +4 (C^{+1} – glicină, C^0 – alanină), procesele de oxidare fiind descrise de relațiile (40) și (41).



În continuare, pentru exemplificare, sunt prezentate reacțiile de obținere a Al_2O_3 , (42-44), precum și procesele redox care au loc la interacțiunea dintre $Al(NO_3)_3$ și uree (CH_4N_2O), glicină ($C_2H_5NO_2$), respectiv β -alanină ($C_3H_7NO_2$).



34 Factori care influențează desfășurarea reacțiilor de combustie – 3



Necesitatea stabilirii cu precizie a raportului stoechiometric dintre agentul oxidant și agentul reducător sau combustibil, i-a determinat pe Jain [77] și colaboratorii săi să pună la punct o nouă metodă, mai simplă, care permite calculul cu exactitate al necesarului de combustibil care poate reacționa cu un mol de agent oxidant. În principiu, metoda constă în stabilirea unui bilanț, a unui echilibru energetic între valențele elementelor prezente în agentul oxidant, pe de-o parte, și în combustibil, pe de altă parte, motiv pentru care această nouă metodă se mai numește **metoda valențelor** sau **metoda lui Jain** – după numele celui care a inventat-o. Valențele care se folosesc în calculul acestui bilanț sunt cele specifice elementelor prezente în produșii care rezultă în urma unei reacții de combustie, și anume: CO_2 , H_2O și N_2 [18].

Inițial, metoda a fost concepută special pentru a stabili raportul stoechiometric dintre combustibil și agentul oxidant cu aplicații în domeniul amestecurilor pirotehnice, propelanților și explozibililor. Conform chimiei propelanților, din punct de vedere al comportării redox există o clasificare a diverselor specii chimice care intră în compoziția combustibilului sau agentului oxidant:

- specii reducătoare: carbonul, hidrogenul și cationii metalici;
- specii oxidante: oxigenul;
- specii cu caracter neutru: azotul.

Mai târziu însă, datorită gradului ridicat de asemănare dintre metoda combustiei și comportarea amestecurilor pirotehnice sau a propelanților, atât în ceea ce privește evoluția fizică a proceselor dar mai ales natura chimic identică a produșilor de reacție (CO_2 , H_2O și N_2), acest concept a fost extrapolat și în domeniul reacțiilor de tipul combustiei. În acest caz, cationii prezenți în azotații metalici utilizați pe post de agenți oxidanți intră în calcul ca specii reducătoare, având valența egală cu valența lor proprie. În consecință, valențele celor mai des întâlnite elemente prezente în amestecul de combustibil-agent oxidant sunt următoarele: $\text{C} = +4$, $\text{H} = +1$, $\text{O} = -2$, $\text{N} = 0$, $\text{M}^{1+} = +1$, $\text{M}^{2+} = +2$, $\text{M}^{3+} = +3$, $\text{M}^{4+} = +4$ etc.

În fond, această nouă variantă nu este decât o transpunere matematică a bilanțului electronic, deoarece în calculul raportului stoechiometric dintre agentul oxidant și cel reducător, metoda se bazează pe stabilirea unui echilibru între caracterul oxidant și cel reducător. Atât caracterul reducător, manifestat de combustibil, cât și caracterul oxidant, manifestat de către agentul oxidant, sunt exprimate la rândul lor prin suma algebrică a valențele speciilor constituente, cu mențiunea că azotului i se atribuie valența 0.

Fizic, raportul stoechiometric combustibil/oxidant (φ), descris de ecuația (45), reprezintă modul cel mai elegant de a exprima stoechiometria dintre componenta oxidantă și cea reducătoare: raportarea necesarului de combustibil la un mol de agent oxidant.

$$\varphi = \left| \frac{\text{puterea oxidantă a agentului oxidantului (O)}}{\text{puterea reducătoare a combustibilului (C)}} \right| \quad (45)$$

3.3 – Stabilirea raportului stoechiometric combustibil/agent oxidant 35

Pentru exemplificare, în Tabelul 4 este prezentat modul în care se poate stabili raportul stoechiometric pentru reacțiile dintre $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ și diverși compuși, frecvent utilizați ca și combustibili: uree, glicină și alanină.

Se observă că, în funcție de combustibilul utilizat, sau, mai exact în funcție de puterea reducătoare a combustibilului folosit, pentru a asigura transformarea integrală a unui mol de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ în Al_2O_3 este nevoie de: 2.50 moli de uree ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), 1.67 moli de glicină ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) sau 1.00 moli de alanină ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$).

Tabelul 4. Stabilirea stoechiometriei unor reacții de combustie prin metoda valențelor.

Combustibil	Puterea reducătoare, R	Agent oxidant	Puterea oxidantă, O	$\phi = \text{O/R}$
$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	$1 \cdot 4 + 4 \cdot 1 + 2 \cdot 0 - 1 \cdot 2 = 6$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	$1 \cdot 3 + 3 \cdot (1 \cdot 0 - 3 \cdot 2) = -15$	2.50
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	$2 \cdot 4 + 5 \cdot 1 + 1 \cdot 0 - 2 \cdot 2 = 9$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	$1 \cdot 3 - 3 \cdot (1 \cdot 0 - 3 \cdot 2) = -15$	1.67
$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$	$3 \cdot 4 + 7 \cdot 1 + 1 \cdot 0 - 2 \cdot 2 = 15$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	$1 \cdot 3 - 3 \cdot (1 \cdot 0 - 3 \cdot 2) = -15$	1.00

Comparând cele două metode de stabilire a stoechiometriei unei reacții de combustie, se observă că, indiferent de varianta utilizată, rezultatul este riguros același. Cu toate acestea, metoda propusă de Jain și colaboratorii săi are marele avantaj de a fi mai expeditivă, mai puțin laborioasă și la fel de exactă ca și metoda clasică, bazată pe scrierea proceselor redox care au loc în sistemul reactant. Acesta este de altfel motivul pentru care, la ora actuală, majoritatea articolelor de specialitate sau a celor care tangențial tratează metoda combustiei se bazează în egalarea reacțiilor de combustie pe metoda valențelor, sau metoda lui Jain.

Totuși, utilizarea unei formule – fie ea și corectă – fără a cunoaște modul în care a fost dedusă, semnificația fizică a acesteia și mai ales procesele fizice și chimice care se produc la încălzirea amestecului reactant pot conduce la interpretarea eronată a rezultatelor obținute. Spre exemplu, metoda lui Jain nu oferă nici o informație despre speciile chimice implicate în procesele de oxidoreducere, indiciu extrem de util pentru a explica uneori impurificarea produsului de reacție cu resturi de carbon rezidual, C^0 , provenit din oxidarea parțială a combustibililor care conțin C la o cifră de oxidare diferită de +4.

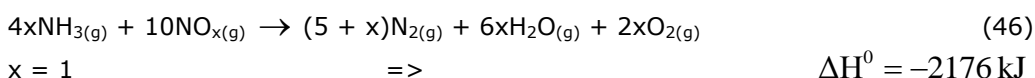
În pofida numeroaselor determinări experimentale care s-au efectuat de-a lungul timpului, mecanismul care se află la baza interacțiunii azotaților metalici cu diverși combustibili este încă departe de a fi înțeles. Aceasta se datorează pe de-o parte vitezei ridicate cu care se desfășoară aceste procese, iar pe de altă parte numărului mare de factori care influențează evoluția unei reacții de combustie. Se poate afirma totuși, că, la ora actuală, în literatura de specialitate sunt prezentate mai multe mecanisme posibile [64], care diferă între ele prin natura și succesiunea reacțiilor implicate în procesul de combustie.

Kingsley [25] și colaboratorii săi susțin că, spre exemplu, în cazul amestecurilor de azotat de aluminiu și uree, în prima fază se produce descompunerea simultană a celor doi reactanți. Ureea se descompune în biuret și amoniac, la temperaturi ceva mai ridicate apare acidul izocianic, în timp ce azotatul de aluminiu se descompune cu formarea unui oxid de aluminiu amorf, oxizi de azot și oxigen. Conform aceluiași autori, reacția de combustie propriu zisă se desfășoară practic în fază gazoasă, între componentele combustibile rezultate în urma descompunerii ureei (amoniac și acid izocianic) și oxizii de azot generați ca urmare a descompunerii azotatului de aluminiu. În acest caz, mecanismul de reacție este practic identic cu cel din industria cimentului, când diverși compuși ai azotului (uree, amoniac, acid izocianic, biuret) se utilizează în scopul reducerii NO_x la N_2 [59-62]. În plus, desfășurarea reacției de combustie între reactanți aflați în fază gazoasă explică

36 Factori care influențează desfășurarea reacțiilor de combustie – 3

Într-o manieră satisfăcătoare apariția flăcărilor care caracterizează reacția respectivă, formarea compusului dorit având loc ca urmare a creșterii rapide a temperaturii din amestecul de reacție.

Până în momentul de față, această ipoteză – susținută și de alți autori [78-81], reușește să explice cele mai multe fenomene care se produc la încălzirea unui amestec de azotați metalici și diverși combustibili. În favoarea acestui mecanism pledează și cercetările efectuate de Hwang [81] și colaboratorii săi, care au remarcat faptul că în sinteza feritelor de Ni și Zn pornind de la amestecuri de azotați metalici și glicină inițierea reacției este precedată de formarea NO_x ($x = 1, 2$) și NH_3 . Energia eliberată în urma reacției (46) dintre NO_x și NH_3 este forța motrice care asigură evoluția reacției în manieră auto-propagată.



De altfel, analiza prin spectroscopie de masă a gazelor rezultate a scos în evidență faptul că la temperatura corespunzătoare desfășurării reacției de combustie cu viteză maximă cantitatea de NH_3 , H_2O , NO_x , CO_2 este maximă.

Segadaes [58] și colaboratorii săi susțin ideea că procesul de combustie poate fi considerat ca fiind rezultatul global al desfășurării mai multor reacții termodinamic posibile. În acest caz, sursa principală de energie care asigură caracterul auto-propagat al procesului și formarea compusului dorit este reprezentată de entalpia reacției de ardere a combustibilului cu oxigenul rezultat din descompunerea azotaților metalici [33,34].

În pofida faptului că, cel puțin din punct de vedere termodinamic, acest mecanism de reacție este bine fundamentat – în sensul că există un număr mare de calcule termodinamice ale entalpiilor reacțiilor presupuse a avea loc în sistemul reactant, calcule care pun în evidență caracterul puternic exoterm al acestor reacții – el vine în contradicție cu determinările experimentale potrivit cărora ureea, de exemplu, *nu poate reacționa cu O_2 printr-o reacție de tipul combustiei*. Aceasta înseamnă că probabilitatea ca agentul oxidant să fie O_2 atmosferic sau cel provenit din descompunerea termică a azotaților metalici este foarte scăzută [36,64].

Cu toate acestea, nu trebuie exclusă posibilitatea ca datorită condițiilor cu totul și cu totul particulare (suprafață specifică ridicată și reactivitate mărită) oxidul metalic să exercite un rol catalitic asupra reacției de oxidare a combustibilului de către O_2 . În plus, oxigenul care rezultă din descompunerea azotaților metalici (oxigen atomic) se află *in statu nascendi* și deci este mult mai reactiv decât oxigenul atmosferic.

Suresh [82] și colaboratorii săi susțin ipoteza că reacția de combustie presupune interacțiunea directă, nemijlocită între azotatul metalic și combustibilul utilizat. Principalul argument în această direcție îl constituie spectrele IR ale probelor înregistrate înainte și după reacția de combustie, când se constată dispariția benzilor specifice anionului azotat [56].

În fine, o ultimă teorie susține ideea potrivit căreia reacțiile redox auto-propagate reprezintă descompuneri exoterme ale unor combinații complexe formate între cationii metalici pe de-o parte și agentul reducător pe de altă parte. Adepții acestei ipoteze susțin faptul că formarea acestor combinații complexe reprezintă o condiție indispensabilă pentru inițierea și desfășurarea reacțiilor de combustie în variantă auto-propagată [83,84].

Așadar, problemele practice legate de mecanismul prin care se realizează transformarea efectivă a materiilor prime în produși de reacție sunt încă departe de a fi elucidate. În realitate, în spatele a ceea ce pare o simplă reacție chimică dintre azotați metalici și diferiți combustibili organici, se află o mulțime de procese și fenomene, a căror rezultantă este evoluția spectaculoasă a reacției de combustie în variantă auto-propagată.

3.4. Raportul molar azotat metalic/combustibil

În proiectarea sau elaborarea rețetelor având ca principal scop sinteza prin metoda combustiei a unui anumit compus chimic, o foarte mare atenție trebuie acordată nu doar alegerii materiilor prime adecvate ci și stabilirii raportului molar optim dintre combustibil și agentul oxidant. În aceste condiții, un rol fundamental revine determinării și respectiv optimizării raportului molar dintre componenta oxidantă și cea reducătoare. Referitor la modul în care raportul molar combustibil/oxidant influențează temperatura maximă din sistemul reactant (temperatura de combustie, T_c), la ora actuală în literatura de specialitate nu există un consens, părerile fiind împărțite.

Autori ca Jung [53] sau McKittrick [23] declară că temperatura din amestecul de reacție este cu atât mai ridicată cu cât valoarea raportului molar combustibil/oxidant este mai mare, argumentând prin faptul că utilizarea unei cantități mai mari de combustibil atrage după sine creșterea temperaturii de combustie dezvoltată în timpul reacției. Conform acestor autori, ar exista o relație de directă proporționalitate între valoarea raportului molar combustibil/oxidant și temperatura din sistemul reactant.

De cealaltă parte a taberei se situează autori precum Mimani [18], Segadaes [85], Aruna [86] sau Jayalakshmi [87] care susțin că energia eliberată într-un proces de combustie este maximă pentru un raport molar combustibil/oxidant corespunzător celui stoechiometric, ϕ . Cu alte cuvinte, temperatura maximă care se poate atinge în cursul unei reacții de combustie, T_c , corespunde utilizării unor rețete în care combustibilul și agentul oxidant se află în raport molar riguros stoechiometric. Prin urmare, între temperatura din amestecul de reacție și raportul molar combustibil/oxidant nu există o dependență direct proporțională, ci una parabolică (Figura 6). Berger [22] și Richards [88] au calculat și au demonstrat experimental faptul că într-adevăr energia eliberată într-un proces de combustie este maximă pentru un raport molar combustibil/oxidant identic cu cel stoechiometric, iar reprezentarea grafică a dependenței temperatură – raport molar combustibil/oxidant este o parabolă (Figura 6).

O precizare foarte importantă care se impune este aceea că o reacție de combustie nu are loc pentru orice raport molar combustibil/oxidant. Cu alte cuvinte, omogenizarea unor cantități aleatoare de agent oxidant și combustibil nu garantează inițierea și evoluția unui proces de combustie în varianta auto-propagată. De altfel, s-a constatat că există o valoare minimă (I_l) și o valoare maximă (I_s) a raportului molar combustibil/oxidant pentru care reacția de combustie poate avea loc. Aceste valori extreme sugerează faptul că există un domeniu limitat, care diferă de la un caz la altul, în care reacțiile de combustie auto-propagate sunt posibile.

În domeniul rapoartelor sub-stoechiometrice, se observă că temperatura crește odată cu creșterea raportului molar combustibil/oxidant, deci odată cu apropierea acestuia de raportul stoechiometric, astfel că la atingerea unui raport identic cu cel stoechiometric, temperatura înregistrează valoarea maximă. Creșterea

În continuare a raportului combustibil/oxidant corespunde intrării în domeniul rapoartelor supra-stoichiometrice, unde temperatura scade odată cu utilizarea unor rapoarte combustibil/oxidant mai mari.

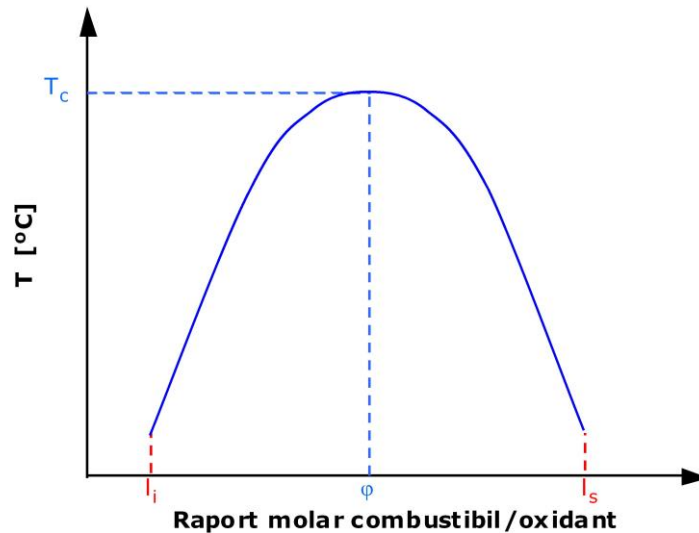


Figura 6. Variația temperaturii de combustie cu raportul molar combustibil/oxidant.

Așadar, chiar dacă se lucrează cu un exces de combustibil – în ideea că utilizând o cantitate mai mare de agent reducător se poate atinge o temperatură mai ridicată – temperatura maximă înregistrată în amestecul de materii prime nu va fi mai mare, ci din contră, va fi mai scăzută în comparație cu temperatura măsurată în cazul utilizării unui raport stoichiometric. Această evoluție a temperaturii cu cantitatea de combustibil, respectiv cu raportul molar combustibil/oxidant este pe deplin justificată dacă se are în vedere faptul că temperatura ridicată din sistemul reactant se datorează în principal exotermicității reacției de combustie. Pentru orice raport diferit de cel stoichiometric, intervine principiul reactantului limitativ, adică reactantul aflat într-o cantitate mai mică decât cea dictată de stoichiometria reacției. Din acest punct de vedere se disting două cazuri:

- raport molar combustibil/oxidant mai mic decât cel stoichiometric.
- raport molar combustibil/oxidant mai mare decât cel stoichiometric.

3.4.1. Raport molar sub-stoichiometric

În acest caz, reactantul limitativ este agentul reducător, astfel că se poate vorbi despre o reacție propriu-zisă de combustie atâta timp cât în sistemul reactant mai există combustibil. În consecință, temperatura va înregistra o creștere continuă atâta timp cât în amestecul de materii prime are loc reacția puternic exotermă dintre componenta oxidantă și cea reducătoare.

Momentul reacției ultimelor cantități de combustibil corespunde temperaturii maxime atinse în sistem. Ulterior, în absența unui aport energetic suplimentar, temperatura începe să scadă. Viteza de scădere a temperaturii depinde de mai mulți parametri (cantitatea de probă, coeficientul de transfer termic, forma probei), printre care se numără și natura energetică a eventualelor procese și fenomene care

au loc în amestecul reactant și după consumarea întregii cantități de agent reducător. Desfășurarea unor procese suplimentare, cu caracter exoterm sau endoterm, care pot avea loc simultan cu procesul de combustie, dar care practic pot fi neglijate în raport cu acesta având în vedere exotermicitatea considerabil mai ridicată a reacției de combustie, va avea drept consecință o viteză mai mică sau mai mare de scădere a temperaturii. În acest sens, cel mai des întâlnit proces este descompunerea azotaților metalici nereacționați.

În cazul combustibililor care se descompun la temperaturi mai joase decât temperatura de inițiere a reacției de combustie, există pericolul ca până la atingerea temperaturii corespunzătoare inițierii reacției, o anumită cantitate de agent reducător să se descompună, cu alterarea stoechiometriei amestecului de materii prime. În consecință, în sistemul reactant apare un exces de azotați metalici. Această situație este frecvent întâlnită în cazul ureei, care la încălzire peste 80 °C, hidrolizează conform reacției (12) cu formarea de amoniac și dioxid de carbon.

Reacția de hidroliză a ureei este valorificată de altfel în cadrul metodei coprecipitării, când ureea se folosește pe post de agent de precipitare. Pentru a reduce durata de formare a precipitatului dorit, unii autori au recurs la introducerea în amestecul de materii prime a unei enzime, numită urează, care catalizează hidroliza ureei. În această situație, procesul de descompunere a ureei începe la temperaturi mai mici de 80 °C, iar viteza acestuia este mult accelerată [49,89-91]. În plus, după cum s-a arătat deja, hidroliza ureei nu este singura reacție care face concurență reacției de combustie, comportarea ureei la încălzire fiind extrem de complexă, cu formarea mai multor compuși intermediari și produși de reacție.

De multe ori, lucrând cu un raport sub-stoechiometric sau chiar stoechiometric, între azotați mai puțin stabili, cum sunt cei ai metalelor tranzitionale din perioada a patra a sistemului periodic sau de ytriu, respectiv de aluminiu și uree, în timpul combustiei a fost semnalată prezența oxizilor de azot (în principal NO₂ – gaz brun roșcat, toxic) alături de gazele obișnuite care rezultă din aceste procese: CO₂, H₂O și N₂ [91]. Explicația se găsește tocmai în consumul parțial al ureei ca urmare a hidrolizei acesteia, iar datorită temperaturii destul de ridicate care se atinge în sistemul reactant, se produce descompunerea parțială sau integrală a excesului de azotați metalici. În acest caz, alături de reacția principală, cea de combustie, se desfășoară și o reacție secundară, care presupune descompunerea endotermă a excesului de azotați metalici.

Pentru a diminua descompunerea ureei datorită încălzirii soluției inițiale în vederea eliminării solventului, Kakade [49,92] și colaboratorii săi au recurs la o metodă ingenioasă: aceea de a concentra în prealabil soluția conținând azotații metalici doriți, urmând ca agentul reducător dizolvat separat, într-o cantitate minimă de solvent, să fie adăugat abia în faza în care soluția conținând azotații metalici doriți are o consistență vâscoasă, gelică. O altă posibilă rezolvare, ar consta în utilizarea unui exces de combustibil, în ideea că o parte din el oricum se descompune. Problema care se pune în acest caz este cuantificarea acestui exces.

De regulă, reacțiile de combustie care au loc în sisteme în care se operează cu rapoarte molare combustibil/oxidant sub-stoechiometrice sunt mai puțin violente, decurg mai lent și pot fi caracterizate ca fiind similare unei arderi mocnite, înăbușite. În plus, de multe ori în aceste cazuri, frontul de combustie, reprezentat de acea zonă incandescentă nu poate fi vizualizat.

Marele avantaj al utilizării rapoartelor sub-stoechiometrice îl reprezintă obținerea unor pulberi, de regulă amorfe și cu suprafețe specifice mai mari decât în cazul utilizării rapoartelor stoechiometrice [76]. Atât caracterul amorf, cât și dimensiunea foarte mică a granulelor rezultate se datorează în primul rând

temperaturii mai reduse din amestecul reactant, care nu asigură o mobilitate suficient de ridicată a particulelor astfel încât acestea să se ordoneze, să formeze structuri cristaline. Totodată, aceste temperaturi sunt prea mici pentru ca granulele formate să se dezvolte și să crească în dimensiuni datorită proceselor de recristalizare și creștere a granulelor.

Pe de altă parte însă, atunci când se elaborează rețete în care raportul combustibil/oxidant este mai mic decât cel stoechiometric, trebuie să se țină cont de apariția unui dezavantaj major: formarea oxizilor de azot ca urmare a descompunerii azotaților metalici nereacționați [93].

3.4.2. Raport molar supra-stoechiometric

În această situație, reactantul limitativ este agentul oxidant, cel mai adesea reprezentat de azotații metalici. După cum s-a menționat deja, există falsa impresie că utilizarea unor rapoarte combustibil/oxidant supra-stoechiometrice ar avea drept rezultat creșterea temperaturii maxime din amestecul de reacție.

Un exemplu care ilustrează faptul că acest raționament nu este adevărat, poate fi considerat un banal foc în șemineu, în care agentul reducător sau combustibilul este lemnul. O cantitate limitată de agent oxidant, în speță oxigenul din aer, poate asigura arderea integrală a unei anumite cantități de lemn. Deși utilizarea unui exces de combustibil, care ar corespunde în exemplul dat alimentării focului cu o cantitate suplimentară de lemn, ar asigura, cel puțin la prima vedere, premisele ridicării temperaturii, cantitatea limitată de oxigen este cea care dictează gradul de punere în libertate a potențialului energetic al combustibilului. Prin urmare, alimentarea excesivă a focului cu combustibil, în condițiile unei cantități restricționate de oxigen va conduce treptat-treptat la stingerea acestuia, nicidecum la creșterea temperaturii.

Exact la fel stau lucrurile și în cazul metodei combustiei, atunci când se lucrează cu rapoarte molare combustibil/oxidant supra-stoechiometrice. Reacția efectivă de combustie are loc până în momentul consumării integrale a reactantului limitativ, în cazul de față a agentului oxidant. Combustibilul rămas ca urmare a excesului utilizat se comportă ca un balast, care pe de-o parte preia o fracțiune din entalpia de reacție a procesului de combustie contribuind astfel la reducerea temperaturii din sistemul reactant iar pe de altă parte furnizează o cantitate oarecare de energie prin arderea efectivă a surplusului de combustibil.

În general, datorită folosirii unui exces de combustibil cantitatea de gaze care se degajă în timpul combustiei este sensibil mai mare decât în celelalte cazuri, astfel încât, per ansamblu, pierderile de căldură înregistrează o creștere semnificativă. Ca urmare, în comparație cu temperatura înregistrată în cazul utilizării unui raport stoechiometric, se constată o scădere a temperaturii din sistemul reactant, scădere care devine tot mai pronunțată pe măsură ce se lucrează cu rapoarte combustibil/oxidant mai mari (Figura 6).

Eliminarea unui volum mai mare de gaze de combustie joacă un rol foarte important nu numai prin prisma temperaturii maxime care se poate dezvolta în amestecul de materii prime, ci și prin prisma influenței acestor gaze asupra morfologiei și mai ales dimensiunii granulelor rezultate. Experimental s-a constatat că, din punct de vedere al volumului produsului de reacție obținut în urma combustiei, cu cât raportul combustibil/oxidant este mai mare, cu atât produsul de reacție este mai voluminos. În consecință, pulberile obținute prin utilizarea unor rapoarte molare combustibil/oxidant supra-stoechiometrice au o suprafață specifică

mai mare decât aceleași pulberi obținute prin utilizarea unor rapoarte molare combustibil/oxidant stoechiometrice. Cu toate acestea, atunci când se urmărește proiectarea unor rețete în scopul obținerii unor oxizi, compuși oxidici sau soluții solide oxidice prin metoda combustiei, nu trebuie pierdut din vedere faptul că în condițiile utilizării unor combustibili care conțin carbon la un număr de oxidare diferit de +4 (Ex. glicina – C^{+1} sau alanina – C^0), indiferent de raportul molar combustibil/oxidant care se utilizează apare pericolul impurificării pulberii finale cu carbon rezidual, C^0 , datorită degradării și arderii parțiale a combustibilului [45,49,86].

Este evident că utilizarea unor rapoarte molare combustibil/oxidant mai ridicate va avea ca rezultat creșterea cantității de carbon rezidual. Pentru a contracara acest neajuns, cea mai la îndemână soluție constă în introducerea în amestecul de materii prime a unor adaosuri de tipul azotatului de amoniu (NH_4NO_3) care să asigure necesarul de oxigen pentru oxidarea integrală, sau cât mai avansată a excesului de combustibil. Problema carbonului rezidual se manifestă cu precădere în acele sisteme în care se folosesc pe post de combustibili compuși care conțin carbon la o altă cifră de oxidare decât +4, însă nici ureea sau carbohidrazida, în care carbonul are cifra de oxidare +4, nu sunt scutite de această problemă. Datorită atmosferei reducătoare care se creează în cazul reacțiilor ce presupun utilizarea unui exces de combustibil, se produce reducerea parțială a C^{+4} la C^0 , și deci impurificarea probei cu carbon rezidual.

Este de remarcat faptul că, de cele mai multe ori, viteza reacțiilor în care se utilizează un raport combustibil/oxidant supra-stoechiometric este mai mare decât în cazul aceleiași reacții, dar în care s-a lucrat cu un raport molar combustibil/oxidant stoechiometric sau sub-stoechiometric [26,58].

3.5. Prezența unor adaosuri cu rol auxiliar

De multe ori pentru a obține produsul de reacție dorit, cu anumite caracteristici, se utilizează un amestec de combustibili sau/și se practică introducerea unor adaosuri în sistemul reactant. Prin intermediul acestor adaosuri operatorul poate acționa asupra diversilor parametri:

- viteza de reacție;
- cantitatea de gaze de combustie;
- temperatura din sistemul reactant;
- conținutul de carbon rezidual;
- dimensiunea granulelor rezultate.

După cum s-a arătat deja, o problemă de mare importanță în cazul utilizării combustibililor care conțin carbon la o altă cifră de oxidare decât cea maximă, +4, (glicină, alanină, acid citric, etc.) o reprezintă impurificarea produsului de reacție cu carbon rezidual, provenit din degradarea parțială a acestora [24,45,48,49,58,86].

O soluție la această problemă o reprezintă introducerea în amestecul de materii prime a unor adaosuri, care prin descompunere să asigure un surplus de oxigen, pentru oxidarea integrală, sau cât mai avansată a carbonului rezidual. În această direcție, cel mai des utilizat furnizor de oxigen este NH_4NO_3 (azotatul de amoniu), care nu este un combustibil în sine, dimpotrivă, este un slab agent oxidant [50,86,94]. Prin încălzire rapidă la temperaturi mai mari de 170 °C acesta se descompune cu explozie în apă, azot și oxigen, conform reacției (47). De altfel, pe lângă utilizarea sa ca îngrășământ, cea mai cunoscută aplicație a azotatului de amoniu vizează obținerea explozibililor și a amestecurilor pirotehnice.

42 Factori care influențează desfășurarea reacțiilor de combustie – 3

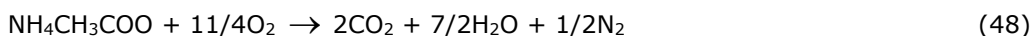


În procesele de combustie, în special atunci când se lucrează cu un exces de combustibil (care conține carbon la o cifră de oxidare diferită de +4), deci în absența unei cantități stoechiometrice de agent oxidant – în particular azotați metalici, prin cantitatea de oxigen pe care o eliberează în urma descompunerii sale, azotatul de amoniu poate asigura oxidarea surplusului de combustibil, evitând astfel impurificarea produsului de reacție cu carbon rezidual.

Deși prezența carbonului rezidual este cea mai importantă problemă pentru a cărei rezolvare se recurge la introducerea unor adaosuri auxiliare în amestecul de materii prime, ea nu este singura. Astfel, în unele cazuri, așa cum se întâmplă, de exemplu, la obținerea prin metoda combustiei a tialitului, $\text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, pornind de la azotații respectivi și uree, în ciuda exotermicității ridicate a reacției de combustie, temperatura maximă care se dezvoltă în sistemul reactant este insuficientă pentru a asigura formarea titanatului de aluminiu. În această situație se dorește ridicarea temperaturii din amestecul de reacție pentru a asigura formarea fazei dorite. Prin introducerea unor adaosuri controlate de NH_4NO_3 reacția devine mai energică, temperatura maximă atinsă în amestecul de materii prime crește suficient de mult astfel încât formarea Al_2TiO_5 decurge fără probleme [58].

Nu de fiecare dată însă, se dorește ridicarea temperaturii din amestecul de reacție, știut fiind faptul că în condiții de temperatură ridicată, suprafața specifică a pulberilor rezultate scade ca urmare a proceselor de recristalizare, creștere a granulelor și sinterizare. De exemplu, în sinteza unor materiale nano-compozite de tipul $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, folosirea ureei pe post de combustibil conduce la obținerea unor pulberi cu suprafață specifică de $2.6 \text{ m}^2/\text{g}$ și granule cu dimensiuni de 37 nm [86]. Prin utilizarea unui amestec de combustibili și introducerea unor adaosuri suplimentare de acetat de amoniu și azotat de amoniu se obțin pulberi cu suprafață specifică de $7.7 \text{ m}^2/\text{g}$ și granule de 9 nm [86].

Această diferență este justificată prin folosirea acestui amestec de combustibili, dar mai ales prin introducerea acetatului de amoniu în amestecul de materii prime, menit să reducă exotermicitatea procesului și deci să contribuie la scăderea temperaturii. De altfel, acetatul de amoniu se și utilizează în stingerea incendiilor pe post de agent extingător. În felul acesta, odată cu creșterea conținutului de acetat de amoniu din amestecul de materii prime scade exotermicitatea procesului prin consumarea unei părți din entalpia de reacție cu arderea anionului acetat (48). În consecință, scade temperatura maximă din sistemul reactant și crește suprafața specifică a pulberii rezultate [86].



Din punct de vedere al cantității de gaze de combustie care se degajă, indiferent dacă se folosește ca adaos azotatul de amoniu sau acetatul de amoniu se produce o creștere a acesteia, care se va reflecta în suprafața specifică mai ridicată a pulberii rezultate. Spre exemplu, Civera [17] și colaboratorii săi au constatat o creștere a suprafeței specifice a pulberii de LaMnO_3 de la $4 \text{ m}^2/\text{g}$ la $20 \text{ m}^2/\text{g}$ ca urmare a introducerii unui adaos de NH_4NO_3 la amestecul de azotați metalici și uree. În celelalte privințe însă, aceste adaosuri influențează într-un mod diferit și decisiv modul în care decurge procesul de combustie: mai repede sau mai lent, cu apariția unei zone incandescente și chiar a flăcărilor sau procesul este doar o ardere moacă (înăbușită), creșterea sau scăderea temperaturii din sistemul reactant.

În principiu, în timp ce NH_4NO_3 accelerează viteza de desfășurare a proceselor de combustie, contribuie la creșterea temperaturii din amestecul de reacție și favorizează apariția acelei zone incandescente și chiar a flăcărilor, $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ reduce viteza de reacție, favorizează evoluția procesului de combustie sub forma unei arderi mocnite și contribuie la reducerea temperaturii din amestecul de materii prime.

O altă diferență majoră între cele două adaosuri se regăsește chiar în comportarea lor redox. Ținând cont de metoda valențelor și de prevederile din chimia propelanților (exprimarea caracterului oxidant sau reducător ca suma algebrică a speciilor prezente în moleculă cu mențiunea că azotul intră în calcul cu valența 0, carbonul cu +4, hidrogenul cu +1 iar oxigenul cu -2) se constată că, în timp ce azotatul de amoniu este un slab agent oxidant ($O = -2$), acetatul de amoniu este un reducător destul de puternic ($R = +11$).

În concluzie, la baza deciziei de a recurge sau nu la introducerea unor adaosuri auxiliare trebuie să se țină cont de cel puțin trei elemente:

- natura combustibilului care se folosește, mai exact dacă există riscul impurificării produsului principal de reacție cu carbon rezidual;
- corelația dintre temperatura maximă atinsă în timpul procesului de combustie în absența acestor adaosuri și temperatura minimă la care are loc formarea compusului proiectat (se înțelege că temperatura maximă atinsă în timpul procesului de combustie în absența acestor adaosuri trebuie să fie cel puțin egală cu temperatura minimă la care are loc formarea compusului proiectat);
- dimensiunea granulelor și suprafața specifică a pulberii dorite.

3.6. Temperatura de inițiere a reacției

Influența temperaturii de inițiere este scoasă în evidență de faptul că alături de combustibil și agentul oxidant, aceasta constituie unul din cele trei elemente indispensabile unei reacții de combustie (Figura 3). Cu toate acestea, în cadrul metodei combustiei se operează curent cu trei temperaturi importante, și anume:

- temperatura adiabatică, T_{ad} ;
- temperatura de combustie, T_c ;
- temperatura de inițiere, T_i .

Relația dintre cele trei temperaturi este descrisă de inegalitatea (49):

$$T_{ad} > T_c \gg T_i \quad (49)$$

Temperatura adiabatică, T_{ad} , reprezintă temperatura maximă care se poate atinge în timpul reacției de combustie, dacă aceasta s-ar desfășura în condiții adiabactice, fără pierderi de căldură. Utilizarea acestei temperaturi este în directă legătură cu regula empirică, potrivit căreia o reacție chimică exotermă poate evolua în manieră auto-propagată numai dacă temperatura adiabatică corespunzătoare reacției respective depășește 1800 K.

Se poate afirma că, într-adevăr o reacție auto-propagată este în mod obligatoriu și una exotermă, în schimb reciproca nu este valabilă și nu are acoperire în practică. Spre exemplu, reacția de obținere a materialelor compozite în sistemul AlN-SiC [95], pornind de la Si_3N_4 , Al și C prin varianta SHS, cu toate că este o reacție puternic exotermă, având valoarea T_{ad} cu mult peste 1800 K, nu este auto-propagată, în timp ce reacția (8) de descompunere a $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [35] deși are

44 Factori care influențează desfășurarea reacțiilor de combustie – 3

valoarea T_{ad} cu mult sub 1800 K totuși decurge în variantă auto-propagată. În pofida acestor excepții notabile, T_{ad} continuă să rămână criteriul utilizat la unison pentru aprecierea teoretică a posibilității de desfășurare a reacțiilor de combustie în varianta auto-propagată. Pentru o reacție chimică dată, temperatura adiabatică se poate calcula cu ajutorul relației (50) cunoscând caracteristicile fizice și termodinamice ale reactanților și produșilor de reacție [23,35]:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \int_{298}^{T_{ad}} (\sum n_i c_{p_i})_{\text{produsi}} dT \quad (50)$$

unde $\Delta_r H_{298}^0$ reprezintă entalpia standard de reacție, n_i este numărul de moli din compusul i , iar c_p este capacitatea calorică la presiune constantă a produsului de reacție i .

Cu toate acestea, în literatură se utilizează o variantă mai simplificată, prezentată în relația (51):

$$T_{ad} = 298 + \frac{\Delta H_{f,r} - \Delta H_{f,p}}{c_p} \quad (51)$$

unde $\Delta H_{f,r}$ și $\Delta H_{f,p}$ reprezintă entalpiile de formare ale reactanților și produșilor de reacție, iar c_p este suma capacităților calorice la presiune constantă ale produșilor de reacție.

După cum se poate observa, această relație nu ține cont de eventualele transformări de fază sau alte procese fizice și/sau chimice care pot avea loc în sistemul reactant, motiv pentru care este o relație aproximativă. Cu toate acestea, ea este foarte mult utilizată datorită simplității sale și nu în ultimul rând faptului că precizia rezultatului astfel calculat este una satisfăcătoare. Pe de altă parte, ținând cont de faptul că în calculul T_{ad} intervin exclusiv mărimi termodinamice și lipsesc complet elementele cinetice, se recomandă o oarecare prudență atunci când se apreciază modul în care va decurge o reacție numai pe baza valorii T_{ad} .

Temperatura adiabatică este o temperatură pur teoretică, care în practică nu poate fi atinsă. Motivul îl constituie pierderile de căldură prin convecție și radiație, combustia parțială și/sau desfășurarea unor reacții concurente. Așa se explică faptul că de fiecare dată temperatura reală, măsurată cu diverse instrumente (termocupluri, pirometre de radiație, sau, cel mai eficient cu ajutorul camerelor cu termoviziune), este mai mică decât temperatura adiabatică calculată.

Temperatura de combustie, T_c , reprezintă temperatura maximă reală, măsurată, care caracterizează o reacție de combustie ce se desfășoară într-un set de condiții dat. Această ultimă precizare este cu atât mai importantă cu temperatura de combustie este determinată de condițiile de lucru: natura și cantitatea de materii prime, viteza de încălzire și temperatura de inițiere, etc. Cea mai mică modificare a condițiilor de operare se va regăsi într-o valoare diferită a temperaturii de combustie.

Valoarea temperaturii de combustie este cu adevărat importantă prin prisma faptului că de ea depinde formarea compusului dorit. Dacă se ia în discuție, de exemplu, cazul compușilor oxidici sau cel al soluțiilor solide oxidice, este bine

cunoscut faptul că formarea acestora se realizează prin reacții în stare solidă, reacții care la rândul lor sunt puternic influențate de temperatură. Din calculul variației de entalpie liberă se poate determina temperatura minimă la care formarea compusului oxidic dorit devine termodinamic posibilă. În această situație o condiție esențială pentru obținerea compusului dorit este aceea ca temperatura de combustie specifică reacției respective să fie cel puțin egală, dacă nu mai mare decât cea temperatură minimă, la care formarea compusului proiectat este termodinamic posibilă.

Temperatura de inițiere, T_i , este temperatura minimă la care reacția odată declanșată evoluează în manieră auto-propagată. Altfel spus, inițierea unui proces de combustie se produce în momentul în care o cantitate mică, dar semnificativă, de amestec de reactanți este rapid încălzită la o temperatură superioară temperaturii la care viteza reacției chimice este suficient de ridicată pentru a rezulta o cantitate de căldură mai mare decât căldura care se pierde prin transfer termic [96]. Spre deosebire de temperatura adiabatică, T_{ad} , care, după cum s-a arătat deja, poate fi destul de ușor calculată, atât temperatura de combustie, T_c , cât și temperatura de inițiere, T_i , nu pot fi determinate decât pe cale experimentală.

În timp ce cunoașterea temperaturii de combustie prezintă importanță prin prisma asigurării temperaturii minime necesare formării compusului dorit, rolul temperaturii de inițiere se evidențiază prin aceea că la valori prea mici ale temperaturii, reacția de combustie nu se produce. Altfel spus, pentru activarea unei reacții de combustie amestecul de materii prime trebuie să fie încălzit la o temperatură cel puțin egală cu temperatura de inițiere, în caz contrar procesul neavând loc. Importanța cunoașterii temperaturii de inițiere reiese și din faptul că, cu cât temperatura la care are loc inițierea reacției este mai ridicată – și mai mare decât temperatura de inițiere – cu atât suprafața specifică a pulberii rezultate va fi mai mare.

Rezultatele experimentale obținute de Civera [17] și colaboratorii săi au demonstrat faptul că, un element care joacă un rol foarte important prin prisma influenței sale asupra suprafeței specifice îl constituie temperatura la care se introduce amestecul de materii prime în cuptor: cu cât temperatura utilizată pentru a declanșa reacția de combustie este mai ridicată (și bineînțeles mai mare decât temperatura de inițiere a reacției respective) cu atât suprafața specifică a pulberii rezultate va fi mai mare. În acest caz, explicația dată de aceiași autori [17] este aceea că, datorită creșterii accentuate a vitezei de reacție, procesele de nucleație sunt favorizate în detrimentul celor de creștere a cristalelor.

Așa se face că Civera [17] și colaboratorii săi, folosind amestecuri formate din azotați ai metalelor dorite și uree în raport molar de 2.5, au obținut pulberi de LaMnO_3 cu suprafețe specifice diferite, în funcție de temperatura la care amestecul reactant a fost introdus în cuptorul preîncălzit, după cum se observă din Tabelul 5.

Tabelul 5. Influența temperaturii inițiale a cuptorului asupra suprafeței specifice.

Temperatura cuptorului [°C]	500	600	700	800
Suprafața specifică [m²/g]	3.5	3.6	3.8	4.8

În pofida faptului că, până la ora actuală, temperatura de inițiere a unei reacții de combustie nu se poate calcula, există totuși unele indicii care sugerează existența unei corelații între stabilitatea termică a azotatului sau azotaților metalici utilizați, stabilitatea termică a combustibilului folosit și valoarea temperaturii de inițiere [48].

În cazul majorității sistemelor azotat metalic-combustibil inițierea reacției de combustie se realizează la temperaturi sub 500 °C, fiind marcată, de regulă, printr-o

degajare intensă de gaze, însoțită sau nu de apariția unui front de combustie reprezentat de o zonă incandescentă, eventual chiar flăcări, care traversează practic întreg amestecul de materii prime, realizând transformarea acestuia în produși de reacție. Finalizarea reacției de combustie se caracterizează la rândul ei prin încheierea aproape bruscă a degajării de gaze, simultan cu scăderea intensității luminoase a frontului de combustie [17,18].

3.7. Viteza de încălzire a amestecului reactant

Viteza de încălzire este un alt factor care exercită o puternică influență asupra modului de desfășurare a reacției de combustie și implicit asupra caracteristicilor produsului de reacție. În funcție de particularitățile fizice ale sistemului în care se lucrează și de viteza de încălzire se disting două situații majore:

- dacă **viteza de încălzire este redusă** există pericolul ca o parte din reactanți să participe la alte procese fizice și chimice concurente, ceea ce conduce la alterarea stoechiometriei reacției de combustie. Un exemplu tipic în această direcție îl constituie comportarea amestecurilor de azotat de magneziu și uree. În urma încălzirii lente, treptate, a unui amestec stoechiometric format din azotat de magneziu, uree și apă distilată, s-a constatat că reacția de combustie mult așteptată practic nu are loc [47]. De ce? Pentru că cea mai mare parte a ureei se consumă în reacția de hidroliză, astfel că la atingerea temperaturii de inițiere a reacției de combustie în amestecul de materii prime există un deficit considerabil de agent reducător. În schimb dacă un amestec identic este supus încălzirii cu viteză mare, o parte din uree hidrolizează și în acest caz, dar într-o cantitate mult mai mică, astfel că reacția de combustie decurge în mod normal.

Rezultate similare au obținut și Santiago [91] și colaboratorii săi, de data aceasta în sinteza LiCoO_2 , aceștia constatând că reacția de combustie apare doar în acele probe în care s-a lucrat cu un exces de uree. Explicația este foarte simplă: datorită acestui exces, chiar și în urma reacției de hidroliză, în amestecul de reacție mai există o cantitate suficientă de combustibil care la atingerea temperaturii de inițiere reacționează cu azotații respectivi. Este de la sine înțeles că în cazul consumului combustibilului înainte de inițierea reacției de combustie, obținerea compusului cu caracteristicile dorite este pusă sub semnul întrebării, azotatul sau azotații metalici prezenți în amestec având o comportare independentă la încălzire.

- dacă **viteza de încălzire este foarte mare**, așa cum se întâmplă în cazul inițierii reacțiilor de combustie prin intermediul microundelor [57,97,98], nu se poate realiza o încălzire locală a probei, ci aceasta se va încălzi uniform, în întreg volumul ei. Datorită particularităților încălzirii cu microunde (flux termic ridicat și încălzire uniformă), la un moment dat întreaga cantitate de probă va atinge temperatura de inițiere, astfel că reacția de combustie se va declanșa simultan în întreg volumul probei, frontul de combustie ne-putând fi sesizat. În acest caz, reacția de combustie este practic o explozie, care de cele mai multe ori conduce la pierderea produsului de reacție datorită antrenării acestuia în gazele de ardere, fenomenul fiind cunoscut sub numele de *explozie termică*, sau *combustie în volum*.

În concluzie, din punct de vedere al inițierii reacției de combustie, este de dorit ca viteza de încălzire să se realizeze la valori intermediare: nici prea mici – pentru a evita pe cât posibil consumul reactanților ca urmare a participării acestora la reacții sau procese concurente, nedorite, dar nici prea ridicate – pentru a evita desfășurarea reacției de combustie în varianta VCS, când se pune problema

recuperării produsului de reacție. Așa se justifică faptul că inițierea reacțiilor de combustie nu se realizează printr-o încălzire lentă, treptată, ci se recurge la:

- introducerea recipientului conținând amestecul de materii prime într-un cuptor adus în prealabil la temperatura dorită, de regulă sub 500 °C [18];
- amplasarea recipientului respectiv pe o plită sau un cuib electric încălzit în prealabil [86];
- utilizarea microundelor, care asigură viteze reglabile de încălzire [99-101].

3.8. Volumul amestecului de materii prime

Fiind procese controlate în mare măsură de eficiența transferului termic, reacțiile redox auto-propagate sunt puternic influențate de cantitatea amestecului de materii prime, sau de volumul ocupat de amestecul reactant. Din acest punct de vedere, Kingsley și Patil [28] au meritul de a fi printre primii care au sesizat importanța pierderilor de căldură din aceste procese.

De exemplu, dacă se iau în considerare două probe formate dintr-un azotat metalic și un combustibil adecvat și care diferă între ele numai prin masa amestecului de materii prime, se constată că în urma măsurării temperaturii de combustie care se atinge în fiecare caz în parte, în cazul probei mai mare cantitativ temperatura maximă măsurată este mai ridicată decât în cazul celeilalte probe și mai apropiată de valoarea temperaturii adiabatice. Altfel spus, utilizarea unor cantități mai mari de probă creează premisele apropierei de condițiile termodinamice de lucru.

Această evoluție a temperaturii de combustie cu cantitatea de amestec de materii prime se poate explica prin modul în care se realizează pierderile de căldură, pierderi care la rândul lor depind în principal de volumul gazelor generate în urma reacției și de suprafața efectivă a probei prin care se realizează transferul termic. Cu cât cantitatea de probă cu care se lucrează este mai mare, cu atât volumul gazelor de combustie rezultate este mai mare dar suprafața specifică a amestecului reactant va fi mai mică și deci fluxul termic unitar va fi mai mic.

Rezultanta acestor factori se regăsește în creșterea temperaturii de combustie a probei odată cu creșterea cantității de probă luată în lucru. În această direcție, un aspect foarte important, care nu trebuie pierdut din vedere, se referă la faptul că unele reacții sunt accelerate până la explozie chiar și atunci când se folosesc cantități mici de amestec de materii prime [47], motiv pentru care atunci când se dorește obținerea unor cantități mai mari de produs finit se impune o atenție sporită și luarea unor măsuri suplimentare de protecție a muncii.

3.9. Cantitatea de apă din amestecul reactant

Așa cum se practică și în alte metode de sinteză, pentru a atinge un grad maxim de omogenitate, care să favorizeze formarea compusului dorit, după dozare, materiile prime sunt dizolvate într-o cantitate minimă de solvent, cel mai frecvent folosindu-se apa distilată. În metoda combustiei, varianta LCS, soluția astfel obținută este ulterior supusă încălzirii în vederea inițierii reacției de combustie.

Urmărind modul în care decurg o serie de reacții dintre azotați metalici și diferiți combustibili organici s-a constatat existența unor deosebiri majore. Așa de exemplu, uneori inițierea reacției de combustie se realizează abia după ce marea majoritate a apei s-a evaporat, proba având o consistență vâscoasă, în timp ce, alteleori inițierea reacției de combustie apare încă din faza de soluție. Problemele care

48 Factori care influențează desfășurarea reacțiilor de combustie – 3

se pun în acest caz sunt următoarele: influențează într-o oarecare măsură cantitatea de apă distilată din amestecul precursor caracteristicile produsului de reacție? Dacă da, cum?

Cu toate că studiile din literatura de specialitate care tratează influența acestui factor asupra reacțiilor de combustie și mai ales asupra particularităților produsului de reacție sunt destul de puține și uneori contradictorii, se poate afirma că, într-adevăr, caracteristicile produsului de reacție sunt influențate de cantitatea de apă existentă în amestecul de materii prime din momentul inițierii procesului de combustie. În sprijinul acestei afirmații pledează cel puțin două elemente semnificative. În primul rând, volumul de gaze care împiedică desfășurarea proceselor de aglomerare și sinterizare este cu atât mai mare cu cât cantitatea de apă din momentul inițierii reacției de combustie este mai mare. În al doilea rând, prezența unei anumite cantități de apă în momentul inițierii reacției de combustie va contribui la reducerea temperaturii de combustie datorită consumului de căldură în vederea evaporării apei.

Analizând rezultatul cumulativ al celor două căi de acțiune a cantității de apă din precursor în momentul inițierii reacției de combustie se poate concluziona că, cu cât aceasta e mai ridicată cu atât pulberea rezultată va avea o suprafață specifică mai mare și granule mai mici.

Prin analogie cu obținerea prafului de pușcă, care se realizează prin omogenizarea semi-umedă a KNO_3 , C și S având o umiditate de cel mult 3 % (umiditate absolut necesară pentru a împiedica explozia în timpul fazei de omogenizare) Hwang [81] și colaboratorii săi au recurs la obținerea feritelor pe bază de Ni^{2+} și Zn^{2+} prin omogenizarea directă a azotaților metalici și glicină, fără adaosul obișnuit de apă distilată. Datorită higroscopicității și apei de cristalizare a azotaților metalici în urma omogenizării rezultă o pastă, care ulterior se supune deshidratării la 100 °C. Analiza chimică elementară efectuată în diferite puncte ale precursorului astfel obținut confirmă faptul că gradul de omogenitate atins este unul foarte bun. După inițierea reacției de combustie, temperatura maximă măsurată cu ajutorul unui termocuplu a fost de 1285 °C iar suprafața specifică a pulberii rezultate a fost de 33 m²/g.

3.10. Presiunea

Unul dintre parametrii mai puțin studiat, dar care s-a dovedit a avea o influență majoră asupra caracteristicilor produsului obținut, în principal asupra suprafeței specifice și gradului de cristalinitate, îl reprezintă presiunea din momentul inițierii reacției de combustie. Ideea că presiunea ar putea juca un rol important în aceste reacții a pornit de la natura fizică a produșilor secundari de reacție (CO_2 , H_2O și N_2), care se află în stare gazoasă.

După cum s-a arătat deja, în literatura de specialitate dimensiunea redusă a granulelor obținute este explicată de cele mai multe ori prin volumul mare de gaze care se degajă și care provoacă expandarea probei împiedicând desfășurarea proceselor de sinterizare și creștere a granulelor. Ținând cont de aceasta, Ozun [28] și colaboratorii săi au emis ipoteza că, presiunea din amestecul de materii prime cu cât este mai mare, cu atât pulberea rezultată va avea o suprafață specifică mai mare, mizând pe caracterul exploziv al reacției de combustie.

Pentru a demonstra această afirmație, ei [28] au recurs la utilizarea unui reactor, a unei incinte presurizate cu atmosferă controlabilă și au urmărit influența presiunii asupra caracteristicilor pulberii de Al_2O_3 rezultate în urma reacției de

combustie dintre $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ și hidrazină, N_2H_4 . Rezultatele obținute (Tabelul 6) au arătat că pulberea de Al_2O_3 obținută în condiții de presiune atmosferică prezintă o suprafață specifică de $7 \text{ m}^2/\text{g}$, este bine cristalizată și conține exclusiv $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

În schimb, utilizarea unei suprapresiuni inițiale de 0.3 MPa a condus la obținerea unei pulberi cu suprafață specifică de $104 \text{ m}^2/\text{g}$, slab cristalină și care conține exclusiv $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Această schimbare radicală, atât în ceea ce privește natura cristalină a produsului de reacție, cât mai ales creșterea impresionantă a suprafeței specifice de la 7 la $104 \text{ m}^2/\text{g}$ ilustrează rolul decisiv pe care îl joacă presiunea la care are loc o reacție de combustie auto-propagată.

Tabelul 6. Influența presiunii asupra reacției de combustie dintre $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ și N_2H_4 [28].

Înainte de reacție	Presiunea [MPa]		Compoziția fazală a pulberilor	S [m^2/g]
	La debutul reacției	La finalul reacției		
Presiune atmosferică	Presiune atmosferică	Presiune atmosferică	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	7
0.2	≈ 1.3	≈ 5	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-
0.3	≈ 1.5	≈ 6	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	104

Potrivit aceluiași autori, aceasta se explică prin descompunerea azotatului de aluminiu și a hidrazinei (52) la temperaturi mai mari de $135 \text{ }^\circ\text{C}$, cu formarea unor mari cantități de gaze:



În condițiile desfășurării reacției de combustie într-un reactor sau într-o incintă închisă, această descompunere are ca rezultat creșterea presiunii din sistemul reactant, după cum se observă și din Tabelul 6. La rândul ei, creșterea presiunii din amestecul de reacție forțează pătrunderea componentelor gazoase în porii materialului solid, astfel că, în momentul reacției efective, care are loc în jurul temperaturii de $280 \text{ }^\circ\text{C}$, gazele combustibile (N_2H_4 , NH_3 și H_2) aflate în porii materialului solid, se oxidează trecând în H_2O și N_2 , care reprezintă gazele de combustie. Cum procesul de oxidare este puternic exoterm iar timpul în care are loc reacția este foarte scurt ($\approx 1 \text{ s}$), fiind practic o explozie (VCS), presiunea din sistem crește și mai mult (Tabelul 6), iar gazele de combustie rezultate pur și simplu dezintegrează structura materialului solid contribuind la reducerea semnificativă a dimensiunii granulelor și creșterea spectaculoasă a suprafeței specifice. În favoarea acestui mecanism pledează și caracterul slab cristalin al pulberii de Al_2O_3 rezultate.

Presiunea influențează nu numai caracteristicile produsului de reacție, ci și viteza procesului de combustie, în sensul că o presiune mai ridicată contribuie la accelerarea reacției de combustie. Această evoluție constituie un argument suplimentar pentru care comportarea amestecurilor utilizate în metoda combustiei este similară comportării amestecurilor pirotehnice, propelanților și explozibililor. De exemplu, dacă o baghetă de TNT (trinitrotoluen) aflată în aer liber este aprinsă la unul din capete cu un chibrit, aceasta arde mocnit, liniștit, fără explozie până când întreaga cantitate de TNT s-a consumat. Nu același lucru se întâmplă în cazul în care aceeași baghetă se află într-o incintă închisă, într-un tub etanș, de exemplu, când reacția este accelerată până la o explozie violentă, o detonație [21].

50 *Factori care influențează desfășurarea reacțiilor de combustie – 3*

În concluzie, cu cât reacția de combustie se desfășoară la o presiune mai ridicată cu atât pulberea rezultată va avea o suprafață specifică mai mare, va fi mai reactivă. Crearea condițiilor de presiune, temperatură și atmosferă controlată presupune însă utilizarea unei incinte adecvate, a unui reactor, deci achiziționarea unui utilaj suplimentar. Deși aceasta reprezintă o investiție în plus, care se regăsește în valoarea mai ridicată a costurilor de producție, nu trebuie pierdute din vedere avantajele semnificative pe care le prezintă desfășurarea unei reacții de combustie într-un reactor [24]:

- în primul rând, este posibil un control precis, riguros, al principalelor parametri de proces (temperatură, presiune, atmosferă) ceea ce permite obținerea unor pulberi cu caracteristici morfo-structurale deosebite, după cum s-a văzut în cazul Al_2O_3 ;
- în al doilea rând, este mult îmbunătățită siguranța personalului, dat fiind caracterul extrem de violent al unor reacții de combustie, sau toxicitatea ridicată a unor compuși (așa cum este hidrazina, de exemplu, care este cancerigenă sau eventualii NO_x care pot să apară pe parcursul reacției de combustie);
- în al treilea rând, este posibilă recuperarea practic integrală a produsului de reacție în cazul reacțiilor violente, cu caracter exploziv, când, în condiții obișnuite, întreaga cantitate de produs de reacție este antrenată odată cu gazele de combustie în atmosferă.

4. Comparație între SHS și LCS. Avantaje și dezavantaje ale LCS

În pofida faptului că din punct de vedere principal, cele două variante ale metodei combustiei sunt foarte asemănătoare - ambele bazându-se pe valorificarea energiei rezultate în urma unor procese redox puternic exoterme, care asigură atât caracterul auto-propagat al reacției cât și formarea compușilor doriți - între LCS și SHS există un număr mare de deosebiri.

Astfel, o primă diferență esențială, care se regăsește chiar și în numele dat acestor variante ale metodei combustiei, se referă la temperatura la care reacția devine auto-propagată, numită **temperatură de inițiere T_i** , și la temperatura maximă, reală, care poate fi atinsă în timpul combustiei, numită **temperatură de combustie T_c** (Tabelul 7).

Tabelul 7. Comparație între T_i și T_c specifice SHS și LCS.

Variante ale metodei combustiei	T_i [°C]	T_c [°C]
SHS	> 1000	< 3800
LCS	< 500	< 1600

Deși în cazul SHS temperatura de combustie atinge valori de până la 3800 °C, față de varianta LCS, unde temperatura de combustie de cele mai multe ori nu trece de 1600 °C, în prima situație temperatura de inițiere depășește de regulă 1000 °C (Self-propagating High-temperature Synthesis - sinteze de temperatură ridicată prin reacții auto-propagate), pe când în cazul LCS temperatura de combustie este de cele mai multe ori sub 500 °C, uneori încă din faza de soluție (Low-temperature Combustion Synthesis - sinteza prin metoda combustiei la temperaturi joase). În consecință, gama de metode prin care se poate realiza inițierea proceselor de combustie SHS [12] (fascicul laser, rezistență electrică, arc electric, gaze supraîncălzite, front de combustie, inițiere chimică, energie radiantă, microunde, explozie termică, explozie electrotermică) este mult mai variată comparativ cu metodele utilizate pentru inițierea proceselor LCS: cuptor, plită electrică sau microunde [18,86,98].

O altă deosebire majoră se referă la **natura chimică a combustibilului** și a **agentului oxidant** utilizat. Dacă în cazul SHS combustibilii folosiți sunt de regulă elemente anorganice, aflate - cel puțin în prima fază - în stare solidă (Al, Mg, Zr, etc.), în cazul LCS se folosesc pe post de combustibili diverși compuși organici, de regulă cu conținut de azot: uree, amide, amine, aminoacizi, azide, etc. Mai mult, agenții oxidanți folosiți în SHS sunt nemetale (H, N, C, O, S) sau oxizi (Fe_2O_3 , MoO_3 , SiO_2 etc.), pe când agenții oxidanți care se utilizează în cadrul LCS sunt săruri ale metalelor dorite, de cele mai multe ori azotați.

În strânsă corelație cu ideea anterior menționată este și starea de agregare a amestecului de reactanți din momentul inițierii reacției de combustie. Dacă în cazul LCS, de fiecare dată materiile prime dozate se dizolvă într-un solvent, de regulă apă distilată și această soluție omogenă se supune procesării ulterioare, inițierea reacției de combustie având loc uneori chiar din faza de soluție, în cazul SHS, în funcție de starea de agregare a agentului oxidant, se disting trei situații [9]:

52 Comparație între SHS și LCS. Avantaje și dezavantaje ale LCS – 4

- combustibil solid-agent de oxidare solid, când reactivii inițiali aflați în stare solidă se omogenizează în prealabil, după care se trece la obținerea unor probe presate;
- combustibil solid-agent de oxidare lichid, când reactantul solid aflat în stare pulverulentă este imersat în lichidul sau suspensia cu caracter oxidant;
- combustibil solid-agent de oxidare gazos, când se folosesc mostre poroase obținute prin presarea pulberii combustibilului, care sunt ulterior amplasate într-un mediu în care este prezent agentul oxidant aflat în stare gazoasă.

Având în vedere toate aceste aspecte, este de la sine înțeles că din punct de vedere al gradului de omogenitate atins în amestecul de materii prime, varianta LCS este superioară variantei SHS. Spre deosebire de SHS, care se pretează foarte bine la obținerea unor **obiecte** cu caracteristici (dimensiuni, porozitate) bine definite, ceea ce de alt fel se și practică având în vedere gama foarte mare de variante care urmăresc implementarea la scară industrială a proceselor de tip SHS, LCS se utilizează cu precădere în sinteza **pulberilor** cu reactivitate ridicată, deocamdată doar la scară de laborator.

În cazul SHS, nu este nevoie de un tratament termic suplimentar pentru atingerea compoziției fazale proiectate, așa cum se practică de cele mai multe ori în cazul LCS, unde, datorită specificului materiilor prime folosite, în special datorită combustibililor organici cu conținut de carbon aflat la numere de oxidare diferite de +4, calcinarea ulterioară este practic o necesitate impusă din dorința de a asigura eliminarea impurităților de carbon provenit din degradarea parțială a combustibilului. Un alt motiv pentru care în cazul LCS se impune această etapă suplimentară de calcinare, este legat de temperaturile incomparabil mai ridicate dezvoltate în cazul reacțiilor de tip SHS comparativ cu cele de tipul LCS (Tabelul 7).

Un aspect care nu trebuie deloc neglijat, îl reprezintă faptul că utilizarea unei etape suplimentare de calcinare va avea consecințe defavorabile atât asupra costurilor de producție cât mai ales asupra caracteristicilor morfo-structurale ale pulberii respective, în sensul că suprafața specifică a pulberii se reduce, particulele se aglomerează, au loc procese de recristalizare și sinterizare, efectul global fiind o scădere a reactivității pulberilor [26].

În unele situații, cum este cazul amestecurilor conținând oxizi ai metalelor tranziționale, caracterul reducător intrinsec este exploatat, el facilitând deplasarea echilibrelor redox spre cifra de oxidare inferioară, deplasare de obicei benefică pentru formarea unor compuși oxidici de interes practic cum este cazul obținerii pigmentilor termorezistenți.

Datorită faptului că inițierea combustiei în cazul LCS se produce la temperaturi mult mai joase comparativ cu SHS, după cum s-a arătat deja, pierderile de căldură în cazul LCS sunt mai reduse decât în cazul SHS. Această constatare are o mare importanță în ceea ce privește posibilitatea utilizării unui raport molar combustibil/oxidant cu valori mult mai variate în cazul LCS decât în cazul SHS, în special dacă se ia în calcul folosirea unui raport combustibil organic/oxidant mult mai mic decât cel stoechiometric.

Punând condiția ca reacția de combustie să evolueze în varianta auto-propagată, limitele între care acest raport poate lua valori sunt mai largi în cazul LCS decât în cazul SHS. În cazul SHS, datorită temperaturilor foarte ridicate, produsul de reacție rezultat este în stare cristalină, pe când în varianta LCS, în funcție de raportul molar combustibil/oxidant cu care se operează se pot obține atât produși de reacție amorfii cât și compuși cristalini.

Tabelul 8. Materiale obținute prin metoda SHS [10,13,97].

Boruri	CrB, HfB ₂ , NbB ₂ , TaB ₂ , TiB ₂ , LaB ₆ , MoB ₂ , WB, ZrB ₂ , VB ₂
Carburi	TiC, ZrC, HfC, NbC, SiC, Cr ₃ C ₂ , B ₄ C, WC, TaC, VC
Carbonitruri	TiC-TiN, NbC-NbN, TaC-TaN
Carburi cementate	TiC-Ni, TiC-Mo, WC-Co, Cr ₃ C ₂ -(Ni, Mo)
Sulfuri și seleniuri	MoS ₂ , TaSe ₂ , NbS ₂ , WSe ₂ , MoSe ₂ , MgS
Compozite	TiC-TiB ₂ , TiB ₂ -Al ₂ O ₃ , B ₄ C-Al ₂ O ₃ , TiN-Al ₂ O ₃ , TiC-Al ₂ O ₃
Hidruri	TiH ₂ , ZrH ₂ , NbH ₂
Compuși intermetalici	NiAl, NiAl ₃ , FeAl, NbGe, TiNi, CoTi, CuAl
Nitruri	TiN, ZrN, AlN, Si ₃ N ₄ , TaN, NiN

O altă diferență se regăsește în diversitatea compușilor care se pot obține prin cele două variante. În timp ce prin varianta SHS se poate obține o gamă extrem de variată de compuși (Tabelul 8), prin varianta LCS se pot obține aproape exclusiv materiale oxidice (Tabelul 9) - în ultimul timp existând încercări privind sinteza unor oxisulfuri [46] și chiar a unor metale în stare nativă [57,102].

Tabelul 9. Materiale oxidice obținute prin metoda LCS [11,16].

Compoziția proiectată	Combustibil	Dimensiunea granulelor	Aplicații
Al ₂ O ₃	U	4 μm	Abrazivi
Al ₂ O ₃	U	19 nμm	Suport pentru catalizator
Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	U	20-45 nm	Unelte aşchietoare
MAl ₂ O ₄ (M=Mn și Zn)	MA+U/CH	15-28 nm	Suport pentru catalizator
MgAl ₂ O ₄	U	13-20 nm	Material structural
M/MgAl ₂ O ₄ , M=Fe-Co/Ni	U	10 nm	Catalizator
Co ²⁺ /Al ₂ O ₃	U	0.2-0.3 μm	Pigment
Eu ³⁺ /Y ₃ Al ₅ O ₁₂	U	60-90 nm	Luminofor roșu
Ce _{1-x} Tb _x MgAl ₁₁ O ₁₉	CH	10-20 μm	Luminofor verde
M/Al ₂ O ₃ , M=Pt, Pd, Ag, Au	U	7-10 nm	Catalizator
Pd/Al ₂ O ₃	U	10-18 nm	Catalizator
M/CeO ₂ , M=Pt, Pd, Ag, Au	ODH	1-2 nm	Catalizator
Ce _{1-x} Pr _x O ₂	CH	3-40 nm	Pigment roșu
Ni-YSZ, (Ni,Co/Fe/Cu)-YSZ	U	40 nm	Anod pentru SOFC
Ln(Sr)MO ₃ , M=Fe, Mn, Co	CH/ODH	20-30 nm	Catod pentru SOFC
LaCrO ₃	U	20 nm	Interconector pentru SOFC
Y ₂ O ₃ -ZrO ₂ /YSZ	CH	59-65 nm	Electrolit SOFC
MFe ₂ O ₄ /BaFe ₁₂ O ₁₉	ODH	60-100 nm	Proprietăți magnetice
BaTiO ₃	GLY/CA	18-25 nm	Material dielectric
Pb(Zr,Ti)O ₃	CA	60 nm	Material piezoelectric
ZrO ₂	GLY	23 nm	Senzor de oxigen
ZnO	U	<100 nm	Varistori
Eu ³⁺ /Y ₂ O ₃	CA	25 nm	Luminofor roșu
LiMn ₂ O ₄	PAA	30-60 nm	Baterii cu litiu
In _x Ga _{1-x} O ₃	HY	54-160 nm	Acoperiri optice

54 *Comparație între SHS și LCS. Avantaje și dezavantaje ale LCS – 4*

U – uree, **CH** – carbohidrazidă, **ODH** – oxalildihidrazidă, **GLY** – glicină, **CA** – acid citric, **PAA** – acid poliacrilic, **HY** – hidrazină, **MA** – acetat metalic.

Recent Qin [102] și colaboratorii săi au sugerat posibilitatea utilizării variantei LCS a metodei combustiei în vederea obținerii pulberilor de AlN, respectiv altor compuși neoxidici. Conform aceluiași autori, în urma desfășurării reacției de combustie dintre azotatul de aluminiu, uree și glucoză se obține o pulbere amorfă formată din Al₂O₃ și C. Prin calcinarea acestei pulberi la 1400 °C timp de 2 ore în atmosferă de N₂ rezultă AlN ca fază cristalină unică.

Făcând un rezumat al celor prezentate anterior, se poate spune că cele mai importante avantaje ale LCS sunt:

- utilizează materii prime de mare puritate, dar totuși accesibile;
- nu necesită aparatură sofisticată;
- prin specificul ei, metoda permite realizarea unor economii semnificative din punct de vedere energetic, cea mai mare parte a energiei necesare formării compusului dorit fiind furnizată de procesul redox în sine și nu de un agregat termic, așa cum se întâmplă în cazul tuturor celorlalte metode de sinteză;
- comparativ cu alte metode de sinteză, ciclul de producție este unul extrem de scurt, transformarea efectivă a reactanților în produși de reacție necesitând cel mult câteva minute. Aceasta se traduce printr-o mai bună valorificare a timpului alocat sintezei și deci o eficiență economică ridicată;
- principalele materiale care se pot obține prin metoda combustiei sunt materialele oxidice (oxizi, compuși oxidici, soluții solide), existând unele preocupări pentru extinderea condițiilor de sinteză în vederea obținerii oxisulfurilor, nitrurilor și metalelor cu suprafață specifică ridicată;
- gradul de omogenitate al precursorului este unul foarte ridicat, motiv pentru care metoda permite sinteza unor compuși cu stoechiometrie complexă (ferite, supraconductori, luminofori, catalizatori, în general compuși în care intervin mai mulți cationi metalici, unii aflându-se în cantități foarte mici – dopanți);
- produsul de reacție obținut este omogen din punct de vedere compozițional și respectă stoechiometria impusă inițial;
- datorită volumului mare de gaze care se degajă, produsul rezultat este foarte fragil, pufos și voluminos astfel încât o simplă mojarare este suficientă pentru a obține un material pulverulent. Absența unei trepte suplimentare de măcinare reduce considerabil riscul de impurificare și costul de producție;
- metoda se pretează obținerii materialelor în stare pulverulentă; comportarea la sinterizare a pulberilor obținute prin metoda combustiei este una excelentă, ceea ce confirmă reactivitatea ridicată a acestora;
- operatorul are la dispoziție un număr mare de variabile prin intermediul cărora poate interveni eficient asupra caracteristicilor produsului de reacție: combustibilul utilizat, raportul molar combustibil/oxidant, prezența unor adaosuri, temperatura și viteza de încălzire, volumul amestecului de materii prime, cantitatea de apă din amestecul de materii prime, presiunea. Astfel, se pot obține compuși cristalini sau compuși în stare amorfă, se poate interveni asupra dimensiunii granulelor rezultate și implicit asupra suprafeței specifice a pulberii respective, metoda oferind o bună reproductibilitate a rezultatelor;
- atunci când condițiile de lucru au fost judicios alese, produsul obținut nu necesită o calcinare suplimentară. În cazul în care totuși se impune o etapă de calcinare, aceasta se face la temperaturi de cel mult 800÷900°C și are rolul de a conduce la îndepărtarea eventualelor impurități provenite în principal din degradarea combustibilului organic.

- spre deosebire de alte metode de sinteză în care se utilizează azotați metalici ca sursă pentru cationii doriți și care în faza de calcinare se descompun cu formarea NO_x , în metoda combustiei gazele care rezultă în urma reacției conțin în principal N_2 , CO_2 și H_2O . Prin urmare, impactul negativ asupra mediului înconjurător și asupra operatorului este mult diminuat.

Printre dezavantajele variantei LCS a metodei combustiei se pot menționa:

- dificultăți în găsirea unor agenți oxidanți adecvați care să aducă cu sine cationi de Si^{4+} , de exemplu;

- unii azotați metalici (azotatul de zirconil sau azotatul de titanil) sunt scumpi;

- unii combustibili folosiți sunt compuși cu toxicitate ridicată (hidrazina);

- dificultăți în obținerea unor oxizi sau compuși oxidici conținând cationi ai metalelor alcaline sau alcalino-pământoase de puritate ridicată datorită tendinței pronunțate de carbonatare și/sau hidratare;

- unele reacții decurg foarte repede, cu explozie, ceea ce creează probleme atât din punct de vedere al securității muncii cât și din punct de vedere al recuperării produsului de reacție care este antrenat în gazele de combustie. Utilizarea unui reactor este în măsură să rezolve aceste probleme, dar aceasta presupune achiziționarea unui utilaj adecvat, care ridică costul de producție;

- metoda nu se poate utiliza în obținerea unor acoperiri de tipul filmelor;

- gama de materiale obținute prin metoda combustiei se limitează în primul rând la materiale oxidice, prin această metodă neputându-se obține carburi, boruri, hidruri etc. (dar care se pot obține cu rezultate excelente prin cealaltă variantă a metodei combustiei – SHS);

- spre deosebire de varianta SHS, varianta LCS este încă departe de a fi implementată la scară industrială, aceasta datorându-se în mare măsură descoperirii destul de recente a acesteia (1988) precum și insuficienței cunoașterii a mecanismelor și fenomenelor implicate în reacțiile de combustie auto-propagate;

- uneori produsul de reacție este impurificat cu carbon rezidual provenit din degradarea parțială a combustibilului astfel că, pentru a obține un produs pur se impune un tratament termic suplimentar. În aceste condiții, se înregistrează o inevitabilă reducere a suprafeței specifice și a reactivității pulberii respective, precum și o creștere a costurilor de producție.

5. Sinteza unor oxizi metalici prin metoda combustiei

5.1. Studiul reactivității amestecurilor binare azotat metalic/combustibil

Deși în ultima vreme metoda combustiei este tot mai des citată în literatură ca fiind una dintre cele mai avantajoase metode neconvenționale de sinteză a pulberilor oxidice, problemele legate de desfășurarea practică a proceselor și fenomenelor care au loc la încălzirea unui amestec de combustibili și agenți oxidanți nu sunt nici pe departe elucidate. Există astfel o serie de întrebări care, până în momentul de față, nu au primit un răspuns satisfăcător:

- există vre-o legătură între natura azotatului metalic și tipul combustibilului utilizat?
- orice azotat metalic poate reacționa în orice condiții cu orice combustibil sau există o predilecție, o afinitate, a unor azotați metalici pentru anumiți combustibili?
- este adevărat că formarea unor combinații complexe constituie factorul determinant în inițierea și apoi desfășurarea reacțiilor de combustie?

În acest context, determinările experimentale incipiente au vizat o abordare sistematică și originală a acestor dileme, asigurând premisele pentru elaborarea rațională a rețetelor în vederea obținerii compusului dorit. În plus, înțelegerea corectă a problemelor complexe care apar, permite valorificarea la maxim a avantajelor pe care le oferă metoda combustiei precum și contracararea sau cel puțin minimizarea eventualelor dezavantaje pe care aceasta le prezintă.

În încercarea de a găsi o explicație care să justifice comportarea mai mult sau mai puțin diferită a unor azotați metalici în raport cu anumiți combustibili, s-a studiat modul în care un număr mare de azotați metalici $M(\text{NO}_3)_x$ ($M^{x+} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}$) interacționează cu diverși combustibili, frecvent utilizați în metoda combustiei: uree, glicină, β -alanină [26,33,70].

Materiile prime utilizate au fost furnizate de producătorul german Merck, având indicativul de calitate pro analysis: NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, HNO_3 , $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ (U), $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (Gly) și $\beta\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ (β -Ala). Deoarece energia eliberată în cadrul unui proces de combustie este maximă pentru un raport molar combustibil/agent oxidant egal cu cel stoichiometric [18,86,87] în toate cazurile s-a lucrat cu rapoarte molare combustibil/azotat metalic stoichiometrice, conform schemei generale de obținere a pulberilor (Figura 7). În plus, s-a pornit de la premisa că procesele de oxido-reducere decurg integral, astfel încât produșii secundari de reacție sunt: $\text{CO}_{2(g)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ și $\text{N}_{2(g)}$.

Peste materiile prime deja cântărite s-a adăugat un volum minim de apă distilată astfel încât la încălzire să se obțină o soluție limpede și omogenă. Ulterior fiecare capsulă a fost amplasată într-un cuib electric preîncălzit la 300 °C în vederea evaporării apei și inițierii reacției de combustie. Intervalul de timp scurs de la inițierea reacției de combustie și până la finalizarea acesteia a fost atent cronometrat. Compoziția fazală a pulberilor s-a stabilit prin difracție de raze X,

utilizând un difractometru Bruker D8 Advance System dotat cu monocromator. Radiația utilizată a fost radiația $\text{Cu}_{K\alpha}$ (0.15406 nm).

Un aspect foarte important de care s-a ținut cont în stabilirea stoechiometriei reacțiilor se referă la puterea reductoare diferită a celor trei combustibili. Având în vedere faptul că puterea reductoare este o caracteristică intrinsecă a moleculei combustibilului și ea exprimă de fapt rezultanta sau contribuția însumată a speciilor cu caracter reductiv, susceptibile la oxidare, N și C [47], la egalarea reacțiilor de combustie s-a pornit de la premisa că produșii de reacție sunt: oxizii metalelor respective, CO_2 , H_2O și N_2 .

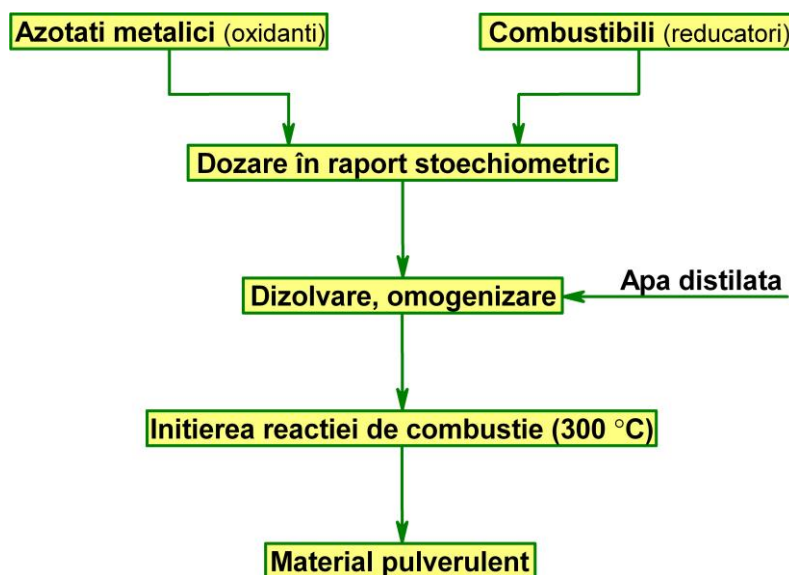
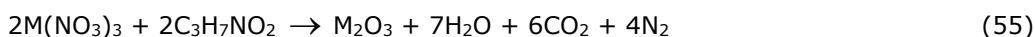
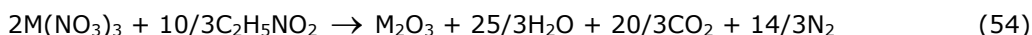
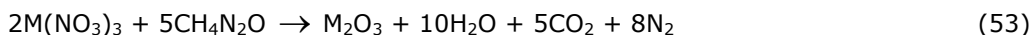


Figura 7. Schema generală de obținere a pulberilor oxidice prin metoda combustiei.

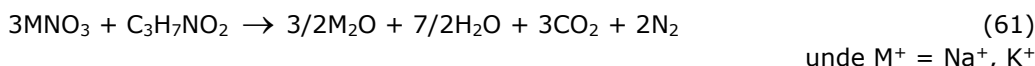
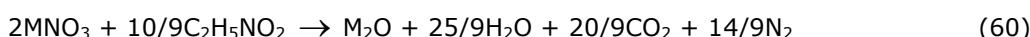
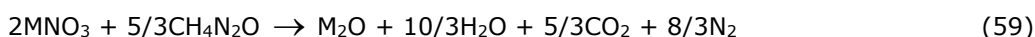
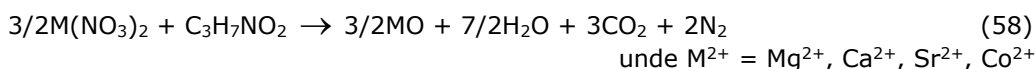
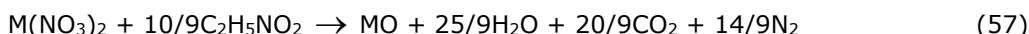
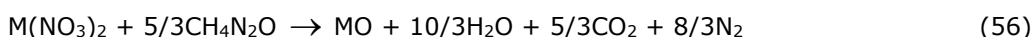
Aceasta înseamnă că în cazul combustibililor care conțin carbon la o cifră de oxidare diferită de +4, așa cum este cazul glicinei și β -alaninei, la procesele de oxidare participă pe lângă N^{3-} și C^{+1} (Gly) sau C^0 (β -Ala) din molecula combustibilului. Cu alte cuvinte, spre deosebire de uree, care își manifestă caracterul reductiv exclusiv prin N^{3-} , glicina și β -alanina își exercită caracterul reductiv atât prin N^{3-} cât și prin C^{+1} (Gly), respectiv C^0 (β -Ala).

Indiferent dacă egalarea reacțiilor redox dintre azotații metalici și combustibilii utilizați se face prin metoda valențelor, propusă de Jain [77], sau prin metoda clasică, bazată pe scrierea proceselor redox care au loc în sistemul reactant, echilibrarea bilanțului electronic și apoi a celui de masă, rezultatul este riguros același. Cu toate acestea, metoda propusă de Jain și colaboratorii săi are avantajul de a fi mai expeditivă, mai puțin laborioasă și la fel de exactă ca și metoda clasică. Reacțiile presupuse sunt următoarele:



58 Sinteza unor compuși oxidici prin metoda combustiei – 5

unde $M^{3+} = Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}$



În cazul celor trei combustibili (Tabelul 10) caracterul reducător, exprimat cu ajutorul metodei valențelor [77], crește de la uree la glicină și apoi la β -alanină.

Tabelul 10. Caracteristici ale combustibililor utilizați.

Combustibil	Puterea reducătoare a combustibilului	T_d^* [°C]	Cantitatea de gaze [moli gaze/mol M_2O_3]
CH_4N_2O	$R = 1 \cdot 4 + 4 \cdot 1 + 2 \cdot 0 - 1 \cdot 2 = 6$	133	23
$C_2H_5NO_2$	$R = 2 \cdot 4 + 5 \cdot 1 + 1 \cdot 0 - 2 \cdot 2 = 9$	262	19.67
$C_3H_7NO_2$	$R = 3 \cdot 4 + 7 \cdot 1 + 1 \cdot 0 - 2 \cdot 2 = 15$	200	17

* T_d reprezintă temperatura de descompunere a combustibililor preluată din [66]

Fizic, aceasta se regăsește în faptul că pentru o cantitate dată dintr-un anumit azotat metalic, cu cât molecula combustibilului este mai reducătoare, cu atât necesarul de combustibil pentru a asigura reducerea integrală a azotatului metalic este mai mic. Aceeași idee se observă urmărind evoluția raportului stoechiometric combustibil/agent oxidant, care pentru unul și același azotat metalic este minim în cazul β -alaninei și maxim în cazul ureei. Într-adevăr, punând condiția ca produșii de reacție gazoși să fie CO_2 , H_2O și N_2 , calculele făcute în vederea stabilirii stoechiometriei reacțiilor de combustie au scos în evidență că în fiecare caz, pentru una și aceeași cantitate de azotat metalic, necesarul stoechiometric de combustibil scade pe măsură ce crește caracterul reducător al moleculei combustibilului.

De exemplu, pornind de la $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ și uree, glicină sau β -alanină, valorile rapoartelor stoechiometrice combustibil/azotat metalic sunt: 2.50 (U), 1.67 (Gly) și 1.00 (β -Ala). În consecință, pentru a obține 0.07 moli Al_2O_3 , cantitățile utilizate de combustibili au fost: 0.35 moli uree, 0.23 moli glicină, 0.14 moli β -alanină. În acord cu această creștere a puterii reducătoare a combustibilului, de la uree la glicină și apoi la β -alanină, se înregistrează o scădere a cantității de gaze de combustie care se formează prin oxidarea unei cantități echivalente de combustibil necesare obținerii unui mol de oxid, de tipul M_2O_3 , unde $M^{3+} = Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}$ (Tabelul 10). O precizare foarte importantă este aceea că scăderea valorii raportului cantitate de gaze de combustie/mol de oxid de la uree la glicină și apoi la β -alanină, se verifică în toate cazurile, indiferent de azotatul metalic utilizat.

Pe de altă parte această evoluție a caracterului reducător în cazul celor trei combustibili este explicabilă dacă se are în vedere faptul că la procesele de oxidare

participă pe lângă N^{3-} și carbonul aflat la o stare de oxidare diferită de +4. În condițiile în care carbonul din uree se află deja la numărul maxim de oxidare acesta practic nu intervine în desfășurarea proceselor redox. În cazul aminoacizilor de tipul glicinei sau β -alaninei, în pofida faptului că posedă numai o singură grupare amino în molecula lor, prezența carbonului la cifra de oxidare +1 (glicină) și respectiv 0 (β -alaninei) are ca rezultat intensificarea caracterului reducător al acestora.

Ținând cont de numărul de electroni cu care carbonul și azotul din molecula combustibilului participă la procesele de oxidare se constată că în cazul ureei caracterul reducător al acesteia se datorează în întregime azotului aflat la cifra de oxidare -3. Spre deosebire de uree, în cazul glicinei și β -alaninei, deși azotul se află la aceeași stare de oxidare, ponderea acestuia la caracterul reducător scade semnificativ la 33.33 % în glicină și 20.00 % în β -alanină, diferența până la 100 % reprezentând contribuția carbonului aflat la numere de oxidare diferite de +4 și anume: +1 în glicină și 0 în β -alanină.

Deci, creșterea catenei hidrocarbonat conduce pe de-o parte la scăderea raportului cantitate de gaze de combustie/mol de oxid, iar pe de altă parte la intensificarea caracterului reducător al moleculei combustibilului, ceea ce se datorează în principal creșterii ponderii carbonului la procesele de oxidare.

5.1.1. Reactivitatea azotaților metalici în raport cu ureea

O primă apreciere a reactivității azotaților metalici în raport cu diverși combustibili poate fi făcută prin prisma timpului în care are loc transformarea efectivă a reactanților în produși de reacție (Tabelul 11). Pentru a putea compara între ele valorile măsurate, o condiție fundamentală o reprezintă menținerea constantă a cantității de combustibil cu care s-a lucrat sau raportarea timpului măsurat la aceeași cantitate teoretică de oxid, în raport cu care s-a făcut dozajul.

Acest parametru reprezintă intervalul de timp care se scurge de la inițierea reacției de combustie și până la finalizarea acesteia. Sigur că această apreciere este subiectivă, dar rolul orientativ și caracterul practic al acesteia nu pot fi neglijate deoarece în cazul majorității reacțiilor de combustie auto-propagate, atât inițierea cât și finalizarea reacțiilor chimice sunt etape ușor de delimitat.

Inițierea unui proces de combustie este marcată, de regulă, printr-o degajare intensă de gaze, însoțită sau nu de apariția unui front de combustie reprezentat de o zonă incandescentă care traversează întreg amestecul de materii prime, realizând transformarea acestuia în produși de reacție. Finalizarea reacției se caracterizează prin încheierea aproape bruscă a degajării de gaze, simultan cu scăderea intensității luminoase a frontului de combustie.

Într-o primă fază s-a urmărit reactivitatea azotaților metalelor din perioada a 3-a și a 4-a din Sistemul Periodic al Elementelor: $NaNO_3$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ și respectiv KNO_3 , $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ - în amestec cu, probabil cel mai frecvent combustibil utilizat în metoda combustiei: ureea.

După cum se observă din Tabelul 11, comportarea la încălzire a amestecurilor de azotați metalici și uree diferă mult de la un caz la altul, variind în limite foarte largi. În timp ce azotații metalelor tranzitionale și cel de aluminiu reacționează foarte bine cu ureea, într-un timp foarte scurt, în aceleași condiții de lucru azotații metalelor alcaline și cei ai metalelor alcalino-pământoase nu conduc la producerea unei reacții de combustie auto-propagată.

60 Sinteza unor compuși oxidici prin metoda combustiei – 5

Tabelul 11. Observații experimentale privind desfășurarea reacțiilor de combustie.

Azotat metallic	Cantitatea teoretică de oxid [moli]	Combustibil	Durata reacției [s]	Alte observații*	Compoziția fazală a pulberii
Al(NO₃)₃	0,07	Uree	55	NH ₃ , NO ₂ , Alb, 6.885<7.140, incandescență puternică	α-Al ₂ O ₃
		Glicină	60	Cenușiu, 8.800>7.140, ardere mocnită	Amorf
		β-Alanină	240	Negru, 9.420>7.140, ardere mocnită	Amorf
Mg(NO₃)₂	0,2 Referința	Uree	-	NH ₃ , NO ₂ , Alb, 18.403>8.000	Mg(NO ₃) ₂ , MgO Mg(OH) ₄ (NO ₃) ₂ ,
		Glicină	4	Alb, incandescență	MgO, Mg ₃ O(CO ₃) ₂
		β-Alanină	<1	Alb, explozie	MgO
NaNO₃	0,08	Uree	-	NH ₃ , NO ₂ , Galben pal, 12.177>4.960	
		Glicină	<1	Alb, explozie cu flacără	
		β-Alanină	<1	Alb, explozie cu flacără	
Co(NO₃)₂	0,08	Uree	12.5	NH ₃ , NO ₂ , Negru, 0.885<6.000, flăcări	Amorf
		Glicină	238	Negru, 1.265<6.000, ardere mocnită	Co ₃ O ₄
		β-Alanină	100	Negru, 0.344<6.000, incandescență	
Fe(NO₃)₃	0,04	Uree	50	NH ₃ , NO ₂ , Roșu maroniu, 5.750<6.400, flacără	α-Fe ₂ O ₃
		Glicină	200	Roșu maroniu, 6.256<6.400, incandescență	α-Fe ₂ O ₃
		β-Alanină	60	Roșu maroniu, 5.870<6.400, flacără	
Cr(NO₃)₃	0,04	Uree	75	NH ₃ , NO ₂ , Verde, 2.236<6.080, incandescență	α-Cr ₂ O ₃
		Glicină	275	Verde, 5.817<6.080, ardere mocnită	α-Cr ₂ O ₃
		β-Alanină	125	Verde, 3.870<6.080, incandescență	
Ca(NO₃)₂	0,15	Uree	-	NH ₃ , Alb, 24.968>8.400	Ca(NO ₃) ₂ ·nH ₂ O n = 0, 2, 4
		Glicină	<1	Alb, explozie cu flacără	CaCO ₃
		β-Alanină	<1	Alb, explozie cu flacără	CaCO ₃ , CaO
KNO₃	0,05	Uree	-	NH ₃ , Alb	
		Glicină	<1	Alb, explozie cu flacără	
		β-Alanină	-	Negru, 8.500>4.700	
Sr(NO₃)₂	0,06	Uree	-	NH ₃ , Alb, 12.668>6.240	

	Glicină	<1	Alb, explozie cu flacără	SrCO ₃
	β-Alanină	-	Negru, 13.395>6.240	

* Gaze sesizate, culoarea probei rezultate, modul în care are loc reacția, masa în grame a pulberii obținute comparativ cu masa teoretică de oxid care ar fi trebuit să rezulte în urma reacției.

Comparând timpii efectivi în care se realizează conversia reactanților în produși de reacție, se constată că odată cu creșterea caracterului electro-pozitiv al cationului metalic, se înregistrează o scădere a reactivității azotaților metalici în raport cu ureea, astfel că, la limită, în condițiile precizate, azotații metalelor alcalino-pământoase și cei ai metalelor alcaline nu reacționează cu ureea.

În cazul încălzirii amestecurilor stoechiometrice de uree și azotați ai metalelor alcalino-pământoase sau alcaline la o temperatură de maxim 300 °C, atât ureea cât și azotatul metalic prezintă o comportare practic independentă.

În prima fază are loc dizolvarea integrală a azotaților și ureei în solventul utilizat: apa distilată. Pe măsură ce se produce încălzirea soluției inițiale, evaporarea apei devine tot mai pronunțată astfel că, în timp, soluția atinge o consistență vâscoasă. Din acest moment, începe degajarea unei mari cantități de gaze incoloroase și cu miros înțepător, specific amoniacului, ceea ce este în acord cu datele din literatura de specialitate potrivit cărora, la temperaturi mai mari de 80÷100 °C, în prezența apei, ureea hidrolizează conform reacției (12), cu formarea de NH₃ și CO₂, care părăsesc sistemul reactant [49,91].

Cum ureea acționează ca agent reducător, ca și combustibil, exclusiv prin N³⁻ se înțelege că degajarea amoniacului conduce la pierderea capacității reducătoare. Prin urmare, cu cât temperatura de inițiere a reacției de combustie va fi mai ridicată, cu atât probabilitatea ca reacția de combustie să se producă va fi mai mică, deoarece agentul reducător se consumă înainte ca amestecul de materii prime să atingă temperatura de inițiere.

Această reacție concurentă, hidroliza ureei, are ca rezultat alterarea stoechiometriei reacției de combustie, astfel că în amestecul de materii prime apare un exces de azotați metalici. În consecință, chiar și în cazul amestecurilor de uree și azotat de aluminiu sau azotați ai metalelor tranziționale - deci azotați care în condițiile date reacționează cu ureea - în gazele de combustie se observă prezența NO₂ (gaz brun roșcat, toxic), provenit din descompunerea excesului de azotați metalici. Pentru a diminua descompunerea ureei datorită încălzirii soluției inițiale în vederea eliminării solventului, unii autori au recurs la o concentrare în prealabil a soluției conținând azotații metalici doriți, urmând ca agentul reducător dizolvat separat, într-o cantitate minimă de solvent, să fie adăugat abia în faza în care soluția conținând azotații metalici doriți are deja o consistență vâscoasă, gelică [49].

O altă posibilă rezolvare, ar consta în utilizarea unui exces de combustibil, în ideea că o parte din el oricum se descompune, problema care se pune în acest caz fiind cuantificarea acestui exces. Din păcate reacția de hidroliză a ureei nu este singura reacție concurentă, deoarece la 133 °C ureea se topește și se descompune în CO₂ și NH₃ [66]. În cazul încălzirii unei probe de uree anhidră situația este incomparabil mai complicată, deoarece pe parcursul încălzirii acesteia apar o serie de compuși mai mult sau mai puțin stabili: biuret, acid izo-cianic, izo-cianat de amoniu, amoniac, apă, dioxid de carbon, acid cianuric, amelidă, amelină, melamină [65].

Pe de altă parte, comportarea la încălzire și stabilitatea termică a azotaților metalici variază în funcție de poziția cationului metalic în sistemul periodic. Din acest

punct de vedere, azotații metalelor alcaline sunt cei mai stabili. Cu excepția azotatului de litiu, aceștia se topesc mai întâi iar apoi se descompun în oxigen și azotii corespunzători. Azotații metalelor alcalino-pământoase sunt mai puțin stabili comparativ cu azotații metalelor alcaline, motiv pentru care se descompun cu formarea oxizilor respectivi, care reacționează cu H₂O iar apoi cu CO₂ sau direct cu CO₂ formând carbonați. Azotații metalelor tranzitionale și cel de aluminiu se descompun și mai ușor decât azotații metalelor alcalino-pământoase trecând în oxizii corespunzători.

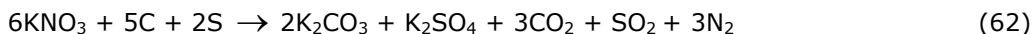
Având în vedere aceste particularități ale comportării ureei și azotaților metalici la încălzire este explicabil de ce în condițiile date (rapoarte stoechiometrice combustibil/azotat metalic și temperatura din cuib: 300 °C), azotații metalici care se descompun la temperaturi mai joase - azotatul de aluminiu și azotații metalelor tranzitionale - reacționează cel mai bine cu ureea, pe când azotații metalelor alcalino-pământoase sau cei ai metalelor alcaline, care au o temperatură de descompunere sensibil mai ridicată, practic nu reacționează cu ureea.

Această observație experimentală conduce la ipoteza că există o corelație între temperatura de inițiere a reacției de combustie și temperaturile de descompunere ale azotatului metalic și combustibilului. În altă ordine de idei, inițierea reacției de combustie se realizează cu atât mai ușor cu cât intervalele de temperatură corespunzătoare descompunerii azotatului metalic și combustibilului cu care acesta se află în amestec sunt mai apropiate.

5.1.2. Reactivitatea azotaților metalici în raport cu glicina și β-alanina

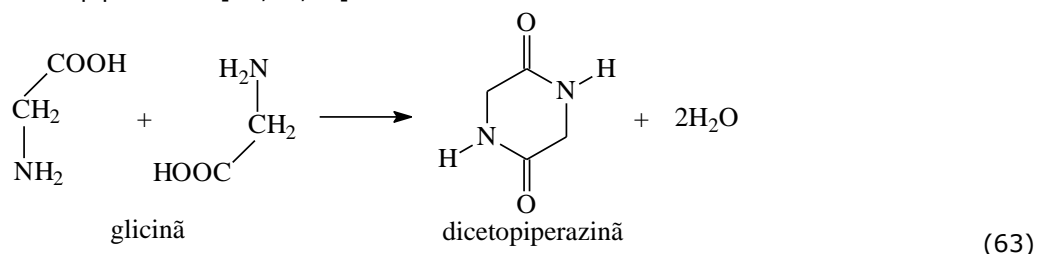
În favoarea existenței unei interdependențe între temperatura de inițiere a reacției, temperatura de descompunere a azotatului metalic și stabilitatea combustibilului pledează și comportarea amestecurilor de azotați metalici și glicină sau β-alanină, combustibili mai stabili din punct de vedere termic decât ureea (Tabelul 10). În comparație cu ureea, atât β-alanina cât și glicina reacționează într-un timp mai lung cu azotații metalelor tranzitionale sau cu azotatul de aluminiu, în schimb reacționează foarte violent cu acei azotați care se descompun la temperaturi mai ridicate, așa cum sunt azotații metalelor alcaline sau alcalino-pământoase.

Comportarea extrem de violentă a amestecurilor de azotați ai metalelor alcaline sau alcalino-pământoase și glicină sau β-alanină face trimitere la reacția (62) puternic explozivă dintre KNO₃ - utilizat pe post de agent oxidant, C și S - care joacă rolul de combustibili, amestec cunoscut sub numele de "praf de pușcă" [22,32].

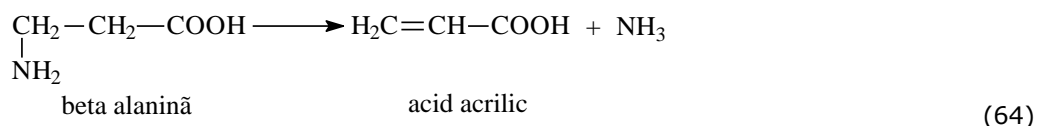


După cum se observă din Tabelul 11, pentru unul și același azotat metalic, în funcție de aminoacidul utilizat există diferențe majore în comportarea amestecurilor de materii prime. Spre deosebire de glicină, care acționează ca și combustibil indiferent de azotatul metalic cu care aceasta se află în amestec, eficiența β-alaninei ca și combustibil se rezumă la azotații metalelor tranzitionale, cel de aluminiu, magneziu, sodiu și calciu. Diferența marcantă, dintre reactivitatea glicinei și β-alaninei în raport cu azotații metalelor din grupele 1 și 2 principale, se explică prin comportamentul la încălzire esențial diferit al celor doi aminoacizi.

Astfel, la încălzirea glicinei, în jurul temperaturii de 262 °C aceasta condensează conform reacției (63) cu formarea unei structuri ciclice stabile, de tipul dicetopiperazinei [71,74,75].



Formarea acestei structuri ciclice și mai ales conservarea N^{3-} provenit din gruparea amino permite glicinei să acționeze ca și combustibil chiar și în raport cu azotatul de potasiu sau stronțiu, azotați care se descompun și intră în reacție la temperaturi ridicate. Nu la fel se petrec lucrurile și în cazul β -alaninei, care la încălzire peste 200 °C se descompune conform reacției (64), cu eliminarea intramoleculară a unei molecule de amoniac și formarea acidului acrilic [71,74,75].



Amoniacul rezultat prin descompunerea β -alaninei părăsește sistemul reactant, astfel încât aceasta își pierde în foarte mare măsură caracterul reducător. Așa se explică faptul că β -alanina nu reacționează cu azotatul de potasiu și stronțiu, care se descompun la temperaturi mai ridicate decât restul azotaților luați în calcul. Din acest punct de vedere, se poate face o analogie între comportarea ureei și cea a β -alaninei, deoarece ambii combustibili își pierd caracterul reducător odată cu eliminarea amoniacului. Așa după cum ureea, în condițiile date (rapoarte stoechiometrice combustibil/azotat metalic și temperatura din cui: 300 °C) nu reacționează cu azotații metalelor alcaline sau alcalino-pământoase datorită consumului acestora în reacția de hidroliză înainte ca sistemul reactant să atingă temperatura corespunzătoare inițierii reacției de combustie, tot așa β -alanina nu reacționează cu azotații de potasiu și stronțiu datorită descompunerii sale înainte ca amestecul de materii prime să atingă temperatura de inițiere.

Același raționament se verifică și în cazul amestecurilor de glicină sau β -alanină și azotați ai metalelor tranziționale. Ținând cont pe de-o parte de temperaturile mai mici de descompunere ale acestor azotați, iar pe de altă parte de stabilitatea termică a celor trei combustibili care crește de la uree, la β -alanina și apoi la glicină, este de înțeles de ce acești azotați metalici reacționează cel mai bine cu ureea, apoi cu β -alanina și apoi cu glicină, ceea ce coincide cu ordinea stabilității termice a combustibililor. Un alt aspect care s-a urmărit în această etapă a fost natura chimică a produsului principal de reacție: oxid sau carbonat. Problema se pune la modul cel mai serios în special atunci când se utilizează azotați ai metalelor alcaline sau alcalino-pământoase, cunoscut fiind caracterul puternic bazic și deci instabilitatea chimică a oxizilor metalelor respective.

Dacă în cazul azotaților metalelor tranziționale sau a celui de aluminiu, indiferent de tipul combustibilului utilizat se obțin oxizii metalelor respective cu un

64 Sinteza unor compuși oxidici prin metoda combustiei – 5

caracter mai mult sau mai puțin cristalin, în cazul azotaților metalelor din grupele 1 și 2 principale, se constată că odată cu creșterea caracterului bazic, formarea oxidului corespunzător este tot mai puțin favorizată.

Aceasta se datorează pe de-o parte caracterului puternic bazic al acestor oxizi, iar pe de altă parte prezenței unei mari cantități de CO_2 - gaz cu caracter slab acid - în gazele de combustie, ceea ce determină carbonatarea oxizilor respectivi. Prin urmare, în cazul azotaților metalelor alcaline și alcalino-pământoase, cu cât raza ionică este mai mare respectiv densitatea de sarcină a cationului este mai mică, cu atât tendința de formare a carbonaților respectivi este mai pronunțată. Ținând cont de faptul că dintre azotații metalelor alcalino-pământoase considerate, Mg^{2+} are cea mai mică rază ionică, este explicabil de ce în cazul amestecului de azotat de magneziu și glicină (Figura 8) produșii principali de reacție sunt MgO, și un oxo-carbonat de magneziu, $\text{Mg}_3\text{O}(\text{CO}_3)_2$ (fișa JCPDS 31-0804). Faptul că în cazul probei conținând azotat de magneziu și β -alanină (Figura 8) produsul principal de reacție este exclusiv MgO se poate explica prin durata mai scurtă a reacției (Tabelul 11), ceea ce defavorizează desfășurarea procesului de carbonatare.

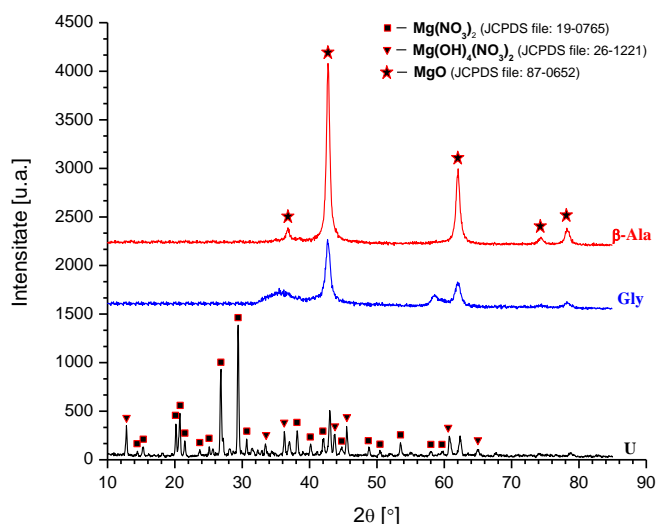


Figura 8. Compoziția fazală a pulberilor obținute din $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ și uree, glicină, β -alanină.

În aceeași grupă a sistemului periodic, odată cu creșterea razei ionice de la Mg^{2+} la Ca^{2+} , în cazul amestecurilor de azotat de calciu și glicină sau β -alanină, pe lângă CaO, pe spectrele de difracție RX (Figura 9) a putut fi pus în evidență și CaCO_3 . Formarea CaCO_3 este ușor de înțeles dacă se are în vedere caracterul puternic bazic al CaO precum și cantitatea mare de CO_2 care rezultă în urma reacției de combustie. Absența CaO în cazul probei cu glicină reflectă temperatura mai redusă din sistemul reactant, ceea ce favorizează procesul de carbonatare. Pe de altă parte, faptul că produsul de reacție dintre $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ și β -alanină constă dintr-un amestec de CaCO_3 și CaO este consecința temperaturii mai ridicate din amestecul de reacție, ceea ce reduce viteza procesului de carbonatare.

În cazul azotatului de stronțiu, dar mai ales în cazul azotaților metalelor alcaline, este de așteptat ca, datorită razei ionice mari și sarcinii mici a cationului, produșii principali de reacție în urma reacțiilor de combustie să fie exclusiv carbonați ai metalelor respective, ceea ce se poate observa și din reacția (62).

Influența naturii combustibilului asupra modului de desfășurare a reacțiilor de combustie, cu repercusiuni directe asupra caracteristicilor produsului de reacție, este demonstrată de comportarea amestecurilor de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, uree, glicină și β -alanină.

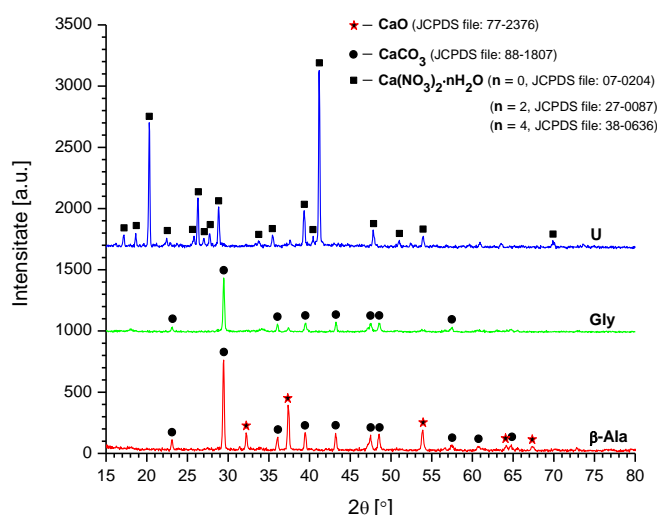


Figura 9. Compoziția fazală a pulberilor obținute din $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ și uree, glicină, β -alanină.

În timp ce amestecul de materii prime format din $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ și uree reacționează foarte bine, proba ajungând la incandescență (portocaliu deschis), ceilalți doi combustibili reacționează mult mai dificil cu $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, similar unei arderi mocnite. Având în vedere diferențele existente între comportarea amestecurilor de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ și ureea, glicina sau β -alanină este de așteptat ca acestea să se regăsească și în caracteristicile produsului de reacție. Într-adevăr, unele din aceste diferențe, cum ar fi volumul sau culoarea și chiar masa pulberilor rezultate, sunt mai mult decât evidente.

Ținând cont de modul în care evoluează cantitatea de gaze de combustie care se formează în raport cu un mol de oxid (Tabelul 10), ar fi fost de așteptat ca proba cea mai voluminoasă să fie cea cu uree. În realitate, datorită consumului parțial al acesteia în reacția de hidroliză, se constată că volumul pulberilor obținute crește în ordinea: uree < glicină \approx β -alanină. Diferența mică care există între volumul probelor obținute prin utilizarea glicinei și a β -alaninei ca și combustibili se explică prin valorile nu foarte diferite care există între cantitatea de gaze de combustie care se formează raportată la un mol de oxid (Tabelul 10).

O altă diferență marcantă este legată de culoarea și masa produsului de reacție. În timp ce pulberea rezultată în cazul utilizării ureei ca și combustibil este albă, în cazul glicinei culoarea este un cenușiu iar în cazul β -alaninei negru. Fără îndoială, această evoluție a culorii probelor se datorează prezenței în pulberea rezultată a carbonului rezidual, ceea ce este în strânsă legătură cu modul în care a decurs reacția de combustie dar și cu natura combustibilului.

În cazul ureei, pe lângă faptul că reacția decurge foarte energic, carbonul se află deja la numărul maxim de oxidare astfel încât riscul impurificării cu carbon rezidual este exclus. Spre deosebire de aceasta, în cazul glicinei sau β -alaninei, reacțiile de combustie decurg sensibil mai greu, fiind de fapt similare unei arderi

înăbușite: acea zonă incandescentă este de culoare roșu închis în cazul glicinei și lipsește complet în cazul β -alaninei. Aceasta înseamnă că temperatura din sistemul reactant este sensibil mai redusă și deci insuficientă pentru a asigura oxidarea completă a carbonului din molecula combustibilului, care de data aceasta nu se mai află la numărul maxim de oxidare, ci la un număr de oxidare intermediar (glicina - C^{+1} sau β -alanină - C^0). În consecință, pericolul impurificării pulberii finale cu carbon rezidual, C^0 , provenit din degradarea și arderea parțială a combustibilului este destul de accentuat [45,47,48].

Cântărirea produsului de reacție și compararea masei obținute cu masa de oxid în raport cu care s-a făcut dozajul a arătat că în timp ce în cazul probei cu uree, masa produsului de reacție este puțin sub cea teoretică ($6.885 < 7.140$) indicând faptul că reacția a fost completă, în cazul probei cu glicină ($8.800 > 7.140$) și β -alaninei ($9.420 > 7.140$) masa de produs de reacție depășește cantitatea teoretică de Al_2O_3 , ceea ce înseamnă desfășurarea numai parțială a reacțiilor de combustie. În plus, comparând între ele pulberile rezultate în cazul glicinei și β -alaninei, se observă că pulberea obținută în cazul β -alaninei are o masă mai mare decât cea rezultată în cazul glicinei, deci conține mai mult carbon rezidual, ceea ce este în acord cu culoarea neagră a probei.

Nu numai culoarea, volumul sau masa pulberilor rezultate sunt determinate de tipul combustibilului utilizat ci chiar și gradul de cristalinitate al acestora, caracterul mai mult sau mai puțin cristalin explicându-se, pe de-o parte, prin temperatura mai redusă sau mai ridicată care se atinge în timpul reacției de combustie, iar pe de altă parte prin durata efectivă a reacției.

În timp ce pulberea obținută din $Al(NO_3)_3$ și uree este un $\alpha-Al_2O_3$ (Figura 10) bine cristalizată, pulberile obținute din $Al(NO_3)_3$ și glicină sau β -alanină sunt amorfe. În acest caz, caracterul cristalin sau amorf al produsului de reacție se datorează în primul rând temperaturii maxime atinse în sistemul reactant, care la rândul ei, depinde de exotermicitatea reacției de combustie, viteza de desfășurare a acesteia, cantitatea de probă și pierderile de căldură.

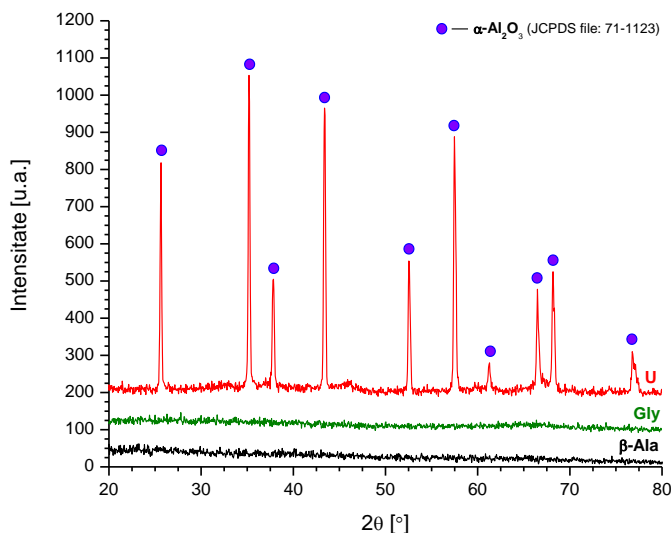


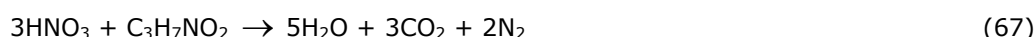
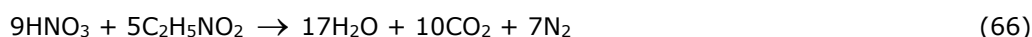
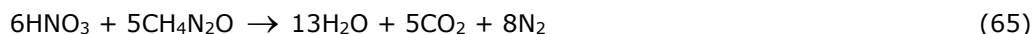
Figura 10. Spectrele de difracție RX ale pulberilor obținute din $Al(NO_3)_3$ și uree, glicină, β -alanină.

Din acest punct de vedere, gradul ridicat de cristalinitate al pulberii de α - Al_2O_3 obținut din azotat de aluminiu și uree este în concordanță deplină cu modul de desfășurare al reacției de combustie (Tabelul 11): foarte energic, într-un timp scurt și cu apariția unei zone puternic incandescente. Faptul că reacția dintre $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ și glicină sau β -alanină se desfășoară similar unei arderi mocnite, într-un timp mai lung decât reacția dintre $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ și uree, înseamnă că, într-adevăr, durata de staționare a produsului de reacție la temperatura maximă este mai mare, numai că această temperatură este mult mai redusă decât în cazul utilizării ureei ca și combustibil, fiind practic insuficientă pentru a asigura dezvoltarea structurii cristaline a produsului de reacție, acesta prezentând un caracter amorf.

În cazul amestecurilor conținând azotați ai metalelor tranziționale și uree, glicină sau β -alanină, produșii de reacție dintre aceștia sunt oxizii corespunzători, excepție făcând $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, care conduce la formarea Co_3O_4 . Pentru același azotat al unui metal tranzițional, cu cât intervalul de timp în care se produce reacție e mai lung, cu atât gradul de cristalinitate al oxidului format este mai ridicat.

5.1.3. Reactivitatea ureei, glicinei și β -alaninei în raport cu HNO_3

Dacă într-adevăr formarea unor combinații complexe între cationii metalici proveniți din azotați și combustibil ar reprezenta o condiție esențială pentru inițierea și desfășurarea unei reacții de combustie - așa cum se afirmă în unele lucrări [23,35,37] - atunci ar trebui ca în urma încălzirii unui amestec stoechiometric de acid azotic și diverși combustibili (uree, glicină, β -alanină), conform ecuațiilor (65-66), să nu se producă nici o reacție de combustie auto-propagată, deoarece H^+ nu poate forma combinații complexe. În fiecare caz s-a utilizat o cantitate de 0.1 moli combustibili și cantitatea stoechiometric necesară de acid azotic. Reacțiile presupuse a avea loc au fost următoarele:



Rezultatele experimentale prezentate succint în Tabelul 12 indică faptul că atât glicina, cât și β -alanină reacționează cu acidul azotic printr-o reacție de tipul combustiei.

Tabelul 12. Reactivitatea ureei, glicinei și β -alaninei în raport cu acidul azotic.

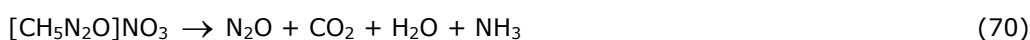
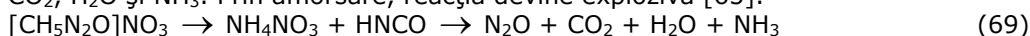
Combustibil	Durata reacției [s]	Observații experimentale
Uree	-	$[\text{CH}_5\text{N}_2\text{O}]\text{NO}_3$ - un produs solid de culoare albă, care se descompune la încălzire cu degajare de NH_3
Glicină	20	Ardere înăbușită
β - Alanină	7	Ardere intensă însoțită de prezența flăcărilor

În timp ce reacția (67), β -alanină + HNO_3 , este însoțită de apariția unei flăcări și durează aproximativ 7 secunde, reacția (66), glicină + HNO_3 , este o ardere

mocnită, înăbușită, care durează aproximativ 20 secunde. Faptul că ureea în amestec cu o cantitate stoechiometrică de acid azotic concentrat nu reacționează sub forma unei reacții de combustie se explică prin formarea instantanee, la rece chiar, a azotatului de uree, conform reacției (68).



După cum se precizează și în literatura de specialitate, la încălzirea azotatului de uree, acesta se descompune conform reacțiilor (69) și (70) în N_2O , CO_2 , H_2O și NH_3 . Prin amorsare, reacția devine explozivă [65].



Aceste rezultate sugerează faptul că deși în sistemele azotat metalic-combustibil formarea combinațiilor complexe este foarte probabilă - mai ales în cazul cationilor metalelor tranzitionale [44] - și de asemenea benefică, deoarece previne apariția fenomenului de dezamestecare, datorat cristalizării individuale a componentelor din amestec în faza de eliminare a solventului, ea nu este vitală pentru desfășurarea reacțiilor de combustie.

Faptul că acidul azotic reacționează atât cu glicina cât și cu β -alanină printr-o reacție de combustie, constituie o dovadă incontestabilă a faptului că formarea combinațiilor complexe în sistemele azotat metalic-combustibil nu reprezintă o condiție indispensabilă pentru inițierea și desfășurarea reacției de combustie.

5.1.4. Concluzii

➤ Comportarea la încălzire a amestecurilor de azotați metalici și combustibili variază în limite foarte largi, de la reacții care practic nu se produc până la reacții care decurg cu viteză foarte mare, de tipul exploziilor;

➤ O condiție esențială pentru ca un azotat metalic să reacționeze cu un anumit combustibil este ca agentul reducător (combustibilul) să nu înceapă procesele de degradare, de descompunere, înainte de atingerea temperaturii de inițiere a reacției de combustie - temperatură specifică fiecărui azotat;

➤ Există o predilecție a azotaților metalici în raport cu anumiți combustibili: în setul de condiții dat azotații metalici cu stabilitatea ridicată, cum sunt azotații metalelor alcaline și alcalino-pământoase nu reacționează cu ureea, dar reacționează foarte bine, cu explozie chiar, cu combustibili care se descompun la temperaturi mai ridicate, de tipul glicinei sau β -alaninei. Azotații care se descompun la temperaturi mai scăzute, cum sunt azotații metalelor tranzitionale și de aluminiu reacționează cel mai bine cu ureea și mai puțin bine cu glicina sau β -alanina;

➤ Caracteristicile produsului de reacție, inclusiv gradul de cristalinitate, și implicit reactivitatea acestuia pot fi reglate în limite destul de largi prin utilizarea unor combustibili adecvați;

➤ Acidul azotic reacționează foarte bine cu β -alanina și bine cu glicina, ceea ce înseamnă că factorul determinant în inițierea reacțiilor de combustie nu este prezența unor combinații complexe, a căror formare - mai ales în cazul cationilor metalelor tranzitionale - nu este exclusă, ci suprapunerea intervalelor de temperatură la care agentul oxidant și combustibilul utilizat pot interacționa.

5.2. Influența diversilor parametri asupra formării α - Al_2O_3

Corindonul, modificația de temperatură ridicată a Al_2O_3 , reprezintă un material ceramic cu o deosebită importanță tehnologică. Datorită proprietăților sale deosebit de valoroase (rezistență mecanică ridicată atât la temperatura ambiantă cât și la temperatură ridicată, duritate și rezistență la uzură, punct de topire ridicat, rezistență chimică, rezistență la șoc termic) corindonul se utilizează cu succes în diverse aplicații: scule așchietoare [103], abrazivi, electronică [104], bioceramică [105], materiale compozite [106], bujii și materiale refractare, geamuri blindate [107], dozimetre de radiații [108] etc.

Ținând cont de cererea pieței aflată în continuă ascensiune pentru produsele ceramice pe bază de alumină precum și de imposibilitatea procedurii Bayer de a furniza pulberi de α - Al_2O_3 cu suprafață specifică ridicată, numeroși autori au recurs la utilizarea metode neconvenționale de sinteză: precipitare [109], piroliza unor soluții [110], sol-gel [111], metoda precursorilor organici [112], metoda Pechini [109] etc. Fiabilitatea, reproductibilitatea și nu în ultimul rând costul pe care utilizarea unor asemenea metode îl implică sunt puse sub semnul întrebării de către numeroasele faze și operații complicate și de lungă durată, pe care aceste metode le presupun. În plus, în toate aceste cazuri obținerea efectivă a pulberilor de α - Al_2O_3 se realizează în urma calcinării diversilor precursori la temperaturi de peste 1100 °C.

Simplitatea, rapiditatea, posibilitatea de obținere a unor compuși oxidici cu stoechiometrie complicată și puritate ridicată la temperaturi mult mai joase comparativ cu metoda ceramică - mergând uneori până la eliminarea completă a fazei de calcinare, caracterul nanocristalin al pulberilor rezultate și nu în ultimul rând preocuparea față de mediu, sunt cele mai importante avantaje care fac din metoda combustiei una dintre cele mai competitive metode neconvenționale de sinteză [16].

O serie de autori au arătat faptul că utilizând combustibili de tipul ureei [18,94,113], carbohidrazidei [114] sau hidrazinei [28] se pot obține pulberi monominerale de α - Al_2O_3 direct din reacția de combustie, fără a mai necesita tratamente termice suplimentare. Pe de altă parte, alți autori au arătat faptul că glicina [115,116] sau acidul citric [117,118] conduc la obținerea unor pulberi amorphe impurificate cu carbon rezidual. În acest caz, obținerea α - Al_2O_3 este precedată de formarea γ - Al_2O_3 ca fază cristalină intermediară, iar transformarea integrală γ - Al_2O_3 în α - Al_2O_3 necesită o temperatură de minim 1100 °C.

În condițiile în care în literatura de specialitate nu se oferă nici o explicație pentru aceste rezultate atât de diferite, în cele ce urmează s-a realizat un studiu al influenței naturii combustibilului asupra formării α - Al_2O_3 prin metoda combustiei. În plus, a fost de asemenea urmărită influența raportului molar uree/azotat de aluminiu asupra desfășurării reacțiilor de combustie și implicit asupra caracteristicilor pulberilor rezultate [119].

5.2.1. Condiții experimentale

Materiile prime utilizate au fost de proveniență Merck, având indicativul de calitate pro analysis. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ s-a utilizat ca agent oxidant iar ureea (U), monoetanolamina (MEA), trihidroximetilaminometan (THAM), trietilenetetramina (TETA) și trietanolamina (TEA) s-au utilizat ca și combustibili. Rețetele au fost astfel

concepute încât să rezulte 0.07 moli Al_2O_3 . Egalarea reacțiilor de combustie s-a realizat pornind de la premisa că produșii secundari de reacție sunt CO_2 , H_2O și N_2 .

După dizolvarea $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ într-un volum minim de apă distilată, s-a adăugat cantitatea stoechiometric necesară de combustibil. Pentru a urmări influența raportului molar combustibil/azotat de aluminiu s-au utilizat diverse proporții uree/azotat de aluminiu: proba U50 (care conține jumătate din cantitatea stoechiometric necesară de uree), proba U100 (care conține cantitatea stoechiometric necesară de uree), probele U150, U200, U250 și respectiv U300 (care conțin un exces de uree ce variază între 150 % și 300 %). Inițierea reacțiilor de combustie s-a realizat pe un cuib electric preîncălzit la 300 °C.

Cu excepția probei cu TEA și a celei cu deficit de combustibil (proba U50), în toate celelalte probe s-a observat apariția reacției de combustie. Comportarea la încălzire a azotatului de aluminiu și a amestecurilor precursorare formate din azotat de aluminiu și diverși combustibili a fost studiată prin intermediul analizelor termice efectuate cu ajutorul unui derivatograf Mettler TGA851/LF/1100. Domeniul de temperatură investigat a fost de 25-600 °C. Viteza de încălzire utilizată a fost de 10 °C/min. S-au folosit creuzete de alumină iar mediul în care s-au realizat determinările a fost aer.

Pornind de la premisa că în cazul ideal al desfășurării unei reacții de combustie cu un randament de 100 % pulberea obținută reprezintă de fapt compusul cristalin dorit și nu are pierderi la calcinare, s-a utilizat pierderea la calcinare - corelată cu restul observațiilor experimentale - ca și criteriu de apreciere comparativă a exotermicității proceselor de combustie.

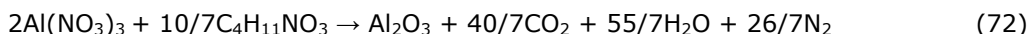
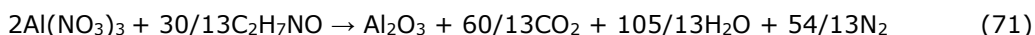
Posibilitatea utilizării pierderilor la calcinare precum și a suprafeței specifice drept criterii de apreciere a exotermicității reacțiilor de combustie este pe deplin justificată de evoluția celor doi parametri în funcție de temperatura dezvoltată în timpul reacției; o temperatură de combustie mai ridicată se traduce printr-o valoare mai redusă a suprafeței specifice și a pierderilor la calcinare și invers. Pierderile la calcinare (P.C.) ale pulberilor obținute în urma reacțiilor de combustie s-au determinat prin calcinarea acestora la 1000 °C cu palier de o oră.

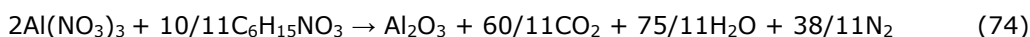
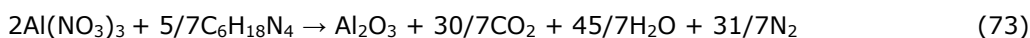
Suprafețele specifice (S) ale pulberilor s-au determinat prin metoda BET, utilizând un aparat Micromeritics ASAP 2020. Gazul de adsorbție folosit a fost N_2 . Evoluția compoziției fazale a probelor a fost monitorizată prin difracție de raze X, utilizând un difractometru Bruker D8 Advance System echipat cu monocromator. Radiația folosită a fost $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ (0.15406 nm). Morfologia pulberilor a fost studiată prin SEM, utilizând un microscop electronic FEI Inspect S.

5.2.2. Rezultate și discuții

5.2.2.1. Influența naturii combustibilului

În prima parte a determinărilor s-a studiat influența naturii combustibilului asupra caracteristicilor pulberilor obținute precum și corelarea acestor rezultate cu modul de desfășurare a reacțiilor de combustie din sistemele azotat de aluminiu/combustibil. Reacțiile redox care se presupun a avea loc în timpul procesului de combustie sunt descrise de ecuațiile (42, 71-74).





În Tabelul 13 sunt prezentate rezultatele experimentale obținute cu ocazia studiului influenței naturii combustibilului asupra formării corindonului prin metoda combustiei în condițiile utilizării unor rapoarte molare stoichiometrice combustibil/azotat de aluminiu. După cum se observă, există diferențe importante atât în ceea ce privește viteza de desfășurare a reacțiilor de combustie cât și maniera în care acestea evoluează.

Tabelul 13. Influența naturii combustibilului asupra formării α -Al₂O₃ prin metoda combustiei.

Proba	Combustibil	T _d * [°C]	Durata reacției [s]	Tipul reacției de combustie	P.C. [%]
U	CH ₄ N ₂ O	133	55	Incandescență puternică, flăcări	1.7
MEA	C ₂ H ₇ NO	171	30	Incandescență	16.1
THAM	C ₄ H ₁₁ NO ₃	220	120	Ardere mocnită	20.1
TETA	C ₆ H ₁₈ N ₄	266	240	Ardere mocnită	21.4
TEA	C ₆ H ₁₅ NO ₃	335	-	Reacția de combustie nu are loc	35.3

*T_d reprezintă temperatura de descompunere a combustibililor preluată din [120]

Dacă în cazul ureei, procesul de combustie este unul foarte energetic, caracterizat prin prezența flăcărilor și incandescența materiilor prime, în cazul TEA nu se observă apariția unei reacții vizibile de combustie ci doar o degajare intensă de gaze brun-roșcate, ceea ce indică descompunerea azotatului de aluminiu.

MEA generează o reacție de combustie mai rapidă decât în cazul ureei însă nu la fel de energetică, pulberea obținută în acest caz având culoarea neagră. O comportare intermediară prezintă THAM și TETA, în sensul că reacțiile de combustie se desfășoară similar unei arderi mocnite, prin aceasta înțelegând degajarea unui volum mare de gaze și creșterea temperaturii amestecului de materii prime până la o ușoară incandescență. Caracteristicile pulberilor rezultate se află în strânsă corelație cu modul în care au decurs reacțiile de combustie. După cum se observă din Figura 11, singura pulbere de culoare albă este cea obținută prin utilizarea ureei ca și combustibil. Restul probelor prezintă culori ce variază de la cenușiu la negru (Figura 11), ceea ce sugerează prezența carbonului rezidual provenit din oxidarea incompletă a combustibilului.



Figura 11. Pulberi obținute pornind de la Al(NO₃)₃·9H₂O și diverși combustibili organici.

Atât culoarea pulberilor cât și pierderile la calcinare determinate pe pulberile respective oferă indicii importante despre exotermicitatea fiecărei reacții precum și despre temperatura maximă atinsă în timpul reacției de combustie. După cum era de așteptat, pulberea albă obținută în cazul ureei prezintă cea mai mică pierdere la

72 Sinteza unor compuși oxidici prin metoda combustiei – 5

calcinare, ceea ce este în concordanță cu incandescența puternică observată în timpul reacției redox (Tabelul 13). Suprafața specifică a pulberii astfel preparate a fost de 24 m²/g. În plus, analiza fazală a relevat faptul că singura fază cristalină prezentă pe spectrul de difracție RX este α -Al₂O₃ (Figura 12).

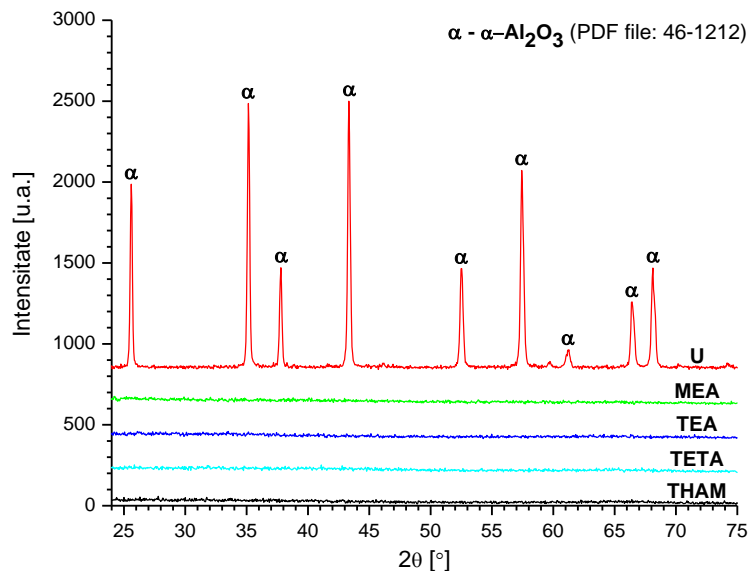


Figura 12. Spectrele de difracție RX ale pulberilor de alumină obținute cu diferiți combustibili.

Investigațiile de microscopie electronică au pus în evidență aspectul solzos și neregulat al granulelor de α -Al₂O₃ rezultate în urma procesului de combustie precum și domeniul mare de dimensiuni în care acestea coexistă (Figura 13). Se observă totodată faptul că majoritatea granulelor prezintă dimensiuni sub 30 μ m.

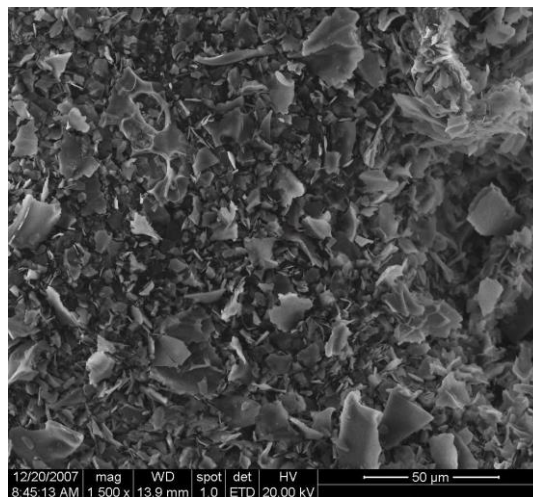


Figura 13. Imaginea SEM a pulberii de α -Al₂O₃ obținută din Al(NO₃)₃·9H₂O și uree.

Spre deosebire de uree, ceilalți combustibili conduc la obținerea unor pulberi amorfe, care prezintă pierderi la calcinare importante (Tabelul 13), sugerând desfășurare parțială a proceselor de combustie și implicit o temperatură de combustie mult inferioară celei atinse în cazul utilizării ureei. În urma calcinării acestor pulberi la 1000 °C cu palier de o oră se asigură îndepărtarea carbonului rezidual și trecerea din stare amorfă în stare cristalină (Figura 14).

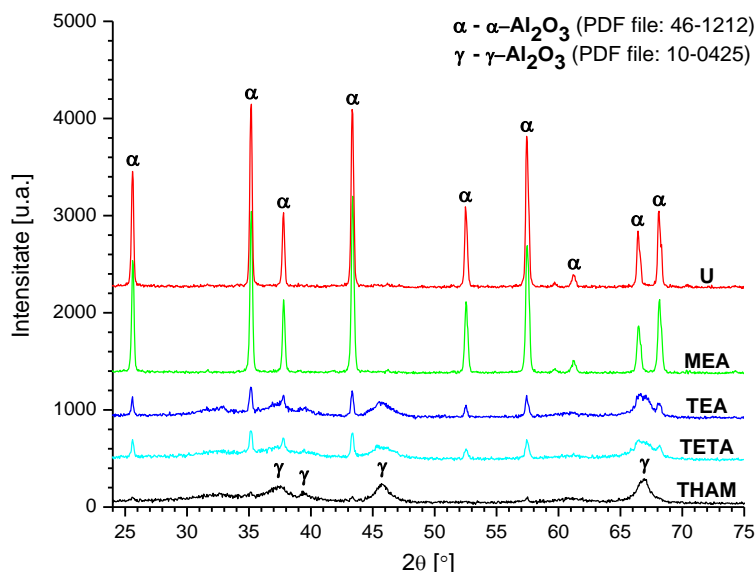


Figura 14. Spectrele de difracție RX ale pulberilor calcinate la 1000 °C timp de o oră.

Dacă în cazul pulberii obținută pornind de la uree și azotat de aluminiu nu se constată modificări în ceea ce privește compoziția fazală, în cazul celorlalți combustibili modificările cauzate de tratamentul termic sunt evidente. Spre exemplu, în urma calcinării pulberii amorfe obținute utilizând MEA se obține α - Al_2O_3 ca fază cristalină monominerală. Pe de altă parte, în cazul TEA sau TETA după calcinare rezultă un amestec de γ - Al_2O_3 și α - Al_2O_3 , în timp ce în cazul THAM γ - Al_2O_3 este practic fază unică (Figura 14).

Aceste rezultate sunt în concordanță cu cele semnalate și de alți autori [115-118] potrivit cărora în cazul pulberilor obținute pornind de la azotat de aluminiu și glicină sau acid citric, transformarea integrală a γ - Al_2O_3 în α - Al_2O_3 necesită o temperatură de calcinare de 1100 °C. Din cele prezentate se desprinde concluzia că modul în care decurge o reacție de combustie în care intervine azotatul de aluminiu precum și caracteristicile pulberii rezultate depind într-o măsură decisivă de tipul combustibilului ales.

Pe de altă parte, comportarea diferită a amestecurilor binare azotat de aluminiu/combustibil indică existența unei afinități a azotatului de aluminiu pentru anumiți combustibili. În această accepțiune, ureea este combustibilul optim pentru azotatul de aluminiu, acesta fiind singurul care permite formarea α - Al_2O_3 (modificarea polimorfă de temperatură ridicată a Al_2O_3) direct din reacția de combustie (Figura 12) fără a mai necesita calcinarea ulterioară, așa cum se întâmplă în cazul MEA, TEA, TETA sau THAM.

74 Sinteza unor compuși oxidici prin metoda combustiei – 5

Pentru a putea explica această predilecție a azotatului de aluminiu pentru diferiți combustibili s-a recurs la utilizarea metodelor termice de analiză, urmărind comportarea la încălzire a diverselor amestecuri azotat de aluminiu/combustibil. Pentru început s-a studiat comportarea la încălzire a $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Figura 15).

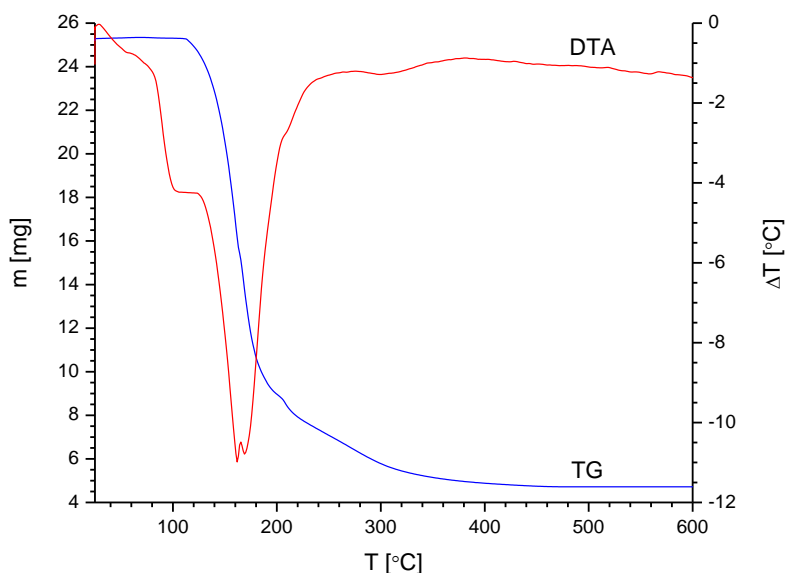


Figura 15. Curbele TG și DTA ale azotatului de aluminiu hidratat, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Procesul de descompunere a $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Figura 15) se petrece preponderent în intervalul $110 \div 240$ °C, fiind precedat de topirea cristalohidratului. Pierderea totală de masă este de 81.3 %, ceea ce se apropie de valoarea teoretică dată de stoechiometria $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (86.4 %). Pierderea de masă este însoțită de un efect puternic endoterm și se desfășoară cu viteza maximă la 160 °C. Scindarea acestui efect endoterm (162 °C și 169 °C) sugerează desfășurarea în paralel a mai multor procese. Pacewska și Keshr [121] au obținut rezultate similare, remarcând faptul că viteza de descompunere a azotatului de aluminiu este mult mai mare pe intervalul $110 \div 160$ °C, comparativ cu intervalul $160 \div 400$ °C.

De altfel, Speight [120] afirmă faptul că descompunerea termică a azotatului de aluminiu se realizează la 135 °C. După Pacewska și Keshr [121] până la 160 °C au loc procese de deshidratare, hidroliză și distrugere a grupărilor azotat, în timp ce la temperaturi mai mari de 160 °C se realizează descompunerea eventualilor hidroxizi formați în timpul hidrolizei.

În Figura 16 este prezentată comportarea la încălzire a amestecului precursor format din azotat de aluminiu și MEA. Se observă că inițierea și desfășurarea reacției combustie - pusă în evidență prin prezența efectului puternic exoterm (212 °C) pe curba DTA - sunt precedate de un efect endoterm (189 °C) care poate fi atribuit descompunerii parțiale a azotatului de aluminiu (Figura 15) dar și fierberii MEA (Tabelul 13).

Deși ambele efecte termice sunt însoțite de pierdere de masă pe curba TG, este de remarcat faptul că în timpul reacției de combustie pierderea de masă este mult mai accentuată. Faptul că pulberea rezultată în urma procesului de combustie are culoarea neagră (Figura 11) și deci este impurificată cu carbon rezidual este

confirmat de faptul că pierderea de masă de pe curba TG continuă până la aproximativ 500 °C, după care pulberea nu mai suferă alte transformări.

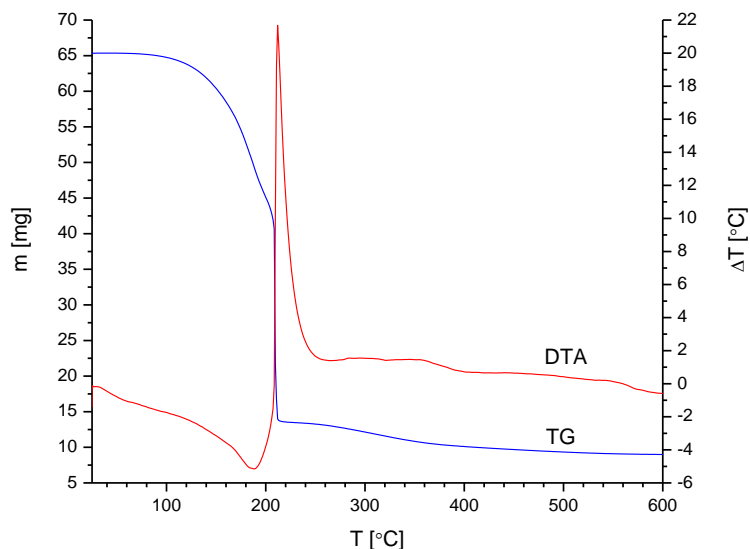


Figura 16. Curbele TG și DTA ale amestecului precursor format din azotat de aluminiu și MEA.

Comportarea termică a amestecului precursor format din azotat de aluminiu și uree nu a putut fi urmărită prin intermediul analizelor termice, reacția de combustie fiind atât de violentă încât proba a fost aruncată afară din creuzet. Se poate totuși afirma că, dacă în cazul MEA efectul exoterm este atât de pronunțat și totuși pulberea rezultată este amorfă (Figura 12) și prezintă culoarea neagră (Figura 11) în cazul ureei procesul de combustie este unul mult mai intens din moment ce se obține o pulbere albă de α - Al_2O_3 .

În Figura 17 sunt prezentate curbele TG și DTA ale amestecului precursor format din azotat de aluminiu și TEA.

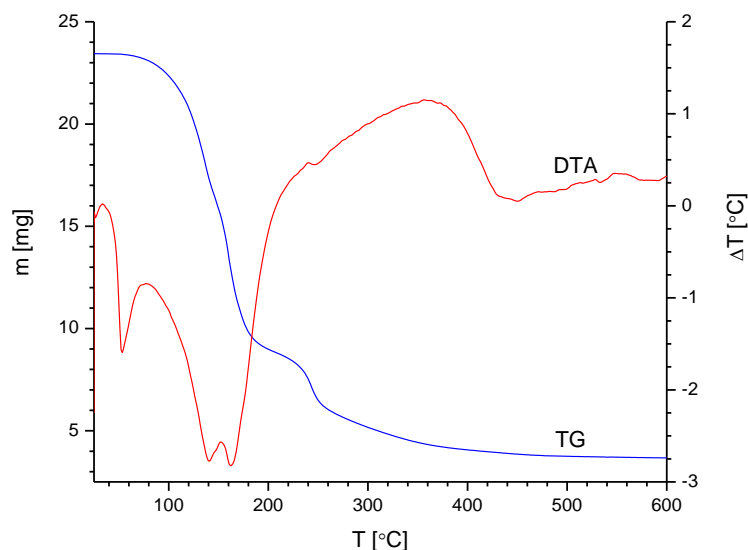


Figura 17. Curbele TG și DTA ale amestecului precursor format din azotat de aluminiu și TEA.

Alura generală a curbei DTA confirmă observațiile experimentale potrivit cărora TEA nu reacționează cu azotatul de aluminiu printr-o reacție vizibilă de combustie, conducând la formarea unei pulberi amorfe de culoare cafenie. Efectul endoterm de la 53 °C, care nu este însoțit de pierdere de masă, indică topirea amestecului precursor aflat inițial în stare solidă. Pierderea de masă importantă ce se produce în intervalul 100÷200 °C este specifică descompunerii $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Figura 15), fiind caracterizată prin prezența unui efect endoterm scindat (141 °C și 162 °C) care seamănă foarte mult cu cel prezent pe curba DTA a $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Procesul foarte slab exoterm care se desfășoară cu viteză maximă la 356 °C poate fi atribuit auto-aprinderii TEA, iar intensitatea foarte redusă a acestui proces se explică prin prezența granulelor de Al_2O_3 care atenuază efectul termic asociat combustiei TEA.

Rezultatele analizelor termice efectuate coroborate cu determinările pierderilor la calcinare și a compoziției fazele a pulberilor rezultate sugerează faptul că inițierea reacțiilor de combustie este precedată de descompunerea $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ pe de-o parte și a combustibilului pe de altă parte. În acest context, reacțiile de combustie se desfășoară cu atât mai energetic cu cât temperaturile de descompunere ale azotatului metalic și respectiv combustibilului sunt mai apropiate. După cum se observă din Tabelul 13, odată cu creșterea temperaturii de descompunere (fierbere) a combustibililor reacțiile de combustie se desfășoară mai puțin intens, fapt confirmat atât prin evoluția compoziției fazale a pulberilor rezultate (Figura 11) cât și prin creșterea pierderilor la calcinare a acestora.

Mecanismul propus explică de ce reacția dintre azotatul de aluminiu și uree este cea mai intensă din punct de vedere energetic, ureea prezentând o temperatură de descompunere de 133 °C, adică tocmai în intervalul de temperatură în care viteza de descompunere a azotatului de aluminiu este maximă (Figura 15). Această suprapunere a temperaturilor de descompunere a azotatului de aluminiu și respectiv a ureei face ca reacția de combustie să decurgă foarte energetic, cu formarea unei pulberi nanocristaline de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ce prezintă o pierdere la calcinare practic neglijabilă. În acest context este important de subliniat faptul că atât

carbohidrazida [114] cât și hidrazina [28], combustibili despre care se afirmă că asigură formarea α - Al_2O_3 direct din reacția de combustie, prezintă temperaturi de descompunere de 152 °C, respectiv 114 °C. Pe de altă parte, combustibili de tipul glicinei [115,116] sau acidului citric [117,118], despre care se afirmă că reacționează cu azotatul de aluminiu similar unei arderi mocnite, cu formarea unor pulberi amorfe de culoare negru-cenușiu, prezintă temperaturi de descompunere de 262 °C, respectiv 175 °C.

În pofida faptului că MEA, care fierbe la 171 °C (Tabelul 13) și generează o reacție de combustie veritabilă (Figura 16), de scurtă durată, pulberea neagră rezultată este amorfă și prezintă o pierdere la calcinare de 16.1 %. În condițiile descompunerii majorității azotatului de aluminiu în intervalul 110÷160 °C se produce o creștere a raportului molar combustibil/azotat de aluminiu. Prin urmare, atunci când se utilizează combustibili care se descompun la temperaturi mai ridicate, cum este cazul MEA, THAM sau TETA, aceștia dispun de o cantitate sensibil mai redusă de azotat decât cea stoechiometric necesară. Azotatul de aluminiu deja descompus nu participă la reacția de combustie ci acționează ca un balast, preluând o parte din entalpia reacției de combustie. Rezultatul global al acestor fenomene este reflectat în modul de desfășurare a reacțiilor, caracterizate prin-un front de combustie slab incandescent și timp lung de reacție. Dacă temperatura de descompunere a combustibilului este mult prea ridicată în raport cu cea a azotatului de aluminiu, așa cum se întâmplă în cazul TEA, reacția de combustie nu se produce.

În concluzie, maximizarea efectului exoterm asociat unei reacții de combustie presupune alegerea rațională a combustibilului, alegere care trebuie să țină cont de comportarea la încălzire a azotatului metalic dar și a combustibilului, fiind recomandată utilizarea unui combustibil care să se descompună practic în același interval de temperatură cu azotatul metalic. În cazul azotatului de aluminiu, astfel de combustibili sunt ureea, carbohidrazida, hidrazina.

5.2.2.2. Influența raportului molar combustibil/azotat de aluminiu

Deoarece dintre toți combustibilii testați ureea a dat cele mai bune rezultate, în partea a doua a determinărilor s-a studiat influența raportului uree/azotat de aluminiu asupra desfășurării reacțiilor de combustie precum și implicațiile acestuia asupra caracteristicilor pulberilor obținute. Rezultatele experimentale prezentate în Tabelul 14 indică faptul că modul de desfășurare a proceselor de combustie este puternic influențat de valoarea raportului uree/azotat de aluminiu.

Tabelul 14. Influența raportului molar $CH_4N_2O/Al(NO_3)_3$ asupra formării α - Al_2O_3 .

Proba	$CH_4N_2O:Al(NO_3)_3$	Durata reacției [s]	Culoarea pulberii
U50	5:4 (1.25; deficit de combustibil)	Reacția nu are loc	Gălbui
U100	5:2 (2.50; raport stoechiometric)	55	Alb
U150	15:4 (3.75; exces de combustibil)	40	Alb
U200	10:2 (5.00; exces de combustibil)	27	Alb
U250	25:4 (6.25; exces de combustibil)	23	Cenușiu
U300	15:2 (7.50; exces de combustibil)	20	Cenușiu

Cu excepția probei U50, în care procesul de combustie nu a avut loc, se constată faptul că utilizarea unor rapoarte molare uree/azotat de aluminiu din ce în ce mai mari are drept consecință accelerarea reacțiilor de combustie.

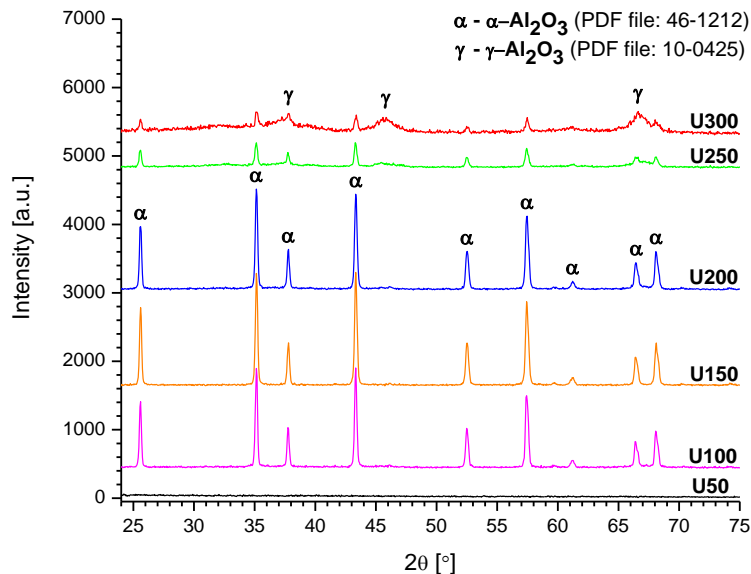


Figura 18. Spectrele de difracție RX ale pulberilor obținute prin metoda combustiei, utilizând diverse rapoarte molare uree/azotat de aluminiu.

Absența reacției de combustie în cazul probei U50 este dovedită atât prin valoarea ridicată a pierderilor la calcinare (38.6 %) a pulberii gălbuie rezultate cât și prin caracterul amorf al acesteia (Figura 18). În plus, suprafața specifică ridicată (424 m²/g) constituie un argument suplimentar în favoarea absenței unei reacții de combustie veritabile.

Reprezentarea grafică a evoluției suprafeței specifice BET a pulberilor obținute în funcție de raportul molar uree/azotat de aluminiu este una de tip parabolic (Figura 19), o alură similară fiind observată în cazul dependenței pierderilor la calcinare a pulberilor rezultate în urma combustiei funcție de raportul molar uree/azotat de aluminiu (Figura 20).

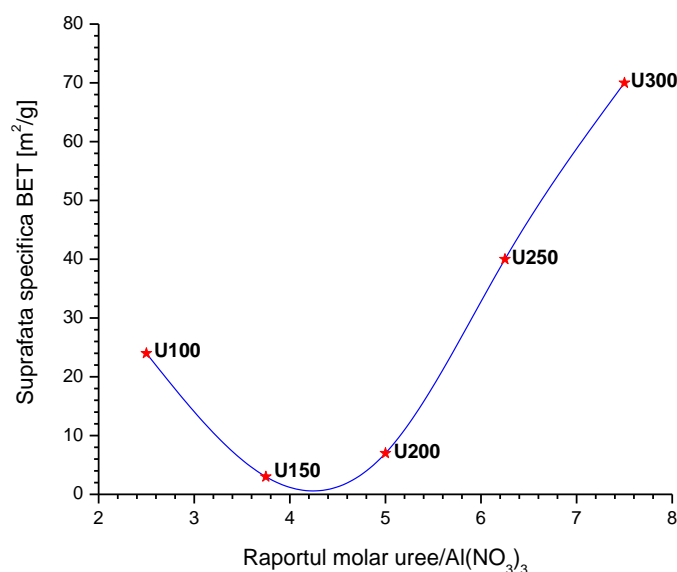


Figura 19. Reprezentarea grafică a suprafeței specifice a pulberilor rezultate direct din reacția de combustie în funcție de raportul molar uree/azotat de aluminiu.

Din punct de vedere termodinamic temperatura maximă dezvoltată în timpul unei reacții de combustie corespunde utilizării unui raport molar combustibil/azotat metalic stoichiometric [18] iar orice abatere de la acest raport atrage după sine scăderea temperaturii de combustie.

Cu toate acestea, atât valorile suprafeței specifice (Figura 19) cât și cele ale pierderilor la calcinare (Figura 20) indică o deplasare a maximumului temperaturii de combustie de la raportul stoichiometric (U100) înspre rapoarte molare uree/azotat de aluminiu mai mari (U150). Explicația pentru această deplasare a maximumului temperaturii de combustie se datorează faptului că la temperaturi mai mari de 80 °C ureea hidrolizează conform reacției (12), cu formare de CO_2 și NH_3 [92].

Pornind de la un raport inițial stoichiometric uree/azotat de aluminiu (U100), în urma procesului de hidroliză o parte din uree se pierde. Se ajunge astfel în situația în care în momentul inițierii reacției de combustie raportul molar uree/azotat de aluminiu este unul cu deficit de uree, motiv pentru care temperatura de combustie nu ajunge la valoarea maxim posibilă, însă este suficientă pentru a asigura formarea α - Al_2O_3 ca fază monominerală (Figura 18).

Utilizarea unui exces de combustibil, așa cum se întâmplă în cazul probei U150 are drept consecință compensarea pierderilor de uree datorate procesului de hidroliză. Prin urmare, în momentul inițierii reacției de combustie valoarea reală a raportului uree/azotat de aluminiu este una mult mai apropiată de cea stoichiometrică, ceea ce se reflectă în valorile mai reduse ale suprafeței specifice și pierderilor la calcinare. În plus, în acest caz reacția de combustie este atât de energetică încât capsula se sparge.

Spre deosebire de proba U150, în cazul probei U200 chiar și după procesul de hidroliză cantitatea de uree din amestec este mai mare decât cea stoichiometric necesară. Excesul de uree prezent în momentul inițierii reacției de combustie se comportă ca un balast, contribuind la scăderea temperaturii de combustie

comparativ cu proba U150, ceea ce conduce la creșterea suprafeței specifice (Figura 19) și a pierderilor la calcinare (Figura 20).

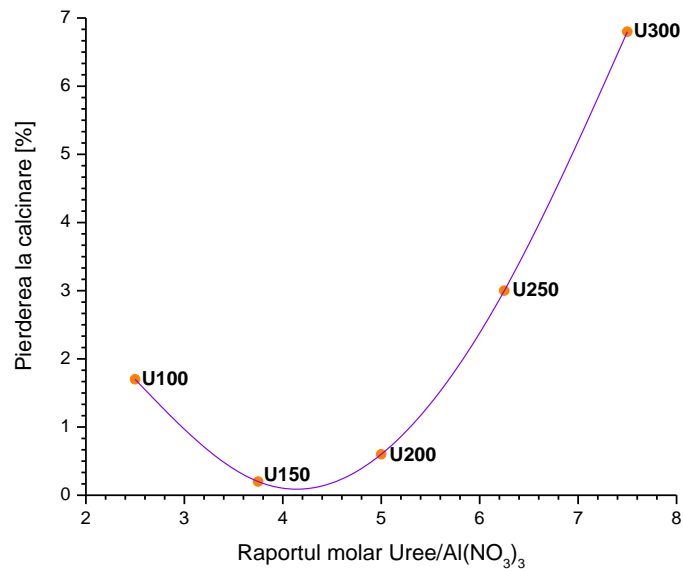


Figura 20. Reprezentarea grafică a pierderilor la calcinare a pulberilor obținute în funcție de raportul molar uree/azotat de aluminiu.

Utilizarea unui exces și mai mare de combustibil (probele U250 și U300) contribuie la o scădere și mai accentuată a temperaturii de combustie, cu repercusiuni directe asupra caracteristicilor pulberilor obținute. O primă diferență o reprezintă culoarea cenușie a pulberilor, culoare care sugerează prezența carbonului rezidual (C⁰). Originea acestuia o reprezintă C⁴⁺ din uree, care în condițiile existenței unei atmosfere reducătoare (datorată excesului de combustibil), se reduce la C⁰. În plus se constată o creștere pronunțată a suprafeței specifice concomitent cu creșterea pierderilor la calcinare ale pulberilor astfel preparate.

Modificări esențiale se observă și în ceea ce privește compoziția fazală a acestor pulberi, fiind evidentă scăderea intensității maximelor de difracție ale α -Al₂O₃, simultan cu apariția pe spectrul de difracție a γ -Al₂O₃ (Figura 18). Între suprafețele specifice, pierderile la calcinare ale pulberilor rezultate în urma proceselor redox, compoziția fazală și gradul de cristalinitate al α -Al₂O₃ există un deplin acord. Intensitățile maximului de 100, I₁₀₀, situat la $2\theta = 35.152^\circ$ exprimate în unități arbitrare variază în ordinea:

$$U100 (1476) < U150 (1658) > U200 (1493) > U250 (383) > U300 (216) \quad (75)$$

Prin urmare, raportului molar azotat de aluminiu/combustibil influențează în mare măsură compoziția fazală, gradul de cristalinitate și suprafața specifică a pulberilor rezultate.

5.2.3. Concluzii

➤ Azotatul de aluminiu reacționează în mod esențial diferit cu ureea, monoetanolamina, trihidroximetilaminometan, trietanolamina și trietilenetetramina.

La baza acestei comportări se află mecanismul de inițiere a reacțiilor de combustie, care se bazează pe descompunerea simultană a azotatului de aluminiu și combustibilului, inițierea reacției de combustie desfășurându-se între produșii gazoși de descompunere ai celor doi reactanți.

➤ Caracteristicile pulberilor obținute cu combustibili diferiți variază în limite foarte largi. În timp ce ureea permite formarea α - Al_2O_3 cu o suprafață specifică de 24 m²/g direct din reacția de combustie, restul combustibililor conduc la obținerea unor pulberi amorfe. Prin calcinare la 1000 °C cu palier de o oră pulberea obținută utilizând monoetanolamina cristalizează în α - Al_2O_3 , iar cea obținută utilizând trihidroximetilaminometan cristalizează în γ - Al_2O_3 . Pulberile rezultate din reacția azotatului de aluminiu cu trietilenetetramina sau trietanolamina și ulterior calcinate prezintă un amestec de γ - Al_2O_3 și α - Al_2O_3 .

➤ Pe lângă natura combustibilului, raportul molar azotat de aluminiu/combustibil s-a dovedit de o importanță decisivă. Utilizarea a jumătate din cantitatea stoichiometric necesară de uree face ca reacția de combustie să nu se mai producă, pulberea obținută în acest caz fiind amorfă, și având o suprafață specifică de 424 m²/g. S-a constatat că există o dependență parabolică între suprafața specifică a pulberii rezultate și raportul molar uree/azotat de aluminiu.

➤ Datorită consumului parțial al ureei în reacția de hidroliză, care premerge reacția de combustie, în vederea maximizării efectului exoterm se recomandă utilizarea unui exces de uree de 50 % față de cantitatea stoichiometric necesară. Utilizarea unui exces și mai mare de combustibil (250 % sau 300 %) contribuie la creșterea suprafeței specifice a pulberii obținute, simultan cu scăderea proporției de α - Al_2O_3 și creșterea celei de γ - Al_2O_3 .

6. Sinteza unor compuși oxidici prin metoda combustiei

Având în vedere rezultatele obținute anterior, rezultate care atestă existența unei predilecții a azotaților metalici pentru anumiți combustibili, s-a încercat valorificarea acestora în sinteza unor compuși oxidici de interes practic: $MgO \cdot Al_2O_3$, $3CaO \cdot Al_2O_3$, $CaO \cdot 6Al_2O_3$, $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$. Obținerea compușilor oxidici de tipul celor anterior menționați prin metoda combustiei este un subiect amplu tratat în literatură. Deficiența majoră a acestor abordări constă în faptul că se utilizează un singur combustibil, în marea majoritate a cazurilor fiind vorba despre uree sau glicină, fără a ține cont de faptul că azotații metalelor respective au o afinitate diferită în raport cu unul și același combustibil.

Prin urmare, în majoritatea cazurilor obținerea compusului oxidic dorit este condiționată de aplicarea unor tratamente termice costisitoare, similar altor metode neconvenționale de sinteză. Elementul de noutate al sintezelor realizate în continuare constă în utilizarea unor amestecuri de combustibili, amestecuri alese în funcție de reactivitatea individuală a fiecărui azotat metalic în raport cu diferiți combustibili, care asigură formarea compusului dorit direct din reacția de combustie, fără a mai necesita tratamente termice suplimentare.

6.1. Noi combustibili utilizați în sinteza $MgO \cdot Al_2O_3$

În sistemul $MgO \cdot Al_2O_3$ singurul compus care se poate forma prin reacția celor doi oxizi este $MgAl_2O_4$, denumit spinel. Acesta prezintă o serie de proprietăți valoroase cum sunt: temperatură de topire ridicată (2135 °C), conductivitate termică redusă, coeficient de dilatare termică liniară scăzut, rezistență mecanică, rezistență la șoc termic, rezistență la atacul chimic. Datorită acestor proprietăți, $MgAl_2O_4$ reprezintă un material ceramic utilizat în domenii dintre cele mai variate: suport pentru catalizatori [122], senzor de umiditate [123-125], tehnica nucleară [126], materiale refractare [127,128], stomatologie [129] etc.

Una dintre problemele pe care le ridică obținerea unor materiale, de tipul celor menționate anterior, o constituie sinteza pulberilor de $MgAl_2O_4$ în condiții cât mai avantajoase, atât din punct de vedere economic cât și din punct de vedere al dezvoltării durabile. Acesta este motivul pentru care numeroși autori au recurs la utilizarea unei game diversificate de metode de sinteză: metoda clasică [130,131], activare mecanică [132,133], sol-gel [134-136], descompunerea termică a unor combinații complexe [137,138], coprecipitare [139,140], Pechini [141], SHS [142] etc. În toate aceste metode, obținerea fazei cristaline proiectate este condiționată de aplicarea unor tratamente termice costisitoare, ce presupun temperaturi ridicate și/sau paliere lungi de calcinare. În plus, pulberile astfel obținute prezintă o comportare inadecvată la presare și ulterior la sinterizare.

O posibilă soluție la aceste probleme o reprezintă utilizarea metodei combustiei. În literatura de specialitate sunt semnalate o serie de încercări privind sinteza aluminatului de magneziu prin metoda combustiei. În toate aceste cazuri s-a utilizat pe post de agent reducător un singur combustibil: uree [143-145], acid citric [146], alanină [137], sucroză [144,145].

Conform rezultatelor prezentate de acești autori, produsul rezultat în urma reacției de combustie este unul amorf sau foarte slab cristalin, de multe ori impurificat cu carbon rezidual provenit din desfășurarea parțială a reacției de combustie. În consecință, obținerea aluminatului de magneziu ca fază cristalină unică este condiționată de calcinarea pulberii rezultate în urma procesului de combustie. În cele ce urmează, este prezentată o abordare originală și sistematică a sintezei spinelului de magneziu prin metoda combustiei, folosind în premieră amestecuri de combustibili precum și noi combustibili organici [147-149] de tipul: monoetanolamină, trietanolamină, trihidroximetilaminometan și trietilentetramină.

6.1.1. Condiții experimentale

Materiile prime utilizate au fost de puritate pro analysis, marca Merck: $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, uree (U), glicină (Gly), β -alanină (β -Ala), monoetanolamină (MEA), trietanolamină (TEA), trihidroximetilaminometan (THAM), trietilentetramină (TETA). În prima parte a determinărilor s-a testat reactivitatea individuală a celor doi azotați metalici în raport cu fiecare dintre combustibilii anterior menționați. În acest sens s-a lucrat cu amestecuri binare stoichiometrice conform schemei generale de preparare a pulberilor prezentată în Figura 7. Rețetele au fost astfel concepute încât să rezulte o cantitate de 0.070 moli oxid metalic.

Ulterior s-a trecut la obținerea propriu-zisă a spinelului, utilizând atât rețete tradiționale - care presupun utilizarea unui singur combustibil - cât și rețete originale, în care s-au utilizat amestecuri de combustibili formate din uree și monoetanolamină, respectiv uree și β -alanină. În acest caz, dozajul s-a făcut în ideea că azotatul de aluminiu va reacționa exclusiv cu ureea, în timp ce azotatul de magneziu va reacționa exclusiv cu monoetanolamina, respectiv β -alanina.

În plus, s-a pornit de la premisa că procesele redox decurg integral, astfel încât produșii secundari de reacție sunt: CO_2 , H_2O și N_2 . De asemenea, de fiecare dată s-au utilizat rapoarte molare stoichiometrice azotat metalic/combustibil, rețetele fiind astfel concepute încât să se obțină 0.070 moli de $MgAl_2O_4$.

Comportarea la încălzire a pulberilor rezultate în urma reacțiilor de combustie precum și a amestecului precursor format din azotat de magneziu, azotat de aluminiu, uree și β -alanină, a fost studiată prin intermediul analizelor termice efectuate. Pierderile la calcinare (P.C.) ale pulberilor obținute în urma reacțiilor de combustie s-au determinat prin calcinarea acestora la 900 °C cu palier de o oră. Evoluția compoziției fazale a probelor a fost monitorizată prin intermediul difracției de raze X, utilizând un difractometru Bruker D8 Advance System dotat cu monocromator, radiația $Cu_{K\alpha}$. Dimensiunea cristalitelor a fost calculată pe baza spectrelor RX cu ajutorul relației lui Scherrer (76).

$$D = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (76)$$

unde: D - dimensiunea cristalitelor în nm, λ - lungimea de undă a radiației utilizate ($Cu_{K\alpha}$, 0.15406 nm), β - semilățimea maximelor de difracție la jumătatea înălțimii în radiani, θ - unghiul Bragg.

Ținând cont de simetria cubică a $MgAl_2O_4$, parametrului reticular, a , s-a calculat cu ajutorul relației (77):

$$a = d_{hkl} (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (77)$$

unde: hkl reprezintă indicii Miller aferenți planelor reticulare luate în calcul pentru determinarea valorilor D . Maximele de difracție utilizate pentru calculul dimensiunii medii a cristalitelor și respectiv a parametrului reticular au fost cele aferente planelor hkl : 311, 400, 440, 220, 111 și 511.

Suprafețele specifice (S) ale pulberilor s-au determinat prin metoda BET, utilizând un aparat Micromeritics ASAP 2020. Gazul de adsorbție folosit a fost N_2 .

6.1.2. Rezultate și discuții

Primul pas în sinteza spinelului prin metoda combustiei a constat în testarea reactivității individuale a $Al(NO_3)_3$ și $Mg(NO_3)_2$ în raport cu fiecare din cei 7 combustibili utilizați: uree (U), glicină (Gly), β -alanină (β -Ala), monoetanolamină (MEA), trietanolamină (TEA), trihidroximetilaminometan (THAM) și trietilentetramină (TETA). În acest scop s-au realizat amestecuri binare stoechiometrice $Al(NO_3)_3$ /combustibil și respectiv $Mg(NO_3)_2$ /combustibil urmărindu-se: durata reacției de combustie, natura fazelor prezente spectrele RX și dimensiunea medie a cristalitelor. Rezultatele determinărilor experimentale demonstrează faptul că atât $Mg(NO_3)_2$ cât și $Al(NO_3)_3$ reacționează foarte diferit cu combustibilii luați în considerare (Tabelul 15).

Tabelul 15. Reactivitatea $Al(NO_3)_3$ și $Mg(NO_3)_2$ în raport cu diferiți combustibili.

Combustibil	Durata reacției de combustie [s]	
	$Al(NO_3)_3$	$Mg(NO_3)_2$
CH_4N_2O (U)	55	-
$C_2H_5NO_2$ (Gly)	60	4
$C_3H_7NO_2$ (β -Ala)	240	<1
C_2H_7NO (MEA)	30	40
$C_6H_{15}NO_3$ (TEA)	-	25
$C_4H_{11}NO_3$ (THAM)	120	20
$C_6H_{18}N_4$ (TETA)	240	5

Cu alte cuvinte, există o predilecție a $Mg(NO_3)_2$ și $Al(NO_3)_3$ pentru anumiți combustibili. Spre exemplu, comparând durata reacțiilor de combustie dintre $Al(NO_3)_3$ și combustibilii luați în calcul (reacțiile 42-44,71-74) se constată faptul că ureea reacționează cel mai repede, în numai 10 secunde, în timp ce TEA practic nu reacționează.

În plus, analizând spectrele RX (Figura 21) ale pulberilor obținute pornind de la $Al(NO_3)_3$ și fiecare din cei 7 combustibili, se observă că ureea este singurul combustibil care conduce la obținerea α - Al_2O_3 , modificarea polimorfă de temperatură ridicată a Al_2O_3 . Atât formarea α - Al_2O_3 ca fază monominerală cât și culoarea albă a pulberii rezultată în urma utilizării ureei ca și combustibil reflectă temperatura ridicată dezvoltată în amestecul de materii prime. Pe de altă parte, toți ceilalți combustibili au ca rezultat obținerea unor pulberi amorfe, de culoare cenușiu spre negru, ceea ce denotă temperatura nu foarte ridicată din amestecul de reacție.

Ținând cont de principiul care stă la baza metodei combustiei - formarea fazei cristaline proiectate pe seama exotermicității reacției de combustie - este

evident că în cazul Al(NO₃)₃ dintre toți combustibilii testați, singurul care este în măsură să permită obținerea directă a α-Al₂O₃ este ureea. Pornind de la acest caz particular al reacției dintre Al(NO₃)₃ și uree, majoritatea autorilor care au recurs la utilizarea metodei combustiei au tras concluzia că ureea este cel mai adecvat combustibil pentru orice azotat metalic, și deci aceasta se poate utiliza ca și combustibil în orice situație [16].

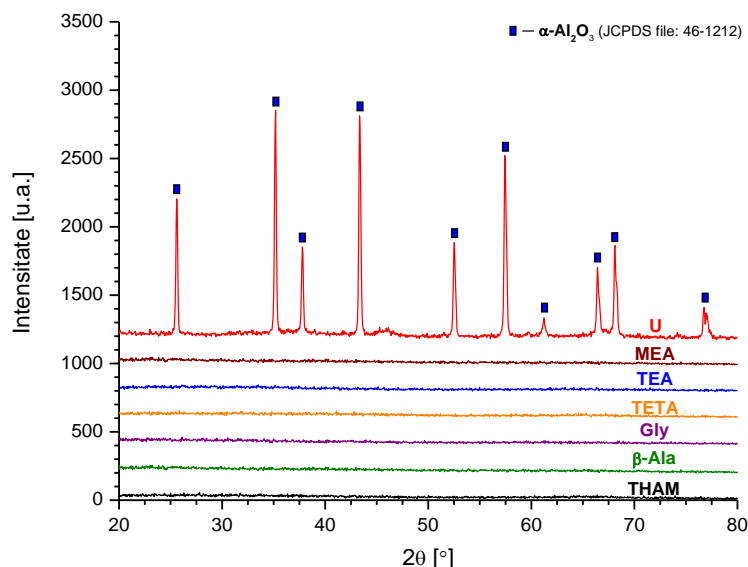
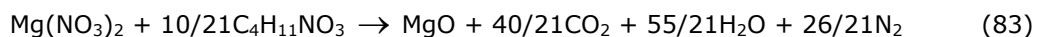
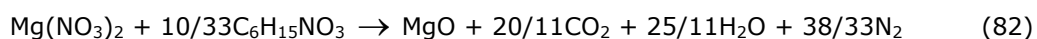
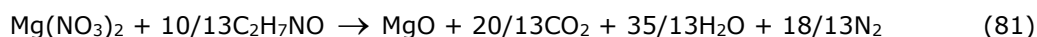
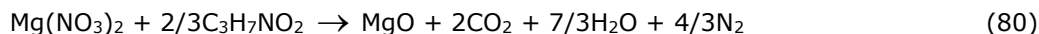
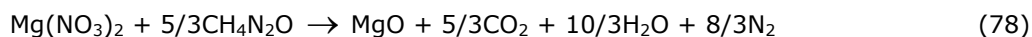


Figura 21. Spectrele de difracție RX ale pulberilor obținute din Al(NO₃)₃ și diverși combustibili.

În realitate, lucrurile stau altfel. Ureea, combustibilul care reacționează cel mai repede cu Al(NO₃)₃ și care permite obținerea α-Al₂O₃ fără calcinare suplimentară nu reacționează cu Mg(NO₃)₂ printr-o reacție de tipul combustiei (Tabelul 15).

De altfel analiza RX a pulberii rezultate a confirmat absența reacției de combustie corespunzătoare ecuației (78), principala fază cristalină prezentă pe spectrul de difracție fiind Mg(NO₃)₂ (Figura 8). Pe de altă parte, toți ceilalți combustibili reacționează cu Mg(NO₃)₂ printr-o reacție de tipul combustiei (reacțiile 79-84) conducând la obținerea unor pulberi fine, de culoare albă.





Spre deosebire de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ care reacționează într-un interval de timp relativ lung cu β -alanina sau TETA, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ reacționează în numai 5 secunde cu TETA și exploziv cu β -alanina (Tabelul 15). Această observație experimentală subliniază odată în plus faptul că între comportarea $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ și cea a $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ în raport cu unul și același combustibil există diferențe semnificative.

Dacă în privința $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ alegerea celui mai potrivit combustibil nu ridică probleme deosebite dat fiind faptul că ureea este singurul agent reducător care permite formarea directă a α - Al_2O_3 , în cazul $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ lucrurile sunt ceva mai complicate. Aceasta se datorează faptului că analiza fazală a acestor pulberi a relevat faptul că, cu excepția probei obținută pornind de la $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ și uree, singura fază cristalină prezentă este MgO, periclaz (Figura 22).

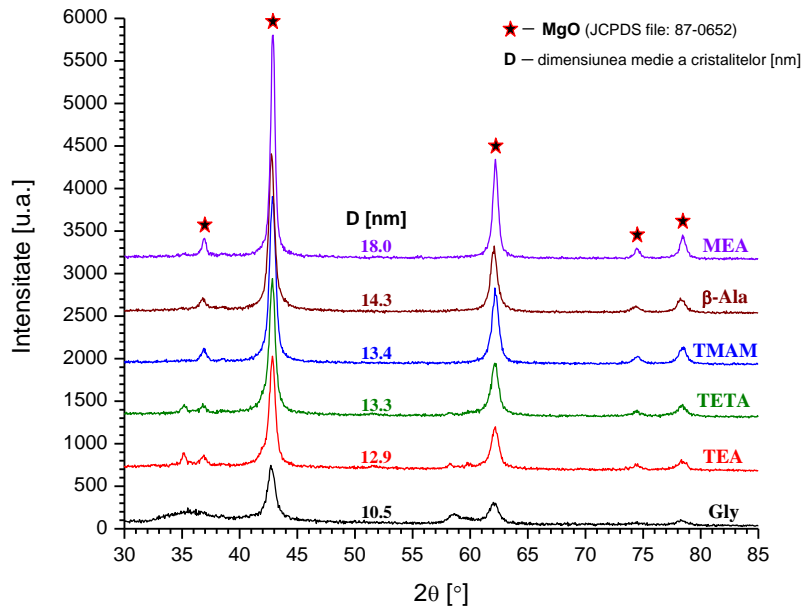


Figura 22. Spectrele de difracție RX ale pulberilor obținute din $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ și diferiți combustibili; D - dimensiunea cristalelor de MgO.

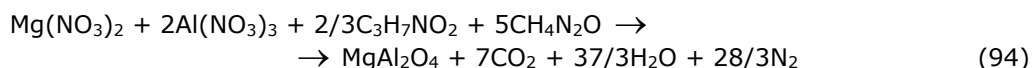
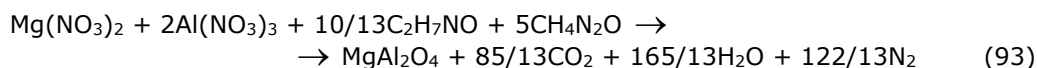
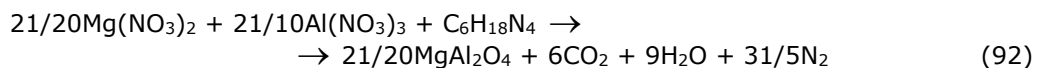
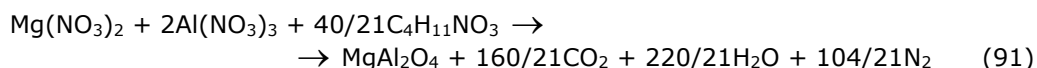
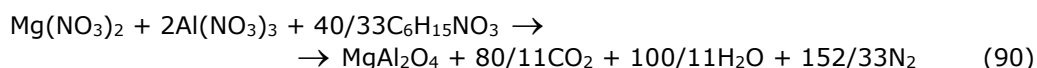
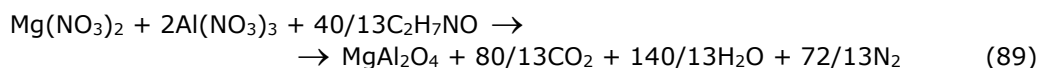
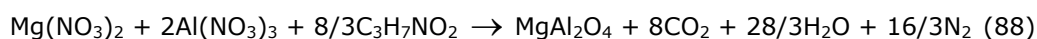
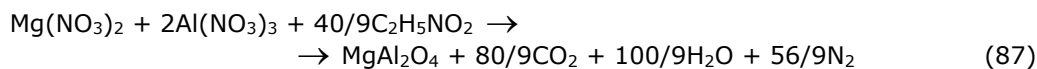
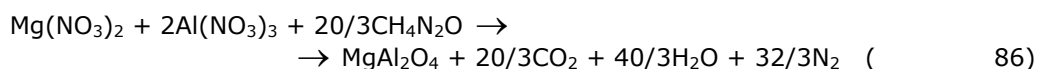
În vederea stabilirii celui mai potrivit combustibil pentru $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ s-a pornit de la premisa că dimensiunea medie a cristalelor de MgO obținut ca urmare a utilizării unor combustibili diferiți reflectă efectul global al tuturor factorilor care guvernează procesele de nucleație și creștere a cristalelor specifice metodei combustiei (ecuația 85) [150].

$$D = f(\Delta_r H, \tau, G) \quad (85)$$

unde: D - dimensiunea cristalelor, $\Delta_r H$ - entalpia de reacție, τ - durata reacției de combustie, G - cantitatea de gaze de combustie.

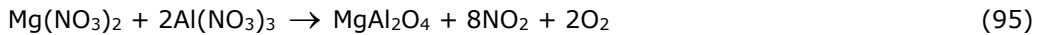
Ținând cont de acest criteriu devine evident faptul că cel mai bun combustibil este acela care permite obținerea unor cristalite cu dimensiuni cât mai ridicate. Din acest punct de vedere, se observă (Figura 22) faptul că combustibilul optim pentru Mg(NO₃)₂ este MEA, urmat de β-alanină. Un alt argument care pledează în favoarea utilizării MEA în detrimentul β-alaninei este legat de evoluția efectivă a reacției de combustie. În timp ce β-alanina reacționează exploziv cu Mg(NO₃)₂, antrenând în gazele de combustie cea mai mare parte a pulberii de MgO rezultată, MEA reacționează mai lent, permițând recuperarea integrală a produsului de reacție (Tabelul 15). Pe de altă parte, este de remarcat faptul că MEA, combustibilul optim pentru Mg(NO₃)₂, nu conduce la aceleași rezultate spectaculoase atunci când se află în amestec cu Al(NO₃)₃, pulberea obținută în acest caz prezentând un caracter amorf (Figura 21). Prin urmare, se confirmă faptul că, într-adevăr există o predilecție a azotaților metalici pentru anumiți combustibili: combustibili care în amestec cu Mg(NO₃)₂ dau rezultate foarte bune nu se comportă la fel de bine în amestec cu Al(NO₃)₃ și invers (Tabelul 15).

Pornind de la rezultatele experimentale prezentate anterior, care au arătat faptul că Mg(NO₃)₂ și Al(NO₃)₃ prezintă o comportare diametral opusă în raport cu unul și același combustibil s-a trecut la sinteza propriu-zisă a aluminatului de magneziu prin metoda combustiei. Pentru aceasta s-au proiectat un număr de 9 rețete dintre care primele 7 presupun utilizarea variantei tradiționale a metodei combustiei (reacțiile 86-92) iar rețetele 8 și respectiv 9 reprezintă rețete optimizate, în care se utilizează amestecuri de doi combustibili uree și MEA (reacția 93), respectiv uree și β-alanina (reacția 94).



88 *Sinteza unor compuși oxidici prin metoda combustiei – 6*

Pentru comparație, spinelul de magneziu a fost obținut și prin metoda clasică (proba 10) prin calcinare la 900 °C a unui amestec stoechiometric de azotat de magneziu și azotat de aluminiu (reacția 95).



Tabelul 16 prezintă sintetic cele mai importante rezultatele experimentale obținute. După cum se observă, comportarea probelor variază între limite destul de largi, de la reacții care practic nu se produc (probele 1 și 5) până la reacții care decurg în mai puțin de un minut (probele 4, 8 și 9). Un alt aspect care merită scos în evidență este acela legat de culoarea pulberilor care rezultă în urma reacțiilor de combustie.

Tabelul 16. Observații experimentale privind sinteza MgAl_2O_4 prin metoda combustiei.

Nr. probă	Combustibil	Durata reacției [s]	Culoarea pulberii	P.C. [%]
1	U	-	Gălbui	16.4
2	Gly	140	Cenușiu	23.5
3	β -Ala	120	Cenușiu negru	20.9
4	MEA	55	Cenușiu deschis	11.5
5	TEA	-	Cenușiu	40.1
6	THAM	180	Negru	29.2
7	TETA	300	Muștar	25.0
8	U + MEA	50	Alb	1.2
9	U + β -Ala	60	Alb	2.1
10	Proba martor	-	Galben	35.3

Din acest punct de vedere este de remarcat faptul că în toate rețetele în care s-a utilizat un singur combustibil (probele 1-7) pulberea rezultată nu prezintă culoarea caracteristică MgAl_2O_4 , alb. În plus, pierderile la calcinare pe care aceste pulberi le prezintă constituie o dovadă suplimentară a faptului că reacțiile de combustie în aceste cazuri fie nu au avut loc fie nu au decurs integral ci doar parțial.

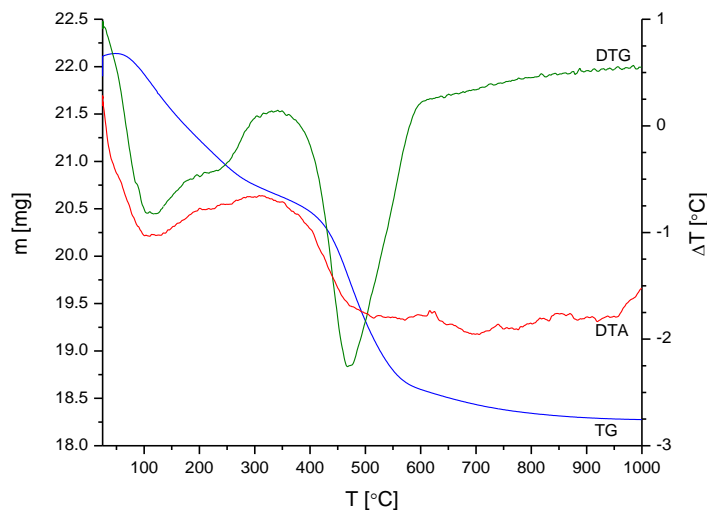


Figura 23. Comportarea termică a pulberii 1, obținută prin utilizarea ureei ca și combustibil.

Spre exemplu, analiza termică a pulberii de culoare gălbuie rezultată în cazul utilizării ca și combustibil a ureei confirmă absența reacției de combustie (Figura 23) [151]. Astfel, efectul endoterm însoțit de pierdere de masă care se desfășoară cu viteză maximă la 100 °C poate fi atribuit eliminării umidității reziduale. În plus, curba TG mai prezintă o importantă pierdere de masă care se desfășoară cu viteză maximă la 460 °C și care se datorează descompunerii $Mg(NO_3)_2$ nereacționat (Figura 23). Această observație este în deplină concordanță cu rezultatele preliminare potrivit cărora ureea nu reacționează cu $Mg(NO_3)_2$ printr-o reacție de combustie (Tabelul 15). În acest caz $Mg(NO_3)_2$ acționează ca și moderator, diluând efectul puternic exoterm al reacției dintre $Al(NO_3)_3$ și uree.

În cazul pulberii rezultată în urma utilizării β -alaninei ca și combustibil (proba 3), culoarea cenușiu spre negru reflectă evoluția parțială a reacției de combustie. În acest caz - la fel ca și în celelalte probe în care s-a utilizat un singur combustibil - procesul de combustie decurge similar unei arderi mocnite, după cum se observă din Figura 24.

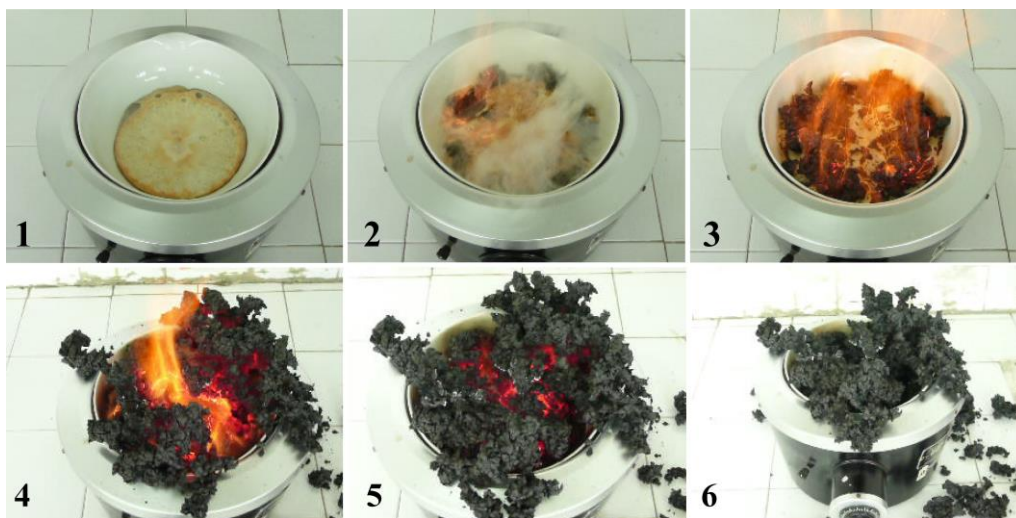


Figura 24. Imagini surprinse în timpul reacției redox dintre $Mg(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$ și β -alanină.

Analizele termice efectuate pe pulberea obținută în urma utilizării β -alaninei ca și combustibil (Figura 25) au arătat faptul că culoarea închisă a probei se datorează prezenței carbonului rezidual, fapt atestat de prezența unui efect exoterm însoțit de o pierdere de masă care are loc la 550 °C [151]. Pierderea de masă care are loc la 815 °C poate fi pusă pe seama descompunerii unui oxihidroxid de aluminiu amorf care probabil se formează în timpul reacției de combustie.

Difracția cu raze X a pus în evidență faptul că toate pulberile obținute în urma utilizării unui singur combustibil (probele 1-7) sunt amorfe (Figura 26), ceea ce este în acord cu rezultatele analizelor termice precum și cu observațiile experimentale privind modul în care au decurs reacțiile de combustie. Din acest punct de vedere, rezultatele obținute de noi [147-153] sunt în deplină concordanță cu cele raportate de către alți cercetători [144-146].

Caracterul amorf al pulberilor obținute ca urmare a utilizării unui singur combustibil reprezintă o dovadă incontestabilă a faptului că $Mg(NO_3)_2$ și $Al(NO_3)_3$ prezintă o comportare diametral opusă în raport cu unul și același combustibil. În

consecință atunci când se utilizează un singur combustibil, fie că este vorba despre MEA, care conduce la obținerea celor mai mari cristalite de MgO (Figura 22), fie că este vorba de uree, singurul combustibil care permite obținerea α -Al₂O₃ (Figura 21) unul dintre azotații metalici va acționa ca moderator/inhibitor contribuind în felul acesta la reducerea în intensitate a reacției de combustie.

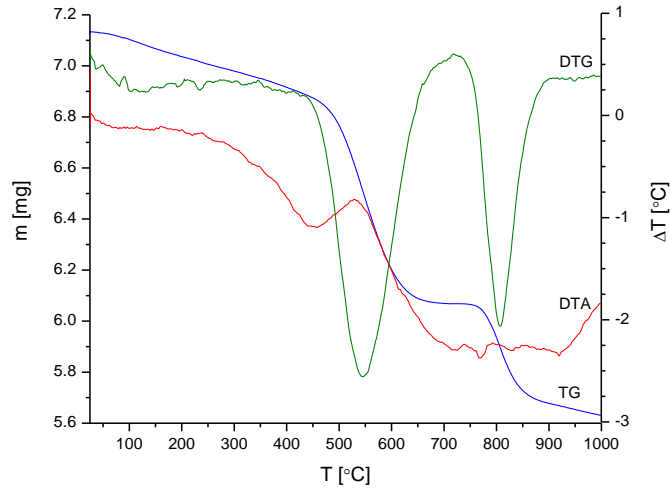


Figura 25. Comportarea termică a pulberii obținută prin utilizarea β -alaninei ca și combustibil.

Aceasta la rândul ei duce la scăderea dramatică a temperaturii de combustie, ceea ce justifică caracterul amorf al pulberilor rezultate. Faptul că această comportare a amestecurilor de Mg(NO₃)₂, Al(NO₃)₃ și un singur combustibil destinate obținerii MgAl₂O₄ nu reprezintă un caz izolat este confirmat de rezultatele similare (Figura 26) obținute ca urmare a utilizării unor combustibili noi, neutilizați până în prezent în metoda combustiei (probele 4-7).

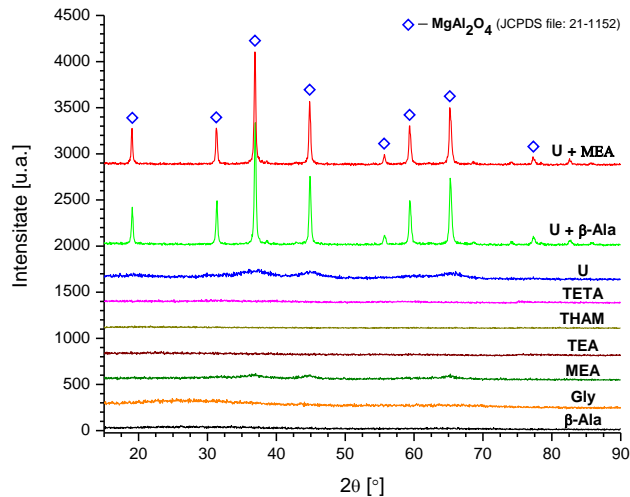


Figura 26. Spectrele de difracție RX ale pulberilor obținute pornind de la Mg(NO₃)₂, Al(NO₃)₃ și diverși combustibili.

Prin urmare, este evident faptul că utilizarea unui singur combustibil nu reprezintă cea mai eficientă soluție, din moment ce marele avantaj al metodei combustiei - formarea fazei cristaline proiectate, $MgAl_2O_4$, pe seama efectului puternic exoterm al reacției de combustie, fără calcinare ulterioară - este practic anulat. La fel ca și în metoda ceramică, pulberile rezultate din rețetele clasice, care presupun utilizarea unui singur combustibil, necesită tratamente termice suplimentare menite să asigure formarea fazei cristaline dorite.

Pe de altă parte, utilizarea pe post de agent reducător a unor amestecuri de combustibili (probele 8 și 9) care să țină cont de preferințele azotaților metalici constituie un element de noutate. Spre deosebire de reacțiile de combustie în care este implicat un singur combustibil și care decurg lent, incomplet, similar unei arderi mocnite, reacțiile în care s-au utilizat amestecuri de combustibili sunt vizibil mai energice (Figura 27) și mai rapide (Tabelul 16).

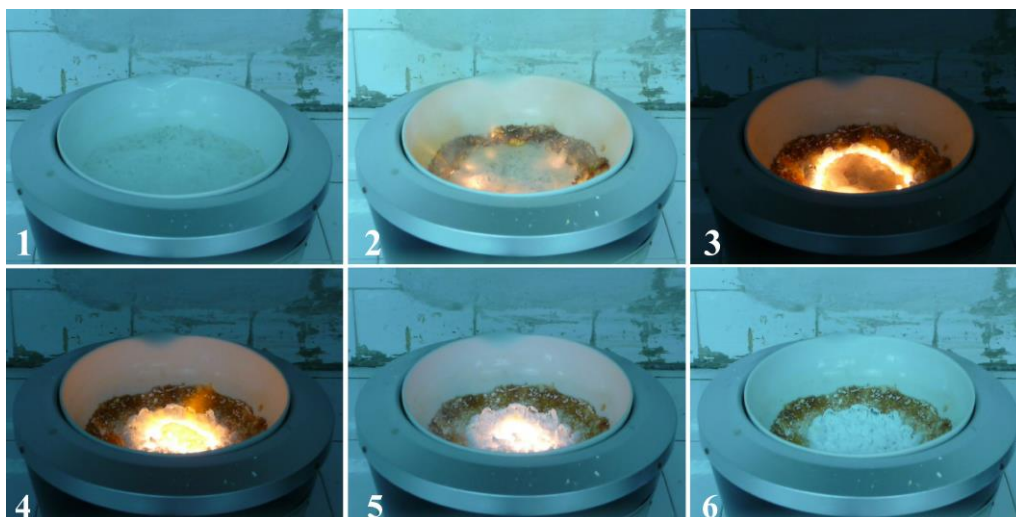


Figura 27. Desfășurarea reacției de combustie dintre $Mg(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$, uree și β -alanină.

În aceste cazuri intensitatea reacției de combustie este atât de ridicată încât amestecul de materii prime ajunge în numai câteva secunde la incandescență foarte intensă și capsula se sparge. Un argument suplimentar care pune în evidență exotermicitatea incomparabil mai ridicată a reacțiilor (93) și (94) este cel al pierderilor la calcinare pe care le prezintă pulberile albe rezultate: 1.2 % în cazul amestecului de uree și MEA respectiv 2.1 % în cazul amestecului de uree și β -alanină (Tabelul 16). În plus, analizele termice efectuate pe pulberile astfel preparate au confirmat faptul că reacțiile de combustie au decurs integral, singurul efect termic prezent fiind cel aferent îndepărtării umidității adsorbite.

Analizele termice efectuate pe amestecul precursor 9, format din $Al(NO_3)_3$, $Mg(NO_3)_2$, uree și β -alanină permit (Figura 28) stabilirea proceselor și fenomenelor care stau la baza metodei combustiei [151]. După cum se observă, reacția de combustie este într-adevăr un proces puternic exoterm însoțit de o scădere accentuată a masei probei, procesul desfășurându-se cu viteză maximă la 300 °C. Cele două efecte endoterme însoțite de pierdere de masă care preced reacția de combustie se datorează descompunerii termice a azotatului de aluminiu (175 °C) și respectiv ureei (250 °C). Această observație sugerează faptul că inițierea reacției de

92 Sinteza unor compuși oxidici prin metoda combustiei – 6

combustie se realizează între produșii gazoși de descompunere ai azotașilor metalici și combustibililor.

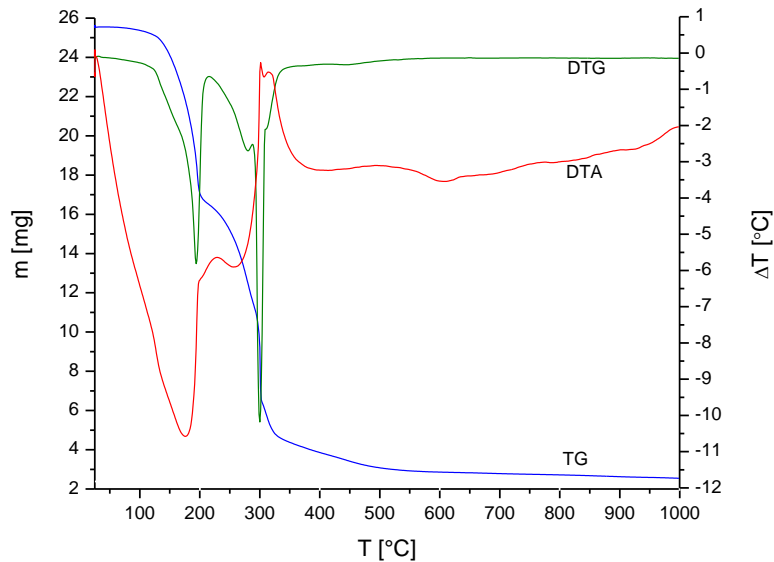


Figura 28. Derivatograma amestecului precursor format din $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, uree, β -alanină.

Spre deosebire de probele 1-7 în care s-a folosit un singur combustibil și care au condus la obținerea unor pulberi amorfe, probele 8 și 9 în care s-au utilizat amestecuri de combustibili, sunt singurele reșete care permit formarea directă a spinelului, MgAl_2O_4 , ca fază unică, bine cristalizată (Figura 26). Aceasta reprezintă o dovadă suplimentară privind exotermicitatea considerabil mai ridicată a reacțiilor (93) și (94) - în care s-au utilizat amestecuri de combustibili - comparativ cu reacțiile în care s-a folosit un singur combustibil (reacțiile 86-92). În ceea ce privește dimensiunea medie a cristalitelor de MgAl_2O_4 astfel obținut (Tabelul 17) se constată că în cazul probei 8 cristalitele rezultate sunt mai mari decât cele obținute în cazul probei 9. În plus, suprafața specifică a pulberii 8 este sensibil mai ridicată decât cea a pulberii 9.

Tabelul 17. Dimensiunea cristalitelor, parametrul reticular și suprafața specifică a MgAl_2O_4 obținut direct din reacția de combustie.

Nr. probă	Combustibil	D [nm]	a [Å]	S [m ² /g]
8	U + MEA	27.5	8.070	33.8
9	U + β -Ala	26.2	8.063	9.2

Această evoluție a dimensiunii cristalitelor se explică prin faptul că MEA reprezintă combustibilul optim pentru $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ și nu β -alanina (Figura 22). Prin urmare, utilizarea ca și combustibil a unui amestec de uree și MEA are ca rezultat maximizarea efectului termic asociat reacției de combustie ceea ce asigură formarea în numai 50 de secunde (Tabelul 16) a unui MgAl_2O_4 pur, bine cristalizat.

După cum se observă din Figura 29, în urma calcinării pulberilor la 900 °C cu palier de o oră, toate reșetele - indiferent de combustibilul ales - conduc la

formarea spinelului de magneziu ca fază unică. Această comportare sugerează faptul că în cazul probelor 1-7, în care s-a utilizat un singur combustibil, temperatura atinsă în timpul reacțiilor de combustie a fost cu mult sub 900 °C.

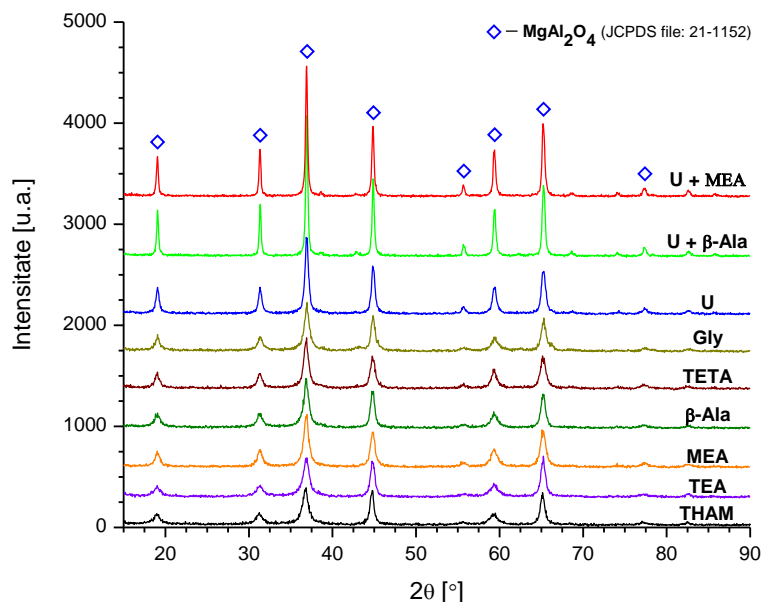


Figura 29. Spectrele de difracție RX ale pulberilor spinelice calcinate la 900 °C timp de o oră.

În plus, comparând dimensiunea medie a cristalitelor precum și suprafețele specifice după calcinare (Tabelul 18) se constată faptul că pulberile obținute ca urmare a utilizării unui singur combustibil prezintă caracteristici similare pulberii 10 obținută prin metoda ceramică.

Tabelul 18. Dimensiunea cristalitelor, parametrul reticular și suprafața specifică a pulberilor spinelice obținute după calcinare la 900 °C cu palier de o oră.

Nr. probă	Combustibil	D [nm]	a [Å]	S [m ² /g]
1	U	17.9	8.071	44.6
2	Gly	12.3	8.069	47.3
3	β-Ala	12.2	8.082	42.2
4	MEA	10.5	8.083	21.9
5	TEA	9.4	8.081	41.3
6	THAM	10.0	8.101	47.6
7	TETA	11.8	8.085	62.9
8	U + MEA	27.6	8.075	15.4
9	U + β-Ala	26.9	8.069	7.6
10	Proba martor	15.8	8.068	45.8

Spre deosebire de pulberile obținute cu un singur combustibil, pulberile rezultate ca urmare a utilizării amestecurilor de combustibili prezintă cristalite de dimensiuni sensibil mai mari și suprafețe specifice considerabil mai mici. Comparând dimensiunea medie a cristalitelor de $MgAl_2O_4$ înainte (Tabelul 17) și după calcinare (Tabelul 18) în cazul probelor în care s-au utilizat amestecuri de combustibili se

constată că nu apar modificări importante. În schimb, este evident faptul că atât în cazul probei 8 cât și în cazul probei 9 suprafețele specifice ale pulberilor respective înregistrează o scădere accentuată [152]. Aceasta înseamnă că tratamentul termic ulterior aplicat acestor pulberi practic nu are practic nici o influență asupra gradului de cristalinitate al $MgAl_2O_4$ format deja în timpul reacției de combustie (Figura 26). Cu alte cuvinte, în timpul reacțiilor de combustie (93) și (94), condițiile existente în sistemul reactant format din $Mg(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$ și amestecul de combustibili sunt cel puțin echivalente cu aplicarea unui tratament termic suplimentar la 900 °C cu palier de o oră. Din punct de vedere al evoluției suprafeței specifice cu temperatura se constată o reducere a acesteia în raport cu valorile măsurate pe pulberile rezultate direct din combustie (Tabelul 17).

Dintre toate pulberile obținute, se distinge proba 7, care în pofida temperaturii ridicate de calcinare, prezintă cea mai ridicată suprafață specifică. În aceste condiții este de așteptat ca pulberea respectivă să prezinte o reactivitate superioară celorlalte pulberi, reactivitate care să permită atingerea compactității maxime în condițiile unor tratamente termice mai blânde [153]. Analizând datele prezentate în Tabelul 18, se remarcă faptul că în cazul probelor 1-7, gradul de cristalinitate al $MgAl_2O_4$ rezultat în urma calcinării la 900 °C cu palier de o oră - apreciat prin dimensiunea medie a cristalitelor - variază de la un caz la altul, în funcție de tipul combustibilului utilizat. În ceea ce privește parametrul reticular se constată faptul că valorile acestuia sunt relativ apropiate de valoarea prezentată în fișa JCPDS 21-1152 pentru spinelul de magneziu bine cristalizat: $a = 8.083 \text{ \AA}$.

Pulberile rezultate prin utilizarea unor amestecuri de combustibili formate din uree și monoetanolamină sau uree și β -alanină prezintă cele mai mici pierderi la calcinare, cele mai mici suprafețe specifice dar și cele mai ridicate valori ale dimensiunii cristalitelor. Altfel spus, utilizarea unor amestecuri de combustibili are ca rezultat maximizarea efectului exoterm asociat reacției de combustie, creând astfel premisele formării directe a aluminatului de magneziu ca fază unică, fără a mai fi nevoie de o calcinare suplimentară [147-149].

6.1.3. Concluzii

➤ Pe lângă combustibilii uzual folosiți în metoda combustiei (uree, glicină, β -alanină) s-au utilizat în premieră noi combustibili organici cu conținut de azot (monoetanolamină, trietanolamină, trihidroximetilaminometan, trietilenetetramina), contribuind astfel la diversificarea gamei de combustibili.

➤ Studiul sistematic al reactivității individuale a $Mg(NO_3)_2$ și $Al(NO_3)_3$ în raport cu fiecare din combustibilii anterior menționați a dovedit faptul că există o predilecție a celor doi azotați metalici pentru anumiți combustibili: ureea este combustibilul optim pentru $Al(NO_3)_3$, în timp ce monoetanolamina reprezintă combustibilul cel mai potrivit pentru $Mg(NO_3)_2$.

➤ În acest context devine evident faptul că utilizarea unui singur combustibil în sinteza $MgAl_2O_4$ prin metoda combustiei - așa cum se practică în majoritatea articolelor de specialitate - nu reprezintă soluția optimă. Aceasta a fost de altfel confirmată de rezultatele experimentale înregistrate: indiferent de combustibilul utilizat pulberea rezultată în urma reacției de combustie este amorfă. În acest caz, obținerea $MgAl_2O_4$ ca fază cristalină unică necesită o calcinare suplimentară la 900 °C cu palier de o oră.

➤ Utilizarea unor amestecuri de combustibili formate din monoetanolamină sau β -alanină - combustibili adecvați pentru $Mg(NO_3)_2$ - și uree - combustibilul optim

pentru $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ - s-a dovedit a fi soluția rațională în sinteza MgAl_2O_4 . Aceasta a permis obținerea unui MgAl_2O_4 nanocristalin pur direct din reacția de combustie, fără a mai fi nevoie de alte tratamente termice.

➤ În consecință, principalul element care trebuie luat în considerare în elaborarea rațională a rețetelor destinate obținerii compușilor oxidici prin metoda combustiei îl constituie predilecția azotaților metalici pentru anumiți combustibili.

➤ Cele mai bune rezultate se obțin atunci când se utilizează amestecuri de combustibili alese în funcție de reactivitatea pe care fiecare azotat metalic în parte o manifestă în raport cu fiecare dintre combustibilii considerați.

6.2. Sinteza aluminatului tricalcic, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, prin metoda combustiei

Sistemul binar $\text{CaO}\text{-Al}_2\text{O}_3$ reprezintă unul dintre cele mai intens studiate sisteme oxidice. Aceasta se datorează în primul rând proprietăților hidraulice pe care le manifestă unii dintre compușii oxidici prezenți în acest sistem - $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA), $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA_2), $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_{12}A_7) - valorificate în obținerea cimentului aluminos. Ceilalți doi compuși - $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA_6) și $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) - nu prezintă importanță pentru chimia cimentului aluminos.

Dacă în cazul hexaaluminatului de calciu aceasta se explică prin absența proprietăților hidraulice, în cazul aluminatului tricalcic aceasta se datorează reactivității sale exagerate în raport cu apa. Cu toate acestea, proprietățile hidraulice ale C_3A sunt valorificate la obținerea cimentului Portland, unde aluminatul tricalcic este unul din cei patru constituenții mineralogici de bază. Recent a fost luată în discuție abilitatea C_3A de a forma soluții solide prin diverse substituții [154,155] precum și influența acestuia asupra biocompatibilității și bioactivității implanturilor de țesut osos cu conținut de CA [156].

Una dintre particularitățile care apar la obținerea aluminatului tricalcic prin metoda clasică, bazată pe calcinarea unor amestecuri mecanice de oxizi și/sau săruri, o constituie faptul că formarea acestuia este precedată de formarea altor aluminați de calciu, în special C_{12}A_7 [157,158]. Referitor la fazele intermediare, premergătoare formării aluminatului tricalcic prin metoda ceramică, rezultatele din literatură sunt destul de contradictorii, în sensul că, dacă asupra formării C_{12}A_7 ca și fază tranzitorie în obținerea C_3A există un consens, nu același lucru se poate afirma și despre formarea intermediară a altor aluminați de calciu, de tipul CA.

Astfel, unii autori - ca de exemplu, Ghoroi [157] și Suresh - au arătat că prima și singura fază intermediară care apare la încălzirea unui amestec stoechiometric de CaCO_3 și $\text{Al}(\text{OH})_3$ destinat obținerii C_3A este C_{12}A_7 , care se formează la 967.9 °C. Aceeași autori au constatat că, în compoziția fazală a probelor calcinate la 1300 °C cu un palier de 3 ore, pe lângă C_3A ($\approx 70\%$) încă se mai află cantități importante de C_{12}A_7 ($\approx 30\%$).

Alți autori - ca de exemplu, Mohamed [158] și Sharp - au semnalat în sinteza C_3A prin metoda clasică, pe lângă formarea intermediară a C_{12}A_7 și a CA. Cu sau fără formarea intermediară a CA, un lucru este cert: în metoda clasică formarea C_3A este de fiecare dată precedată de formarea C_{12}A_7 . Mai mult de cât atât, obținerea aluminatului tricalcic pur necesită tratamente termice costisitoare chiar și atunci când de utilizează multe dintre metodele neconvenționale de sinteză, rezultatele obținute de diverși autori indicând faptul că formarea acestuia decurge greu, în sensul că și în aceste cazuri apare ca și fază intermediară C_{12}A_7 .

Pentru a obține C_3A folosind alături de azotații de calciu și aluminiu alcool polivinilic, Lee [159] și colaboratorii săi au recurs la calcinarea precursorului timp de o 1 oră la 1000 °C, chiar și în aceste condiții autorii semnalând prezența CaO alături de C_3A . Rezultate similare au obținut Douy [160] și Gervais, care au arătat că în cazul pirolizei unei soluții apoase de azotat de calciu și aluminiu formarea C_3A este precedată de cristalizarea CaO. Date fiind rezultatele excelente înregistrate în sinteza altor compuși oxidici, una dintre metodele neconvenționale de sinteză de la care s-ar fi așteptat ca formarea C_3A să se realizeze fără apariția fazelor intermediare nedorite a fost metoda sol-gel. Cu toate acestea, diverși autori [161,162] au ajuns la același rezultat: prin calcinarea gelului la 900 °C cu palier de 2 ore se obține un amestec polifazic de C_3A , $C_{12}A_7$ și CaO. Utilizând o variantă a metodei sol-gel Geetha [163] și colaboratorii săi au arătat că pentru obținerea C_3A pur este necesar un tratament termic de 4 ore la 1200 °C.

Dintre toate metodele neconvenționale utilizate până în prezent în sinteza C_3A , rezultatele cele mai bune pot fi consemnate în dreptul metodei bazate pe descompunerea termică a unor combinații complexe obținute pornind de la azotații de Ca^{2+} și Al^{3+} pe de-o parte și etilenglicol [164] sau trietanolamina [165] pe de altă parte. Prin calcinarea glioxilatului de calciu și de aluminiu la 1000 °C timp de o oră se obține C_3A pur [164]. Avantajul major al acestei metode este acela că formarea C_3A are loc la temperaturi mai joase comparativ cu metoda clasică și chiar cu unele metode neconvenționale de sinteză și în mod direct, fără formarea în prealabil a CaO sau a altor aluminați de calciu, de tipul $C_{12}A_7$ sau CA. Rezultate similare au prezentat Pati [165] și colaboratorii săi, care prin calcinarea unor combinații complexe conținând Ca^{2+} , Al^{3+} și trietanolamină la 1000 °C au obținut C_3A pur.

Autori precum Kingsley [166] sau Taș [78] au descris rezultatele lor experimentale referitoare la sinteza aluminatului tricalcic prin metoda combustiei. Cercetările experimentale efectuate de Taș [78] au scos în evidență faptul că prin calcinarea pulberilor rezultate prin utilizarea unui singur combustibil (uree, glicină sau carbohidrazidă) la temperaturi de până la 525 °C timp de 48 de ore se obține un amestec de C_3A , $C_{12}A_7$ și CA. Conform aceluiași autor, obținerea C_3A pur este condiționată de aplicarea unui tratament termic de 48-72 de ore la 1050 °C. Rezultate similare sunt consemnate și de către Lazău [167] și colaboratorii săi, care au arătat că prin calcinarea pulberilor obținute utilizând ureea sau β -alanina ca și combustibil la 900 °C cu palier de 2 ore se obține un amestec de C_3A , $C_{12}A_7$ și CaO.

Pe baza rezultatelor proprii [8,47] care au arătat faptul că $Ca(NO_3)_2$ și $Al(NO_3)_3$ prezintă o comportare diametral opusă în reacție cu ureea, glicina sau β -alanina s-a elaborat o nouă variantă a metodei combustiei, variantă care presupune utilizarea unor amestecuri de combustibili. Spre deosebire de varianta tradițională a metodei combustiei, care nu ține cont de afinitatea diferită a azotaților metalici în raport cu diverși combustibili și deci utilizează un singur combustibil, varianta propusă permite obținerea C_3A roentgenografic pur [168] direct din reacția de combustie, fără intermediari și fără calcinare ulterioară.

6.2.1. Condiții experimentale

Materiile prime de la care s-a pornit au fost $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ și $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, ca agenți oxidanți, respectiv ureea, glicina și β -alanina ca și combustibili. Pe lângă rețetele clasice, care presupun utilizarea unui singur combustibil, de asemenea au fost proiectate și rețete ce presupun utilizarea unor amestecuri de combustibili formate din uree și β -alanină, respectiv uree și glicină. În

toate cazurile s-a lucrat cu rapoarte molare stoechiometrice azotați metalici/combustibil conform schemei generale de preparare a pulberilor (Figura 7). Rețetele au fost astfel concepute încât să rezulte o cantitate de 0.04 moli $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$.

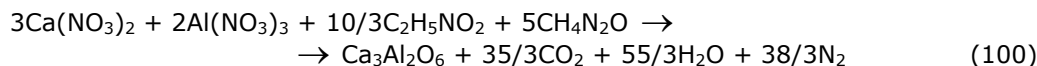
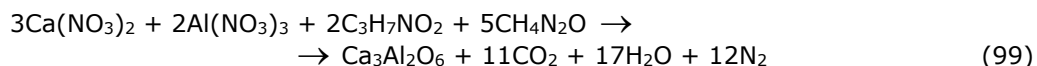
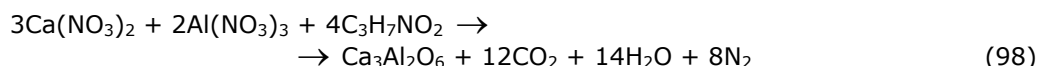
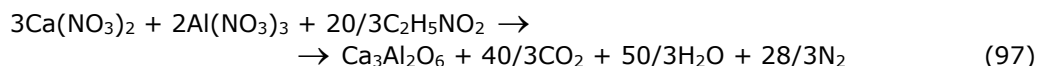
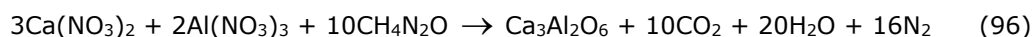
Comportarea la încălzire a pulberilor precum și a amestecului precursor format din azotat de calciu, azotat de aluminiu, uree și β -alanină a fost studiată prin intermediul analizei termice. Pulberile obținute prin metoda combustiei au fost supuse ulterior unui tratament termic la 900 °C cu palier de o oră în vederea stabilirii pierderilor la calcinare (P.C.).

Identificarea fazelor cristaline s-a realizat pe baza spectrelor de difracție RX înregistrate pe un difractometru Bruker's D8 Advanced System. Dimensiunea cristalitelor (D) s-a determinat pe baza spectrelor de difracție RX, cu ajutorul ecuației lui Scherrer (76). Calculul parametrului reticular (a) s-a efectuat cu ajutorul relației (77). Maximele de difracție utilizate pentru calculul dimensiunii cristalitelor și a parametrului reticular au fost cele aferente planelor *hkl*: 800 și 844.

6.2.2. Rezultate și discuții

Pe baza determinărilor experimentale anterioare, determinări ce au vizat stabilirea unei corelații între natura azotatului metalic și cea a combustibilului, se poate afirma că dintre uree, glicină și β -alanină, ureea reprezintă combustibilul optim pentru $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, în timp ce β -alanina reprezintă combustibilul cel mai potrivit pentru $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Pornind de la această observație experimentală s-a încercat obținerea $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ pur, prin utilizarea - alături de rețetele deja bine cunoscute care presupun folosirea unui singur combustibil (reacțiile 96-98) - a amestecurilor de combustibili formate din uree și β -alanina (reacția 99) sau uree și glicină (reacția 100) alături de azotații metalelor dorite. În acest caz, dozajul combustibililor și egalarea reacțiilor chimice s-a făcut în ipoteza că $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ va reacționa exclusiv cu ureea, iar $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ cu β -alanina sau cu glicina.



Tabelul 19 prezintă cele mai importante observații efectuate în timpul desfășurării experimentelor: modul în care decurge reacția de combustie, culoarea pulberilor rezultate precum și pierderile la calcinare ale acestora, toți acești parametrii oferind indicii importante despre gradul de avansare al reacției de combustie. După cum se observă din Tabelul 19, comportarea la încălzire a probelor conținând $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ și un singur combustibil sau un amestec de

98 Sinteza unor compuși oxidici prin metoda combustiei – 6

combustibili este esențial diferită, nu numai prin prisma modului în care decurge reacția de combustie, ci mai ales prin prisma particularitățile pulberilor astfel obținute. Atât compoziția fazală cât și culoarea pulberilor rezultate sunt dictate în primul rând de combustibilul utilizat precum și de modul în care decurge reacția de combustie: mai repede sau mai încet, mai mult sau mai puțin exoterm.

Tabelul 19. Sinteza $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ pornind de la $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ și diferiți combustibili organici.

Nr. probă	Combustibil	Durata reacției [s]	Culoarea pulberii	P.C. [%]
5	U	Reacția nu se produce	Gălbui	49.6
6	Gly	15, Incandescență redusă	Cenușiu	9.4
7	β -Ala	15, Incandescență redusă	Cenușiu deschis	9.1
8	U + β -Ala	60, Incandescență puternică	Alb	0.1
9	U + Gly	30, Incandescență	Alb	1.1

În cazul utilizării ureei ca și combustibil (proba 5), prezența $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - cristalizat cu un număr variabil de molecule de apă - pe spectrul de difracție RX al pulberii rezultate (Figura 30) precum și valoarea mare a pierderii la calcinare, 49.6 %, reprezintă argumente suplimentare care confirmă observația potrivit căreia în amestecul destinat obținerii C_3A pornind de la azotații metalici doriți și uree nu are loc nici o reacție de combustie.

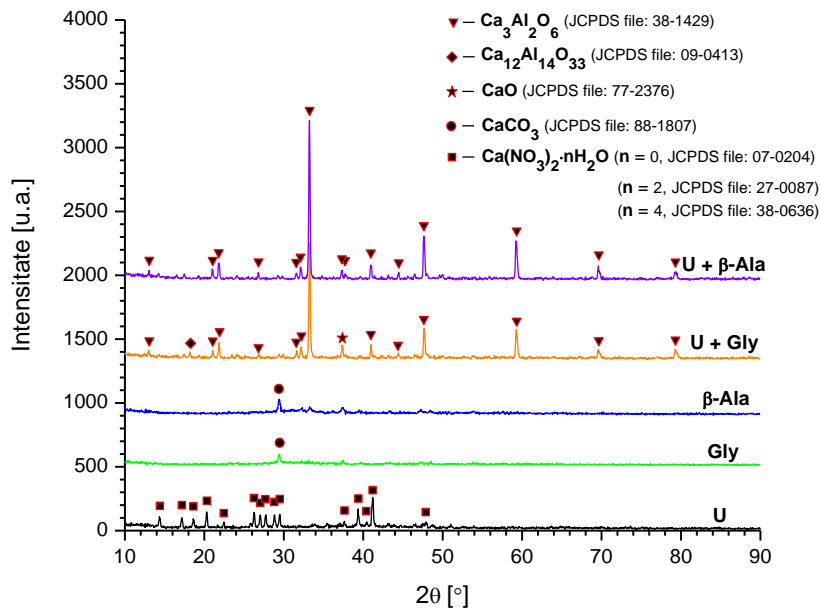


Figura 30. Spectrele RX ale pulberilor obținute din $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ și diverși combustibili.

Ținând cont de reactivitatea esențial diferită pe care $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ și $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ o manifestă în raport cu ureea (Tabelul 11) este evident faptul că în amestecul de materii prime destinat obținerii C_3A , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ acționează ca și inhibitor, împiedicând desfășurarea reacției de combustie dintre $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ și uree.

Pe de altă parte, utilizarea glicinei (proba 6) sau β -alaninei (proba 7) - combustibili care reacționează foarte bine cu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ dar mai puțin bine cu $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ - permite desfășurarea unei reacții redox, caracterizată prin apariția unui front de combustie slab incandescent (Figura 31). În pofida desfășurării rapide a acestor reacții, analiza prin difracție cu raze X a scos în evidență faptul că pulberile rezultate sunt foarte slab cristaline, pe spectrele RX existând un singur maxim de difracție, caracteristic CaCO_3 , calcit (Figura 30).

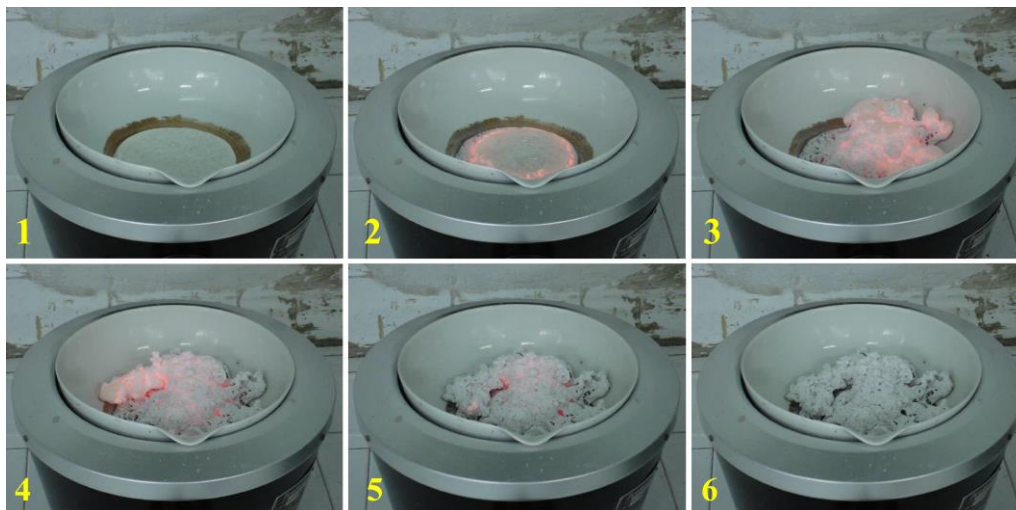


Figura 31. Desfășurarea reacției de combustie dintre $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ și β -alanină (proba 7).

Culoarea probelor obținute - cenușiu în cazul utilizării glicinei, respectiv cenușiu deschis în cazul utilizării β -alaninei - reflectă impurificarea pulberilor cu carbon rezidual ca urmare a desfășurării parțiale a reacțiilor de combustie. Această observație este susținută și de pierderile la calcinare importante ale acestor pulberi: 9.4 % în cazul glicinei și 9.1 % în cazul β -alaninei. Absența maximelor de difracție specifice C_3A , culoarea și pierderile la calcinare ale pulberilor astfel obținute denotă faptul că temperatura din amestecul de reacție nu a fost foarte ridicată.

Având în vedere reactivitatea individuală a celor doi azotați metalici în raport cu glicina sau β -alanina (Tabelul 11), se poate afirma că, în cazul amestecurilor celor doi azotați metalici cu glicina sau β -alanina, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ este cel care temperează reacțiile foarte violente dintre $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ și glicina sau β -alanina, sau altfel spus, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ accelerează viteza reacțiilor dintre $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ și glicină sau β -alanină. O remarcă interesantă este aceea că, spre deosebire de probele cu un singur combustibil (U, Gly, β -Ala) unde reacția de combustie fie nu se produce (proba 5), fie se produce dar este slab exotermă (probele 6 și 7), probele care conțin amestecuri de combustibili (probele 8 și 9) se disting printr-o durată mai lungă a reacției și o exotermicitate mult mai pronunțată.

Cea mai elocventă dovadă în acest sens o constituie pe de-o parte formarea fazei cristaline proiectate, C_3A , (Figura 30) iar pe de altă parte pierderile la calcinare foarte mici ale pulberilor astfel obținute (Tabelul 19). Această comportare este în deplină concordanță cu reactivitatea individuală pe care $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ și $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ o prezintă în raport cu fiecare din cei trei combustibili în parte (Tabelul 11).

Utilizarea amestecurilor de combustibili - alese în funcție de reactivitatea fiecărui azotat metallic în raport cu cei trei combustibili - are consecințe majore asupra modului în care evoluează reacția de combustie și mai ales asupra caracteristicilor pulberilor rezultate. În cazul probei 8, conținând alături de azotații metalici corespunzători un amestec de uree și β -alanină, (ureea - cel mai potrivit combustibil pentru $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, iar β -alanina - cel mai potrivit combustibil pentru $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), reacția de combustie durează 60 de secunde, sistemul reactant ajungând la o incandescență foarte intensă (Figura 32).

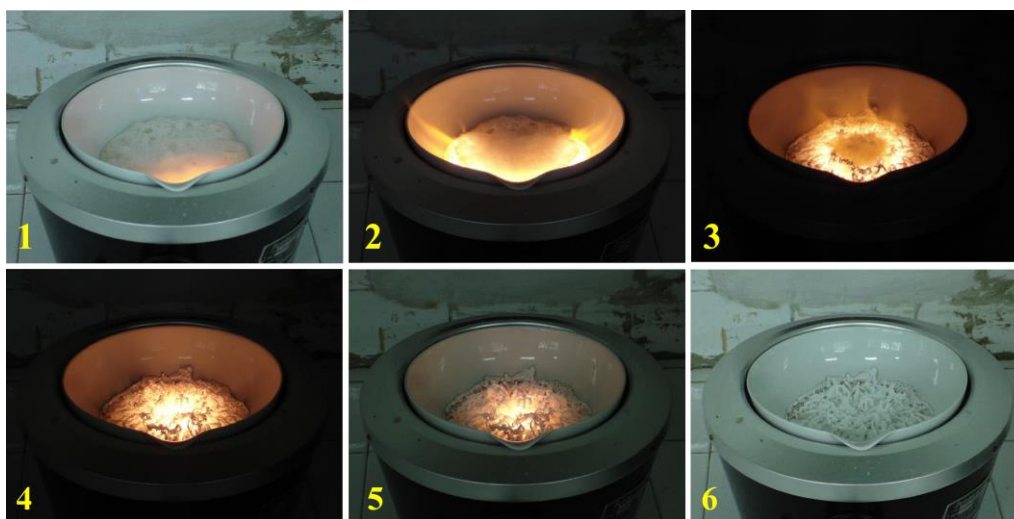


Figura 32. Desfășurarea reacției redox dintre $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, uree și β -alanină (proba 8).

Pulberea rezultată prezintă o culoare albă, analizele RX indicând faptul că singura fază cristalină prezentă este aluminatul tricalcic bine cristalizat (Figura 30). Analizele termice efectuate pe pulberea astfel obținută au arătat faptul că aceasta nu suferă transformări importante la încălzire, cu excepția unei ușoare pierderi de masă, 0.1 %, începând de la 100 °C, care poate fi atribuită îndepărtării umidității adsorbite, ceea ce constituie un argument suplimentar în favoarea desfășurării integrale a reacției de combustie.

Având în vedere caracterul exoterm al reacțiilor redox care stau la baza metodei combustiei, o modalitate eficientă de a stabili temperatura de inițiere a acestor reacții o reprezintă analiza termică, deoarece inițierea reacției de combustie este asociată cu prezența unui efect puternic exoterm pe curba DTA. Pentru a stabili temperatura de inițiere a reacției de combustie în cazul probei 8, a fost supus analizei termice un amestec destinat obținerii C_3A format din azotat de aluminiu, azotat de calciu, uree și β -alanină (Figura 33).

Se observă că inițierea reacției de combustie - care are loc la temperatura de 300 °C - este precedată de prezența a două efecte endoterme, care se datorează descompunerii termice parțiale a azotatului de aluminiu (175 °C) și respectiv ureei (250 °C). Aceasta este în concordanță cu unele afirmații din literatură [25,81] potrivit cărora, inițierea reacției de combustie se realizează între produșii gazoși de descompunere ai azotaților metalici și cei ai combustibilului, ceea ce justifică în mare măsură necesitatea ca domeniile de temperatură în care au loc procesele respective de descompunere să se suprapună.

Reacția dintre $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, uree și glicină (proba 9) decurge mai repede decât în cazul probei 8 (Tabelul 19), fiind caracterizată prin apariția unui front de combustie puternic incandescent.

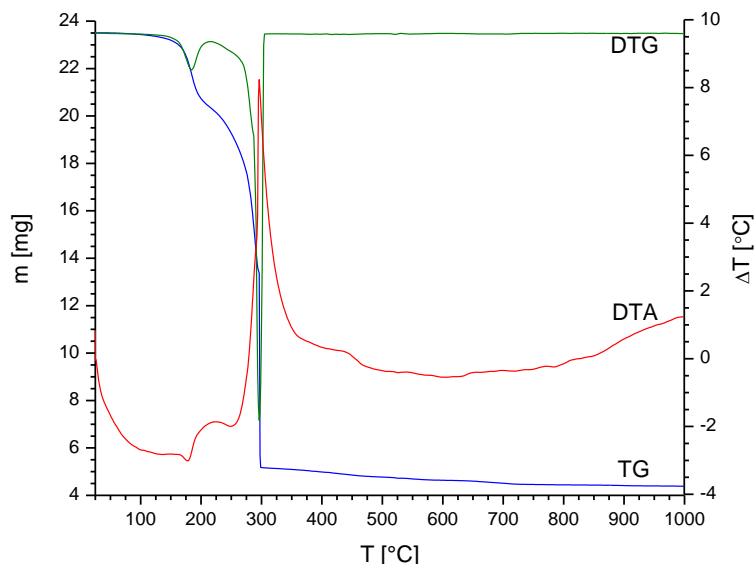


Figura 33. Derivatograma amestecului precursor conținând $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, uree și β -alanină.

Cu toate acestea, pulberea de culoare albă rezultată este un amestec de C_3A , C_{12}A_7 și CaO (Figura 30). Formarea C_{12}A_7 alături de C_3A , existența CaO liber și valoarea mai ridicată a pierderilor la calcinare ale probei 9 comparativ cu proba 8 reflectă condițiile termice insuficiente pentru formarea C_3A ca fază cristalină unică. Aceasta este în concordanță cu observația potrivit căreia β -alanina este combustibilul optim pentru $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ și nu glicina.

În Figura 34 sunt prezentate spectrele RX ale pulberilor obținute prin metoda combustiei urmată de calcinarea acestora la $900\text{ }^\circ\text{C}$ cu palier de o oră. Ținând cont de pierderile importante la calcinare (Tabelul 19), precum și de absența fazei dorite în cazul pulberilor obținute prin utilizarea unui singur combustibil (Figura 30), devine evident faptul că aceste rețete nu reprezintă o soluție eficientă pentru sinteza $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$.

Mai mult decât atât, prin calcinarea acestor pulberi la $900\text{ }^\circ\text{C}$ cu palier de o oră se obține un amestec polifazic de $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{C}_{12}\text{A}_{14}\text{O}_{33}$ și CaO (Figura 34). La fel ca și în metoda ceramică, în varianta tradițională a metodei combustiei, care presupune utilizarea unui singur combustibil, obținerea $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ca fază unică, bine cristalizată presupune calcinarea la temperaturi mai ridicate și/sau paliere mai lungi, ceea ce este în deplină concordanță cu rezultatele obținute de către alți autori [78,160]. În acest caz însă, utilizarea metodei combustiei nu se justifică, deoarece avantajele specifice acestei metode neconvenționale - costuri energetice mai reduse, economie de timp - sunt practic nule. Nici tratamentul termic aplicat pulberii obținute pornind de la azotații metalici doriți și un amestec de uree și glicină (proba 9) nu permite obținerea C_3A ca fază unică. Din potrivă: maximul de difracție aferent

102 Sinteza unor compuși oxidici prin metoda combustiei – 6

$C_{12}A_7$ situat la 18.1, crește în intensitate, ceea ce denotă formarea unor noi cantități de $C_{12}A_7$, iar în probă încă mai există CaO liber (Figura 34).

Cu toate acestea, consecințele efectului termic asociat reacției de combustie sunt mai mult decât evidente, în sensul că, pe lângă formarea aluminatului tricalcic direct din reacție de combustie, dimensiunea medie a cristalitelor astfel rezultate este sensibil mai mare decât dimensiunea medie a cristalitelor de C_3A obținut prin calcinarea probelor 5, 6 sau 7 (Tabelul 20).

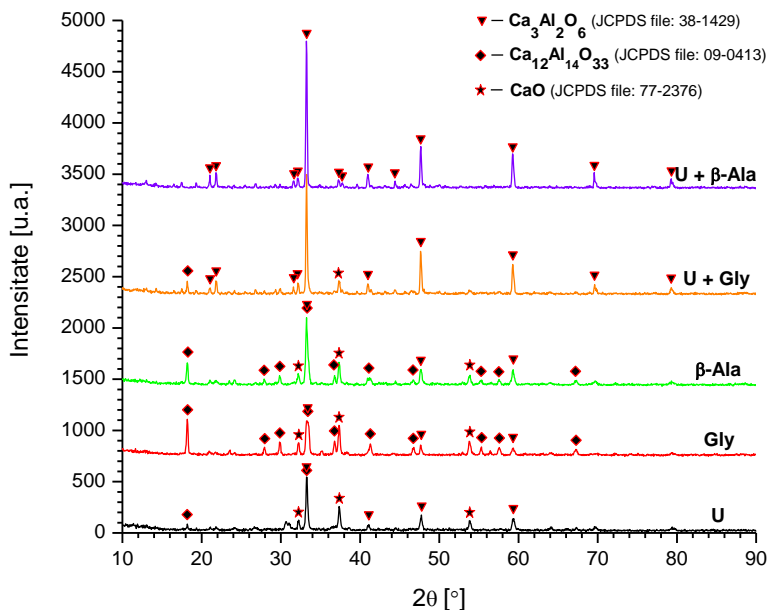


Figura 34. Spectrele de difracție RX ale pulberilor obținute pornind de la $Ca(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$ și diferiți combustibili după calcinare la 900 °C cu palier de o oră.

În plus, se observă o ușoară creștere a dimensiunii medii a cristalitelor de C_3A precum și a parametrului reticular (Tabelul 20) în urma tratamentului termic aplicat. După cum se observă din Figura 34, tratamentul termic ulterior aplicat la 900 °C cu palier de o oră practic nu are nici o influență asupra compoziției fazale a probei 8 - rezultate direct din reacția de combustie - singura fază cristalină prezentă pe spectrul de difracție RX fiind $Ca_3Al_2O_6$.

Tabelul 20. Dimensiunea cristalitelor și valoarea parametrului reticular a $Ca_3Al_2O_6$.

Nr. probă	Combustibil	Înainte de calcinare		După calcinare la 900 °C / 1h	
		D [nm]	a [Å]	D [nm]	a [Å]
5	U	-	-	23.1	15.240
6	Gly	-	-	21.4	15.243
7	β-Ala	-	-	21.3	15.243
8	U + β-Ala	33.3	15.247	36.3	15.252
9	U + Gly	31.1	15.246	35.8	15.248

De asemenea este de subliniat faptul că, în urma acestui tratament termic, gradului de cristalinitate al $Ca_3Al_2O_6$ obținut prin utilizarea unui amestec de uree și β-alanină (proba 8) nu suferă modificări importante, deoarece atât dimensiunea

medie a cristalitelor (D) cât și valoarea medie a parametrului reticular (a) înregistrează doar o ușoară creștere (Tabelul 20).

Aceasta înseamnă că, în timpul reacției de combustie, condițiile termice existente în sistemul reactant format din $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ și un amestec de uree și β -alanină (proba 8) sunt cel puțin echivalente cu aplicarea unui tratament termic suplimentar la 900 °C cu palier de o oră.

Dintre toate pulberile obținute prin metoda combustiei, cea rezultată prin utilizarea unui amestec de uree și β -alanină (proba 8) prezintă cea mai mică pierdere la calcinare și cea mai ridicată valoare a dimensiunii medii a cristalitelor. Altfel spus, utilizarea unui amestec de combustibili format din uree și β -alanină are ca rezultat maximizarea efectului exoterm asociat reacției de combustie, creând astfel premisele formării directe a aluminatului tricalcic ca fază unică, fără a mai fi nevoie de o etapă suplimentară de calcinare.

6.2.3. Concluzii

➤ Rezultatele obținute scot în evidență faptul că există o predilecție a azotaților metalici pentru anumiți combustibili: nu orice azotat metalic reacționează în orice condiții cu orice combustibil. În consecință, elaborarea rațională a amestecurilor de combustibili se realizează ținând cont de reactivitatea pe care fiecare azotat metalic în parte o manifestă în raport cu anumiți combustibili;

➤ Dintre uree, glicină și β -alanină, ureea s-a dovedit a fi cel mai bun combustibil pentru azotatul de aluminiu, în timp ce β -alanina este cel mai bun combustibil pentru azotatul de calciu. Aceste rezultate au fost cu succes verificate în sinteza $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ prin metoda combustiei;

➤ Utilizarea unui singur combustibil (uree, glicină sau β -alanină) - așa cum se practică de regulă în varianta inițială a metodei combustiei - nu permite formarea $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ca fază unică, bine cristalizat nici măcar după aplicarea unui tratament suplimentar la 900 °C cu palier de o oră;

➤ Varianta propusă de noi [168] - utilizarea unui amestec optim de combustibili (uree și β -alanină) - permite formarea directă a unui $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ pur, bine cristalizat, fără a mai fi nevoie de calcinare suplimentară. Din acest punct de vedere, lucrarea prezintă o nouă perspectivă în ceea ce privește stabilirea rațională a combustibilului precum și elaborarea judicioasă a rețetelor în vederea sintezei compușilor oxidici prin metoda combustiei.

6.3. Particularități ale formării $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ prin metoda combustiei

Spre deosebire de restul compușilor oxidici din sistemul $\text{CaO}\text{-Al}_2\text{O}_3$, hexaaluminatul de calciu, $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, cunoscut sub numele de hibonit nu are activitate hidrolică. Pe de altă parte, $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ poate fi considerat ca un membru al familiei de β -alumine. Acesta posedă o structură de tip magneto-plumbit formată din blocuri spinelice și straturi de conducție dispuse succesiv astfel încât formează o structură stratificată [169]. Datorită acestei structuri, hexaaluminatul de calciu prezintă o serie de proprietăți optice și electrice interesante, fiind uzual folosit ca rețea gazdă în vederea obținerii materialelor luminofore [170-173].

O altă aplicație majoră este legată de proprietățile refractare ale $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, care se topește incongruent la 1885 °C cu formarea unui amestec de α - Al_2O_3 și fază topită. Recent, s-a demonstrat faptul că refractarele pe bază de

hexaaluminat de calciu posedă o comportare foarte bună la atacul topiturii de aluminiu [174]. Pabbruwe și colaboratorii săi au arătat faptul că prezența $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ în implanturile pe bază de alumina are efecte pozitive asupra stimulării activității osteoclastice la interfața os-implant ceramic [175]. În plus, Maschio și Pezzotti au prezentat faptul că materialele compozite formate din alumina și o mică parte de $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ își mențin intacte proprietățile chiar și după ce acestea au fost în contact timp de 30 de zile cu ser fiziologic la o temperatură de 35 °C [176]. Alte aplicații ale hexaaluminatului de calciu sunt: suport pentru catalizatori [177], fibre și straturi de protecție [178,179], materiale compozite [169,176,180]. Datorită numărului mare de aplicații pe care $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ îl prezintă, există un interes deosebit în ceea ce privește sinteza și caracterizarea acestui compus oxidic.

După cum se cunoaște, obținerea hexaaluminatului de calciu prin intermediul metodei ceramice necesită tratamente termice lungi și la temperaturi ridicate, însoțite de măcinări intermediare. Spre exemplu, pornind de la un amestec stoechiometric de alumina și carbonat de calciu, Sanchez-Herencia și colaboratorii au arătat că obținerea hexaaluminatului de calciu ca fază unică are loc doar în urma calcinării la 1650 °C cu palier de 3 ore [181]. Datorită dificultăților legate de sinteza $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ca fază monominerală există un permanent interes pentru dezvoltarea unor noi metode de sinteză, care să permită formarea hexaaluminatului de calciu în urma unor tratamente termice mai puțin costisitoare.

Așa se explică faptul că o serie de autori au abordat această problemă, propunând diverse metode neconvenționale de sinteză. Callender și colaboratorii săi au arătat faptul că prin calcinarea carboxilatului-alumoxan de calciu la 1400 °C se obține $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ roentgenografic pur [182]. Studiind formarea $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ dintr-un gel de alumina cu conținut de acetat de calciu, Cinibulk și Hay au constatat că produsul rezultat în urma calcinării la 1400 °C este un amestec de $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ și $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ [178]. Pe de altă parte, folosind metoda polimerilor organici, Cinibulk a reușit să obțină $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ca fază cristalină unică prin calcinarea amestecului precursor la 1300 °C timp de o oră [183]. Lazău și colaboratorii săi au sintetizat $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ pur prin calcinarea la 1000 °C cu palier de o oră a unui glioxilat de calciu și aluminiu obținut în prealabil prin oxidarea 1,2-etadiolului cu azotați de calciu și aluminiu [164].

Patil și colaboratorii săi au demonstrat faptul că, în anumite condiții, metoda combustiei permite obținerea compusului oxidic dorit direct din reacția de combustie, fără a mai recurge la alte tratamente termice [15,16]. Formarea compusului oxidic are loc pe seama valorificării efectului puternic exoterm asociat reacției de combustie auto-propagată care are loc între azotații metalici doriți și diverși combustibili. Inițierea reacției de combustie se realizează prin încălzirea rapidă a soluției amestecului de materii prime la temperaturi sub 500 °C. În timpul desfășurării reacției de combustie temperatura dezvoltată poate depăși 1000 °C, facilitând formarea compusului oxidic dorit și deci eliminarea etapei de calcinare, indispensabilă celor mai multe metode de sinteză.

În pofida acestor atribute de excepție, Taș afirmă că utilizând ca și combustibil ureea, glicina sau carbohidrazida, formarea $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ pur are loc doar în urma calcinării pulberii obținute prin metoda combustiei la 1200 °C cu palier de 48 de ore [78].

Din acest punct de vedere, scopul acestor determinări experimentale [184] este acela de a prezenta o variantă inedită a metodei combustiei, variată ce permite obținerea hexaaluminatului de calciu ca fază unică direct din reacția de combustie: utilizarea unui amestec de combustibili, care să conțină cel mai potrivit combustibil pentru fiecare azotat metalic.

6.3.1. Condiții experimentale

Toate materiile utilizate au fost furnizate de producătorul german Merck, având indicativul de calitate pro analysis: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, uree ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), și β -alanină ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$). Pe lângă rețetele tradiționale care presupun utilizarea unui singur combustibil, probele 1 și 2, s-a utilizat un amestec de combustibili format din uree și β -alanină, proba 3. În acest caz, dozajul s-a făcut în ideea că azotatul de aluminiu va reacționa exclusiv cu uree, în timp ce azotatul de calciu va reacționa exclusiv cu β -alanina. În plus, s-a pornit de la premisa că procesele de oxido-reducere decurg integral, astfel încât produșii secundari de reacție sunt: $\text{CO}_{2(\text{g})}$, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ și $\text{N}_{2(\text{g})}$. De fiecare dată s-au utilizat rapoarte molare stoechiometrice azotat metalic/combustibil.

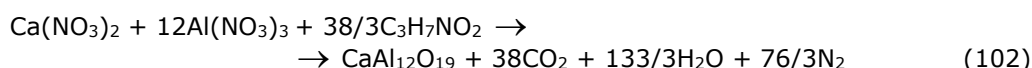
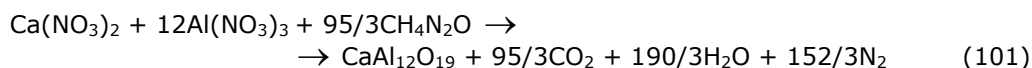
Rețetele au fost astfel concepute încât să se obțină 0.015 moli (10.020 g) de hexaaluminat de calciu, $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$. După dozarea și dizolvarea cantităților necesare de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ și $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ într-o capsulă de porțelan cu diametrul de 20 cm s-a adăugat cantitatea corespunzătoare de agent reducător: proba 1 (uree), proba 2 (β -alanină), proba 3 (uree și β -alanină). Peste materiile prime deja cântărite s-a adăugat un volum minim de apă distilată (10.0 mL) astfel încât la încălzire să se obțină o soluție limpede și omogenă. Ulterior fiecare capsulă a fost amplasată într-un cuib electric preîncălzit la ≈ 300 °C în vederea evaporării apei și inițierii reacției de combustie. Intervalul de timp scurs de la inițierea reacției de combustie și finalizarea acesteia a fost atent cronometrat.

Comportarea la încălzire a pulberilor rezultate în urma reacțiilor de combustie precum și a amestecului precursor 3 format din azotat de calciu, azotat de aluminiu, uree și β -alanină, a fost studiată prin intermediul analizelor termice efectuate cu ajutorul unui derivatograf TGA851/LF/1100, Mettler. Domeniul de temperatură investigat a fost de 25-1000 °C, viteza de încălzire de 10 °C/min, în aer utilizând creuzete de alumină.

Pierderile la calcinare (P.C.) ale pulberilor obținute în urma reacțiilor de combustie s-au determinat prin calcinarea acestora la 900 °C cu palier de o oră. Evoluția compoziției fazale a probelor a fost monitorizată prin intermediul difracției de raze X. Dimensiunea cristalitelor (D) a fost calculată pe baza spectrelor RX cu ajutorul relației lui Scherrer (76).

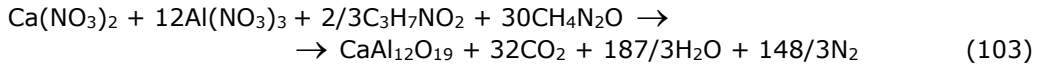
6.3.2. Rezultate și discuții

Ținând cont de rezultatele experimentale prezentate în cadrul sintezei C_3A prin metoda combustiei, se poate anticipa că utilizarea unui singur combustibil - indiferent dacă este vorba de uree sau de β -alanină - nu reprezintă cea mai eficientă soluție pentru obținerea hexaaluminatului de calciu prin metoda combustiei. Cu toate acestea, pentru a avea un element de comparație s-au proiectat două rețete în varianta inițială a metodei combustiei, variantă ce presupune utilizarea unui singur combustibil: uree, reacția (101) și β -alanină, reacția (102).



106 Sinteza unor compuși oxidici prin metoda combustiei – 6

Elementul de noutate constă în utilizarea unui amestec de combustibili format din uree și β-alanină: uree pentru azotatul de aluminiu iar β-alanină pentru azotatul de calciu, reacția (103).



Rezultatele experimentale privind sinteza hexaaluminatului de calciu prin metoda combustiei sunt prezentate sistematic în Tabelul 21.

Tabelul 21. Rezultate experimentale privind sinteza CA₆ prin metoda combustiei.

Nr. probă	Combustibil	Durata reacției [s]	Culoarea pulberii	P.C. [%]	D [nm]
1	Uree	50	Alb	1.6	29.0
2	β-alanină	180	Cenușiu închis	21.5	-
3	Uree + β-alanină	20	Alb	0.1	32.6

După cum se observă, reacția de combustie apare în toate cele trei probe. Cu toate acestea, există variații importante în ceea ce privește durata reacțiilor de combustie, culoarea pulberilor obținute, pierderile la calcinare ale pulberilor astfel preparate și nu în ultimul rând compoziția fazală a acestora.

Ureea, de exemplu, reacționează cu amestecul de azotați destinat obținerii CaAl₁₂O₁₉ (proba 1) în 50 de secunde. De vreme ce azotatul de aluminiu reacționează cu ureea în 10 secunde (Tabelul 11), durata mai lungă a reacției (101) poate fi explicată prin prezența azotatului de calciu, care, după cum s-a arătat deja, nu reacționează cu ureea (Tabelul 11). Pulberea obținută are culoarea albă și constă dintr-un amestec de CaO·6Al₂O₃ și α-Al₂O₃ (Figura 35).

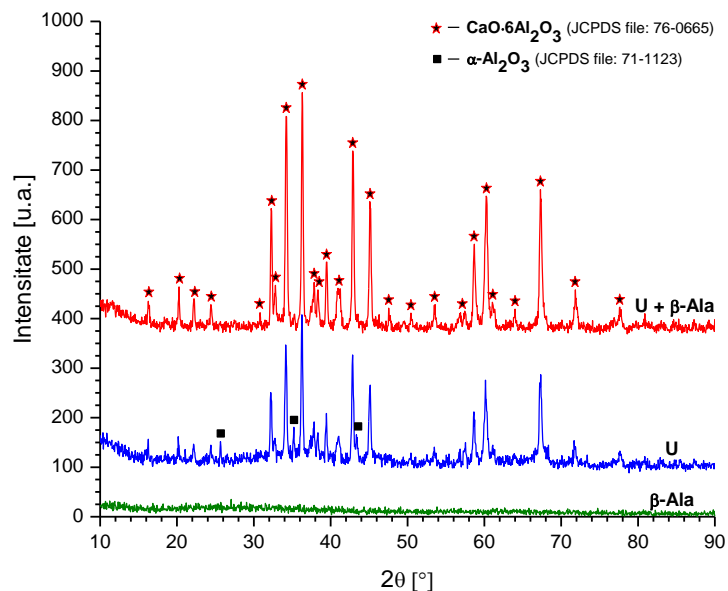


Figura 35. Spectrele de difracție RX ale pulberilor obținute prin metoda combustiei pornind de la Ca(NO₃)₂, Al(NO₃)₃ și diferiți combustibili (probele 1, 2, 3).

Aceste observații sunt în deplină concordanță cu desfășurarea reacției de combustie, care se reflectă în valoarea nesemnificativă a pierderilor la calcinare ale acestei pulberi, 1.6 %.

Reacția β -alaninei cu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ și $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (proba 2) durează 180 de secunde și se desfășoară similar unei arderi mocnite. Luând în considerare reacția extrem de violentă a azotatului de calciu cu β -alanina (Tabelul 11), această prelungire a reacției de combustie poate fi explicată prin efectul de întârziere exercitat de către azotatul de aluminiu.

Pe de altă parte, de vreme ce azotatul de aluminiu reacționează cu β -alanina în 240 de secunde (Tabelul 11), se poate afirma că adaosul azotatului de calciu - fie și numai într-o măsură foarte mică, necesară formării $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ - conduce la accelerarea reacției de combustie. Pulberea rezultată are un caracter amorf (Figura 35). Culoarea cenușiu închis indică prezența carbonului rezidual provenit din desfășurarea incompletă, parțială a reacției de combustie, fapt atestat și de rezultatele analizelor termice (Figura 36).

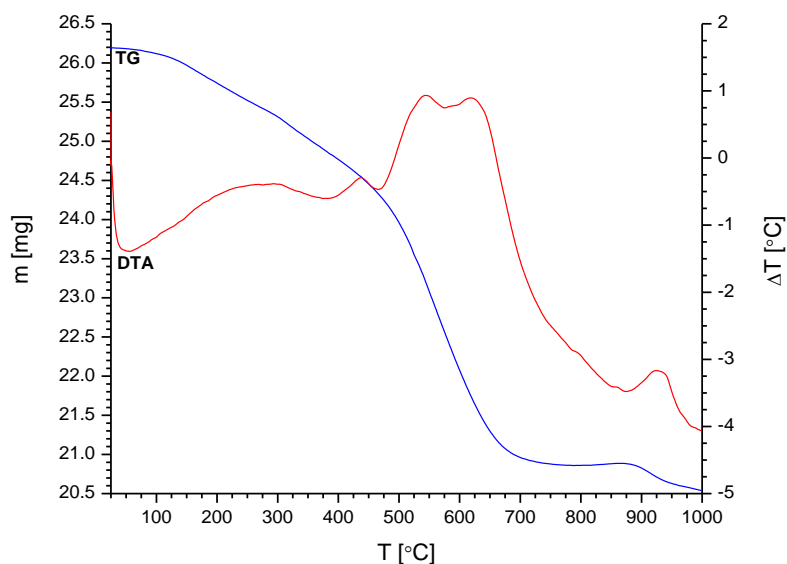


Figura 36. Comportarea termică a pulberii 2 obținută din $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ și β -alanină.

După cum se poate observa pe curba DTA (Figura 36), între 500 °C și 660 °C există un efect exoterm însoțit de o importantă pierdere de masă, care se datorează oxidării carbonului rezidual. Ținând cont de faptul că în urma calcinării la 900 °C timp de o oră pulberea amorfă se transformă în $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se poate afirma că efectul exoterm de la 930 °C reflectă procesul de cristalizare a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Cu toate acestea, acest efect exoterm se suprapune cu unul endoterm - însoțit de pierdere de masă - ce poate fi asociat descompunerii unui CaCO_3 amorf format în timpul reacției de combustie.

Pierderea de masă evidențiată pe curba TG până la 500 °C se poate explica prin eliminarea treptată a umidității dintr-un oxihidroxid de aluminiu, care probabil se formează în timpul reacției de combustie. Caracterul amorf al pulberii precum și pierderea la calcinare ridicată, 21.5 % (Tabelul 21), sunt în bună concordanță cu

evoluția procesului de combustie similar unei arderi mocnite, ceea ce sugerează faptul că temperatura dezvoltată în amestecul de reacție nu a fost foarte ridicată.

Reacția azotaților de calciu și aluminiu cu amestecul de combustibili format din uree și β -alanină (proba 3) durează 20 de secunde, ceea ce este mult mai repede comparativ cu probele anterioare în care s-a utilizat un singur combustibil. În plus, reacția este însoțită de apariția unui front de combustie puternic incandescent care transformă soluția vâscoasă conținând amestecul de materii prime într-o pulbere albă, pufoasă și ușor friabilă. Difracția de raze X a arătat faptul că singura fază cristalină prezentă în probă este $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, hibonit (Figura 35). În concordanță cu rezultatele obținute prin difracție de raze X se află și pierderea la calcinare a pulberii rezultate (Tabelul 21), ceea ce reflectă desfășurarea integrală a reacției de combustie.

Comportarea termică a pulberii rezultate în urma reacției de combustie (8) demonstrează faptul că aceasta nu mai suferă modificări importate la încălzire, cu excepția unui efect endoterm situat în jurul valorii de 600 °C (Figura 37).

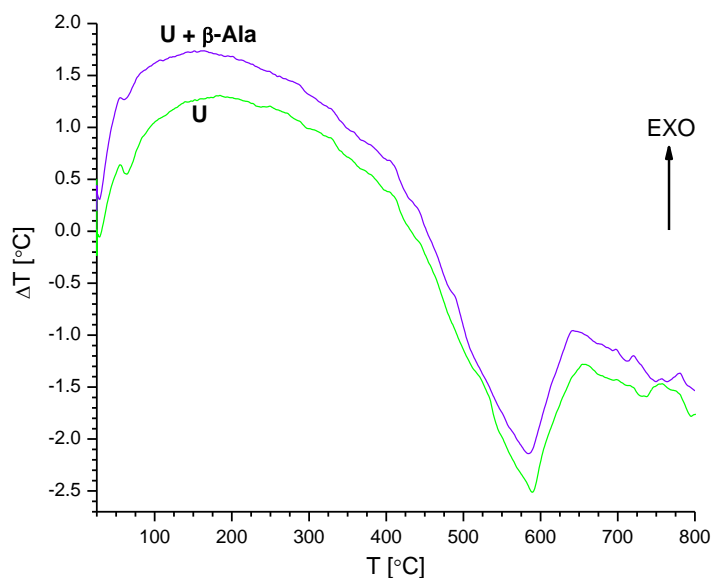


Figura 37. Curbele DTA ale pulberilor obținute prin utilizarea ureei, respectiv amestecului de combustibil format din uree și β -alanină (probele 1 și 3).

Având în vedere faptul că acest efect endoterm nu este însoțit de o variație de masă pe curba TG, se poate deduce faptul că $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ suferă un proces de transformare polimorfă. Această ipoteză este susținută de faptul că efectul endoterm de la 600 °C apare doar în probele cu conținut de $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (probele 1 și 3). Pe baza spectrelor de difracție RX ale pulberilor 1 și 3 înainte și după calcinare la 900 °C cu palier de o oră - care au arătat faptul că la nivelul compoziției fazale nu se produc modificări - se poate afirma că transformarea polimorfă a $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ este una reversibilă. În favoarea existenței acestei transformări polimorfă a $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ pledează și derivatograma amestecului precursor format din azotat de calciu, azotat de aluminiu, uree și β -alanină, care prezintă același efect endoterm pe curba DTA (Figura 38).

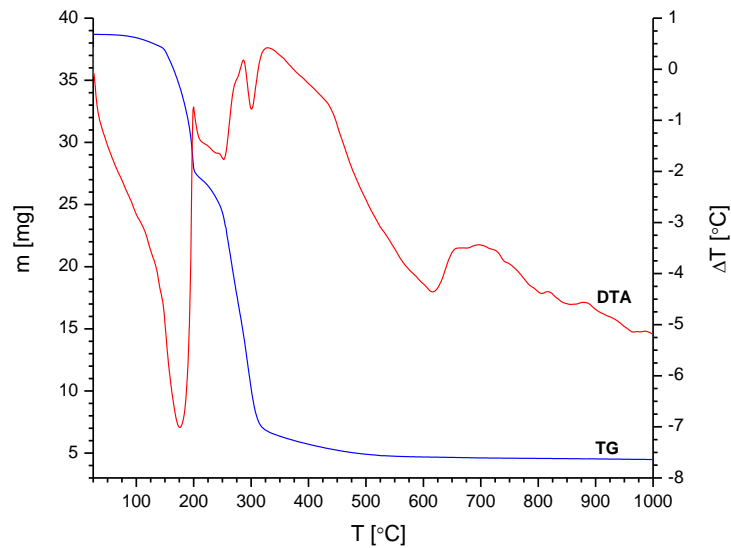


Figura 38. Derivatograma amestecului precursor format din $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, uree și β -alanină.

Efectul puternic endoterm de la 175 °C este asociat descompunerii parțiale a azotatului de aluminiu. Efectul exoterm situat între 260 °C și 440 °C reflectă desfășurarea propriu-zisă a reacției de combustie. Cu toate acestea, este evident faptul că la 300 °C are loc un proces endoterm, care poate fi explicat prin desfășurarea intermitentă a reacției de combustie.

Spectrele de difracție RX ale pulberilor după aplicarea unui tratament termic la 900 °C cu palier de o oră sunt prezentate în Figura 39.

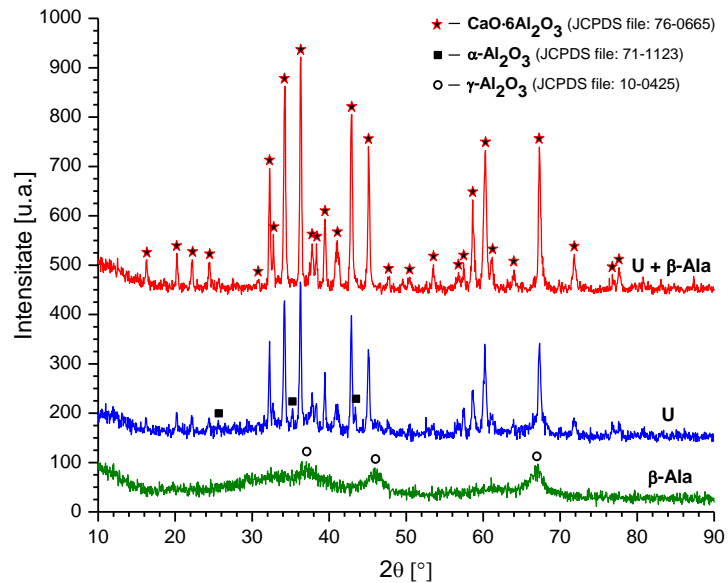


Figura 39. Spectrele de difracție RX ale pulberilor calcinate la 900 °C timp de o oră.

Se observă că în cazul probei 1, obținută prin utilizarea ureei ca și combustibil, chiar și după calcinare la 900 °C cu palier de o oră, alături de $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ încă se mai află și $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

În cazul probei 2, obținută prin utilizarea β -alaninei ca și combustibil, calcinarea are ca rezultat formarea $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cu un grad de cristalinitate redus. Pe baza evoluției compoziției fazale în probele în care s-a utilizat un singur combustibil se poate afirma că pentru obținerea $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ca fază cristalină unică este necesară o temperatură mai ridicată de calcinare și/sau un palier mai lung. Din acest punct de vedere, rezultatele proprii sunt similare celor prezentate de Taş, potrivit căruia formarea hexaaluminatului de calciu pur prin utilizarea ureei ca și combustibil necesită calcinare la 1200 °C timp de 48 de ore [78].

Pe de altă parte, proba 3, obținută în urma utilizării amestecului de combustibili format din uree și β -alanină, nu prezintă modificări semnificative după calcinare la 900 °C timp de o oră, de vreme ce singura fază cristalină prezentă pe spectrul de difracție este cea rezultată direct din reacția de combustie, $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$. Aceasta înseamnă că în timpul reacției de combustie, condițiile termice existente în sistemul reactant format din $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, uree și β -alanină sunt cel puțin echivalente cu aplicarea unui tratament termic suplimentar la 900 °C timp de o oră.

În acest context, devine evident faptul că utilizarea unui singur combustibil, uree sau β -alanină, nu reprezintă soluția optimă pentru sinteza $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ prin metoda combustie. Pe de altă parte, utilizarea unui amestec de combustibili format din uree și β -alanină conduce la formarea $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ pur direct din reacția de combustie, fără a mai fi nevoie de calcinare suplimentară. În plus, analizând dimensiunea medie a cristalitelor de $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ obținut direct din reacția de combustie (probele 1 și 3) se observă că în cazul utilizării amestecului de uree și β -alanină cristalitele de $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ sunt mai mari decât cele rezultate în cazul utilizării ureei ca și combustibil (Tabelul 21).

De vreme ce reacția (103) (proba 3) durează 20 de secunde, iar reacția (101) (proba 1) durează 50 de secunde (Tabelul 21), această creștere a cristalitelor de $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ obținute în urma reacției (103) nu poate fi pusă decât pe seama unei temperaturi de combustie mai ridicate. Altfel spus, cristalitele mai mici de $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ rezultate din reacția (101), precum și prezența nedorită a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ reflectă temperatura de combustie mai scăzută decât în cazul reacției (103).

6.3.3. Concluzii

➤ S-a demonstrat faptul că azotatul de calciu și cel de aluminiu prezintă o comportare complet diferită în raport cu ureea sau β -alanina. Altfel spus, există o predilecție a acestor azotați metalici pentru anumiți combustibili: ureea este combustibilul optim pentru azotatul de aluminiu în timp ce β -alanina este combustibilul mai potrivit pentru azotatul de calciu.

➤ În consecință, utilizarea unui amestec de combustibili format din uree și β -alanină conduce la maximizarea efectului exoterm asociat reacției de combustie, creând astfel premisele formării $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ca fază monominerală, fără calcinare ulterioară.

➤ În modul acesta avantajele specifice metodei combustiei sunt scoase în evidență odată în plus: în timp ce formarea hexaaluminatului de calciu prin metoda ceramică necesită calcinare la 1650 °C cu palier de 3 ore, utilizarea acestei noi versiuni a metodei combustiei - utilizarea unui amestec de combustibili format din

uree și β -alanină - asigură formarea hexaaluminatului de calciu pur în numai câteva secunde, fără tratamente termice suplimentare.

➤ Datorită reactivității diferite pe care azotații de calciu și aluminiu o prezintă în raport cu unul și același combustibil, utilizarea unui singur combustibil, indiferent dacă este vorba de uree sau de β -alanină - așa cum se practică în lumea întreagă - nu permite formarea unui $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ pur direct din reacția de combustie [184]. Utilizarea ureei ca și combustibil are ca rezultat obținerea unui hexaaluminat de calciu impurificat cu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, care nu dispăre nici chiar în urma calcinării la $900\text{ }^\circ\text{C}$ timp de o oră. Pe de altă parte, utilizarea β -alaninei ca și combustibil conduce la formarea unui produs de reacție amorf care prin calcinare la $900\text{ }^\circ\text{C}$ trece în $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

6.4. Obținerea cordieritului, $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$

Motivația care a stat la baza abordării sintezei acestui compus prin metoda combustiei constă în principal în caracterul puternic exoterm al reacției de combustie dintre azotații de aluminiu și magneziu și amestecul de combustibili format din uree și monoetanolamină. În cazul cordieritului raportul molar $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ este același cu cel din spinelul de magneziu, 1. Cordieritul este o soluție solidă din sistemul ternar $\text{MgO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ având o stoechiometrie ce variază între $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ și $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$. Proprietățile acestor soluții solide sunt determinate în primul rând de compoziție, din acest punct de vedere remarcându-se compusul cu stoechiometria $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ [185]. Cordieritul, $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$, se topește incongruent la $1460\text{ }^\circ\text{C}$ cu formarea mullitului și a unei faze lichide. Cordieritul prezintă trei forme polimorfe:

- α -cordieritul, cunoscut și sub numele de indialit, este modificarea polimorfă de temperatură ridicată care se regăsește în natură și în produsele ceramice; Acesta cristalizează în sistem hexagonal și apare la temperaturi de peste $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [186];
- β -cordieritul, care prezintă simetrie rombică și care se formează la temperaturi mai mici de $950\text{ }^\circ\text{C}$; González-Velasco [187] și colaboratorii săi au arătat faptul că există și o stare intermediară între α -cordierit și β -cordierit;
- μ -cordieritul, care este o modificare polimorfă metastabilă, uzual declarată ca fiind o soluție solidă a β -cuartului. Se obține de regulă prin devitrifierea sticlei având compoziția cordieritului la temperaturi mai mici de $925\text{ }^\circ\text{C}$. Autori precum Melscoet-Chauvel [188] și colaboratorii săi au raportat efectul favorabil al CeO_2 asupra inhibării procesului de cristalizare a μ -cordieritului și favorizării cristalizării modificării α . Transformarea polimorfă a μ -cordieritului în α -cordierit se realizează la temperaturi mai mari de $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

Dintre toate modificările polimorfe, α -cordieritul posedă cele mai valoroase proprietăți: excelentă rezistență la șoc termic, refractaritate, izolator electric. Datorită acestor proprietăți, α -cordieritul reprezintă un material ceramic cu multiple aplicații: componente destinate motoarelor cu combustie internă, suport pentru supraconductorii de temperatură ridicată, căptușeli refractare pentru cuptoarele industriale, izolatori electrici, componente microelectronice, straturi de acoperire pe metale, filtre pentru reținerea particulelor solide din fluide etc. Una dintre cele mai importante aplicații ale cordieritului vizează obținerea catalizatorilor tip *faqure* destinați reducerii emisiilor autovehiculelor [188]. Cordieritul se utilizează ca suport catalitic și în industria petrochimică la: reducerea selectivă a oxizilor de azot, hidrogenarea selectivă a alcoolilor, controlul compușilor organici volatili [187-189].

În general obținerea produselor compacte presupune în prealabil sinteza unei pulberi cordieritice sau preponderent cordieritice cu caracteristici favorabile

112 Sinteza unor compuși oxidici prin metoda combustiei – 6

sinterizării. Pe de altă parte, este binecunoscută problema obținerii α -cordieritul ca fază cristalină unică deoarece în urma calcinării diverselor materii prime rezultă o compoziție fazală complexă formată din cordierit - într-una din varietățile sale polimorfe - mai multe faze cristaline secundare (mullit, corindon, spinel, forsterit, clinoenstatit, cristobalit) și chiar o fază vitroasă [185,190]. În plus, sinterizarea pulberilor cordieritice, fără alte adaosuri, reprezintă o dificultate suplimentară ce rezidă din valoarea îngustă a intervalului stării vitrificate (aproximativ 20 °C) ceea ce face ca în timpul sinterizării produsele să fie susceptibile la deformare și mai ales la scăderea rezistenței la șoc termic pe seama apariției fazei vitroase [191,192].

Metodele clasice de obținere a pulberilor cordieritice constau fie în calcinarea unor materii prime adecvate (talc, argilă, gibbsit, alumină, magnezit) la temperaturi mai mari de 1300 °C, fie în cristalizarea unor sticle având o compoziție corespunzătoare [193]. O serie de autori au utilizat coji de orez ca și materie primă în sinteza cordieritului.

Rezultatele obținute au arătat faptul că formarea α -cordieritului are loc la 1365 °C și este precedată de formarea spinelului și cristobalitului [194,195]. Utilizând metoda ceramică, Yamuna [196] și colaboratorii săi, au arătat că α -cordieritul se obține ca fază monominerală doar în urma unui tratament termic de 3 ore la 1350 °C. Goren [197] și colaboratorii săi au arătat că obținerea α -cordieritului ca fază cristalină unică necesită calcinarea amestecului de talc, diatomit și alumină la 1350 °C timp de 3 ore sau la 1400 °C timp de 1 oră.

Datorită numeroaselor dificultăți aferente metodei clasice, tot mai mulți cercetători au recurs la utilizarea metodelor neconvenționale de sinteză în vederea reducerii temperaturii de obținere a cordieritului ca fază monominerală precum și a temperaturii necesare sinterizării: metoda coprecipitării [198], șpreiere termică [199], metoda Pechini [200], metoda emulsiilor [201], sol-gel [202], șpreiere în plasmă [203], metoda combustiei [204,205]. Având în vedere toate aceste aspecte, în continuare s-a abordat problematica obținerii pulberilor cordieritice prin metoda combustiei [206,207].

6.4.1. Condiții experimentale

Materiile prime utilizate au fost de proveniență Merck: $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, uree (U), monoetanolamină (MEA) și trietilentetramină (TETA). Ca sursă de SiO_2 s-a utilizat un Syloid având o suprafață specifică BET de 330 m²/g. De fiecare dată s-a lucrat cu rapoarte molare azotat metalic/combustibil stoechiometrice, rețetele (Tabelul 22) fiind astfel concepute încât să rezulte o cantitate de 0.025 moli cordierit, $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$.

Tabelul 22. Rețete utilizate în sinteza cordieritului prin metoda combustiei.

Nr. probă	Compoziția amestecurilor (raport molar)						T _i * [°C]
	Mg(NO ₃) ₂	Al(NO ₃) ₃	SiO ₂	U	MEA	TETA	
1	2	4	5	10	20/13	-	300
2	2	4	5	10	20/13	-	1200
3	2	4	5	-	-	80/21	300

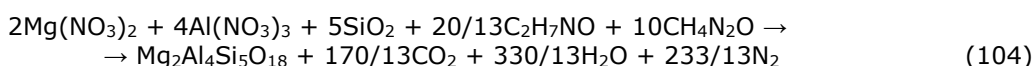
* T_i - temperatura de inițiere a reacției de combustie.

După dozare, materiile prime solubile au dizolvate dizolvare la cald (70 °C) în amestec cu szloidul, sub agitare continuă utilizând un agitator magnetic. Ulterior capsula cu soluția astfel preparată a fost amplasată în cuibul electric preîncălzit la

300 °C (probele 1 și 3), sau în cuptor - direct la 1200 °C (proba 2) - în vederea inițierii reacției de combustie. După o ușoară mojarare în capsulă (excepție făcând proba 2), pulberile obținute au fost supuse calcinării la 900 °C, 1200 °C și 1300 °C cu palier de o oră. Compoziția fazală a pulberilor a fost stabilită prin intermediul difracției de raze X. Comportarea la încălzire a probelor a fost studiată cu ajutorul metodelor termice de analiză.

6.4.2. Rezultate și discuții

În alegerea rețetelor pentru care s-a optat s-a pornit de la premisele ce stau la baza formării cordieritului. Cazul ideal ar fi ca formarea cordieritului să aibă loc în timpul procesului de combustie, conform reacției (104), fără a mai necesita calcinarea suplimentară a pulberii.



Practic însă, această ipoteză nu este una foarte plauzibilă. Datorită caracterului inert din punct de vedere redox al SiO_2 , acesta nu numai că nu participă la procesele redox dar se comportă ca un balast, temperând reacția de combustie. Pentru a contracara dezavantajul utilizării SiO_2 s-a recurs la utilizarea pe post de agent reducător a unui amestec de combustibili format din uree și monoetanolamină în raport molar de 13:2 (probele 1 și 2), care să asigure un maxim din punct de vedere al efectului exoterm.

Tabelul 23. Observații experimentale privind desfășurarea reacțiilor de combustie.

Nr. probă	Durata reacției [s]	Tipul reacției de combustie	Culoarea pulberii
1	60	Incandescență însoțită de flăcări	Alb
2	40	Incandescență însoțită de flăcări	Alb
3	600	Ardere mocnită	Muștar

După cum se observă din Tabelul 23, în cazul probei 1 reacția de combustie este una energetică, în sensul că amestecul de materii prime ajunge la incandescență, durata reacției fiind de 60 secunde. Caracterul puternic exoterm al reacției de combustie este confirmat și de analizele termice efectuate (Figura 40).

Efectul endoterm însoțit de pierdere de masă de la 135 °C poate fi atribuită începutului descompunerii azotatului de aluminiu, respectiv ureei. Cele două efecte exoterme prezente pe curba DTA sugerează o evoluție în trepte a reacției de combustie: la 175 °C se produce inițierea reacției dintre azotatul de aluminiu și uree antrenând totodată inițierea reacției dintre azotatul de magneziu și monoetanolamină de la 290 °C.

În urma procesului de combustie se obține o pulbere albă și foarte voluminoasă. Alura spectrului de difracție RX al pulberii rezultate în urma reacției de combustie indică un caracter preponderent amorf (Figura 41). Cu toate acestea, cele două maxime de difracție puțin intense și foarte largi sugerează un început de cristalizare a spinelului, $MgAl_2O_4$. Calcinarea acestei pulberi la 900 °C cu palier de o oră are ca rezultat îmbunătățirea gradului de cristalinitate a spinelului. Ridicarea temperaturii de calcinare la 1200 °C cu palier de o oră conduce la apariția primelor cantități de α -cordierit (indialit), remarcându-se totodată prezența cristobalitului.

114 Sinteza unor compuși oxidici prin metoda combustiei – 6

Alături de indialit și cristobalit, proba mai conține cantități importante de spinel (Figura 41).

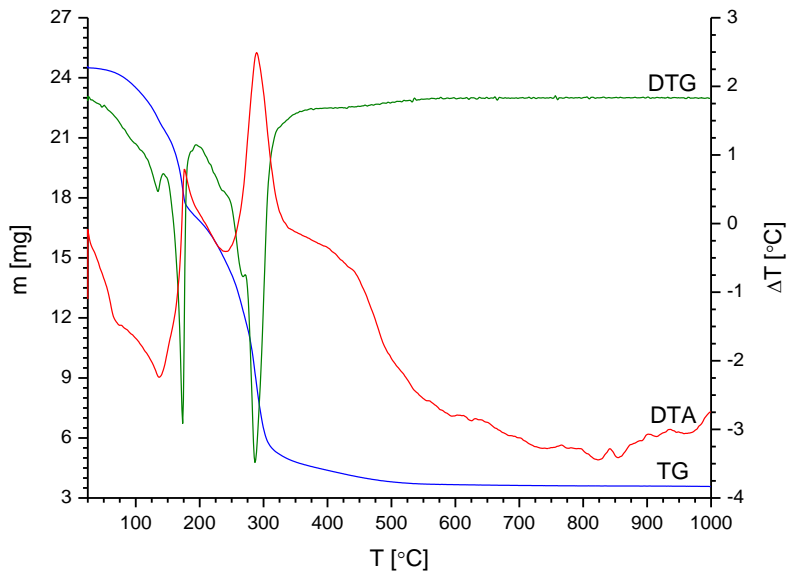
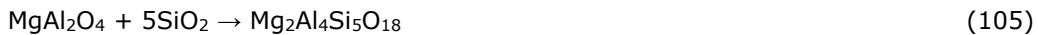


Figura 40. Analiza termică a amestecului precursor 1, format din azotat de magneziu, azotat de aluminiu, syloid, uree și monoetanolamină.

În acest context devine evident faptul că formarea indialitului decurge indirect, prin intermediul reacției (105) dintre spinel și cristobalit, ceea ce este în concordanță cu rezultatele semnalate de către alți autori [194,195].



Având în vedere faptul că formarea cordieritului începe la 1200 °C, în cazul probei 2 s-a recurs la inițierea reacției de combustie prin introducerea capsulei cu materiile prime (aceleași ca și în cazul probei 1) în cuptorul preîncălzit la 1200 °C urmat de un tratament termic de o oră la aceeași temperatură. În modul acesta se realizează o minimizare a pierderilor de căldură concomitent cu creșterea temperaturii de combustie și apropierea acesteia de temperatura adiabatică.

În plus, o serie de fenomene și procese nedorite în cazul reacțiilor în stare solidă (recristalizarea, creșterea granulelor, vindecarea defectelor de structură și îmbunătățirea gradului de cristalinitate, detensionarea rețelei cristaline - care se realizează în detrimentul reactivității) ar fi în mod considerabil evitate.

Spre deosebire de proba 1, în cazul probei 2 reacția de combustie este mai rapidă și mai energetică. Datorită șocului termic capsula se crapă, dar cantitatea de pulbere care se pierde este nesemnificativă. După finalizarea reacției de combustie capsula cu proba a fost lăsată timp de o oră în cuptorul preîncălzit la 1200 °C. Contrar așteptărilor, în urma tratamentului termic aplicat compoziția fazală a probei constă din cristobalit, spinel și probabil un silicat de magneziu, lipsind complet maximele de difracție ale indialitului (Figura 41).

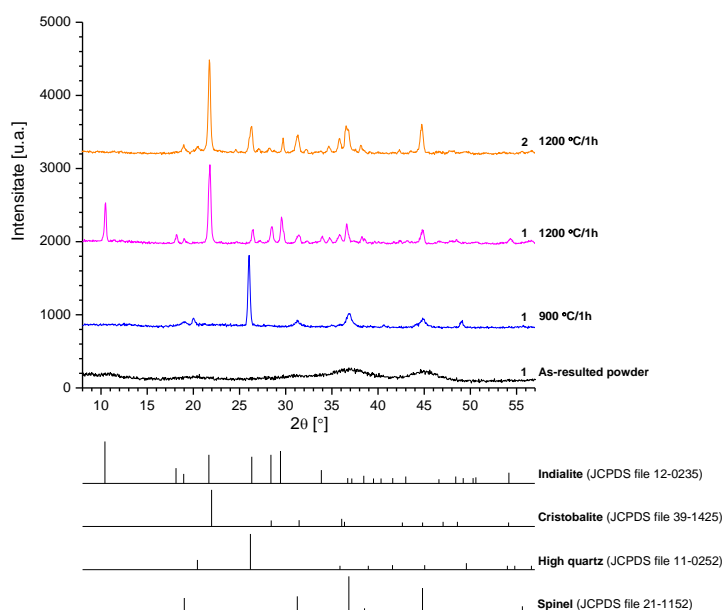


Figura 41. Spectrele de difracție RX ale pulberilor 1 și 2 calcinate la diferite temperaturi.

Această comportare se poate explica prin volumul mare al pulberii care rezultă în urma procesului de combustie, volum care reduce considerabil contactul dintre granulele de SiO_2 și cele de spinel. Raportul aproximativ dintre volumul pulberii obținute din reacția de combustie și volumul ocupat de aceeași pulbere dar după mojarare în capsulă este de 18 (Figura 42).

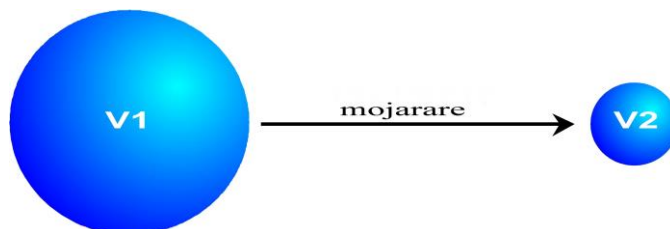
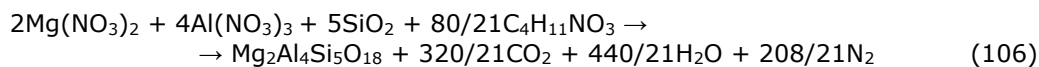


Figura 42. Comparație între volumul pulberii obținute din reacția de combustie, V1, respectiv după mojararea acesteia, V2 (proba 2); $V1 = 18V2$.

În acest caz termenii în care se pune problema sunt cu totul alții. Datorită mecanismului care stă la baza formării cordieritului - reacția în stare solidă dintre spinel și cristobalită - este indicată obținerea unui spinel cât mai reactiv, cu suprafață specifică cât mai ridicată și care astfel să prezinte o suprafață de contact cât mai mare cu granulele de SiO_2 .

Acesta este motivul pentru care în proba 3 s-a utilizat ca și combustibil trietilentetramina (reacția 106), combustibil care permite obținerea unei pulberi spinelice (la 700 °C cu palier de 3 ore) cu o suprafață specifică de 175 m²/g.



În acest caz reacția de combustie se desfășoară similar unei arderi mocnite, obținându-se o pulbere amorfă, de culoarea muștarului. De remarcat este faptul că prin calcinarea acestei pulberi la 1300 °C cu palier de o oră se obține indialit ca fază cristalină principală, cu urme de spinel și cristobalit (Figura 43).

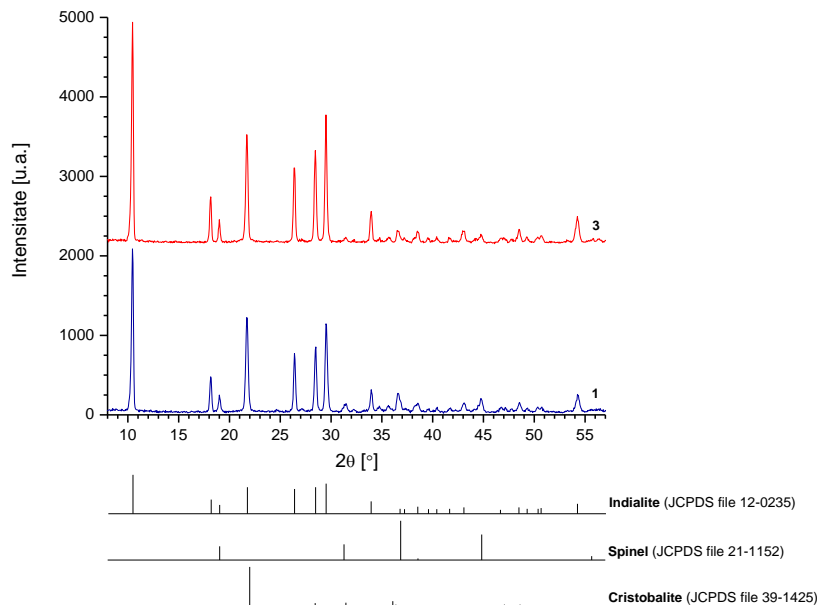


Figura 43. Spectrele de difracție RX ale pulberilor 1 și 3 calcinate la 1300 °C cu palier de o oră.

Comparând intensitățile absolute ale maximului de 100, I_{100} , caracteristic indialitului (10.423 °) se constată că proba 3 prezintă un indialit mult mai bine cristalizat, raportul intensităților absolute dintre proba 3 ($I_{100} = 2804$) și proba 1 ($I_{100} = 2088$) calcinate la 1300 °C timp de o oră (Figura 43) fiind de 1.34.

Această observație este în concordanță cu faptul că maximele de difracție aferente cristobalitului și spinelului (a se urmări comparativ intensitatea maximelor de difracție de la 36.85 °, 44.83 ° și 31.27 °) sunt mai puțin intense în cazul probei 3 comparativ cu proba 1, ceea ce sugerează o cantitate mai mare de cristobalit și spinel nereacționați.

6.4.3. Concluzii

➤ Indiferent de combustibilul utilizat, α -cordieritul (indialit) nu se formează direct din reacția de combustie. Aceasta se datorează pe de-o parte prezenței SiO_2 inert din punct de vedere redox, iar pe de altă parte duratei scurte și/sau temperaturii de combustie insuficient de ridicată. Formarea α -cordieritului necesită calcinarea ulterioară a probelor la temperaturi mai mari de 1200 °C, când reacția în stare solidă dintre spinel și cristobalit conduce la obținerea α -cordieritului.

➤ De o importanță deosebită s-a dovedit a fi modul în care se realizează calcinarea probei, fiind recomandată mojararea acesteia înaintea calcinării. În proba mojarată, formarea α -cordieritului începe la 1200 °C, în timp ce în proba nemojarată dar calcinată în aceleași condiții cordieritul este absent. Absența

cordieritului - în oricare din varietățile sale polimorfe - din proba nemojarată se datorează contactului nesatisfăcător dintre granulele de spinel și cele de cristobalit cauzat la rândul său de volumul mare al pulberii rezultate în urma combustiei.

➤ Cele mai bune rezultate s-au obținut atunci când s-a utilizat trietilentetramina ca și combustibil, motivul principal fiind suprafața specifică mare a spinelului ce apare ca intermediar și deci reactivitatea ridicată a acestuia. La 1300 °C α -cordieritul este practic fază unică, în timp ce în proba obținută cu amestec de combustibili format din uree și monoetanolamină mai conține cristobalit și spinel nereacționați.

➤ Prin urmare, utilizarea unui combustibil care să asigure formarea unui spinel cu o suprafață specifică mai mare și deci mai reactiv are efecte benefice asupra formării cordieritului [206,207]. În toate cazurile singura modificare polimorfă care se formează este α -cordieritul, nefiind semnalată prezența intermediară a altor forme polimorfe.

7. Sinteza unor soluții solide oxidice prin metoda combustiei

7.1. Studiu comparativ privind formarea $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$

Pilele de combustie cu electrolit solid (SOFC) reprezintă o nouă tehnologie, care asigură conversia energiei chimice în energie electrică, motiv pentru care constituie o posibilă alternativă la sisteme clasice de conversie a energiei. Pe lângă eficiența ridicată și posibilitatea de a utiliza diverși electroliți, SOFC prezintă o serie de alte avantaje cum sunt: fiabilitate, caracter nepoluant (fără emisii de NO_x sau SO_x), posibilitatea de asamblare a mai multor module.

Prin faptul că în confecționarea lor se utilizează exclusiv materiale solide, inclusiv electrolitul, SOFC sunt mai compacte, mai ușor de manipulat și, în consecință mai multe celule pot fi cuplate pentru a mări eficiența energetică. Pentru aceasta fiecare celulă se conectează din punct de vedere electric la celula următoare cu ajutorul unui interconector. În principiu, rolul acestuia se rezumă la a asigura pe de-o parte contactul electric dintre două celule învecinate iar pe de altă parte de a menține separat agentul oxidant de combustibil. Temperatura ridicată la care SOFC operează, în jur de 1000 °C, impune condiții severe tuturor materialelor utilizate la confecționarea acestora, cu precădere interconectorului.

Aceasta se datorează faptului că prin însăși natura lui funcțională interconectorul este expus simultan unui mediu reducător la anod și unui oxidant la catod, la care se adaugă temperatura ridicată la care SOFC operează. Acesta este motivul pentru care materialul din care este confecționat interconectorul trebuie să îndeplinească cele mai stringente criterii de performanță: foarte bună conductivitate electrică, coeficient de dilatare termică liniară comparabil cu cel al materialelor din care sunt confecționate restul componentelor SOFC, compactitate cât mai ridicată pentru a împiedica amestecul combustibilului cu oxigenul, rezistență mecanică și stabilitate chimică și fizică [208].

În pofida faptului că interconectorii metalici sunt mai rentabili din punct de vedere economic, aceștia sunt predispuși oxidării și, în consecință nu se pot utiliza la temperaturi ridicate. De aceea utilizarea materialele ceramice pe post de interconector reprezintă o alternativă demnă de luat în considerare. Până în prezent, cele mai bune rezultate au fost semnalate în cazul utilizării materialelor derivate de la cromitul de lantan, LaCrO_3 , compus cu structură perovskitică.

Experimental s-a constatat că proprietățile cromitului de lantan pot fi mult îmbunătățite prin substituția La^{3+} sau Cr^{3+} din structura perovskitică cu diferiți cationi metalici: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} etc. Comportarea la sinterizare a acestor materiale poate fi îmbunătățită prin utilizarea unor pulberi reactive și suprafață specifică ridicată [209-211].

În acest scop au fost utilizate o serie de metode de sinteză menite să permită obținerea unor astfel de pulberi de LaCrO_3 dopat cu diverse alte elemente: coprecipitare [212], sol-gel [213], metoda precursorilor organici [214,215], metoda hidrotermală [216,217], metoda Pechini [218]. Una dintre cele mai frecvent utilizate metode o constituie metoda combustiei, utilizând ca și combustibili uree [64,219], glicină [220-223] sau acid citric [224,225]. Referitor la sinteza compușilor oxidici, de-a lungul timpului [137,226] au fost scoase în evidență o serie de

avantaje specifice metodei precursorilor organici, respectiv metodei combustiei [137,167,227].

Având în vedere aceste aspecte, scopul următoarelor determinări experimentale a fost acela de a studia modul de obținere a unor pulberi de cromit de lantan dopat cu stronțiu, $La_{1-x}Sr_xCrO_3$ ($x = 0.1$ și 0.3) prin utilizarea a două metode neconvenționale de sinteză: metoda combustiei și respectiv metoda precursorilor organici [228,229].

7.1.1. Condiții experimentale

Materiile prim utilizate au fost: $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Merck), $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Merck), $Sr(NO_3)_2$ (Merck), $(NH_4)_2Cr_2O_7$ (Merck) și 1,2-etandiol (Fluka).

În cadrul metodei precursorilor organici, formarea compusului oxidic dorit se realizează în urma calcinării glioxilatului obținut prin oxidarea of 1,2-etandiolului cu azotați de lantan, stronțiu și crom. Soluția apoasă conținând materiile prime anterior menționate s-a încălzit în aer la $100\text{ }^\circ\text{C}$. În timpul reacției de oxidare a etilenglicolului se degajă cantități importate de NO_x , rezultând o pulbere friabilă de culoare verde închis care ulterior a fost spălată cu un amestec de apă și acetonă și apoi filtrată.

În cazul metodei combustiei, s-a pornit de la azotații de La^{3+} , Sr^{2+} și Cr^{3+} și diverși combustibili: uree, glicină. De asemenea, s-a utilizat un amestec de combustibili format din uree și glicină, urmărindu-se influența acestuia asupra modului de desfășurare a reacției de combustie și implicit asupra pulberii rezultate. În cazul obținerii $La_{0.7}Sr_{0.3}CrO_3$ azotatul de crom a fost înlocuit cu dicromatul de amoniu, $(NH_4)_2Cr_2O_7$. Sinteza propriu-zisă a compușilor oxidici doriți ($La_{0.9}Sr_{0.1}CrO_3$, respectiv $La_{0.7}Sr_{0.3}CrO_3$) s-a realizat utilizând ca și combustibili ureea (U), glicina (G) și respectiv un amestec de uree și glicină (UG).

De fiecare dată s-au utilizat rapoarte molare stoichiometrice azotat metalic/combustibil. În egalarea reacțiilor de combustie s-a pornit de la premisa că procesele de oxido-reducere decurg integral astfel încât produșii secundari de reacție sunt $CO_{2(g)}$, $H_2O_{(g)}$ și $N_{2(g)}$. Soluția limpede conținând materiile prime în raportul molar stoichiometric s-a supus încălzirii rapide la $300\text{ }^\circ\text{C}$ în vederea evaporării apei și inițierii reacției de combustie. În timpul procesului de încălzire se realizează inițierea reacției de combustie, marcată de apariția unui front de combustie puternic incandescent, care realizează conversia reactanților într-o pulbere pufoasă, ușor friabilă.

Pulberile astfel preparate au fost ulterior supuse calcinării timp de o oră la temperaturi cuprinse între $1000\text{ }^\circ\text{C}$ și $1350\text{ }^\circ\text{C}$. Comportarea la încălzire a probelor a fost studiată prin intermediul analizei termice, utilizând un derivatograf TG/DTA Diamond Perkin Elmer. S-au folosit creuzete de Pt, iar viteza de încălzire a fost de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Compoziția fazală a probelor s-a determinat prin intermediul difracției de raze X, utilizând un difractometru Bruker D8 Advanced System prevăzut cu monocromator, radiația CuK_α (0.15406 nm). Pe baza spectrelor de difracție RX și a relației lui Scherrer (76) s-a calculat dimensiunea cristalitelor (D) obținute.

7.1.2. Rezultate și discuții

Cele mai importante observații privind reactivitatea individuală a azotaților de lantan, crom și stronțiu în raport cu ureea respectiv glicina sunt prezentate în Tabelul 11. În ceea ce privește comportarea azotatului de lantan în raport cu cei doi

120 Sinteza unor soluții solide oxidice prin metoda combustiei – 7

combustibili, rezultatele experimentale au confirmat faptul că, datorită temperaturii sale ridicate de descompunere, acesta prezintă o comportare similară cu azotatul de stronțiu, în sensul că ambii reacționează extrem de energetic, exploziv, cu glicina dar nu reacționează cu ureea.

În cazul amestecului stoichiometric de azotat de lantan și uree nu se produce nici o reacție vizibilă de combustie, singura fază cristalină decelabilă pe spectrul de difracție al produsului de reacție fiind LaONO_3 . Singura fază cristalină prezentă pe spectrul de difracție al pulberii rezultate în urma reacției dintre azotatul de lantan și glicină este La_2O_3 . Pe de altă parte, azotatul de crom reacționează atât cu ureea cât și cu glicina cu formarea în ambele cazuri a $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Se constată însă că ureea reacționează mult mai repede decât glicina. Pe baza acestor observații experimentale se poate afirma că cei trei azotați metalici manifestă o afinitate diferită în raport cu ureea, respectiv glicina.

Luând în considerare durata reacției de combustie ca și criteriu al stabilirii compatibilității amestecurilor azotat metalic/combustibil se constată că glicina reprezintă combustibilul optim pentru azotatul de lantan și de stronțiu, în timp ce uree este combustibilul mai potrivit pentru azotatul de crom. Rețetele proiectate în vederea obținerii soluțiilor solide de cromit de lantan dopat cu Sr^{2+} sunt prezentate în Tabelul 24.

Tabelul 24. Rețete proiectate în vederea obținerii $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$.

Nr. probă	Compusul proiectat	Combustibil	Metoda de sinteză
1U	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_3$	Uree	Metoda combustiei
2UG		Uree + Glicină	
3G		Glicină	
4U	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$	Uree	
5UG		Uree + Glicină	
6G		Glicină	
7	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_3$	-	Metoda precursorilor organici
8	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$	-	

Reacțiile (107-109) stau la baza obținerii $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_3$ prin metoda combustiei utilizând ca și combustibili ureea, glicina, respectiv un amestec de uree și glicină:

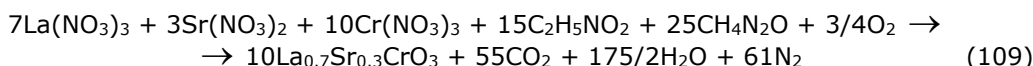
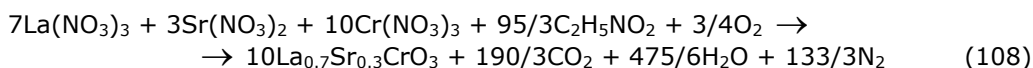
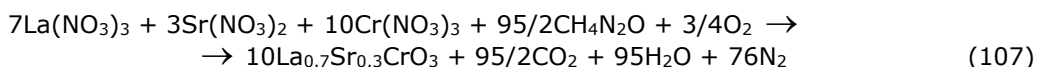


Figura 44 prezintă curbele DTA ale amestecurilor precursoare conținând azotații de lantan, crom și stronțiu aflați în raportul molar corespunzător

$La_{0.9}Sr_{0.1}CrO_3$ și diverși combustibili: uree, glicină, respectiv un amestec de uree și glicină.

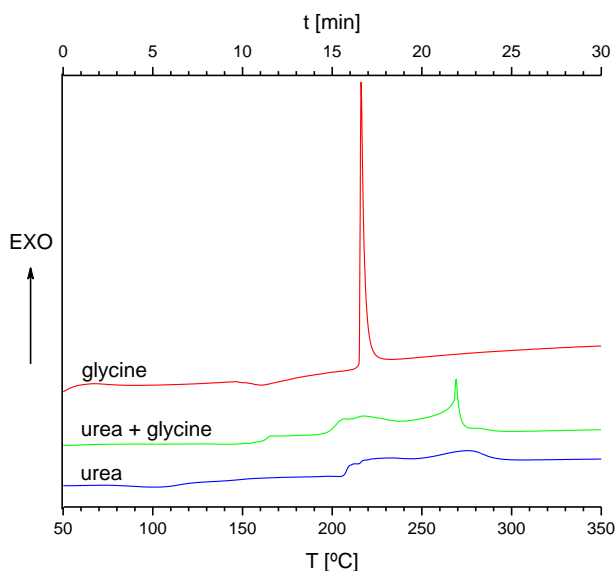


Figura 44. Curbele DTA ale amestecurilor de azotați de lantan, crom și stronțiu dozați în raport molar corespunzător $La_{0.9}Sr_{0.1}CrO_3$ și diverși combustibili.

După cum se observă din Figura 44, comportarea la încălzire a amestecurilor precursorare conținând azotații metalici doriți și diferiți combustibili este foarte diferită. Spre exemplu, utilizarea glicinei (proba 6G) în amestec cu azotații metalelor dorite are ca rezultat desfășurarea unei reacții de combustie care durează doar 5 secunde și care este foarte energetică, fapt atestat și de alura efectului exoterm (foarte intens și îngust) de la 216 °C, asociat reacției de combustie.

Spre deosebire de glicină, ureea (proba 4U) nu asigură desfășurarea unei reacții la fel de rapidă și energetică. Efectul slab exoterm situat în intervalul 210-290 °C este în deplină concordanță cu desfășurarea reacției de combustie, care durează 45 de secunde. În cazul utilizării amestecului de combustibili format din uree și glicină (proba 5UG) se constată că acesta are ca rezultat o comportare intermediară. În cazul probei 5UG reacția de combustie este mai rapidă (10 secunde) și mai exotermă decât în cazul utilizării ureei ca și combustibil, dar mai lentă și mai puțin exotermă decât reacția în care s-a utilizat glicina ca și combustibil.

Aceste rezultate subliniază o dată în plus faptul că există o predilecție a azotaților metalici pentru anumiți combustibili. În același timp, este scoasă în evidență importanța alegerii combustibilului adecvat în vederea maximizării efectului exoterm asociat reacției de combustie.

Referitor la succesiunea formării fazelor în cazul stoichiometriei $La_{0.7}Sr_{0.3}CrO_3$, în literatură [230] sunt semnalati mai întâi cromiați de lantan și stronțiu, La_2CrO_6 și $SrCrO_4$. În cazul probelor obținute de noi prin metoda combustiei, faza principală este $LaCrO_3$ dopat cu Sr^{2+} , lipsind maximele de difracție aferente $SrCrO_4$ (Tabelul 25). Faptul că după calcinarea acestor probe la 1000 °C sunt prezente și maximele de difracție puțin intense ale $SrCrO_4$ se poate explica doar prin aceea că în urma combustiei, acesta se află într-o formă amorfă (Figura

122 Sinteza unor soluții solide oxidice prin metoda combustiei – 7

45). De altfel, această afirmație este susținută de culoarea galbenă a apei de spălare a probelor, reflectând prezența Cr^{6+} solubil.

Tabelul 25. Faze cristaline prezente pe spectrele de difracție RX.

Nr. probă	Faze cristaline prezente pe spectrele RX			
	Necalcinat	1000 °C / 1h	1200 °C / 1h	1350 °C / 1h
1U	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_3$, $\text{Cr}_{1.01}\text{LaO}_{3+\delta}$	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_3$, SrCrO_4	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_3$, SrCrO_4	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_3$, SrCrO_4
2UG	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_3$, $\text{Cr}_{1.01}\text{LaO}_{3+\delta}$	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_3$, SrCrO_4	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_3$, SrCrO_4	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_3$, SrCrO_4
3G	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_3$, $\text{Cr}_{1.01}\text{LaO}_{3+\delta}$	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_3$, SrCrO_4	-	-
5UG	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$
7	Amorf	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_3$, SrCrO_4	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_3$, SrCrO_4	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_3$, SrCrO_4
8	Amorf	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$

Maximul de difracție de la 31.7° (Figura 45) prezent în toate probele rezultate direct din combustie poate fi atribuit formării unei faze premergătoare cromitului de lantan și stronțiu proiectat, în care starea de oxidare a cromului este intermediară între $3+$ și $6+$. Compoziția atribuită acestei faze în fișa JCPDS 440333 este $\text{Cr}_{1.01}\text{LaO}_{3+\delta}$.

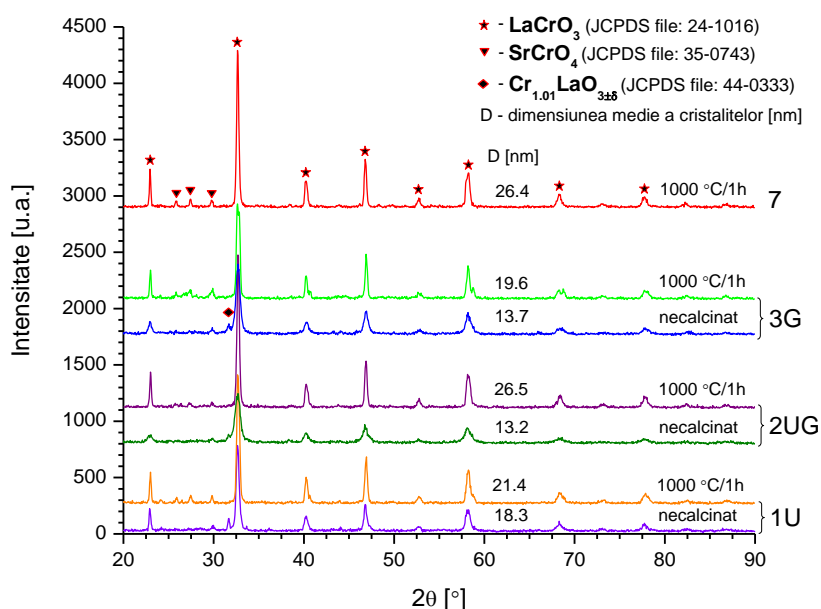


Figura 45. Spectrele de difracție RX ale pulberilor de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_3$ obținut prin metoda combustiei (cu diverși combustibili) și metoda precursorilor organici.

După intensitatea redusă a maximelor de difracție ale $SrCrO_4$ se poate afirma că deja în probele rezultate direct din combustie, substituția proiectată, $La^{3+} \rightarrow Sr^{2+}$, s-a realizat în mare măsură, cu formarea soluției solide dorite, $La_{0.7}Sr_{0.3}CrO_3$. La ridicarea temperaturii continuă consumarea $SrCrO_4$ prin asimilarea acestuia în faza cromitică și reducerea corespunzătoare a cifrei de oxidare a cromului cu eliberarea surplusului de oxigen. De fapt, culoarea maroniu închis a pulberilor obținute direct din reacțiile combustie reflectă prezența concomitentă a Cr^{3+} și Cr^{4+} , ceea ce reprezintă o dovadă a faptului că substituția parțială a La^{3+} cu Sr^{2+} s-a realizat deja într-o oarecare măsură.

Ținând cont de natura acestei substituții, oxidarea Cr^{3+} la Cr^{4+} este obligatorie pentru a asigura neutralitatea electrică a rețelei cristaline; pentru fiecare cation de La^{3+} substituit cu unul de Sr^{2+} un cation de Cr^{3+} se oxidează la Cr^{4+} . În urma calcinării, culoarea probelor virează de la maro închis spre negru, ceea ce se poate explica prin formarea unor noi cantități de Cr^{4+} pe seama includerii Sr^{2+} din $SrCrO_4$ în soluția solidă perovskitică. Un alt aspect foarte important, care pledează în favoarea acestui mecanism, îl reprezintă evoluția cu temperatura de calcinare a dimensiunii cristalitelor probelor 7 și 2UG. După cum se observă din Figura 46, în urma calcinării la 1200 °C cristalitetele rezultate sunt mai mici decât cele obținute în urma calcinării la 1000 °C.

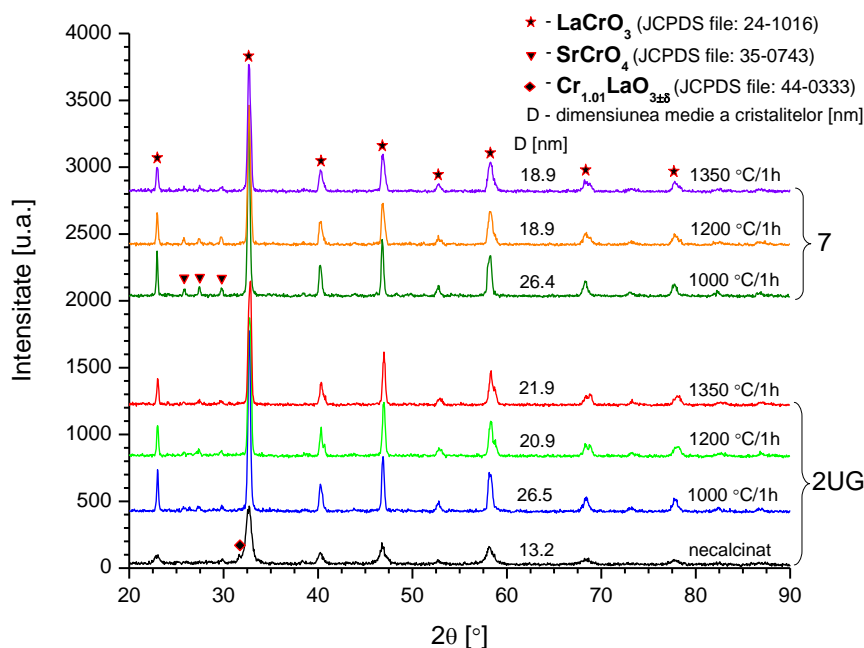


Figura 46. Spectrele de difracție RX ale pulberilor de $La_{0.7}Sr_{0.3}CrO_3$ obținut prin metoda combustiei și metoda precursorilor organici după calcinare la diverse temperaturi.

Această situație aparent anormală poate fi ușor explicată dacă se ține seama de desfășurarea reacției în stare solidă dintre $SrCrO_4$ și soluția solidă perovskitică, reacție ce implică un anumit grad de dezorganizare iar apoi reorganizare al structurii cristaline. În plus, este interesant de remarcat faptul că această comportare apare doar în cazul probelor cu un conținut mai ridicat de Sr^{2+} , $La_{0.7}Sr_{0.3}CrO_3$, nu și cazul probelor cu un conținut mai redus de Sr^{2+} , $La_{0.9}Sr_{0.1}CrO_3$ (Figura 47).

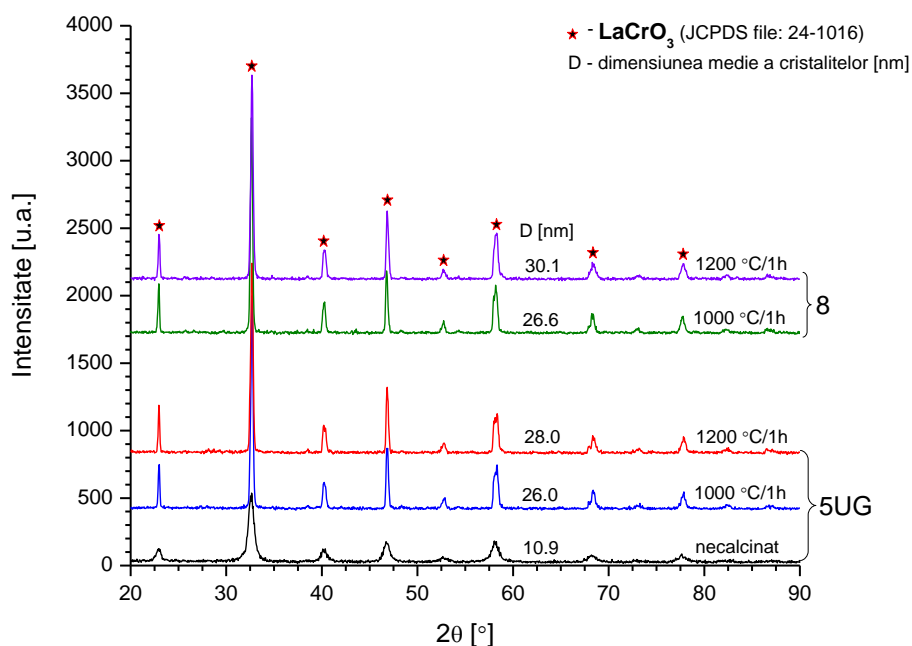
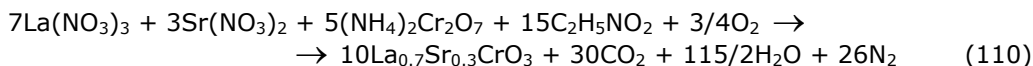


Figura 47. Spectrele de difracție RX ale $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ obținut prin metoda combustiei și metoda precursorilor organici după calcinare la diferite temperaturi.

La 1350 °C, atât în cazul metodei precursorilor organici cât și în cazul sintezei prin combustie se observă doar prezența urmelor de SrCrO_4 , ceea ce confirmă includerea aproape integrală a Sr^{2+} în structura LaCrO_3 cu formare soluției solide $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_3$ (Figura 46).

Având în vedere dificultățile întâmpinate în obținerea $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_3$ ca fază cristalină unică, s-a încercat utilizarea dicromatului de amoniu în locul azotatului de crom, cunoscut fiind faptul că la încălzire $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ se descompune auto-catalitic exoterm, conform reacției (8). În acest caz, N^{3-} se oxidează la N^0 pe seama reducerii Cr^{6+} la Cr^{3+} , atât componenta oxidantă cât și cea reducătoare aflându-se în aceeași moleculă. Pornind de la această premisă, și ținând cont de rezultatele prezentate anterior, potrivit cărora obținerea $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_3$ ca fază cristalină unică necesită tratamente termice la temperaturi mai mari de 1350 °C a fost investigată posibilitatea utilizării $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ în locul $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$.

Mizând pe caracterul exoterm și auto-catalitic al reacției de descompunere a $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, combustibilul utilizat (glicina) are rolul de a asigura reducerea $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ și $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (reacția 110).



În acest caz reacția de combustie este una extrem de energică, la fel ca proba 3G, care durează 5 secunde. Pulberea rezultată este foarte pufoasă și are o culoare maro închis. Prin difracție cu raze X (Figura 48) s-a stabilit că fazele cristaline prezente în pulberea obținută din reacția de combustie sunt soluția solidă de cromit de lantan dopat cu Sr^{2+} și $\text{Cr}_{1.01}\text{LaO}_{3+\delta}$.

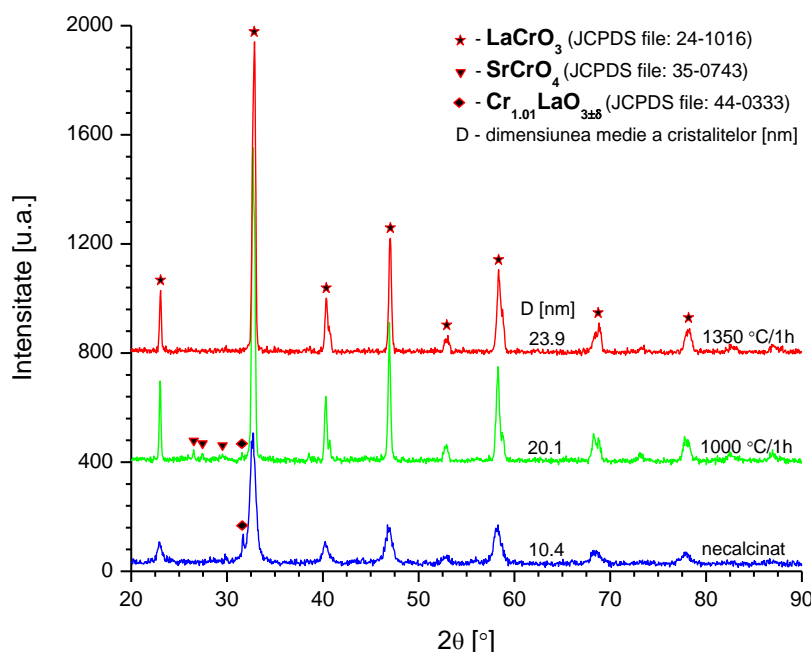


Figura 48. Spectrele de difracție RX ale pulberilor de $La_{0.7}Sr_{0.3}CrO_3$ obținute prin metoda combustiei utilizând $(NH_4)_2Cr_2O_7$ și glicină.

Prin calcinarea acestei pulberi la 1000 °C în amestec apare o nouă fază cristalină, reprezentată de $SrCrO_4$. Este interesant de remarcat faptul că, spre deosebire de probele precedente în care s-a utilizat azotat de crom, în urma calcinării la 1350 °C cu palier de o oră soluția solidă perovskitică este fază cristalină unică (Figura 48).

În cazul stoechiometriei cu un conținut mai redus de Sr^{2+} , $La_{0.9}Sr_{0.1}CrO_3$, se constată că faza cristalină dorită se obține mult mai ușor. După cum se observă din Tabelul 25, utilizarea amestecului de combustibil format din uree și glicină (proba 5UG) permite formarea $La_{0.9}Sr_{0.1}CrO_3$ direct din reacția de combustie, fără a mai necesita o etapă suplimentară de calcinare (Figura 47).

Spre deosebire de pulberile de $La_{0.7}Sr_{0.3}CrO_3$ obținute prin metoda combustiei care au o culoare maro închis înainte de calcinare și negru după calcinare, pulberile de $La_{0.9}Sr_{0.1}CrO_3$ prezintă o culoare maro care nu se modifică după calcinare. Culoarea mai deschisă a pulberilor de $La_{0.9}Sr_{0.1}CrO_3$ se poate explica prin conținutul mai redus de Sr^{2+} , ceea ce înseamnă automat și un conținut mai redus de Cr^{4+} .

Este important de precizat faptul că nu există nici un dubiu legat de faptul că culoarea maro a acestor pulberi se datorează prezenței simultane a Cr^{3+} și respectiv Cr^{4+} . Prezența carbonului rezidual este din start o explicație nesatisfăcătoare din moment ce pierderile la calcinare ale pulberilor rezultate din reacțiile de combustie sunt practic neglijabile, 1.1 %. În urma calcinării probelor 8 și 5UG la 1000 °C cu palier de o oră nu se observă nici o modificare a culorii sau a compoziției fazale, în schimb are loc o îmbunătățire a gradului de cristalinitate - ceea ce se reflectă în creșterea dimensiunii cristalitelor.

Toate aceste observații indică faptul că substituția La^{3+} cu Sr^{2+} - care presupune oxidarea parțială a Cr^{3+} la Cr^{4+} - a avut deja loc în timpul reacției de

126 Sinteza unor soluții solide oxidice prin metoda combustiei – 7

combustie. Pe de altă parte, în cazul utilizării metodei precursorilor organici formarea fazei perovskitice necesită calcinare la 1000 °C. După cum era de așteptat, creșterea temperaturii de calcinare de la 1000 °C la 1200 °C are ca rezultat creșterea dimensiunii cristalitelor (Tabelul 26).

Tabelul 26. Dimensiunea medie a cristalitelor de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$.

Nr. probă	Combustibil	Dimensiunea medie a cristalitelor [nm]			
		Necalcinat	1000 °C / 1h	1200 °C / 1h	1350 °C / 1h
1U	Uree	18.3	21.4	19.6	20.1
2UG	Uree + Glicină	13.2	26.5	20.9	21.9
3G	Glicină	13.7	19.6	-	-
5UG	Uree + Glicină	10.9	26.0	28.0	-
7	-	Amorf	26.4	18.9	18.9
8	-	Amorf	26.6	30.1	-

În cazul probelor cu conținut ridicat de Sr^{2+} , $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_3$, diferența între cele două metode de sinteză investigate este foarte mică din punct de vedere a temperaturii necesare formării soluției solide perovskitice proiectate ca fază monominerală. Trebuie precizat însă că în cazul metodei combustiei, faza perovskitică este faza principală chiar în pulberea obținută direct în urma sintezei. În plus, utilizarea glicinei pe post de combustibil cuplată cu înlocuirea $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ cu $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ permite obținerea $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_3$ roentgenografic pur după calcinare la 1350 °C timp o oră.

7.1.3. Concluzii

➤ Cele două metode de sinteză prezentate permit obținerea fazelor perovskitice proiectate, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0.1$ și 0.3), la temperaturi mai reduse comparativ cu metoda ceramică.

➤ În cazul unui conținut mai redus de Sr^{2+} , $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$, soluția solidă dorită se obține ca fază unică direct din reacția de combustie, fără a mai fi necesară calcinarea ulterioară. În cazul metodei precursorilor organici, formarea $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ presupune calcinarea la 1000 °C.

➤ Pe măsură ce conținutul de Sr^{2+} crește, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_3$, includerea acestuia în faza perovskitică se realizează mai dificil, necesitând o temperatură de calcinare mai ridicată. În pofida faptului că pulberea obținută prin metoda combustiei are ca fază principală soluția solidă proiectată, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_3$, o parte din cantitatea totală de stronțiu se află imobilizat sub formă de SrCrO_4 . În acest caz, includerea SrCrO_4 în faza perovskitică proiectată necesită calcinarea ulterioară la 1350 °C. Din acest punct de vedere rezultatele obținute în metoda combustiei sunt similare cu cele obținute în metoda precursorilor organici.

➤ Înlocuirea $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ cu $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ permite în urma calcinării la 1350 °C obținerea $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_3$ pur, ceea ce validează posibilitatea utilizării cu succes a $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ în metoda combustiei.

7.2. Sinteza unor pigmenți termorezistenți prin metoda combustiei

În general obținerea pigmenților ceramici necesită temperaturi de calcinare ce depășesc frecvent 1000 °C. Există în principal două motive pentru care sunt necesare temperaturi atât de ridicate. Primul este legat de îndeplinirea condițiilor energetice necesare includerii cationului cromofor în rețeaua cristalină gazdă. Al doilea motiv vizează asigurarea unui grad de cristalinitate cât mai ridicat a pigmentului format pentru a-i conferi acestuia rezistență la acțiunea agresivă a mediului pe care îl colorează.

Spre exemplu, în cazul obținerii pigmenților roz pe bază de rubin, Martos [231] a arătat faptul că pornind de la un amestec corespunzător de Al_2O_3 , Cr_2O_3 și diferiți mineralizatori, dezvoltarea culorii roz se realizează doar prin calcinarea amestecului de materii prime la 1300 °C cu palier de 2 ore.

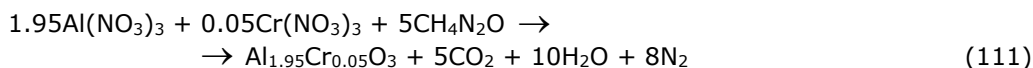
Lorenzi [232] a arătat faptul că pornind de la oxizii metalelor respective și utilizând H_3BO_3 ca mineralizator se pot obține pigmenți roz cu structură spinelică prin calcinare la 1400 °C timp de 4 ore. Datorită prezenței mineralizatorului, în compoziția fazală a pulberii rezultate alături de soluția solidă spinelică se regăsește ca fază secundară și $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$.

Pornind de la numeroasele avantaje ale metodei combustiei precum și având în vedere rezultatele proprii obținute anterior, s-a încercat obținerea unor pigmenți termorezistenți de culoare roz și respectiv albastru, obiectivul principal fiind aceea de a obține soluțiile solide vizate direct din reacția de combustie, fără calcinarea ulterioară a acestora.

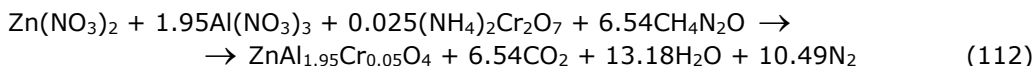
7.2.1. Condiții experimentale

În fiecare caz alegerea agentului reducător s-a făcut ținând cont de *preferințele* azotaților metalici. Stoechiometriile proiectate au vizat sinteza a trei categorii de pigmenți:

- a) pigmenți roz de tip rubin, $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, obținuți prin substituția parțială a Al^{3+} din corindon cu Cr^{3+} ;

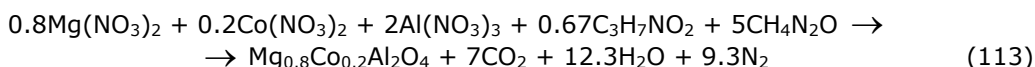


- b) pigmenți roz cu structură spinelică, $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$, rezultați prin substituția parțială a Al^{3+} din structura gahnitului (ZnAl_2O_4) cu Cr^{3+} ;



- c) pigmenți albaștrii pe bază de spinel, $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$, derivați prin substituția parțială a Mg^{2+} din structura spinelului cu Co^{2+} .

128 Sinteza unor soluții solide oxidice prin metoda combustiei – 7



Modul de lucru utilizat a fost cel indicat în Figura 7, cu mențiunea că în cazul pigmentilor roz cu structură spinelică ca sursă de Cr^{3+} s-a utilizat $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. În toate cazurile s-a lucrat cu rapoarte molare stoechiometrice azotat/combustibil, rețele fiind astfel concepute încât să rezulte o cantitate de 0.07 moli pigment.

În Tabelul 27 sunt prezentate compozițiile proiectate precum și caracteristicile pulberilor obținute în urma proceselor redox:

Tabelul 27. Pigmenți termorezistenți obținuți prin metoda combustiei.

Proba	Compoziție	Materii prime	Durata reacției [s]	S [m^2/g]	D [nm]
1	$\text{Al}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	80	29.1	33.8
2	$\text{ZnAl}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_4$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	80	21.2	23.4
3	$\text{Mg}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} + \text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$	30	8.7	14.9

Inițierea reacțiilor de combustie s-a realizat în cuptorul electric preîncălzit la 300 °C. Pulberile obținute în urma reacțiilor de combustie au fost caracterizate din punct de vedere al compoziției fazale prin intermediul difracției de raze X, utilizând un difractometru Bruker D8 Advance System dotat cu monocromator, radiația $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ (0.15406 nm). În cazul pigmentilor albaștrii pe bază de spinel radiația utilizată a fost $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ iar filtrul utilizat a fost de Zr.

Suprafața specifică (S) a pulberilor a fost determinată prin metoda BET utilizând un aparat Micromeritics ASAP 2020, gazul de adsorbție folosit fiind N_2 . Dimensiunea cristalitelor (D) s-a calculat cu relația lui Scherrer (76). În cazul pigmentilor roz și respectiv albaștrii cu structură spinelică, parametrul celulei elementare s-a calculat cu relația (77).

Caracterizarea colorimetrică a pigmentilor obținuți prin metoda combustiei s-a realizat prin trasarea spectrelor electronice de reflexie difuză utilizând un spectrometru SPEKOL 10 Karl Zeiss-Jenna, precum și prin testarea efectivă a acestora în colorarea unei glazuri transparente pentru faianță de menaj. Cantitatea de pigment utilizată în colorarea glazurii a fost de 5 %, iar temperatura de ardere a acestora a fost de 1160 °C cu palier de 30 minute.

7.2.2. Rezultate și discuții

7.2.2.1. Pigmenți roz pe bază de rubin, $\text{Al}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$

De o foarte mare importanță s-a dovedit a fi maniera în care se realizează inițierea reacției de combustie. În Figura 49 este prezentată pulberea 1 obținută în urma reacției de combustie inițiată pe cuibul electric preîncălzit la 300 °C.

Se observă în primul rând faptul că, din punct de vedere al culorii pulberii, aceasta nu este omogenă. În timp ce în zona centrală pulberea prezintă o culoare roz intensă, restul pulberii are o culoare verzuie, pe alocuri cu urme de galben, ceea

ce sugerează gradientul de temperatură foarte mare care există în regiuni diferite în timpul desfășurării reacției redox. Culoarea mult diferită a pulberii reflectă pe de-o parte distribuția neuniformă a temperaturii, iar pe de altă parte sugerează prezența a trei tipuri de cationi de crom.



Figura 49. Pulberea de $\text{Al}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ obținută în urma reacției redox inițiată pe cuibul electric.

Astfel, în zona cu temperatura cea mai mică, la periferia probei, cromul adoptă cifra de oxidare +6, conferind pulberii o culoare galbenă, specifică Cr^{6+} . Aproximarea de zona centrală conduce la creșterea temperaturii, motiv pentru care echilibrului redox $\text{Cr}^{6+} \leftrightarrow \text{Cr}^{3+}$ se deplasează înspre cifra de oxidare inferioară. Cu toate că temperatura dezvoltată în această regiune este mai ridicată, aceasta este totuși insuficientă pentru realizarea substituției $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$. Datorită acestui fapt, în probă sunt prezente legături de tipul Cr-O-Cr și nu Al-O-Cr, motiv pentru care pulberea are culoarea verde. În zona de temperatură maximă, care corespunde zonei centrale, cationii metalici posedă suficientă mobilitate încât substituția $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ decurge fără probleme. Datorită prezenței legăturilor Al-O-Cr și deci comprimării cationilor de Cr^{3+} pulberea prezintă culoarea roz, specifică rubinului.

În altă ordine de idei, diferența de temperatură din diferitele zone ale amestecului de reacție poate fi corelată cu pierderile de căldură mult mai importante care se realizează la periferia amestecului de materii prime. Înlăturarea acestui neajuns poate fi realizată prin inițierea reacției de combustie într-o încălzire preîncălzită, cum este un cuptor electric sau un cuptor cu microunde.



Figura 50. Amestecul precursor, respectiv pigmentul roz ($\text{Al}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$) rezultat din combustie.

În Figura 50 sunt prezentate comparativ amestecul precursor de culoare verde format din $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ și uree, respectiv pigmentul de culoare roz, obținut în urma desfășurării reacției de combustie în cuptorul electric preîncălzit la $300\text{ }^\circ\text{C}$. Reacția de combustie durează 80 de secunde, timp în care amestecul de materii prime ajunge la incandescență. După finalizarea reacției se obține o pulbere roz, omogenă din punct de vedere a culorii. Suprafața specifică a pulberii astfel preparare a fost de $29.1\text{ m}^2/\text{g}$, iar dimensiunea cristalitelor a fost de 33.8 nm .

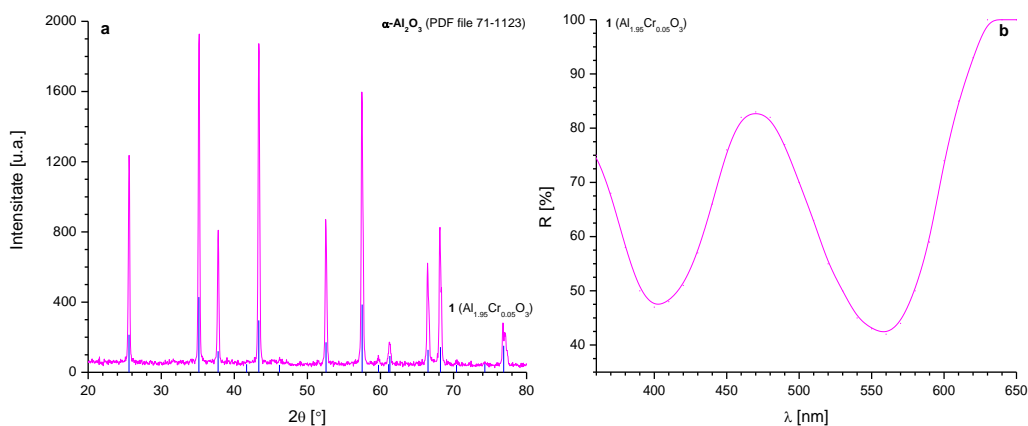


Figura 51. Spectrul RX (a) și spectrul de reflexie difuză (b) a pigmentului roz, $\text{Al}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$, obținut prin metoda combustiei.

Atât culoarea pulberii rezultate cât și compoziția fazală a acesteia confirmă formarea soluției solide, $\text{Al}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ (Figura 51a), cu includerea Cr^{3+} în structura corindonului. Spectrul de reflexie difuză al probei 1 (Figura 51b) prezintă o alură similară cu cel al pigmentilor roz pe bază de rubin prezentat în literatura de specialitate [231]. Cele două benzi de absorbție, situate la 400 nm și respectiv 530 nm sunt atribuite tranzițiilor ${}^4\text{T}_{1g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$, respectiv ${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$ ale Cr^{3+} .

7.2.2.2. Pigmenți roz cu structură spinelică, $\text{ZnAl}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_4$

În Figura 52 este prezentat amestecul precursor, respectiv pigmentul roz cu structură spinelică, $\text{ZnAl}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_4$, obținut prin metoda combustiei.



Figura 52. Amestecul precursor, respectiv pigmentul roz ($\text{ZnAl}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_4$) obținut prin combustie.

În acest caz, reacția de combustie este atât de energetică încât capsula se sparge, iar ceea ce se observă în Figura 52 este de fapt partea inferioară a capsulei. În pofida duratei scurte a reacției de combustie, condițiile existente în amestecul de reacție sunt suficiente pentru a asigura formarea $\text{ZnAl}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_4$ (Figura 53a) cu o dimensiune medie a cristalitelor de 23.4 nm. Suprafața specifică a pulberii rezultate în urma procesului redox a fost de 21.2 m^2/g .

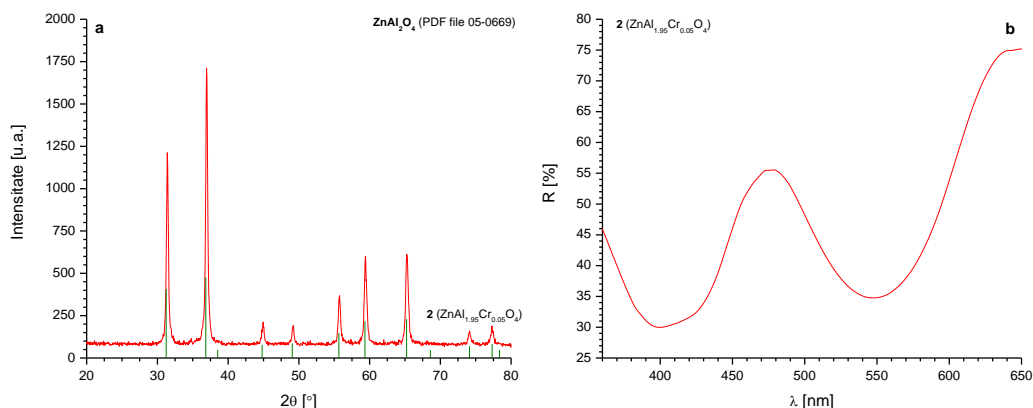


Figura 53. Spectrul RX (a) și spectrul de reflexie difuză (b) al pigmentului roz cu structură spinelică, $\text{ZnAl}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_4$, obținut prin metoda combustiei.

În acest caz, substituția parțială a Al^{3+} ($r = 0.51 \text{ \AA}$) cu Cr^{3+} ($r = 0.63 \text{ \AA}$) se reflectă atât în creșterea parametrului celulei elementare de la 8.084 Å (valoarea aferentă ZnAl_2O_4) la 8.273 Å (în cazul $\text{ZnAl}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_4$) cât și în deplasarea maximelor de difracție înspre unghiuri ceva mai mari (Figura 53a). Spectrul de reflexie difuză al pigmentului 2, prezentat în Figura 53b seamănă foarte mult cu cel al pigmentului roz pe bază de rubin (Figura 51b), ceea ce se explică prin prezența aceluiași cation cromofor (Cr^{3+}) și deci mecanismul identic de producere a culorii.

7.2.2.3. Pigmenți albaștrii cu structură spinelică, $\text{Mg}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4$

Dacă în cazul pigmenților termorezistenți pe bază de rubin și respectiv spinel de zinc, în literatura de specialitate există o pleiadă de articole care denotă preocuparea specialiștilor pentru obținerea acestor pigmenți, nu același lucru se poate spune și despre pigmenții albaștrii de tipul $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$. În general, atunci când se discută despre pigmenți albaștrii având ca și cromofor ionul Co^{2+} , majoritatea autorilor urmăresc includerea Co^{2+} în structura cristalină a ZnAl_2O_4 [30,233] sau pur și simplu obținerea CoAl_2O_4 [234].

Prin urmare, obținerea unor pigmenți albaștrii de tipul $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ constituie o abordare originală atât din punct de vedere al compusului vizat cât și din punct de vedere al metodei de obținere aplicată.

Utilizarea unui amestec de combustibili format din uree și β -alanină alături de azotații metalelor corespunzătoare conduce la desfășurarea unei reacții de combustie foarte energice. Procesul de combustie durează 30 de secunde, timp în care amestecul de materii prime se transformă într-o pulbere albastră, omogenă și foarte friabilă (Figura 54), având o suprafață specifică de 8.7 m^2/g .

Prin difracție de raze X s-a stabilit că singura fază cristalină prezentă pe spectrul de difracție (Figura 55a) este soluția solidă proiectată, $\text{Mg}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4$.



Figura 54. Pigmentul albastru ($\text{Mg}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4$) obținut prin combustie.

Și în acest caz, substituția cationului de Mg^{2+} ($r = 0.66 \text{ \AA}$) cu un cation cu rază mai mare, așa cum este Co^{2+} ($r = 0.72 \text{ \AA}$), are drept consecință creșterea parametrului celulei elementare de la 8.083 \AA (valoarea corespunzătoare MgAl_2O_4) la 8.103 \AA (în cazul $\text{Mg}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4$).

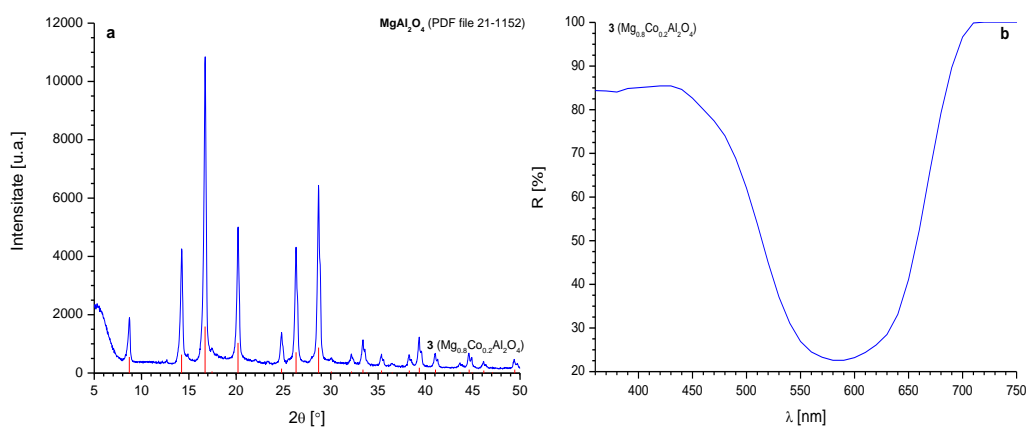


Figura 55. Spectrul RX (a) și spectrul de reflexie difuză (b) al pigmentului albastru cu structură spinelică, $\text{Mg}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4$, obținut prin metoda combustiei.

Banda largă de absorbție situată între 550-630 nm prezentă pe spectrul de reflexie difuză al pigmentului albastru, $\text{Mg}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4$, (Figura 55b) confirmă prezența Co^{2+} în coordonare tetraedrică, fiind atribuită tranziției ${}^4\text{T}_1(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{A}_2\text{g}(\text{F})$.

Testarea pigmentilor în colorarea unei glazuri transparente pentru faianță de menaj ($1160 \text{ }^\circ\text{C}$ timp de 30 minute) a arătat faptul că între comportarea pigmentilor sintetizați prin metoda combustiei și cea a pigmentilor de același tip structural dar obținuți prin metoda clasică, în condițiile unui consum energetic mult mai mare, nu există diferențe majore. Pigmenții roz cu structură spinelică și cei pe bază de rubin nu rezistă la agresivitatea topiturii generatoare de glazură [235].



Figura 56. $Mg_{0.8}Co_{0.2}Al_2O_4$ testat în colorarea unei glazuri transparente de faianță de menaj.

Trebuie menționat însă că aceeași comportare o prezintă și pigmenții similari, obținuți prin procedeul clasic. Acești pigmenți prezintă însă interes pentru colorarea unor matrici mai puțin agresive, de tipul emailurilor de acoperire pentru obiecte de menaj. Rezultate bune s-au înregistrat în cazul pigmentului albastru cu structură spinelică (Figura 56), $Mg_{0.8}Co_{0.2}Al_2O_4$, care conferă glazurii o culoare albastră plăcută.

7.2.3. Concluzii

➤ Alegerea rațională a combustibilului permite utilizarea cu succes a metodei combustiei în sinteza unor pigmenți ceramici de culoare roz ($Al_{1.95}Cr_{0.05}O_3$, $ZnAl_{1.95}Cr_{0.05}O_4$), respectiv albastru ($Mg_{0.8}Co_{0.2}Al_2O_4$).

➤ Obținerea acestor pigmenți se realizează în condiții mult mai avantajoase din punct de vedere economic, nefiind nevoie de etapele de calcinare și respectiv măcinare, indispensabile altor metode de sinteză. În plus, suprafețele specifice ale pigmenților obținuți prin metoda combustiei sunt de aproximativ 10 ori mai mari comparativ cu cele ale pigmenților similari obținuți prin metoda clasică.

➤ Pigmenții roz pe bază de rubin ($Al_{1.95}Cr_{0.05}O_3$) și respectiv spinel ($ZnAl_{1.95}Cr_{0.05}O_4$) nu rezistă în colorarea glazurii transparente pentru faianța de menaj în care au fost testați. Se impune însă precizarea că o comportare similară prezintă pigmenții de același tip obținuți prin metoda clasică. Pigmentul albastru cu structură spinelică ($Mg_{0.8}Co_{0.2}Al_2O_4$) se comportă satisfăcător în colorarea aceleiași glazuri, cu păstrarea nuanței specifice.

➤ Nu în ultimul rând, prin gradul avansat de dispersie - rezultat direct din sinteză, fără să necesite un *efort* de măcinare - pigmenții obținuți prin metoda combustiei deschid o nouă perspectivă de realizare a unor acoperiri colorate de temperaturi joase cum sunt cele de tipul "firing laser".

8. Concluzii generale

A fost realizată o abordare originală și sistematică a metodei combustiei, făcând în primul rând o distincție netă între ceea ce înseamnă SHS (varianta descoperită de Merzhanov în 1967) și respectiv LCS (varianta descoperită de Patil în 1988).

În urma studiului reactivității individuale a azotaților metalici în raport cu diferiți combustibili (ureea, glicina, β -alanina) s-a stabilit că, comportarea la încălzire a amestecurilor de azotați metalici și combustibili variază în limite foarte largi, de la reacții care practic nu se produc până la reacții care decurg cu viteză foarte mare, de tipul exploziilor. Această comportare diferită sugerează faptul că există o predicție a azotaților metalici pentru anumiți combustibili și deci nu orice azotat metalic reacționează în orice condiții cu orice combustibil.

S-a arătat faptul că există o corespondență între temperatura de descompunere a azotatului metalic și cea a combustibilului:

- aceasta înseamnă că azotații metalici care se descompun la temperatură mai ridicată, așa cum sunt azotații metalelor alcaline sau alcalino-pământoase reacționează mai bine cu acei combustibili care se descompun practic în același interval de temperatură.
- pe de altă parte, s-a arătat faptul că azotații metalelor tranziționale, respectiv azotatul de aluminiu, care încep să se descompună la o temperatură mult mai joasă reacționează mai bine cu combustibili care se descompun în intervalul respectiv de temperatură.

Rezultatele experimentale au demonstrat că factorul determinant în inițierea și ulterior propagarea reacțiilor de combustie nu este prezența unor combinații complexe, a căror formare - mai ales în cazul cationilor metalelor tranziționale - nu este exclusă, ci suprapunerea intervalelor de temperatură la care azotatul metalic și combustibilul utilizat pot interacționa.

Pe lângă uree, glicină și β -alanina, s-au utilizat în premieră noi agenți reducători (monoetanolamină, trietanolamină, trihidroximetilaminometan și trietilentetramină), contribuind în modul acesta la diversificarea gamei de combustibili cu aplicații în metoda combustiei.

Unul dintre factorii care influențează în măsură decisivă caracteristicile pulberii rezultate este natura combustibilului utilizat. Influența acestui parametru a fost discutată în detaliu în cazul concret al obținerii α - Al_2O_3 pornind de la azotat de aluminiu și diverși combustibili. S-a arătat faptul că se pot obține pulberi amorfe sau foarte bine cristalizate (α - Al_2O_3) în funcție de condițiile lucru.

Combustibilul optim pentru azotatul de aluminiu s-a dovedit a fi ureea, acesta fiind singurul agent reducător în măsură să asigure formarea corindonului (α - Al_2O_3) direct din reacția de combustie, fără nici un tratament termic suplimentar. În cazul utilizării unei cantități stoichiometrice de uree se pot obține granule de α - Al_2O_3 mai mici de 30 μm , care prezintă un aspect solzos și neregulat. Suprafața specifică a acestei pulberi a fost de 24.0 m^2/g .

Utilizarea altor combustibili (glicină, β -alanina, monoetanolamină, trietanolamină, trihidroximetilaminometan, trietilentetramină) conduce la obținerea unor pulberi amorfe, impurificate cu carbon rezidual provenit din desfășurarea incompletă a reacției de combustie. În acest caz, îndepărtarea carbonului rezidual precum și asigurarea energiei necesare cristalizării α - Al_2O_3 necesită tratamente

termice la temperaturi mai mari de 1000 °C. Excepție face pulberea obținută cu monoetanolamina, care după calcinare la 1000 °C timp de o oră trece în α -Al₂O₃.

Absența reacției de combustie dintre azotatul de aluminiu și trietanolamină, confirmată și de analizele termice efectuate, a fost corelată cu temperatura mult prea ridicată de descompunere a trietanolaminei în raport cu cea a azotatului de aluminiu. La baza comportării atât de diferite a azotaților metalici în raport cu diferiți combustibili se află mecanismul de inițiere a reacțiilor de combustie, care se bazează în esență pe descompunerea simultană a azotatului metalic și combustibilului, inițierea reacției de combustie desfășurându-se practic între produșii gazoși de descompunere ai celor doi reactanți.

Un alt parametru care influențează modul de desfășurare a proceselor de combustie și implicit caracteristicile produsului de reacție s-a dovedit a fi raportul molar combustibil/azotat metalic. În cazul amestecului binar uree-azotat de aluminiu, rezultatele experimentale au arătat că în cazul utilizării unor rapoarte molare cu deficit de uree, reacția de combustie nu se produce iar pulberea rezultată este amorfă, având o suprafață specifică de 424 m²/g.

În cazul utilizării unor rapoarte molare stoechiometrice sau cu exces de combustibil s-a constatat că există o dependență parabolică între suprafața specifică a pulberilor rezultate (sau pierderea la calcinare a acestora) și raportul molar uree/azotat de aluminiu, această evoluție fiind pusă pe seama consumului parțial al ureei în reacția de hidroliză. Pe de altă parte, utilizarea unui exces din ce în ce mai mare de uree are drept consecință accelerarea reacțiilor de combustie. Pentru rapoarte molare uree/azotat de aluminiu ce depășesc valoarea de 6.25 se înregistrează o modificare a compoziției fazale a pulberii în sensul scăderii proporției de α -Al₂O₃ și creșterii celei de γ -Al₂O₃.

Comportarea la încălzire a amestecurilor stoechiometrice de azotat de magneziu și uree, glicină, β -alanina, monoetanolamină, trietanolamină, trihidroximetilaminometan, trietilentetramină a relevat faptul că efectul exoterm al reacției de combustie este practic inexistent în cazul ureei, deoarece reacția de combustie nu are loc. Pe de altă parte, rezultatele experimentale au arătat că monoetanolamina și respectiv β -alanina generează reacțiile de combustie cele mai puternic exoterme, conducând la obținerea unor pulberi de periclaz, MgO, cu dimensiunea medie a cristalitelor de 14.3 nm și respectiv 18.0 nm.

Existența unei afinități a azotaților metalici pentru anumiți combustibili conduce în mod logic la concluzia că în cazul sintezei compușilor oxidici în care intervin cationi metalici ai căror azotați manifestă o reactivitate net diferită în raport cu unul și același combustibil trebuie să se utilizeze amestecuri de combustibili.

S-a elaborat astfel o nouă variantă a metodei combustiei [236] diferită de cea propusă de Patil prin aceea că alegerea agentului reducător se face ținând cont de reactivitatea individuală a azotaților metalici în raport cu diferiți combustibili. Superioritatea acestei variante, comparativ cu varianta inițială a metodei combustiei - în care se utilizează un singur combustibil - a fost confirmată de rezultatele excelente obținute în sinteza unor compuși oxidici (MgAl₂O₄, Ca₃Al₂O₆, CaAl₁₂O₁₉) și soluții solide oxidice de interes practic (La_{1-x}Sr_xCrO₃, Al_{1.95}Cr_{0.05}O₃, ZnAl_{1.95}Cr_{0.05}O₄, Mg_{0.8}Co_{0.2}Al₂O₄).

În plus, această idee a stat la baza elaborării cererii de brevet OSIM cu numărul A/00216/2008.

În cazul sintezei spinelului de magneziu prin metoda combustiei, utilizarea unui singur combustibil (indiferent care este acesta: uree, glicină, β -alanină, monoetanolamină, trietanolamină, trihidroximetilaminometan, trietilentetramină), are drept consecință obținerea unor pulberi practic amorfe și puternic impurificate

cu carbon rezidual. Obținerea fazei cristaline proiectate, $MgAl_2O_4$, se realizează doar după calcinarea acestor pulberi la 900 °C timp de o oră. Dintre toți combustibilii utilizați, se distinge trietilentetramina care - după calcinare la 900 °C timp de o oră - conduce la formarea unei pulberi spinelice cu o suprafață specifică de 62.9 m²/g.

Aceasta înseamnă că în cazul utilizării unui singur combustibil, așa cum se procedează în întreaga literatură de specialitate, avantajele utilizării metodei combustiei sunt ca și inexistente, deoarece etapa de calcinare este indispensabilă pentru formarea compusului cristalin vizat.

Marele avantaj al utilizării unor amestecuri de combustibili - alese în mod rațional, pe baza preferinței azotaților de magneziu și aluminiu - formate din uree și monoetanolamină sau β -alanină este acela că permite desfășurarea unor reacții de combustie suficient de energice, încât asigură formarea unor pulberi spinelice ($MgO \cdot Al_2O_3$) pure, bine cristalizate și cu pierderi la calcinare neglijabile direct din reacția de combustie, fără alte tratamente termice. Amestecul de combustibili format din uree și monoetanolamină are ca rezultat obținerea unei pulberi spinelice cu cristalite de 27.5 nm și o suprafață specifică de 33.8 m²/g. În cazul amestecului de uree și β -alanină suprafața specifică a pulberii obținute a fost de 9.2 m²/g iar dimensiunea medie a cristalitelor a fost de 26.2 nm.

Utilizarea aceluiași raționament s-a dovedit de bun augur și în cazul sintezei aluminatului tricalcic, $3CaO \cdot Al_2O_3$. Acesta nu s-a format în nici una din pulberile obținute utilizând un singur combustibil. Pornind de la amestec de azotat de calciu și aluminiu destinat obținerii C_3A și o cantitate stoechiometrică de uree s-a constatat că nu are loc nici o reacție de combustie. Singurele maxime de difracție prezente pe spectrul RX al pulberii rezultate sunt atribuite $Ca(NO_3)_2$ cristalizat cu un număr variabil de molecule de apă.

În cazul utilizării glicinei sau β -alaninei, reacțiile de combustie sunt vizibile, rapide însă nu foarte puternice. În consecință pulberile obținute au o culoare cenușie iar singura fază cristalină decelabilă în spectrul RX a fost în ambele cazuri calcitul, $CaCO_3$. Mai mult decât atât, prin calcinarea pulberilor rezultate din varianta tradițională a metodei combustiei (cu un singur combustibil) la 900 °C cu palier de o oră se obține un amestec polifazic de $Ca_3Al_2O_6$, $C_{12}A_{14}O_{33}$ și CaO , obținerea $Ca_3Al_2O_6$ ca fază monominerală necesitând un tratament termic de 48-72 de ore la 1050 °C.

Utilizarea unui amestec de combustibili format din uree (destinată azotatului de aluminiu) și β -alanină (destinată azotatului de calciu) are ca rezultat maximizarea efectului exoterm asociat reacției de combustie și formarea unei pulberi albe în doar 60 de secunde, în care $3CaO \cdot Al_2O_3$ este fază cristalină unică. Dimensiunea medie a cristalitelor de $3CaO \cdot Al_2O_3$ a fost de 33.3 nm.

Abordarea sintezei hibonitului, $CaO \cdot 6Al_2O_3$, prin metoda combustiei a fost oarecum o provocare pentru a testa limitele variantei propuse (utilizarea unor amestecuri de combustibili alese pe baza reactivității fiecărui azotat metalic în parte).

Ureea conduce la desfășurarea unei reacții de combustie ce durează 50 de secunde, pulberea albă rezultată fiind un amestec de $CaO \cdot 6Al_2O_3$ și $\alpha-Al_2O_3$. β -alanina reacționează mult mai lent (180 secunde) cu amestecul de azotați de calciu și aluminiu destinat obținerii $CaO \cdot 6Al_2O_3$, pulberea cenușie rezultată fiind amorfă. După calcinare la 900 °C timp de o oră, din pulberea amorfă obținută în cazul β -alaninei cristalizează $\gamma-Al_2O_3$. În cazul probei obținută prin utilizarea ureei ca și combustibil, chiar și după calcinare la 900 °C cu palier de o oră, alături de $CaO \cdot 6Al_2O_3$ încă se mai află și $\alpha-Al_2O_3$. Obținerea $CaO \cdot 6Al_2O_3$ ca fază unică se realizează doar în urma calcinării pulberilor respective la 1200 °C timp de 48 de ore.

Pe de altă parte, amestecul de combustibili format din uree și β -alanină reacționează în 20 de secunde cu amestecul de azotați de calciu și aluminiu, conducând la formarea $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ca fază cristalină unică direct din procesul de combustie. Dimensiunea medie a cristalitelor de $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ a fost de 32.6 nm.

În cazul cordieritului, $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$, rezultatele experimentale au arătat faptul că formarea acestuia nu se realizează direct din reacția de combustie nici măcar atunci când se utilizează amestecuri de combustibili. Aceasta se datorează prezenței SiO_2 inert din punct de vedere redox, care preia o fracțiune importantă din entalpia reacției de combustie reducând temperatura din amestecul de materii prime. Formarea cordieritului (indialit) se realizează indirect începând cu 1200 °C prin intermediul reacției în stare solidă dintre spinel și cristobalit.

Datorită acestui mecanism, formarea indialitului este puternic influențată de gradul de reactivitate al spinelului care apare ca intermediar direct din reacția de combustie, precum și de suprafața de contact dintre granulele de spinel și cele de cristobalit. Cu cât spinelul care se formează ca intermediar are o suprafață specifică mai mare și deci este mai reactiv, cu atât formarea indialitului decurge mai ușor.

Așa se explică faptul că în cazul pulberii obținute cu trietilentetramină și ulterior calcinată la 1300 °C, α -cordieritul este practic fază unică, în timp ce în proba obținută cu amestec de combustibili format din uree și monoetanolamină și calcinată în aceleași condiții mai există încă cristobalit și spinel nereacționați. De o mare importanță s-a dovedit și modul în care se realizează calcinarea, fiind recomandată mojararea în prealabil a produsului foarte voluminos ce rezultă din reacția de combustie, contribuind în modul acesta la creșterea suprafeței de contact dintre spinel și cristobalit.

În cazul sintezei soluțiilor solide de tipul $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0.1$ și 0.3) s-a constatat că obținerea compusului proiectat ca fază cristalină unică depinde în mare măsură de gradul de substituție al La^{3+} cu Sr^{2+} . Cu cât conținutul de Sr^{2+} este mai mare, cu atât probabilitatea de formare a SrCrO_4 este mai mare iar includerea ulterioară a acestuia în structura $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ necesită o temperatură mai ridicată de calcinare.

Astfel, pentru $x = 0.3$, pulberile rezultate în urma proceselor de combustie conțin $\text{LaCrO}_3:\text{Sr}^{2+}$ ca fază cristalină principală (cu cristalite ce variază în funcție de combustibilul utilizat de la 13.2 nm la 18.3 nm), însă alături de aceasta mai există și mici cantități de $\text{Cr}_{1.01}\text{LaO}_{3\pm\delta}$. Prin calcinarea pulberilor la 1000 °C timp de o oră se produce o îmbunătățire a gradului de cristalinitate a $\text{LaCrO}_3:\text{Sr}^{2+}$, ceea ce se reflectă în creșterea dimensiunii cristalitelor la valori de peste 20 nm. Pe de altă parte, pe spectrele RX se constată dispariția maximelor de difracție corespunzătoare $\text{Cr}_{1.01}\text{LaO}_{3\pm\delta}$ și apariția maximelor aferente SrCrO_4 , care se regăsesc chiar și pe spectrele înregistrate pe pulberile calcinate la 1350 °C timp de o oră.

Înlocuirea $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ cu $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ și utilizarea glicinei pe post de combustibil a dat cele mai bune rezultate, permițând obținerea unor pulberi nanocristaline (10.4 nm) de $\text{LaCrO}_3:\text{Sr}^{2+}$. Și în acest caz apar ca faze intermediare $\text{Cr}_{1.01}\text{LaO}_{3\pm\delta}$ și respectiv SrCrO_4 , însă la 1350 °C $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ este fază unică, dimensiunea medie a cristalitelor fiind de 23.9 nm.

În cazul utilizării metodei bazată pe descompunerea combinațiilor complexe, pe intervalul de temperatură 1000 °C - 1350 °C fazele cristaline decelabile pe spectrele de difracție RX sunt $\text{LaCrO}_3:\text{Sr}^{2+}$ și SrCrO_4 . La 1350 °C, dimensiunea cristalitelor de $\text{LaCrO}_3:\text{Sr}^{2+}$ a fost de 18.9 nm. În cazul stoechiometriei cu $x = 0.1$, soluția solidă proiectată ($\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$) se formează direct din reacția de combustie, dimensiunea medie a cristalitelor rezultate fiind de 10.9 nm. Spre deosebire de metoda combustiei, unde formarea $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ practic nu necesită calcinarea

pulberii obținute în urma desfășurării reacției redox, în cazul metodei combinațiilor complexe, formarea $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ se realizează doar în urma calcinării la 1000 °C timp de o oră. Dimensiunea cristalitelor obținute în acest caz a fost de 26.6 nm.

Avantajele caracteristice sintezei compușilor oxidici prin metoda combustiei - derivate din omogenitatea maximă a amestecului inițial - precum și noutatea utilizării amestecurilor de combustibili au fost valorificate în sinteza unor pigmenți termorezistenți bazată pe substituții izomorfe:

- s-au obținut pigmenți roz de tip rubin ($\text{Al}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$) și pigmenți roz pe bază de gahnit ($\text{ZnAl}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_4$) prin inițierea reacției de combustie la 300 °C, fără calcinare ulterioară.
- de asemenea, s-au obținut pigmenți albaștrii ($\text{Mg}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4$) derivați de la spinelul de magneziu prin substituția parțială a Mg^{2+} cu Co^{2+} . Testarea acestor pigmenți în colorarea unei glazuri transparente pentru faianță de menaj (1160 °C) a demonstrat o comportare corespunzătoare.

În pofida apariției ei destul de recente, varianta metodei combustiei în care se utilizează combustibili organici (LCS) a reușit, cel puțin la nivel de laborator, să se impună în domeniul obținerii pulberilor ceramice cu reactivitate ridicată, astfel că la ora actuală ea concurează cu succes metode neconvenționale de sinteză mult mai costisitoare, cum sunt: piroliza unor aerosoli, metoda crio-chimică, metoda sol-gel, descompunerea termică a unor combinații complexe, sinteza solvotermală, metoda Pechini etc. În plus, dacă se ține cont de diversitatea materialelor care pot fi obținute prin metoda combustiei în ansamblu (SHS + LCS) atunci se constată că, de departe, această metodă deține supremația.

Rezultatele cercetărilor efectuate în cadrul tezei de doctorat au constituit obiectul a:

- a) 9 lucrări științifice publicate în țară sau în străinătate, dintre care 5 în reviste cotate ISI;
- b) 10 lucrări comunicate la manifestări științifice din țară sau din străinătate;
- c) 2 cărți, dintre care una în calitate de prim autor;
- d) 1 cerere de brevet de invenție OSIM, înregistrată cu numărul A/00216/2008;
- e) 1 proiect de cercetare pentru tineri doctoranzi (TD 164/09.10.2007, Director de proiect).

Bibliografie

1. S.K. Roy: Explosion that Creates Materials, Everyman's Science, vol. 39, 2004, p. 140-146, 2004;
2. R.W. Cahn: The Coming of Materials Science, Pergamon Materials Series, Elsevier Science Ltd, 2001;
3. R. Valenzuela: Magnetic Ceramics, Cambridge University Press, 1994;
4. P.R. Rios, Jr.F. Siciliano, H.R.Z. Sandim, R.L. Plaut, A.F. Padilha: Nucleation and Growth During Recrystallization, Mat. Res., vol. 8, p. 225-238, 2005;
5. S.J.L. Kang: Sintering. Densification, Grain Growth & Microstructure, Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005;
6. R.C. Ropp: Solid State Chemistry, Elsevier Science Ltd, 2003;
7. A.K. Cheetham, P. Day: Solid State Chemistry Techniques, Clarendon Press, Oxford, 1988;
8. I. Lazău, C. Păcurariu, Z. Ecsedi, **R. Ianoș**: Metode neconvenționale utilizate în sinteza compușilor oxidici, Editura Politehnica, Timișoara, 2006;
9. A.G. Merzhanov, I.P. Borovinskaya: Self-Propagating High-Temperature Synthesis Of Refractory Inorganic Compounds, Doklady Akademii Nauk SSSR, vol. 204, p. 366-369, 1972;
10. A.G. Merzhanov: The chemistry of self-propagating high-temperature synthesis, J. Mater. Chem., vol. 14, p. 1779-1786, 2004;
11. M. Tinnesand: Mighty Thermite, ChemMatters, February, p. 14-15, 2002;
12. V.V. Barzykin: Initiation of SHS processes, Pure&Appl. Chem., vol. 64, p. 909-918, 1992;
13. V.I. Yukhvid: Modifications of SHS processes, Pure&Appl. Chem., vol. 64, p. 977-988, 1992;
14. S. Ekambaram, K.C. Patil, M. Maaza: Synthesis of lamp phosphors: facile combustion approach, J. Alloys Compd., vol. 393, p. 81-92, 2005;
15. K.C. Patil, S.T. Aruna, S. Ekambaram: Combustion synthesis, Curr. Opin. Solid St. M., vol. 2, p. 158-165, 1997;
16. K.C. Patil, S.T. Aruna, T. Mimani: Combustion synthesis: an update, Curr. Opin. Solid St. M., vol. 6, p. 507-512, 2002;
17. A. Civera, M. Pavese, G. Saracco, V. Specchia: Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion, Catal. Today, vol. 83, p. 199-211, 2003;
18. T. Mimani: Fire Synthesis. Preparation of Alumina Products, Resonance, February, p. 50-57, 2000;
19. G.T. Fey, Y. Cho, T.P. Kumar: A TEA-starch combustion method for the synthesis of fine-particulate LiMn_2O_4 , Mater. Chem. Phys., vol. 87, p. 275-284, 2004;
20. B. Vogelsanger: Chemical Stability, Compatibility and Shelf Life of Explosives, Chimia, vol. 58, p. 401-408, 2004;
21. H. Bircher: Explosive Substances and Their Applications: An Overview, Chimia, vol. 58, p. 355-362, 2004;
22. B. Berger: Military Pyrotechnics, Chimia, vol. 58, p. 363-368, 2004;
23. J. McKittrick, L.E. Shea, C.F. Bacalski, E.J. Bosze: The influence of processing parameters on luminescent oxides produced by combustion synthesis, Displays, vol. 19, p. 169-172, 1999;

24. R. Garcia, G.A. Hirata: New combustion synthesis technique for the production of $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ powders: Hydrazine/metal nitrate method, *J. Mater. Res.*, vol. 16, p. 1059-1065, 2001;
25. J.J. Kingsley, K.C. Patil: A novel combustion process for the synthesis of fine particle α -alumina and related oxide materials, *Mater. Lett.*, vol. 6, p. 427-432, 1988;
26. A.S. Mukasyan, C. Costello, K.P. Sherlock, D. Lafarga, A. Varma: Perovskite membranes by aqueous combustion synthesis: synthesis and properties, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 25, p. 117-126, 2001;
27. S. Ekambaram, K.C. Patil: Combustion synthesis of yttria, *J. Mater. Chem.*, vol. 5, p. 905-908, 1995;
28. O. Ozuna, G.A. Hirata, J. McKittrick: Pressure influenced combustion synthesis of γ - and α - Al_2O_3 nanocrystalline powders, *J. Phys.: Condens. Mat.*, vol. 16, p. 2585-2591, 2004;
29. C.H. Jung: Sintering characterization of Li_2TiO_3 ceramic breeder powders prepared by the solution combustion synthesis process, *J. Nucl. Mater.*, vol. 341, p. 148-152, 2005;
30. T. Mimani, S. Ghosh: Combustion synthesis of cobalt pigments: Blue and pink, *Current Science*, vol. 78, p. 892-896, 2000;
31. A. Malecki, B. Malecka: Formation of N_2O during thermal decomposition of d-metal hydrates nitrates, *Thermochim. Acta*, vol. 444, p. 35-38, 2006;
32. E. Beral, M. Zapan: *Chimie anorganică*, p. 449-450, Ediția a treia, Ed. Tehnică, București, 1968;
33. D.A. Fumo, M.R. Morelli, A.M. Segadaes: Combustion Synthesis of Calcium Aluminates, *Mater. Res. Bull.*, vol. 31, p. 1243-1255, 1996;
34. D.A. Fumo, J.R. Jurado, A.M. Segadaes, J.R. Frade: Combustion Synthesis of Iron-Substituted Titanate Perovskites, *Mater. Res. Bull.*, vol. 32, p. 1459-1470, 1997;
35. M.D. Lima, R. Bonadimann, M.J. de Andrade, J.C. Toniolo, C.P. Bergmann: Nanocrystalline Cr_2O_3 and amorphous CrO_3 produced by solution combustion synthesis, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 26, p. 1213-1220, 2006;
36. D. Cruz, H. Pfeoffer, S. Bulbulian: Synthesis of Li_2MO_3 ($\text{M} = \text{Ti}$ or Zr) by combustion method, *Solid State Sci.*, vol. 8, p. 470-475, 2006;
37. J.Y. Kim, J.H. Kang, D.C. Lee, D.Y. Jeon: Preparation and characterization of ZnGa_2O_4 phosphor synthesized with an optimized combustion process, *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. B21(1), p. 532-535, 2003;
38. Y. Zhang, H.C. Shin, J. Dong, M. Liu: Nanostructured LiMn_2O_4 prepared by a glycine-nitrate process for lithium-ion batteries, *Solid State Ionics*, vol. 171, p. 25-31, 2004;
39. O. Carp, L. Patron, A. Reller: Thermal Behavior of the Coordination Compound $[\text{Co}(\text{urea})_6](\text{NO}_3)_2$, *J. Therm. Anal. Cal.*, vol. 73, p. 867-876, 2003;
40. C. Wen-Sheng, L. Yi, Z. Qiang-Guo, Q. Song-Sheng: A Thermochemical Study of the Coordination Reactions of La(III) with Alanine and Glycine" *J. Therm. Anal. Cal.*, vol. 73, p. 285-291, 2003;
41. C. Wenshen, L. Yi, Z. Chuanpei, Q. Songsheng: Coordination Reaction of Alanine with Neodymium(III) and Erbium(III) Nitrate. Thermochemical study, *J. Therm. Anal. Cal.*, vol. 66, p. 463-468, 2001;
42. D. Berger, N. van Landschoot, C. Ionica, F. Papa, V. Fruth: Synthesis of Pure and Doped Lanthanum Cobaltite by the Combustion Method, *J. Optoelectron. Adv. M.*, vol. 5, p. 719-724, 2003;

43. P. Djurdjević, R. Jelić: Complex formation equilibria in iron(III)-L-alanine system, *Transit. Metal Chem.*, vol. 18, p. 457-461, 1993;
44. R. A. Eppler: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth Edition, 1998 Electronic Release;
45. F. Li, K. Hu, J. Li, D. Zhang, G. Chen: Combustion synthesis of γ -lithium aluminate by using various fuels, *J. Nucl. Mater.*, vol. 300, p. 82-88, 2002;
46. L. Xixian, C. Wanghe, X. Mingming: Preparation of Nano $Y_2O_3:Eu$ Phosphor by Ethanol Assisted Combustion Synthesis Method, *J. Rare Earth*, vol. 24, p. 20-24, 2006;
47. **R. Ianoş**, I. Lazău, C. Păcurariu: The synthesis of some oxides using the combustion method. Study of the reactivity of different metal nitrates-fuels mixtures, *Romanian Journal of Materials*, vol. 36, p. 102-119, 2006;
48. A. Zimmer, J.C. Toniolo, C.P. Bergmann: Sintering of Alumina Nano-sized Powders Produced by Combustion Synthesis Process, *Applied Mineralogy*, p. 97-99, 2004;
49. M.B. Kakade, S. Ramanathan, B.B. Kalekar: Thermal Decomposition and Phase Evolution Behavior of Precursors for YAG Prepared by Solution Combustion Technique, *BARC Newsletter, Founders Day Special Issue*, p. 71-77, 2002;
50. K. Karadimitra, S. Lorentzou, C. Agrafiotis, A.G. Konstandopoulos: Novel Routes for Catalyst Particle Synthesis, *Workshop of CPERI, Materials Synthesis and Characterization*, p. 75-78, 2002;
51. T. Mahata, G. Das, R.K. Mishra, B.P. Sharma: Combustion synthesis of gadolinia doped ceria powder, *J. Alloys Compd.*, vol. 391, p. 129-135, 2005;
52. X.Z. Guo, B.G. Ravi, P.S. Devi, J.C. Hanson, J. Margolies, R.J. Gambino, J.B. Parise, S. Sampath: Synthesis of yttrium iron garnet (YIG) by citrate-nitrate gel combustion and precursor plasma spray processes, *J. Magn. Mater.*, vol. 295, p. 145-154, 2005;
53. C.H. Jung, J.Y. Park, S.J. Oh, H.K. Park, Y.S. Kim, D.K. Kim, J.H. Kim: Synthesis of Li_2TiO_3 ceramic breeder powders by the combustion process, *J. Nucl. Mater.*, vol. 253, p. 203-212, 1998;
54. K. Zupan, M. Prodan, S. Pejovnik: Combustion Synthesis of yttrium chromite, *Materiali in Tehnologije.*, vol. 36, p. 207-210, 2002;
55. C.O. Augustin, R.K. Selvan, R. Nagaraj, L.J. Berchmans: Effect of La^{3+} substitution on the structural, electrical and electrochemical properties of strontium ferrite by citrate combustion method, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 89, p. 406-411, 2005;
56. Z. Yue, W. Guo, J. Zhou, Z. Gui, L. Li: Synthesis of nanocrystalline ferrites by sol-gel combustion process: the influence of pH value of solution, *J. Magn. Mater.*, vol. 270, p. 216-223, 2004;
57. C.H. Jung, S. Jalota, S.B. Bhaduri: Quantitative effects of fuel on the synthesis of Ni/NiO particles using microwave-induced solution combustion synthesis in air atmosphere, *Mater. Lett.*, vol. 59, p. 2426-2432, 2005;
58. A.M. Segadaes, M.R. Morelli, R.G.A. Kiminami: Combustion synthesis of Aluminium Titanate, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 18, p. 771-781, 1998;
59. C.F. Bacalski, M.A. Cherry, G.A. Hirata, J.M. McKittrick, J. Mourant: The effects of fuel-to-oxidizer ratio on luminescence properties and particle morphology of combustion-synthesized europium-activated barium magnesium aluminate, *Journal of the SID, Supplement-1*, p. 93-98, 2000;
60. Y.S. Park, J.A. Caton: A Study of Urea Decomposition and a Comparison between Urea and Ammonia as NO_x Reducing Agents, *Regional Proceedings of*

- ASME International Southwest Region X Technical Conference, Houston, March 28-29, 2001, p. 1-8;
61. H.L. Fang, H.F. DaCosta: Thermolysis Characterization of Urea-SCR, DEER Workshop, San Diego, August 25-29, 2002, p. 1-20;
 62. Y. Itaya, S. Deguchi, M. Takeji, M. Yoshino, H. Matsuda, M. Hasatani: NO Reduction Behavior by Urea Solution Injection in the Tubular Reactor, 4th International Conference on Technologies and Combustion for a Clean Environment, Lisbon, vol. II, p. 7-12, 1997;
 63. P.M. Schaber, J. Colson, S. Higgins, E. Dietz, D. Thielen, B. Anspach, J. Brauer: Study of the urea thermal decomposition (pyrolysis) reaction and importance to cyanuric acid production", www.iscpubs.com/articles/al/a9908sch.pdf accesat în 10.03.2006;
 64. S. Biamino, C. Badini: Combustion synthesis of lanthanum chromite starting from water solutions: Investigation of process mechanism by DTA-TGA-MS, J. Eur. Ceram. Soc., vol. 24, p. 3021-3034, 2004;
 65. I.V. Tokmakov, S. Alavi, D.L. Thompson: Urea and Urea Nitrate Decomposition Pathways: A Quantum Chemistry Study, J. Phys. Chem. A., vol. 110, p. 2759-2770, 2006;
 66. D.R. Lide: Handbook of Chemistry and Physics. 75th Edition CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo, 1994;
 67. Y. Ji, J. Liu, T. He, L. Cong, J. Wang, W. Su: Single intermedium-temperature SOFC prepared by glycine-nitrate process, J. Alloys Compd., vol. 353, p. 257-262, 2003;
 68. T. Peng, H. Yang, X. Pu, B. Hu, Z. Jiang, C. Yan: Combustion synthesis and photoluminescence of SrAl₂O₄:Eu, Dy phosphor nanoparticles, Mater. Lett., vol. 58, p. 352-356, 2004;
 69. D. Berger, I. Jitaru, V. Fruth: Studii privind sinteza feritei de lantan pure și dopate, Materiale de construcții, vol. 31, p. 186-190, 2001;
 70. Z. Zhong, P.K. Gallagher: Combustion syntheses for BaTi₄O₉ and Pb_xBa_{1-x}Ti₄O₉, J. Mater. Res., vol. 11, p. 162-168, 1996;
 71. Z. Garban: Biochimie. Tratat Comprehensiv, vol. I, p. 284-308, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1999;
 72. H.T. Clarke, L.D. Behr: β-Alanine, Organic Syntheses, Coll. vol. 2, p. 19, 1943; vol. 16, p.1, 1936;
 73. J. H. Ford: β-Alanine, Organic Syntheses, Coll. vol. 3, p. 34, 1955; vol. 27, p. 1, 1947;
 74. M. Avram: Chimie Organică, vol. II, p. 455-474, Ed. Zecasin, București, 1995;
 75. C.D. Nenițescu: Chimie Organică, vol. II, p. 339-367, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1968;
 76. S. Biamino, P. Fino, M. Pavese, C. Badini: Alumina-zirconia-yttria nanocomposites prepared by solution combustion synthesis, Ceram. Int., vol. 32, p. 509-513, 2006;
 77. S.R. Jain, K.C. Adiga, V.R.P. Verneker: A New Approach to Thermochemical Calculations of Condensed Fuel-Oxidizer Mixtures, Combust. Flame, vol. 40, p. 71-79, 1981;
 78. A.C. Taş: Chemical Preparation of the Binary Compounds in the Calcia-Alumina System by Self-Propagating Combustion Synthesis, J. Am. Ceram. Soc., vol. 81, p. 2853-2863, 1998;

79. S.P. Khatkar, V.B. Taxak, S.D. Han, J. Park, D. Kumar: Combustion synthesis and luminescent properties of $MIn_2O_4:xTb$ ($M = Ca$ and Sr) phosphors, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 98, p. 528-531, 2006;
80. C.H. Jung, J. Park, W. Kim, W. Ryu, S. Lee: Characterization of Li_2TiO_3 prepared by a solution combustion synthesis and fabrication of spherical particles by dry-rolling granulation process, *Fusion Eng. Des.*, vol. 81, p. 1039-1044, 2006;
81. C. Hwang, J. Tsai, T. Huang: Combustion synthesis of Ni-Zn ferrite by using glycine and metal nitrates-investigations of precursor homogeneity, product reproducibility and reaction mechanism, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 93, p. 330-336, 2005;
82. K. Suresh, K.C. Patil: A combustion process for the instant synthesis of iron oxide, *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 12, p. 572-574, 1993;
83. E.C. Lu, E. Iglesia: Synthesis of yttria-doped strontium-zirconium oxide powders via ammonium glycolate combustion methods as precursors for dense ceramic membranes, *J. Mater. Sci.*, vol. 36, p. 77-86, 2001;
84. J.J. Kingsley, L.R. Pederson: Combustion synthesis of perovskite $LnCrO_3$ powders using ammonium dichromate, *Mater. Lett.*, vol. 18, p. 89-96, 1993;
85. A.M. Segadaes: Oxide powder synthesis by the Combustion route, *Euroceram News*, p. 1-5;
86. S.T. Aruna, K.S. Rajam: Mixture of fuels approach for the solution combustion synthesis of $Al_2O_3-ZrO_2$ nanocomposite, *Mater. Res. Bull.*, vol. 39, p. 157-167, 2004;
87. M. Jayalakshmi, M.M. Rao, F. Scholz: Electrochemical Behaviour of Solid Lithium Manganate ($LiMn_2O_4$) in Aqueous Neutral Electrolyte Solutions, *Langmuir*, vol. 19, p. 8403-8408, 2003;
88. G.A. Richards, M.M. McMillian, R.S. Gemmen, W.A. Rogers: Issues for low-emission, fuel-flexible power systems, *Prog. Energ. Combust.*, vol. 27, p. 141-169, 2001;
89. R.J.M.J. Vogels, J.T. Klopogge, J.W. Geus: Homogeneous forced hydrolysis of aluminium through the thermal decomposition of urea, *J. Colloid Interf. Sci.*, vol. 285, p. 86-93, 2005;
90. M.S. Refat, S.A. Sadeek, S.M. Teleb: Reactions of urea with oxides of Mo(VI), V(V) and Se(IV), at high temperature, *The Journal of the Argentine Chemical Society*, vol. 92, p. 23-29, 2004;
91. E.I. Santiago, A.V.C. Andrade, C.O. Paiva-Santos, L.O.S. Bulhoes: Structural and electrochemical properties of $LiCoO_2$ prepared by combustion synthesis, *Solid State Ionics*, vol. 158, p. 91-102, 2003;
92. M.B. Kakade, S. Ramanathan, P.V. Ravindran: Yttrium aluminum garnet powders by nitrate decomposition and nitrate-urea solution combustion reactions - a comparative study, *J. Alloys Compd.*, vol. 350, p. 123-129, 2003;
93. S. Ramanathan, M.B. Kakade, S.K. Roy, K.K. Kutty: Processing and characterization of combustion synthesized YAG powders, *Ceram. Int.*, vol. 29, p. 477-484, 2003;
94. T. Mimani, K.C. Patil: Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Oxides and Their Composites, *Mater. Phys. Mech.*, vol. 4, p. 134-137, 2001;
95. H. Xue, Z.A. Munir: Synthesis of AlN-SiC composites and solid solutions by field-activated self-propagating combustion, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 17, p. 1787-1792, 1997;

96. U.A. Tamburini, F. Maglia, G. Spinolo, Z.A. Munir: Combustion Synthesis: an Effective Tool for the Synthesis of Advanced Materials, *Chimica&Industria*, Dicembre, 2000;
97. Y. Fu: Preparation of $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ powders by microwave-induced combustion process and their luminescent properties, *J. Alloys Compd.*, vol. 414, p. 181-185, 2006;
98. Y. Fu: Preparation of $Y_3Al_5O_{12}:Eu$ powders by microwave-induced combustion process and their luminescent properties, *J. Alloys Compd.*, vol. 402, p. 233-236, 2005;
99. Y. Fu: Microwave-induced combustion synthesis of $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Cr_xO_4$ powder and their characterization, *Mater. Res. Bull.*, vol. 41, p. 809-816, 2006;
100. Y. Fu, Y. Su, C. Lin: $LiMn_{2-x}Co_xO_4$ Powders Synthesized by the Microwave-Induced Combustion Method and its Electrochemical Properties, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol. 5, p. 455-458, 2003;
101. G.R. Rao, B.G. Mishra, H.R. Sahu: Synthesis of CuO, Cu and CuNi alloy particles by solution combustion using carbohydrazide and N-tertiarybutoxycarbonylpiperazine fuels, *Mater. Lett.*, vol. 58, p. 3523-3627, 2004;
102. M. Qin, X. Du, Z. Li, I.S. Humail, X. Qu: Synthesis of aluminum nitride powder by carbothermal reduction of a combustion synthesis precursor, DOI: 10.1016/j.materresbull.2007.12.008;
103. E. Volceanov, A. Volceanov, Ş. Stoleriu: Assessment on mechanical properties controlling of alumina ceramics for harsh service conditions, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, p. 759-762, 2007;
104. S. Menecier, J. Jarrige, J.C. Labbe, P. Lefort: Identification of parameters involved in the bonding of copper tracks on alumina substrates by a laser process, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, p. 851-854, 2007;
105. D. Gitknecht, J. Chevalier, V. Garnier, G. Fantozzi: Key role of processing to avoid low temperature ageing in alumina zirconia composites for orthopaedic application, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, p. 1547-1552, 2007;
106. T.M. Ul'yanova, L.V. Titova, N.P. Krut'ko: Composite aluminium oxide ceramics with fibrous components, *Glass Ceram.*, vol. 59, p. 279-282, 2002;
107. A.Y. Badmos, D.G. Ivey: Characterization of structural alumina ceramics used in ballistic armour and wear applications, *J. Mater. Sci.*, vol. 36, p. 4995-5005, 2001;
108. V.S. Kiiko, Y.N. Makurin, A.A. Safronov, A.N. Enyashin, A.L. Ivanovskii: Luminescence of a transparent alumina ceramic doped with chromium and titanium, *Refract. Ind. Ceram.*, vol. 44, p. 94-98, 2003;
109. J. Temuujin, T. Jadambaa, K.J.D. Mackenzie, P. Angerer, F. Porte, F. Riley: Thermal formation of corundum from aluminium hydroxides prepared from various aluminium salts, *Bull. Mater. Sci.*, vol. 23, p. 301-304, 2000;
110. S.T. Martin, J. Yu, J. Han, M. Verdier, J. Li, P.R. Buseck: An aerosol chemical reactor for coating metal oxide particles with $(NH_4)_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$ -Part 2: Manipulation of the metal oxide core, *J. Aerosol. Sci.*, vol. 31, p. 1283-1298, 2000;
111. Z. Ecsedi, I. Lazău, **R. Ianoş**, C. Păcurariu, P. Barvinschi: Low temperature synthesis of nanocrystalline $\alpha-Al_2O_3$ by unconventional methods, European Materials Research Society 2007 Fall Meeting, September 17-21th 2007, Warsaw, Poland;
112. A. Janbey, R.K. Pati, S. Tahir, P. Pramanik: A new chemical route for the synthesis of nano-crystalline $\alpha-Al_2O_3$ powder, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21, p. 2285-2289, 2001;

113. S. Bhaduri, E. Zhou, S.B. Bhaduri: Auto ignition processing of nanocrystalline α - Al_2O_3 , *Nanostruct. Mater.*, vol. 7, p. 487-496, 1996;
114. C.C. Chen, K.T. Huang: Parametric effects of low-temperature combustion synthesis of alumina, *J. Mater. Res.*, vol. 20, p. 424-431, 2005;
115. J.C. Toniolo, M.D. Lima, A.S. Takimi, C.P. Bergman: Synthesis of alumina powders by the glycine-nitrate combustion process, *Mater. Res. Bull.*, vol. 40, p. 561-571, 2005;
116. T. Peng, X. Liu, K. Dai, J. Xiao, H. Song: Effect of acidity on the glycine-nitrate combustion synthesis of nanocrystalline alumina powder, *Mater. Res. Bull.*, vol. 41, p. 1683-1645, 2006;
117. L.C. Pathak, T.B. Singh, S. Das, A.K. Verma, P. Ramachandrarao: Effect of pH on the combustion synthesis of nano-crystalline alumina powder, *Mater. Lett.*, vol. 57, p. 380-385, 2002;
118. J. Li, Y. Wu, Y. Pan, J. Guo: Alumina precursors produced by gel combustion, *Ceram. Int.*, vol. 33, p. 361-363, 2007;
119. **R. Ianoş**, I. Lazău, C. Păcurariu, P. Barvinschi: The Effect of Combustion Synthesis Conditions on the α - Al_2O_3 Formation, 2nd International Congress on Ceramics, June 29-4th July 2008, Verona, Italy;
120. J.G. Speight: *Lange's Handbook of Chemistry*, 16th Edition McGraw-Hill 2005;
121. B. Pacewska, M. Keshr: Thermal transformations of aluminium nitrate hydrate, *Thermochim. Acta*, vol. 385, p. 73-80, 2002;
122. O.R. Evans, A.T. Bell, T.D. Tilley: Oxidative dehydrogenation of propane over vanadia-based catalysts supported on high-surface-area mesoporous MgAl_2O_4 , *J. Catal.*, vol. 226, p. 292-300, 2004;
123. I.V. Uvarova, I.B. Vynnyk, V.S. Zenkov, M.M. Syrotyuk: The ceramic humidity sensors on the base of MgAl_2O_4 , *Key Eng. Mater.*, vol. 132-136, p. 240-243, 1997;
124. G. Gusmano, G. Montesperelli, E. Traversa: Microstructure and electrical properties of MgAl_2O_4 thin films for humidity sensing, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 76, p. 743-750, 1993;
125. G. Cambaz, M. Timucin: Compositional Modifications in humidity sensing MgAl_2O_4 ceramics, *Key Eng. Mater.*, vol. 264-268, p. 1265-1268, 2003;
126. T. Yano: Effects of neutron radiation on the mechanical properties of magnesium aluminate spinel single crystals and polycrystals, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, p. 3355-3364, 1999;
127. M.A. Sainz, A. Caballero: Aluminum oxycarbide formation on carbon-coated Al_2O_3 - MgO spinel, *Key Eng. Mater.*, vol. 132-136, p. 864-867, 1997;
128. V. Gabis, J.P. Ildefonse, B. Depussay, M. Richard, M. Stucky: Corrosion of MgO and MgAl_2O_4 by aluminium alloys, *Key Eng. Mater.*, vol. 132-136, p. 1653-1656, 1997;
129. I.L. Denry: Recent Advances in Ceramics for Dentistry, *Crit. Rev. Oral Biol. Med.*, vol. 7, p. 134-143, 1996;
130. M.F. M. Zawrah, A.A. El Esheshen: Synthesis and characterization of nanocrystalline MgAl_2O_4 ceramic powders by use of molten salts, *Br. Ceram. Trans.*, vol. 101, p. 71-74, 2002;
131. I. Ganesh, K.A. Teja, N. Thiyagarajan, R. Johnson: Formation and Densification Behaviour of Magnesium Aluminate Spinel: The Influence of CaO and Moisture in the Precursors, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88, p. 2752-2761, 2005;

132. E. Yalamac, S. Akkurt, M. Ciftcioglu: Low temperature synthesis of spinel powders by mechanical grinding, *Key Eng. Mater.*, vol. 264-268, p. 53-56, 2003;
133. D. Domanski, G. Urretavizcaya, F.J. Castro, F.C. Gennari: Mechanochemical Synthesis of Magnesium Aluminate Spinel Powder at Room Temperature, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 87, p. 2020-2024, 2004;
134. M.K. Naskar, M. Chatterjee: Magnesium Aluminate ($MgAl_2O_4$) Spinel Powders from Water-Based Sols, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88, p. 38-44, 2005;
135. D. Lepkova, A. Batarjav, B. Samuneva, Y. Ivanova, L. Georgieva: Preparation and properties of ceramics from magnesium spinel sol-gel technology, *J. Mater. Sci.*, vol. 26, p. 4861-4864, 1993;
136. L. Vollweiler, H. Jost, H. Hausner: Preparation and properties of spinel rich magnesium and aluminum, *Key Eng. Mater.*, vol. 132-136, p. 1814-1817, 1997;
137. C. Păcurariu, I. Lazău, Z. Ecsedi, R. Lazău, P. Barvinschi, G. Mărginean: New synthesis methods of $MgAl_2O_4$ spinel, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, p. 707-710, 2007;
138. R.K. Pati, P. Pramanik: Low-Temperature Chemical Synthesis of Nanocrystalline $MgAl_2O_4$ Spinel Powder, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, p. 1822-1824, 2000;
139. J.G. Li, T. Ikegami, J.H. Lee, T. Mori, Y. Yajima: A wet-chemical process yielding reactive magnesium aluminate spinel ($MgAl_2O_4$) powder, *Ceram. Int.*, vol. 27, p. 481-489, 2001;
140. G. Ye, G. Oprea, T. Troczynski: Synthesis of $MgAl_2O_4$ Spinel Powder by Combination of Sol-Gel and Precipitation Processes, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88, pp. 3241-3244, 2005;
141. V. Montouillout, D. Massiot, A. Douy, J.P. Coutures: Characterization of $MgAl_2O_4$ Precursor Powders Prepared by Aqueous Route, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, p. 3299-3304, 1999;
142. L.R. Ping, A.M. Azad, T.W. Dung: Magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) spinel produced via self-heat-sustained (SHS) technique, *Mater. Res. Bull.*, vol. 36, p. 1417-1430, 2001;
143. O. Quenard, C. Laurent, A. Peigney, A. Rousset: Synthesis and characterization of metal- $MgO_{0.9}Al_2O_3$ and ZrO_2 - $MgAl_2O_4$ composites, *Key Eng. Mater.*, vol. 132-136, p. 944-947, 1997;
144. I. Ganesh, B. Srinivas, R. Johnson, B.P. Saha, Y.R. Mahajan: Effect of the fuel type on morphology and reactivity of combustion synthesised $MgAl_2O_4$ powders, *Br. Ceram. Trans.*, vol. 101, p. 247-254, 2002;
145. I. Ganesh, B. Srinivas, R. Johnson, B.P. Saha, Y.R. Mahajan: Microwave assisted solid state reaction synthesis of $MgAl_2O_4$ spinel powders, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, p. 201-207, 2004;
146. S.K. Behera, P. Barpanda, S.K. Pratihari, S. Bhattacharyya: Synthesis of magnesium-aluminium spinel from autoignition of citrate-nitrate gel, *Mater. Lett.*, vol. 58, p. 1451-1455, 2004;
147. **R. Ianoş**, I. Lazău, C. Păcurariu, P. Barvinschi: Metodă de obținere a pulberii spinelice, $MgAl_2O_4$, Cerere de brevet de invenție OSIM, nr. A/00216/2008;
148. **R. Ianoş**, I. Lazău, C. Păcurariu, P. Barvinschi: Application of New Organic Fuels in the Direct $MgAl_2O_4$ Combustion Synthesis, *Eur. J. Inorg. Chem.*, p. 931-938, 2008;

149. **R. Ianoș**, I. Lazău, C. Păcurariu, P. Barvinschi: Solution Combustion Synthesis of $MgAl_2O_4$ Using Fuel Mixtures, *Mater. Res. Bull.*, DOI: 10.1016/j.materresbull.2008.02.003;
150. **R. Ianoș**, I. Lazău, C. Păcurariu: Influența naturii combustibilului asupra caracteristicilor MgO obținut prin metoda combustiei, Al VI-lea Simpozion Național Pulberi ceramice, 20 aprilie 2007, București, Romania;
151. **R. Ianoș**, I. Lazău, C. Păcurariu, C. Savii, C. Enache, P. Barvinschi: Sinteza compușilor oxidici prin metoda combustiei. Comportarea termică a amestecurilor, Zilele Academice Timișene, Ediția a X-a, 24-25 mai 2007, Timișoara, Romania;
152. I. Lazău, **R. Ianoș**, C. Păcurariu, C. Savii: Sinteza pulberilor spinelice prin metoda combustiei. Influența condițiilor de sinteză asupra caracteristicilor spinelului $MgAl_2O_4$ obținut, Al VII-lea Simpozion Național Pulberi ceramice, 8 mai 2008, București, Romania;
153. R. Lazău, **R. Ianoș**: Sintering Behavior of Combustion-synthesized $MgAl_2O_4$, 2nd International Congress on Ceramics, June 29-4th July 2008, Verona, Italy;
154. K. Fukuda, S. Inoue, H. Yoshida: Cationic substitution in tricalcium aluminate, *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, p. 1771-1775, 2003;
155. M.Y. Benarchid, A. Diouri, A. Boukhari, J. Aride, R. Castanet, J. Rogez: Thermal study of chromium-phosphorus-doped tricalcium aluminate, *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, p. 449-454, 2001;
156. S.H. Oh, R. Finones, S. Jin, S.Y. Choi, K.N. Kim: Influence of tricalcium aluminate phase on in vitro biocompatibility and bioactivity of calcium aluminate bone cement, *J. Mater. Res.*, vol. 19, p. 1062-1067, 2004;
157. C. Ghoroi, A. K. Suresh: Solid-solid reactions kinetics - Formation Kinetics of tricalcium aluminate, *AIChE J.*, vol. 53, p. 502-513, 2007;
158. B.M. Mohamed, J.H. Sharp: Kinetics and mechanism of formation of tricalcium aluminate, $Ca_3Al_2O_6$, *Thermochim. Acta*, vol. 388, p. 105-114, 2002;
159. S.J. Lee, W.M. Kriven: Synthesis and hydration study of Portland cement components prepared by the organic steric entrapment method, *Mater. Struct.*, vol. 38, p. 87-92, 2005;
160. A. Douy, M. Gervais: Crystallization of Amorphous Precursors in the Calcia-Alumina System: A Differential Scanning Calorimetry Study, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, p. 70-76, 2000;
161. I. Lazău, C. Păcurariu, Z. Ecsedi: Compounds formation in the $MeO-Al_2O_3$ ($Me^{2+} = Mg^{2+}, Ca^{2+}$) systems by unconventional methods, *Roumanian Journal of Chemistry*, vol. 50, p. 911-918, 2005;
162. D. Stephan, P. Wilhalm: Synthesis of Pure Cementitious Phases by Sol-Gel Process as Precursors, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 630, p. 1477-1483, 2004;
163. K. Geetha, A.M. Umarji, T.R.N. Kutty: Ceramic joining through reactive wetting of alumina with calcium aluminate refractory cements, *Bull. Mater. Sci.*, vol. 23, p. 243-248, 2000;
164. I. Lazău, A. Sim, C. Păcurariu, B. Becherescu: The use of some unconventional synthesis methods in the calcium aluminates synthesis, *Materiale de construcții*, vol. 31, p. 203-209, 2001;
165. R.K. Pati, A.B. Panda, P. Pramanik: Preparation of Nanocrystalline Calcium Aluminate Powders, *J. Mater. Synth. Process.*, vol. 10, p. 157-161, 2002;
166. J.J. Kingsley, K. Suresh, K.C. Patil: Combustion synthesis of fine-particle metal aluminates, *J. Mater. Sci.*, vol. 25, p. 1305-1312, 1990;

167. I. Lazău, C. Păcurariu, Z. Ecsedi, **R. Ianoș**: Peculiarities of ceramic powders synthesis using the combustion method, *Romanian Journal of Chemistry*, vol. 50, p. 919-927, 2005;
168. **R. Ianoș**, I. Lazău, C. Păcurariu, P. Barvinschi: The Synthesis of Tricalcium Aluminate, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, using Low-temperature Combustion Synthesis, *Proceedings of the 10th International Conference of the European Ceramic Society*, 17-21 june 2007, Berlin, p. 361-367;
169. M. Singh, I.M. Low, D. Asmi: Depth profiling of a functionally alumina/calcium-hexaluminate composite using grazing incidence synchrotron-radiation diffraction, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 22, p. 2877-2882, 2002;
170. T. Mathews, R. Subasri, O.M. Sreedharan: A rapid combustion synthesis of MgO stabilized Sr- and Ba- β -alumina and their microwave sintering, *Solid State Ionics*, vol. 148, p. 135-143, 2002;
171. V. Singh, T.K.G. Rao, J.J. Zhu: Synthesis, photoluminescence, thermoluminescence and electron spin resonance investigations of $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Eu}$ phosphor, *J. Lumin.*, vol. 126, p. 1-6, 2007;
172. D. Ravichandran, S.T. Johnson, S. Erdei, R. Roy, W.B. White: Crystal chemistry and luminescence of the Eu^{2+} -activated alkaline earth aluminate phosphors, *Displays*, vol. 19, p. 197-203, 1999;
173. H.S. Jeon, S.K. Kim, S.K. Chang, K. Jong, J.C. Choi, H.L. Park: Energy transfer mechanisms in $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Ce}_{0.06}^{3+}, \text{Eu}_x^{2+}$ phosphors, *Mater. Res. Bull.*, vol. 35, p. 1447-1452, 2000;
174. H. Sarpoolaky, K.G. Ahari, W.E. Lee: Influence of in situ phase formation on microstructural evolution and properties of castable refractories, *Ceram. Int.*, vol. 28, p. 487-493, 2002;
175. M.B. Pabbruwe, O.C. Standard, C.C. Sorrell, C.R. Howlett: Bone formation within alumina tubes: effect of calcium, manganese, and chromium dopants, *Biomaterials*, vol. 25, p. 4901-4910, 2004;
176. S. Maschio, G. Pezzotti: Microstructural development and mechanical properties of alumina-hexaluminate composites as-sintered and after aging in aqueous and physiological solution, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 107, p. 270-274, 1999;
177. L. Di Filippo, E. Zucchini, V. Sergo, S. Maschio: Synthesis of pure monolithic calcium, strontium, and barium hexaluminates for catalytic applications, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, p. 1524-1526, 2000;
178. M.K. Cinibulk, R.S. Hay: Textured Magnetoplumbite Fiber-Matrix Interphase Derived from Sol-Gel Fiber Coatings, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 79, p. 1233-1246, 1996;
179. M.K. Cinibulk: Synthesis of calcium hexaluminate and lanthanum hexaluminate fiber coatings, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, vol. 19, p. 27-35, 1998;
180. C. Schmid, E. Lucchini, O. Sbaizero, S. Maschio: The Synthesis of Calcium or Strontium Hexaluminate added ZTA Composite Ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 19, p. 1741-1746, 1999;
181. A.J. Sánchez-Herencia, R. Moreno, C. Baudín: Fracture behaviour of alumina-calcium hexaluminate composites obtained by colloidal processing, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, p. 2575-2583, 2000;
182. R.L. Callender, A.R. Andrew: New route to hexaluminate ceramics via a novel transmetalation reaction, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, vol. 20, p. 27-34, 1999;

183. M.K. Cinibulk: Effect of precursors and dopants on the synthesis and grain growth of calcium hexaluminate, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, p. 3157-3225, 1998;
184. **R. Ianoş**, I. Lazău, C. Păcurariu, P. Barvinschi: Peculiarities of $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ Formation by using Low-temperature Combustion Synthesis, *Eur. J. Inorg. Chem.*, p. 925-930, 2008;
185. D.U. Tulyaganov, M.E. Tukhtaev, J.I. Escalante, M.J. Ribeiro, J.A. Labrincha: Processing of cordierite based ceramics from alkaline-earth-aluminosilicate glass, kaolin, alumina and magnesite, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 22, p. 1775-1782, 2002;
186. Z. Acimovic, L. Pavlovic, L. Trumbulovic, L. Andric, M. Stamatovic: Synthesis and characterization of the cordierite ceramics from nonstandard raw materials for application in foundry, *Mater. Lett.*, vol. 57, p. 2651-2656, 2003;
187. J.R. González-Velasco, R. Ferret, R. López-Fonseca, M.A. Gutiérrez-Ortiz: Influence of particle size distribution of precursor oxides on the synthesis of cordierite by solid-state reaction, *Powder Technol.*, vol. 153, p. 34-42, 2005;
188. I. Melscoet-Chauvel, C. Remy, T. Tao: Crystallization behavior in the glass system $\text{MgO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$: influence of CeO_2 addition, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 282, p. 221-227, 2001;
189. H.G. El-Shobaky, Y.M. Fahmy: Cordierite as catalyst support for nanocrystalline $\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ system, *Mater. Res. Bull.*, vol. 41, p. 1701-1713, 2006;
190. A. Yamuna, S. Honda, K. Sumita, M. Yanagihara, S. Hashimoto, H. Awaji: Synthesis, sintering and thermal shock resistance estimation of porous cordierite by IR heating technique, *Micropor. Mesopor. Mat.*, vol. 85, p. 169-175, 2005;
191. F.A.C. Oliveira, J.C. Fernandes: Mechanical and thermal behaviour of cordierite-zirconia composites, *Ceram. Int.*, vol. 28, p. 79-91, 2002;
192. L. Trumbulović, Z. Aimović, S. Panić, L. Andrić: Synthesis and Characterization of Cordierite from Kaolin and Talc for Casting Application, *FME Transactions*, vol. 31, p. 43-47, 2003;
193. S. Tamboronea, A.D. Mazzoni, E.F. Aglietti: Mechanochemical activation of minerals on cordierite synthesis, *Thermochim. Acta*, vol. 411, p. 219-224, 2004;
194. M.K. Naskar, M. Chatterjee: A novel process for the synthesis of cordierite ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) powders from rice husk ash and other sources of silica and their comparative study, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, p. 3499-3508, 2004;
195. S. Kurama, H. Kurama: The reaction kinetics of rice husk based cordierite ceramics, *Ceram. Int.*, vol. 34, p. 269-272, 2008;
196. A. Yamuna, R. Johnson, Y.R. Mahajan, M. Lalithambika: Kaolin-based cordierite for pollution control, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, p. 65-73, 2004;
197. R. Goren, H. Gocmez, C. Ozgur: Synthesis of cordierite powder from talc, diatomite and alumina, *Ceram. Int.*, vol. 32, p. 407-409, 2006;
198. C. Ghitulica, E. Andronescu, O. Nicola, A. Dicea, M. Birsan: Preparation and characterization of cordierite powders, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, p. 711-713, 2007;
199. A. Douy: Synthesis of cordierite powder by spray-drying, *J. Non-Cryst. Solids*, vols. 147-148, p. 554-558, 1992;

200. S.-J. Lee, C.-H. Lee, W.M. Kriven: Synthesis of oxide ceramic powders by polymerised organic complex route, *J. Ceram. Process. Res.*, vol. 1, p. 92-95, 2000;
201. K.C. Chan, J. Ovenstone, C.B. Ponton: Emulsion processing as a novel route to cordierite, *J. Mater. Sci.*, vol. 37, p. 971-976, 2002;
202. N.T. Silva, C.A. Bertran, M.A.S. Oliveira, G.P. Thim: Organic acids effect on crystallization kinetics of cordierite obtained by diphasic gel, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 304, p. 31-35, 2002;
203. P. Rohan, K. Neufuss, J. Matějček, J. Dubský, L. Prchlík, C. Holzgartner: Thermal and mechanical properties of cordierite, mullite and steatite produced by plasma spraying, *Ceram. Int.*, vol. 30, p. 597-603, 2004;
204. R.G. Chandran, K.C. Patil: Combustion synthesis, characterization, sintering and microstructure of cordierite, *Brit. Ceram. T.*, vol. 92, p. 239-245, 1993;
205. Y. He, H. Zhou, H. Wang: Synthesis of Cordierite Powders by Low Temperature Combustion Method, *Key Eng. Mater.*, vols. 368-372, p. 192-194, 2008;
206. **R. Ianoş**, I. Lazău, C. Păcurariu: Combustion Synthesis of some Oxide Compounds Having Induced Properties, *Proceedings of The 5th Conference "New Research Trends in Materials Science" ARM-5*, 5-7 september 2007, Sibiu, p. 307-310;
207. **R. Ianoş**, I. Lazău, C. Păcurariu, P. Barvinschi: Sinteza cordieritului prin metoda combustiei, *A X-a Conferință de Știința și Ingineria Materialelor Oxidice*, 10-12 septembrie 2008, Timișoara;
208. E.S.M. Seo, W.K. Yoshito, V. Ussui, D.R.R. Lazar, S.R.H.M. Castanho, J.O.A. Paschoal: Influence of the Starting Materials on Performance of High Temperature oxide Fuel Cells Devices, *Mater. Res.*, vol. 7, p. 215-220, 2004;
209. J.W. Fergus: Lanthanum Chromite-Based Materials for Solid Oxide Fuel Cell Interconnects, *Solid State Ionics*, vol. 171, p. 1-15, 2004
210. N. Sakai, H. Yokokawa, T. Horita, K. Yamaji: Lanthanum Chromite-Based Interconnects as Key Materials for SOFC Stack Development, *Int. J. Appl. Ceram. Tec.*, vol. 1, p. 23-30, 2004;
211. D.B. Meadowcroft: Some Properties of Strontium-Doped Lanthanum Chromite, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 2, p. 1225-1233, 1969;
212. M.R. Guire, S.E. Dorris, R.B. Poeppel, S. Morissette, U. Balachandran: Coprecipitation Synthesis of Doped Lanthanum Chromite, *J. Mater. Sci.*, vol. 8, p. 2327-2335, 1993;
213. S. Bilger, G. Blaß, R. Förthmann: Sol-Gel Synthesis of Lanthanum Chromite Powder, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 17, p. 1027-1031, 1997;
214. D. Berger, V. Fruth, I. Jitaru: Synthesis and Characterisation of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ with Large Surface Area, *Mater. Lett.*, vol. 58, p. 2418-2422, 2004;
215. D. Berger, I. Jitaru, N. Stanica, R. Perego, J. Schoonman: Complex Precursors for Doped Lanthanum Chromite Synthesis, *J. Mater. Synt. Process.*, vol. 9, p. 137-142, 2001;
216. L.P. Rivas-Vazquez, J.C. Rendon-Angeles, J.L. Rodriguez-Galicia, K.J. Zhu, K. Yanagisawa: Hydrothermal Synthesis and Sintering of Lanthanum Chromite Powders Doped with Calcium, *Solid State Ionics*, vol. 172, p. 389-392, 2004;
217. L.P. Rivas-Vazquez, J.C. Rendon-Angeles, J.L. Rodriguez-Galicia, C.A. Gutierrez-Chavarria, K.J. Zhu, K. Yanagisawa: Preparation of Calcium Doped LaCrO_3 Fine Powders by Hydrothermal Method and its Sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 26, p. 81-88, 2006;

218. T. Lone-Wen, A.A. Lessing: Modified Resin-Intermediate Processing of perovskite Powders. Part II. Processing for Fine, Nonagglomerated Sr-Doped Lanthanum Chromite Powders, *J. Mater. Res.*, vol. 7, p. 511-519, 1992;
219. R.H.G.A. Kiminami, M.R. Morelli: Microwave-Assisted Combustion Synthesis of LaCrO_3 Nanopowders, *J. Metastable Nanocryst. Mater.*, vol. 22, p. 91-96, 2004;
220. D. Kishori, A. Mukasyan, A. Varma: Aqueous Combustion Synthesis of Strontium-Doped Lanthanum Chromite Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 86, p. 1149-1154, 2003;
221. Y. Yong-Jie, W. Ting-Lian, T. Hengyong, W. Da-Qian, Y. Jianhua: Characteristics of Lanthanum Strontium Chromite Prepared by Glycine Nitrate Process, *Solid State Ionics*, vol. 135, p. 475-479, 2000;
222. G. Zhu, X. Fang, C. Xia, X. Liu: Preparation and Electrical Properties of $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ Using a Glycine Nitrate Process, *Ceram. Int.*, vol. 31, p. 115-119, 2005;
223. Z. Zhong: Stoichiometric Lanthanum Chromite Based Ceramic Interconnects with Low Sintering Temperature, *Solid State Ionics*, vol. 177, p. 757-764, 2006;
224. K. Zupan, D. Kolar, M. Marinšek: Influence of Citrate-Nitrate Reaction Mixture Packing on Ceramic Powder Properties, *J. Power Sources*, vol. 86, p. 417-422, 2000;
225. K. Zupan, S. Pejovnik, J. Maček: Synthesis of Nanometer Crystalline Lanthanum Chromite Powders by the Citrate-Nitrate Autoignition Reaction, *Acta Chim. Slov.*, vol. 48, p. 137-145, 2001;
226. I. Lazău, C. Păcurariu, R.I. Lazău: Study of the Specific Features Regarding the Formation of the Spinel Phases in the $\text{CoO-Co}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ System, *Interceram*, vol. 51, p. 266-271, 2002;
227. I. Lazău, C. Păcurariu, **R. Ianoş**, Z. Ecsedi, S. Ianoşev: Particular aspects of oxide powders synthesis using unconventional methods, *Romanian Journal of Materials*, vol. 37, p. 185-197, 2007;
228. **R. Ianoş**, S. Ianoşev, R. Lazău, C. Păcurariu, P. Barvinschi: Sinteza perovskiţilor prin metode neconvenţionale, *Zilele Academice Timişene*, Ediţia a X-a, 24-25 mai 2007, Timişoara, Romania;
229. C. Păcurariu, I. Lazău, **R. Ianoş**, S. Ianoşev, Z. Ecsedi, R. Lazău, P. Barvinschi: Comparative Study Regarding the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ Perovskite Formation using Unconventional Synthesis Methods, 10th International Conference of the European Ceramic Society, 17-21th June 2007, Berlin, Germany;
230. A. Ianculescu, A. Brăileanu, I. Pasuk, M. Zaharescu: Phase Formation Study of Alkaline Earth-Doped Lanthanum Chromites, *J. Therm. Anal. Cal.*, vol. 66, p. 501-507, 2001;
231. M. Martos, M. Martinez, E. Cordoncillo, P. Escribano: Towards more ecological ceramic pigments: Study of the influence of glass composition on the colour stability of a pink chromium-doped ceramic pigment, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, p. 4561-4567, 2007;
232. G. Lorenzi, G. Baldi, F. Di Benedetto, V. Faso, L. A. Pardi, M. Romanelli: HF²EPR investigation of a Cr-bearing gahnite pigment, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 26, p. 125-129, 2006;
233. R.I. Lazău, C. Păcurariu, D. Becherescu, **R. Ianoş**: Ceramic pigments with chromium content from leather wastes, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, p. 1899-1903, 2007;

152 *Bibliografie*

234. C. Păcurariu, M. Bârzescu, I. Lazău, M. Brezeanu, D. Becherescu: Spinel pigments in the ZnO-CoO-NiO-Al₂O₃ system prepared by thermal conversion of complex heteropolynuclear combinations, *Mater. Eng.*, vol. 11, p. 129-140, 2000;
235. R. Lazău, D. Becherescu, **R. Ianoș**, C. Păcurariu: Pink-Red Cr³⁺ Pigments Behavior in Coloring Some Vitreous Matrices, 10th International Conference of the European Ceramic Society, 17-21th June 2007, Berlin, Germany;
236. **R. Ianoș**, I. Lazău, C. Păcurariu: *Sinteza compușilor oxidici prin metoda combustiei*, Editura Politehnica, Timișoara, 2008.