

UTILIZAREA PRECURSORILOR POLIMERICI ÎN SINTEZA COMPUȘILOR OXIDICI

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor inginer
la
Universitatea "Politehnica" din Timișoara
în domeniul INGINERIA MATERIALELOR
de către

Ing. Roxana Marcela Băbuță

Conducător științific: prof.univ.dr.ing. Ioan Lazău
Referenți științifici: prof.univ.dr. ing. Adrian Volceanov
conf.univ.dr.ing. Titus Vlase
prof.univ.dr.ing. Cornelia Păcurariu

Ziua susținerii tezei: 01.03.2013

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, 2006

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

Teza de doctorat a fost elaborată pe parcursul activității mele în cadrul Departamentului de Chimie Aplicată și Ingineria Compușilor Anorganici și a Mediului al Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, Universitatea "Politehnica" din Timișoara.

Teza urmărește sinteza compușilor oxidici prin metoda precursorilor polimerici. Compușii studiați au fost: aluminatul tricalcic – $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, dialuminatul monocalcic – $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, hexa-aluminatul de calciu - $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$. Prin includerea unui cromofor (Ni^{2+}) în structura hexa-aluminatului de calciu s-a urmărit formarea unor pigmenți – $\text{CaAl}_{11.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{19}$ și $\text{CaAl}_{11.4}\text{Ni}_{0.3}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{19}$.

La baza acestui studiu practic au stat datele din literatură despre metoda Pechini, ce constă în formarea unui precursor poliesteric datorită reacțiilor dintre acidul citric în exces în prezența etilenglicolului.

În cadrul determinărilor experimentale au fost utilizate:

- varianta „citrat” – constă în formarea precursorului din săruri metalice cu acid citric în diverse rapoarte stoechiometrice, în prezența/ absența etilenglicolului,
- varianta „acrilat” – pornește de la sărurile metalice dorite alături de acid acrilic, cu/ fără inițiator de polimerizare.

Varianta „acrilat” este propusă ca metodă nouă de sinteză. Ideea ce a stat la baza utilizării acidului acrilic a fost obținerea unui compus macromolecular prin polimerizarea unui acid nesaturat, spre deosebire de reacțiile ce stau la baza formării precursorului poliesteric și anume reacțiile de poliesterificare.

În ansamblu teza de doctorat a urmărit realizarea unui studiu sistematic într-un domeniu de mare interes practic și științific privind sinteza aluminaților de calciu prin metoda precursorilor polimerici.

Teza de doctorat a fost realizată cu sprijin parțial din grantul strategic POSDRU/88/1.5/S/50783, Proiect ID50783 (2009), cofinanțat din Fondul Social European "Investește în oameni", în cadrul Programului Operațional Sectorial Dezvoltare Resurse Umane 2007-2013.

Timișoara, Februarie 2013

Băbuță Roxana Marcela

Mulțumirile mele se îndreaptă în primul rând spre conducătorul de doctorat, domnul Prof. dr. ing. Ioan Lazău pentru îndrumarea științifică, suportul permanent și înțelegerea de care a dat dovadă.

Mulțumesc doamnei Prof. dr. ing. Cornelia Păcurariu pentru bunăvoința, încrederea și ajutorul acordat în soluționarea tuturor problemelor ce au intervenit în timpul stagiului doctoral.

Pentru sprijinul necondiționat acordat în permanență țin să mulțumesc și colegilor mei: Ș.I. dr. ing. Radu Lazău, Ș.I. dr. ing. Robert Ianoș, dr. ing. Silvana Borcănescu și dr. ing. Cristina Ciobanu.

Mulțumesc tuturor profesorilor, colegilor și prietenilor care mi-au fost alături. Nu în ultimul rând, țin să mulțumesc domnului Conf. dr. Spânu Costel și domnișoarei dr. Spânu Silvia, care s-au preocupat de starea mea de sănătate.

Dedic această teză de doctorat părinților mei și surorii mele, mulțumindu-le astfel pentru sprijinul acordat în toți acești ani de studiu.

Băbuță, Roxana Marcela

Utilizarea precursorilor polimerici în sinteza compușilor oxidici

Teze de doctorat ale UPT, Seria 15, Nr. 6, Editura Politehnica, 2013, 134 pagini, 89 figuri, 9 tabele.

ISSN: 2285-1720

ISSN-L: 2285-1720

ISBN: 978-606-554-639-4

Cuvinte cheie: compuși oxidici, precursori polimerici, acid citric, acid acrilic, aluminați de calciu, pigmenți.

Rezumat,

Teza de doctorat tratează obținerea aluminatului tricalcic, dialuminatului monocalcic, hexa-aluminatului de calciu, precum și a unor pigmenți derivați de la structura hexa-aluminatului de calciu, utilizând metoda precursorilor polimerici.

Pentru sinteza acestor compuși s-a folosit varianta „citrat” ce constă în formarea precursorului pornind de la săruri metalice, acid citric, etilenglicol; și varianta „acrilat”, nesemnlată în literatura de specialitate.

Varianta „acrilat” presupune formarea unui compus macromolecular prin polimerizarea acidului acrilic, în prezența/ absența unui inițiator de polimerizare.

Din determinările experimentale a rezultat că utilizarea etilenglicolului și a acidului citric în exces în varianta „citrat” nu este justificată în studiile prezentate.

Utilizarea variantei „acrilat” ca metodă nouă de sinteză a dus la obținerea de rezultate cel puțin echivalente cu cele obținute prin varianta „citrat”.

CUPRINS

| | |
|---|-----------|
| CUPRINS | 5 |
| Notații, abrevieri, acronime | 7 |
| Lista de tabele | 7 |
| Lista de figuri | 7 |
| Introducere | 10 |
| 1. Particularități ale reacțiilor în stare solidă ce intervin la sinteza compușilor oxidici | 12 |
| 1.1. Desfășurarea reacțiilor în fază solidă | 13 |
| 1.2. Factori ce influențează desfășurarea reacțiilor în stare solidă | 14 |
| 1.3. Avantaje și dezavantaje ale reacțiilor în stare solidă | 18 |
| 2. Metode neconvenționale de sinteză | 21 |
| 2.1. Metoda sol-gel | 21 |
| 2.2. Metoda precursorilor hidrosilicatici | 22 |
| 2.3. Metoda hidrotermală | 22 |
| 2.4. Metoda calcinării unor combinații complexe | 23 |
| 2.5. Metoda combustiei | 24 |
| 2.6. Metoda precursorilor polimerici | 25 |
| 3. Metode de investigație a proceselor care au loc în sinteza compușilor oxidici | 27 |
| 3.1. Difracția de raze X | 27 |
| 3.2. Analize termice | 29 |
| 3.3. Microscopie electronică | 30 |
| 3.4. Metode spectroscopice | 31 |
| 3.5. Determinarea suprafeței specifice | 32 |
| 4. Sinteza aluminatilor de calciu prin metoda precursorilor polimerici | 33 |
| 4.1. Considerații asupra compușilor binari din sistemul $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ | 33 |
| 4.1.1. Aluminatul tricalcic | 34 |
| 4.1.2. Dialuminatul monocalcic | 35 |
| 4.1.3. Hexa-aluminatul de calciu | 36 |
| 4.2. Sinteza aluminatului tricalcic, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ | 38 |
| 4.2.1. Formarea aluminatului tricalcic prin varianta „citrat”, varianta „acrilat” și prin varianta doar cu etilenglicol | 38 |
| 4.2.1.1. Condiții experimentale | 38 |
| 4.2.1.2. Difracție RX | 46 |
| 4.2.1.3. Analize termice | 52 |
| 4.2.1.4. Concluzii | 59 |
| 4.2.2. Influența naturii sărurilor de calciu și de aluminiu asupra formării C_3A prin varianta „citrat” | 59 |
| 4.2.2.1. Analize termice | 61 |
| 4.2.2.2. Difracție RX | 66 |
| 4.2.2.3. Spectroscopie FTIR | 69 |
| 4.2.2.4. Concluzii | 72 |
| 4.3. Sinteza dialuminatului monocalcic, $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, prin metoda precursorilor polimerici | 73 |
| 4.3.1. Condiții experimentale | 73 |

| | |
|---|------------|
| 4.3.2. Analize termice | 74 |
| 4.3.3. Difrakție RX | 78 |
| 4.3.4. Spectroscopie FTIR..... | 80 |
| 4.3.5. Concluzii | 80 |
| 4.4. Sinteza hexa-aluminatului de calciu, $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, prin metoda precursorilor polimerici | 82 |
| 4.4.1. Condiții experimentale | 82 |
| 4.4.2. Analize termice | 83 |
| 4.4.3. Difrakție RX | 90 |
| 4.4.4. Concluzii | 93 |
| 5. Sinteza unor pigmenți derivați de la structura hexa-aluminatului de calciu..... | 94 |
| 5.1. Caracteristici generale | 94 |
| 5.2. Sinteza $\text{CaAl}_{11.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{19}$ | 96 |
| 5.2.1. Condiții experimentale | 96 |
| 5.2.2. Spectrofotometrie de reflexie difuză | 97 |
| 5.2.3. Analize termice | 103 |
| 5.2.4. Difrakție RX | 107 |
| 5.2.5. Spectroscopie FTIR..... | 110 |
| 5.2.6. Concluzii | 111 |
| 5.3. Sinteza $\text{CaAl}_{11.4}\text{Ni}_{0.3}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{19}$ | 112 |
| 5.3.1. Condiții experimentale | 112 |
| 5.3.2. Spectrofotometrie de reflexie difuză | 112 |
| 5.3.3. Difrakție RX | 116 |
| 5.3.4. Spectroscopie FTIR..... | 119 |
| 5.3.5. Concluzii | 120 |
| 6. Concluzii | 121 |
| Bibliografie | 125 |

Lista de abrevieri

CAS₂ – CaO·Al₂O₃·2SiO₂
C₂AS – 2CaO·Al₂O₃·SiO₂
C₃S – 3CaO·SiO₂
C₃A – 3CaO·Al₂O₃
C₁₂A₇ – 12CaO·7Al₂O₃
CA – CaO·Al₂O₃
CA₂ – CaO·2Al₂O₃
CA₆ – CaO·6Al₂O₃

Lista de tabele

Tabelul 4.1. Compoziția amestecurilor studiate
Tabelul 4.2. Compoziția probelor studiate
Tabelul 4.3. Compoziția probelor studiate
Tabelul 4.4. Compoziția probelor studiate
Tabelul 5.1. Compoziția probelor studiate
Tabelul 5.2. Coordonatele tricromatice ale probelor N1-N7 și Ref. calcinate la 1200 °C/ 1h
Tabelul 5.3. Dimensiunea cristalitelor, calculată cu formula Scherer
Tabelul 5.4. Compoziția probelor studiate
Tabelul 5.5. Coordonatele tricromatice ale probelor N8-N14 calcinate la 1200 °C/ 1h

Lista de figuri

Fig.4.1. Diagrama de faze a sistemului binar CaO-Al₂O₃.
Fig.4.2. Interacțiuni între acidul citric și azotatul de calciu.
Fig.4.3. Interacțiuni între acidul citric și azotatul de aluminiu.
Fig.4.4. Interacțiuni între acid citric, azotat de calciu și azotat de aluminiu, în cazul formării aluminatului tricalcic.
Fig.4.5. Interacțiuni între acidul citric aflat în exces și etilenglicol.
Fig.4.6. Interacțiuni între acidul acrilic și azotatul de aluminiu.
Fig.4.7. Interacțiuni între acidul acrilic și azotatul de calciu.
Fig.4.8. Modul de polimerizare al acidului acrilic.
Fig.4.9. Procesul de oxidare al etilenglicolului la glioxilat.
Fig.4.10. Spectrele de difracție RX ale probelor 1, 2 și 3 calcinate la 600 °C/1h.
Fig.4.11. Spectrele de difracție RX ale probelor 1, 2 și 3 calcinate la 850 °C/1h.
Fig.4.12. Spectrele de difracție RX ale probelor 1, 2 și 3 calcinate la 1050 °C/1h.
Fig.4.13. Spectrele de difracție RX ale probelor 4, 5 și 6 calcinate la 1050 °C/1h.
Fig.4.14. Spectrele de difracție RX ale probelor 7, 8, 9 și 10 calcinate la 1050 °C/1h.
Fig.4.15. Curbele TG și DTA a probei 1.
Fig.4.16. Curbele TG și DTA a probei 2.
Fig.4.17. Curbele TG și DTA a probei 3.
Fig.4.18. Curbele TG și DTA a probei 4.
Fig.4.19. Curbele TG și DTA a probei 5.

Fig.4.20. Curbele TG și DTA a probei 6.
Fig.4.21. Curbele TG și DTA a probei 7.
Fig.4.22. Curbele TG și DTA a probei 8.
Fig.4.23. Curbele TG și DTA a probei 9.
Fig.4.24. Curbele TG și DTA a probei 10.
Fig.4.25. Curbele TG și ATD pentru amestecul de materii prime corespunzător probei 1, înregistrate în azot.
Fig.4.26. Curbele TG și ATD ale precursorului 1, pre-calcinat la 400 °C/ 1h, înregistrate în azot.
Fig.4.27. Curbele TG și ATD ale precursorului 1, pre-calcinat la 400 °C/ 1h, înregistrate în aer.
Fig.4.28. Curbele TG și ATD ale precursorului 2, pre-calcinat la 400 °C/ 1h, înregistrate în aer.
Fig.4.29. Curbele TG și ATD ale precursorului 3, pre-calcinat la 400 °C/ 1h, înregistrate în aer.
Fig.4.30. Curbele TG și ATD ale precursorului 4, pre-calcinat la 400 °C/ 1h, înregistrate în aer.
Fig.4.31. Spectrele de difracție RX ale probelor 1, 2, 3 și 4 calcinate la 600 °C/ 1h.
Fig.4.32. Spectrele de difracție RX ale probelor 1, 2, 3 și 4 calcinate la 850 °C/ 1h.
Fig.4.33. Spectrele de difracție RX ale probelor 1, 2, 3 și 4 calcinate la 1050 °C/ 1h.
Fig.4.34. Spectrele FTIR pentru proba 1, calcinată la 600, 850 și 1050 °C/ 1h.
Fig.4.35. Spectrele FTIR pentru proba 2, calcinată la 600, 850 și 1050 °C/ 1h.
Fig.4.36. Spectrele FTIR pentru proba 3, calcinată la 600, 850 și 1050 °C/ 1h.
Fig.4.37. Spectrele FTIR pentru proba 4, calcinată la 600, 850 și 1050 °C/ 1h.
Fig.4.38. Curbele TG și ATD pentru proba C1 pre-calcinată la 200 °C/ 1h.
Fig.4.39. Curbele TG și ATD pentru proba C2 pre-calcinată la 200 °C/ 1h.
Fig.4.40. Curbele TG și ATD pentru proba C3 pre-calcinată la 200 °C/ 1h.
Fig.4.41. Curbele TG și ATD pentru proba C5 pre-calcinată la 200 °C/ 1h.
Fig.4.42. Curbele TG și ATD pentru proba C6 pre-calcinată la 200 °C/ 1h.
Fig.4.43. Spectrele de difracție RX pentru probele C5 și C6 calcinate la 800 °C/ 1h.
Fig.4.44. Spectrele de difracție RX pentru probele C1, C2, C3 și C6 calcinate la 900 °C/ 1h.
Fig.4.45. Spectrele FTIR pentru probele C1 și C6 calcinate la 800 °C/ 1h.
Fig.4.46. Curbele TG și ATD ale probei A1.
Fig.4.47. Curbele TG și ATD ale probei A2.
Fig.4.48. Curbele TG și ATD ale probei A3.
Fig.4.49. Curbele TG și ATD ale probei A1 pre-calcinată la 200 °C/ 1h.
Fig.4.50. Curbele TG și ATD ale probei A2 pre-calcinată la 200 °C/ 1h.
Fig.4.51. Curbele TG și ATD ale probei A3 pre-calcinată la 200 °C/ 1h.
Fig.4.52. Curbele TG și ATD ale probei A1 pre-calcinată la 600 °C/ 1h.
Fig.4.53. Curbele TG și ATD ale probei A2 pre-calcinată la 600 °C/ 1h.
Fig.4.54. Curbele TG și ATD ale probei A3 pre-calcinată la 600 °C/ 1h.
Fig.4.55. Spectrele de difracție a probelor A1-A3 calcinate la 600 °C/ 1h.
Fig.4.56. Spectrele de difracție a probelor A1-A3 calcinate la 1000 °C/ 1h.
Fig.4.57. Spectrele de difracție a probelor A1-A3 calcinate la 1200 °C/ 1h.
Fig.5.1. Spectrul de reflexie difuză și imaginea fotografică a probei N1 calcinată la 1200 °C/ 1h.

Fig.5.2. Spectrul de reflexie difuză și imaginea fotografică a probei N2 calcinată la 1200 °C/ 1h.

Fig.5.3. Spectrul de reflexie difuză și imaginea fotografică a probei N3 calcinată la 1200 °C/ 1h.

Fig.5.4. Spectrul de reflexie difuză și imaginea fotografică a probei N4 calcinată la 1200 °C/ 1h.

Fig.5.5. Spectrul de reflexie difuză și imaginea fotografică a probei N5 calcinată la 1200 °C/ 1h.

Fig.5.6. Spectrul de reflexie difuză și imaginea fotografică a probei N6 calcinată la 1200 °C/ 1h.

Fig.5.7. Spectrul de reflexie difuză și imaginea fotografică a probei N7 calcinată la 1200 °C/ 1h.

Fig.5.8. Reprezentarea în câmpul culorilor a probei N3 și a Ref. calcinate la 1200 °C/ 1h.

Fig.5.9. Curbele TG și ATD pentru proba N1 pre-calcinată la 600 °C/ 1h.

Fig.5.10. Curbele TG și ATD pentru proba N2 pre-calcinată la 600 °C/ 1h.

Fig.5.11. Curbele TG și ATD pentru proba N3 pre-calcinată la 600 °C/ 1h.

Fig.5.12. Curbele TG și ATD pentru proba N4 pre-calcinată la 600 °C/ 1h.

Fig.5.13. Curbele TG și ATD pentru proba N5 pre-calcinată la 600 °C/ 1h.

Fig.5.14. Curbele TG și ATD pentru proba N6 pre-calcinată la 600 °C/ 1h.

Fig.5.15. Curbele TG și ATD pentru proba N7 pre-calcinată la 600 °C/ 1h.

Fig.5.16. Spectrele de difracție RX ale probelor N1 și N4 calcinate la 1000 °C/ 1h.

Fig.5.17. Spectrele de difracție RX ale probelor N1 și N3 calcinate la 1200 °C/ 1h.

Fig.5.18. Spectrele de difracție RX ale probelor N4, N5 și N7 calcinate la 1200 °C/ 1h.

Fig.5.19. Spectrele FTIR pentru probele N2, N3 și N4 calcinate la 1200 °C/ 1h.

Fig.5.20. Spectrele FTIR pentru probele N4 și N5 calcinate la 1200 °C/ 1h.

Fig.5.21. Spectrul de reflexie difuză și imaginea fotografică a probei N8 calcinată la 1200 °C/ 1h.

Fig.5.22. Spectrul de reflexie difuză și imaginea fotografică a probei N9 calcinată la 1200 °C/ 1h.

Fig.5.23. Spectrul de reflexie difuză și imaginea fotografică a probei N10 calcinată la 1200 °C/ 1h.

Fig.5.24. Spectrul de reflexie difuză și imaginea fotografică a probei N11 calcinată la 1200 °C/ 1h.

Fig.5.25. Spectrul de reflexie difuză și imaginea fotografică a probei N12 calcinată la 1200 °C/ 1h.

Fig.5.26. Spectrul de reflexie difuză și imaginea fotografică a probei N13 calcinată la 1200 °C/ 1h.

Fig.5.27. Spectrul de reflexie difuză și imaginea fotografică a probei N14 calcinată la 1200 °C/ 1h.

Fig.5.28. Spectrele de difracție RX ale probelor N8, N10 și N11 calcinate la 1000 °C/ 1h.

Fig.5.29. Spectrele de difracție RX ale probelor N8, N9 și N10 calcinate la 1200 °C/ 1h.

Fig.5.30. Spectrele de difracție RX ale probelor N11-N14 calcinate la 1200 °C/ 1h.

Fig.5.31. Spectrele FTIR pentru probele N8, N9 și N10 calcinate la 1200 °C/ 1h.

Fig.5.32. Spectrele FTIR pentru proba N10 calcinată la 1000 și 1200 °C/ 1h.

Introducere

Materialele oxidice au fost folosite încă din antichitate dar a fost necesară adaptarea lor la nevoile actuale ale omenirii. Dacă grecii și romanii au folosit var stins în amestec cu nisip, piatră spartă, țigle sau olane sfărâmate, materiale ce pot fi considerate primele mortare/betoane realizate și utilizate, omul din ziua de astăzi utilizează materiale cu proprietăți performante în diverse scopuri.

Dezvoltarea civilizației a fost promovată de abilitățile oamenilor de obținere/prelucrare a unor materiale. Proprietățile și aplicațiile acestor materiale trebuiau să corespundă cu cerințele erei respective. Acum, în era în care s-a impus tehnologia avansată aceste materiale trebuie să îndeplinească condiții speciale. Luminofori, supraconductori, detectori de gaze, vitroceramica și materialele refractare și super-refractare sunt doar câteva dintre cele utilizate în mod frecvent. De aceea atenția cercetătorilor s-a îndreptat asupra obținerii acestor materiale.

Obținerea materialelor cu proprietăți speciale trebuie să fie cât mai avantajoasă din punct de vedere economic. Cantitatea de materii prime trebuie să fie redusă iar consumul energetic scăzut. Materialele oxidice se formează destul de dificil prin metoda clasică, denumită și metoda ceramică, ce presupune calcinarea la temperaturi ridicate și pentru timpi lungi a amestecurilor de săruri și/sau oxizi. Această metodă nu are un randament foarte bun.

Ca o soluție la această metodă de obținere au apărut metodele neconvenționale de sinteză. Acestea au venit cu îmbunătățirea condițiilor de sinteză, reducerea temperaturilor de formare și a perioadelor necesare calcinării. De asemenea compușii oxidici/ materialele obținute prezintă o puritate mai avansată, dimensiuni mai reduse ale particulelor.

În acest context lucrarea de față își propune să ofere soluții favorabile pentru obținerea în condiții convenabile a unor compuși oxidici. Metoda aleasă în acest scop a fost una bazată pe folosirea unor precursori polimerici. Pornind de la varianta „citraț” și chiar propunând o metodă originală denumită varianta „acrilat” – datorită folosirii acidului acrilic, s-au obținut rezultate avantajoase față de cele existente deja în literatura de specialitate.

Clasa aluminaților de calciu este des întâlnită în literatură, sub forma diferitor aluminați de calciu din sistemul binar $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, deoarece prezintă o vastă aplicabilitate. Pornind de la importanța lor incontestabilă din compoziția cimentului Portland și respectiv cel aluminos și ajungând la materiale cu proprietăți optice sau luminofore – obținute prin doparea cu pământuri rare și chiar la materiale destinate implanturilor de țesut osos.

Omul a fost dintotdeauna fermecat de culorile existente în natură și a dorit reproducerea acestora și introducerea lor în viața de zi cu zi. Încă din începutul dezvoltării umane au fost folosiți pigmenți și coloranți găsiți în natură (negru de fum, pământuri colorate, creta), oamenii primitivi desenând cu ajutorul lor interiorul peșterilor în care trăiau. În antichitate s-au folosit pigmenți minerali în Egipt – în perioada faraonilor și în China – în timpul dinastiei Tang [1].

Până în zilele noastre pigmenții au cunoscut o importantă dezvoltare atât din punct de vedere al compoziției cât și al metodei de obținere. În prezent se dorește obținerea unor pigmenți termorezistenți în condiții cât mai avantajoase și care să permită reproductibilitate.

Hexa-aluminatul de calciu datorită faptului că prezintă structura de magneto-plumbit se pretează obținerii unor pigmenți termorezistenți prin înglobarea în structură a unor ioni cromofori.

Prin doparea hexa-aluminatului de calciu cu ioni de nichel (cromofor), s-au format pigmenți de culoare turcoaz cu structură de hibonit.

Varianta „acrilat” – propusă, s-a dovedit a fi demnă de luat în considerare ca o metodă neconvențională de sinteză deoarece a dus la rezultate comparative cu varianta „citrat”.

1. PARTICULARITĂȚI ALE REACȚIILOR ÎN STARE SOLIDĂ CE INTERVIN LA SINTEZA COMPUȘILOR OXIDICI

În condiții energetice normale (273 K, 1 atm) substanțele pot exista în trei stări de agregare: solidă, lichidă și gazoasă. Prin modificarea temperaturii și presiunii, substanțele pot fi aduse în oricare din aceste stări, cât și în a patra stare, plasma, dacă nu suferă modificări chimice.

Au fost necesare studii riguroase ale comportării materiilor prime și ale reacțiilor ce se desfășoară între acestea pentru înțelegerea pe deplin a proceselor. Reacțiile dintre oxizi și/ sau săruri, aflate într-o stare de asociere cât mai intimă posibilă, sunt considerate ca fiind reacții în stare solidă. Formarea majorității compușilor oxidici se desfășoară prin reacții în stare solidă.

Starea solidă reprezintă starea cea mai condensată a materiei datorită forțelor de coeziune puternice, care leagă și apropie particulele atât de mult, încât, pozițiile lor devin fixe și translațiile lor imposibile. Din aceasta cauză, substanțele în stare solidă au formă și volum propriu, au densitate mare și presiune de vapori minimă. În funcție de gradul de ordonare al particulelor, substanțele solide pot avea formă cristalină sau amorfă.

Solidele sunt în general inerte din punct de vedere chimic la temperatura camerei. De aceea nu reacționează decât în momentul supunerii lor la încălzire, așa numita activare termică. Totuși ionii conținuți în solide sunt într-o continuă mișcare de vibrație față de structura solidului și astfel pot difuza dintr-o parte în alta [2]. Solidele pot reacționa între ele doar la interfața solidului. În cazul reacțiilor doar dintre lichide și gaze lucrurile sunt mai diferite, reacțiile decurgând mai ușor datorită mobilității ridicate a particulelor.

Conform [2], un mecanism de reacție privind reacțiile în stare solidă ar depinde de următoarele procese: transformări de fază, formarea fazelor la interfață, tipuri de procese determinante de viteză, procesele de nucleație, procesele de difuzie.

Transformările de fază ce pornesc de la solide implică desfășurarea unor reacții de sublimare – când are loc trecerea de la solid la gaz, topire – de la solid la lichid și transformări polimorfe – de la solid la solid, acestea constând în transformări de structură.

Formarea fazelor depinde în principal de dimensiunea particulelor și de suprafața de contact, deci de suprafața specifică a acestora, o valoare ridicată a acesteia favorizând realizarea reacției în stare solidă.

1.1. Desfășurarea reacțiilor în fază solidă

La nivel macroscopic, inițierea reacției în stare solidă are loc la contactul dintre reactanți și duce la formarea unui strat de produs de reacție la interfață. Desfășurarea mai departe a reacției implică migrarea reactanților prin stratul de produs deja format. La temperatura ambiantă, mobilitatea particulelor nu permite desprinderea acestora din structura cristalină.

Activarea termică are loc prin ridicarea temperaturii sistemului și face posibil schimbul de poziții între particule. Prin ridicarea temperaturii și/sau creșterea duratei de activare termică, în paralel cu intensificarea frecvenței cu care particulele nodale realizează desprinderea din pozițiile rețelei cristaline, se înregistrează o creștere a cantității de produs de reacție și trecerea acestuia din starea amorfă în starea cristalină [3]. Difuzia reactanților se va desfășura mai greu cu cât grosimea stratului de produs de reacție este mai mare.

Principalele procese implicate în reacția dintre două solide sunt: difuzia reactanților prin stratul de produs și reacția chimică propriu-zisă ce se desfășoară la interfața reactant/ produs de reacție [4].

Din punct de vedere experimental s-a ajuns la concluzia că în majoritatea reacțiilor în stare solidă, etapa lentă ce determină viteza este difuzia reactanților prin stratul de produs format. Desfășurarea concretă a unui proces de difuzie este determinată în primul rând de factori cinetici, respectiv de ușurința cu care se realizează schimbul de particule.

Un rol foarte important revine acordului sau dezacordului care există între volumele specifice ale reactanților și produșilor de reacție [5]. Astfel procesele de difuzie se vor desfășura relativ ușor dacă volumul specific al produsului de reacție este mai mic decât cel al reactantului pe a cărui granulă se formează. Cazul în care produsul de reacție are un volum specific mai mare decât cel al reactantului pe a cărui granulă se formează, duce la o desfășurare mai deficitară a proceselor de difuzie.

O influență puternică asupra proceselor de difuzie o au și imperfecțiunile existente în structura cristalină a compușilor implicați în reacție, cum ar fi: defecte punctiforme, dislocații, limitele granulelor. De regulă defectele de structură s-au demonstrat a avea un impact pozitiv asupra difuziei, dar măsura în care acestea contribuie la realizarea proceselor de difuzie este diferită. Defectele care asigură desfășurarea cea mai ușoară a difuziei sunt defectele uni- și bidimensionale, urmând apoi defectele punctiforme [6].

În cazul compușilor oxidici, pentru a ușura aducerea în contact a reactanților se folosesc măcinări intermediare ale amestecului de reacție ce a fost supus tratamentelor termice. În acest mod stratul de produs deja format la suprafață este distrus, permițând realizarea contactului direct dintre reactanți.

O altă caracteristică a reacțiilor în stare solidă este desfășurarea procesului în etape, cu formarea de compuși intermediari. S-a constatat că apariția acestor intermediari nu depinde de raportul inițial dintre materiile prime, ci depinde de viteza cu care aceștia se formează și de stabilitatea lor termodinamică.

1.2. Factori ce influențează desfășurarea reacțiilor în stare solidă

În cazul reacțiilor în stare solidă sunt anumiți factori care influențează vital desfășurarea acestora. Principalii factori sunt:

a. Starea inițială a reactanților

Starea în care se află reactanții este unul dintre cei mai importanți factori ce afectează desfășurarea reacțiilor în stare solidă [3]. Prin acest termen nu trebuie înțeles starea de agregare a materiilor prime ci reactivitatea acestora. În cazul solidelor cristaline această reactivitate este în strânsă legătură cu concentrația defectelor de structură, prin defecte înțelegând toate abaterile de la structura ideală.

Creșterea reactivității materiilor prime implicate într-o reacție în fază solidă se face de regulă printr-o activare termică, dar mai este o variantă și anume activarea mecanică.

Pentru obținerea unui spor de reactivitate al amestecului de reactanți în stare solidă este de mare importanță folosirea unor materii prime care să asigure prezența a cel puțin unuia dintre reactanți, într-o formă cu o reactivitate cât mai ridicată, *in statu nascendi*. Reactivitatea ridicată a compușilor rezultați în stare născândă se datorează în principal concentrației ridicate de "defecte ereditare" prezente în structura acestora, dimensiunii mici a particulelor constituate și nu în ultimul rând gradului redus de cristalinitate [5].

În cazul oxizilor metalici, aplicarea de tratamente termice la temperaturi cât mai scăzute asupra materiilor prime din care se dorește obținerea oxidului respectiv, duce la obținerea acestuia cu o reactivitate mai ridicată.

Cu cât temperatura de formare a oxidului respectiv este mai scăzută, cu atât mobilitatea particulelor nodale din structura acestuia este mai mică, astfel că procesul de recristalizare, sau de "vindecare a defectelor ereditare" [3] se realizează mai greu.

În cazul activării termice există un aspect foarte important de care trebuie ținut cont atunci când se dorește obținerea unui compus oxidic. Este de dorit ca materiile prime să ajungă la o formă cât mai reactivă (stare născândă) la temperatura la care reacția dintre ele se desfășoară cu o viteză cât mai mare.

Activarea mecanică este o altă posibilitate de creștere a reactivității solidelor. Aceasta constă de regulă prin măcinarea materiilor prime în mori cu bile, astfel reducându-se considerabil dimensiunea particulelor. Un alt efect ce se produce în timpul măcinării este creșterea semnificativă a concentrației de defecte, ca urmare a tensionării puternice a particulelor materiilor supuse măcinării [3].

De regulă activarea mecanică este urmată de aplicarea unui tratament termic pentru formarea compusului oxidic, cu precizarea că acest tratament termic constă în temperaturi mai scăzute și paliere mai scurte comparativ cu tratamentele termice aplicate pe materii prime neactivate mecanic. Cu toate acestea în literatura de specialitate au fost semnalate cazuri în care produsul de reacție a fost obținut din faza de activare mecanică [7, 8].

b. Dimensiunea și forma granulelor, compoziția granulometrică

Condiția primordială pentru ca o reacție chimică să aibă loc este aducerea în contact a materiilor reactante. Așa se întâmplă și în cazul reacțiilor în stare solidă, unde mai mult decât atât particulele fiind în fază solidă, dimensiunea și forma lor condiționează punerea lor în contact.

Cu cât suprafața specifică a reactanților este mai mare, respectiv dimensiunea particulelor mai mică, reacțiile vor fi favorizate deoarece suprafața de contact dintre participanții la reacție va fi mai mare. Așadar, reactivitatea chimică a solidelor apreciată prin gradul de transformare crește odată cu creșterea gradului de dispersie, vitezele reacțiilor chimice în fază solidă fiind direct proporționale cu mărimea suprafeței de contact dintre partenerii de reacție [5].

Un alt parametru important ce influențează desfășurarea reacțiilor în stare solidă este forma particulelor. S-a constatat că granulele cu forme neregulate prezintă o reactivitate mai ridicată decât cele cu formă regulată [4]. Aceasta poate fi explicată și prin raportul suprafață/ volum care este esențial mai ridicat decât în cazul granulelor cu forme regulate.

Din punct de vedere experimental, amestecurile de reactanți sunt sub formă pulverulentă, formate din granule de diferite forme și dimensiuni – astfel suprafața de contact este redusă fiind reprezentată prin puncte de contact dintre granule.

Aici intervine distribuția granulometrică. Este de dorit ca distribuția granulometrică să fie una continuă, care să respecte o curbă granulometrică optimă. Aceasta înseamnă atingerea unei valori cât mai ridicate a suprafeței specifice, prin ocuparea cu granule de dimensiuni mai reduse a golurilor existente între granulele de dimensiuni mai mari.

Un aspect foarte important este faptul că în cazul reacțiilor în fază solidă controlate de difuzie, stratul de produs de reacție care se formează pe granulele cu dimensiuni diferite are grosime variabilă: cu cât dimensiunea granulelor implicate în reacția chimică este mai mare cu atât cantitatea de produs care se formează pe granulele respective va deține o pondere mai mică [9].

c. Temperatura și durata activării termice

Influența temperaturii asupra reacțiilor în fază solidă este ușor de înțeles dacă se are în vedere structura cristalului real, în care particulele nodale nu ocupă poziții fixe în rețea, ci execută mișcări de oscilație a căror frecvență și amplitudine cresc odată cu creșterea temperaturii. Prin ridicarea temperaturii, particulele nodale devin din ce în ce mai mobile, astfel încât procesele de difuzie, care preced desfășurarea reacțiilor în stare solidă sunt intensificate [4].

Natura procesului care guvernează reacția dictează măsura în care temperatura influențează viteza de reacție. Astfel, în timp ce în cazul reacțiilor controlate de difuzie o creștere a temperaturii cu 10 °C duce la o creștere a vitezei de reacție cu 10-40 %, la reacțiile controlate de procesul chimic propriu-zis, tot o creștere cu 10 °C a temperaturii duce la creșterea vitezei de reacție cu 200-400 % [3].

Un aspect demn de menționat este menținerea constantă a temperaturii în timpul desfășurării reacțiilor. Altfel spus folosirea unui palier de temperatură, ce implică de regulă menținerea temperaturii la un anumit nivel pentru o perioadă determinată de timp, s-a dovedit a fi util în scopul obținerii compusului oxidic dorit.

d. Presiunea

Presiunea poate influența desfășurarea reacțiilor în stare solidă în două moduri: prin presarea prealabilă a amestecului de materii prime sau prin exercitarea unei presiuni asupra sistemului reactant în timpul desfășurării reacției.

Compactarea prealabilă a amestecului de materii prime are un efect pozitiv asupra desfășurării reacțiilor în stare solidă. Unul dintre motive ar fi că aplicarea unei presiuni asupra amestecului de reacție duce la creșterea suprafeței de contact dintre granulele reactanților.

Un al doilea motiv pentru care presarea influențează pozitiv reacțiile dintre solide, prin creșterea vitezei cu care acestea se desfășoară, se referă la tensiunile mecanice induse rețelei cristaline care pot fi comparate cu activarea mecanică.

În cazul în care se aplică o presiune în timpul desfășurării reacției chimice, datele termodinamice precizează că presiunea deține un rol important în acele procese ce decurg cu variație de volum [3].

În reacțiile chimice pe parcursul cărora se înregistrează o variație pozitivă a volumului sistemului reactant ridicarea presiunii are o influență negativă asupra avansării reacției. Conform principiului Le Chatelier, creșterea presiunii influențează favorabil doar acele reacții chimice care decurg cu o variație negativă a volumului sistemului reactant [4].

Sporuri importante ale vitezei de reacție se obțin în special la acele reacții în fază solidă, a căror viteză de reacție este controlată de procesul de sinterizare. Aceasta se datorează intensificării proceselor de fluaj, care asigură desfășurarea sinterizării și a reacției chimice propriu-zise. Un exemplu elocvent în acest sens îl reprezintă sinterizarea sub presiune, denumită și presarea la cald a MgO, când, prin aplicarea unei presiuni corespunzătoare în timpul activării termice se obțin valori foarte ridicate ale densității în condiții de temperatură relativ scăzute [5].

e. Prezența unor adaosuri cu rol mineralizator

Mineralizatorii sunt adaosuri de substanțe ce duc la creșterea vitezei de reacție. Mineralizatorii sunt folosiți preponderent în reacțiile în stare solidă, mai ales în cazul metodei clasice, deoarece ajută mult la desfășurarea acestora.

Rolul de bază al mineralizatorilor este asemănător cu cel al catalizatorilor, ambele categorii de substanțe de adaos ducând la creșterea vitezei de reacție. Diferența majoră dintre aceștia fiind că substanțele care acționează ca și mineralizatori se consumă în timpul reacției chimice, în timp ce catalizatorii sunt prezenți la sfârșitul procesului. O mare parte din mineralizatori sunt forma unor compuși volatili (cu fluor) se pierd în timpul calcinării, iar o altă parte intră în compoziția produșilor de reacție sub forma unor defecte de structură, soluții solide, fără a le modifica structura de bază [4].

Modul în care mineralizatorii acționează asupra reacției este destul de complicat și trebuie studiat pentru fiecare caz în parte. Și natura acestora influențează mult desfășurarea proceselor, de aceea mineralizatorul trebuie ales să fie compatibil cu sistemul în care urmează să fie introdus.

Efectul propriu-zis al mineralizatorilor constă în destabilizarea rețelelor cristaline ale reactanților cu formarea unor stări mai reactive. Mineralizatorii îmbunătățesc desfășurarea proceselor de difuzie și duc la formare unor cantități mici de topitură ce accelerează procesele de transport, dizolvare și efectiv a reacțiilor chimice [10]. Astfel, s-a constatat că aceștia duc la creșterea vitezei de reacție și

1.2.- Factori ce influențează desfășurarea reacțiilor în stare solidă 17

scăderea duratei necesare de formare a produșilor de reacție, sau scăderea temperaturii de formare.

Cantitatea de mineralizatori folosită este de regulă foarte mică de 1-2 %, deși există cazuri speciale în care proporția poate crește la 10-12 %.

f. Prezența unor faze lichide sau gazoase

Cel mai mare impact asupra vitezei de desfășurare a unei reacții în stare solidă îl are apariția unor faze lichide sau gazoase cu precizarea că materiile prime au fost sub formă solidă. În momentul apariției uneia dintre fazele lichidă sau gazoasă, reacțiile nu mai sunt strict reacții în stare solidă dar sunt considerate cazuri speciale ale acestora, reacția păstrând preponderent comportamentul specific reacțiilor în stare solidă.

Impactul favorabil, al fazei lichide sau gazoase, asupra vitezei de reacție se poate explica prin creșterea suprafeței de contact. În cazul prezenței unei faze lichide care udă granulele reactanților, procesele de difuzie (la suprafață, la interfață și în volum) sunt mult accelerate comparativ cu cele ce se desfășoară într-o reacție exclusiv în stare solidă.

Atunci când unul dintre reactanți prezintă o solubilitate accentuată în topitura care se formează, să spunem prin topire eutectică, acesta ajunge mult mai repede în contact cu partenerul de reacție, suprafața de contact dintre aceștia fiind mult mai mare [3]. Rezultă deci că viteza de transformare a produșilor de reacție în reactanți e mult mai mare când pe parcursul desfășurării reacției apar faze lichide sau gazoase.

g. Atmosfera de lucru

În cazul alegerii atmosferei de lucru trebuie ținut cont de echilibrele ce au loc, astfel încât atmosfera să favorizeze deplasarea echilibrului spre formarea compusului dorit. În cazul metalelor tranziționale, echilibrele redox ce sunt implicate în formarea compusului, trebuie prin intermediul atmosferei de lucru să ducă la atingerea cifrei de oxidare favorabile.

1.3. Avantaje și dezavantaje ale reacțiilor în stare solidă

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 [11].

Pornind de la materii prime în stare pulverulentă se realizează prin sinterizare sau prin presare la cald diverse componente aparținând ceramicii avansate, cum ar fi: supraconductori de temperatură ridicată, senzori de gaz, catalizatori, etc. Particularitățile microstructurii rezultate (dimensiunea particulelor și a porilor, gradul de omogenitate) determină majoritatea proprietăților produsului finit. Deoarece calitatea unui produs obținut prin sinterizare este puternic influențată de caracteristicile pulberii inițiale se pornește de la sinteza pulberii dorite [12].

Una dintre direcțiile principale de cercetare, în momentul de față, este obținerea unor pulberi cu anumite caracteristici, care să satisfacă cerințele impuse de diversele utilizări ale acestora. Aceste pulberi pot fi sintetizate prin diferite metode, cu precizarea că fiecare metodă se pretează obținerii unor pulberi cu anumite particularități. Rezultă, deci, că orice metodă poate prezenta o serie de avantaje în raport cu unele aplicații dar și unele dezavantaje în raport cu alte aplicații.

Utilizarea unor metode de sinteză diferite duce la obținerea unor particule cu morfologie și suprafață specifică diferită, pulberile rezultate având o comportare mai mult sau mai puțin identică în următoarele etape de procesare.

Cele mai importante caracteristici pe care trebuie să le prezinte o pulbere cu reactivitate ridicată sunt [13]:

- 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.

Desfășurarea proceselor de difuzie este favorizată de o dimensiune cât mai redusă a granulelor implicit de o mai mare suprafață de contact între particulele de reactanți. O dată cu reducerea distanțelor de difuzie, crește viteza de reacție și gradul de transformare a reactanților în produși de reacție.

O comportare cât mai bună la fasonarea prin presare este caracterizată de o distribuție granulometrică restrânsă, alături de o formă cât mai apropiată de cea sferică și tendința redusă de aglomerare a particulelor. Când se dorește obținerea prin sinterizare a unor materiale cu porozitate nulă, s-a observat că eliminarea porilor este mult facilitată dacă dimensiunea inițială a acestora este redusă, creșterea granulelor în timpul sinterizării fiind astfel mult mai ușor de controlat [14].

Metoda clasică numită și metoda ceramică, ce presupune calcinarea unor amestecuri mecanice de oxizi și/ sau săruri ale metalelor dorite la temperaturi

1.3 .- Avantaje și dezavantaje ale reacțiilor în stare solidă 19

ridicate este cea mai uzuală metodă de sinteză a pulberilor. Este de dorit ca temperaturile să fie suficient de ridicate încât să asigure desfășurarea reacțiilor în fază solidă cu o viteză cât mai mare.

Desfășurarea reacțiilor în fază solidă este condiționată de difuzia reactanților prin stratul de produs de reacție format. La sinteza unor compuși oxidici ce pornește de la amestecuri de solide difuzia se realizează foarte greu, de aceea trebuie asigurate condițiile pentru atingerea unei suprafețe de contact cât mai ridicată între granulele de reactanți (amestecuri de materii prime cât mai fin disperse, suprafață specifică cât mai ridicată, grad de omogenizare crescut).

Pentru a asigura un grad de transformare cât mai ridicat al reactanților în produși de reacție sunt necesare multiple măcinări și calcinări. Acestea constituie un grad de impurificare destul de semnificativ pe lângă eventualele impurități introduse în reacție prin intermediul materiilor prime. Astfel puritatea produsului de reacție este afectată, pe lângă aceasta fiind prezente și faze secundare sau resturi de materii prime ne-reacționate. Prin intermediul măcinărilor fine repetate proba se poate purifica datorită uzurii corpurilor de măcinare.

Ținând cont de toate aceste aspecte, care sunt de fapt consecințe ale 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 [15].

Pulberile formate prin reacții în fază solidă sunt alcătuite din particule cu forme neregulate, tendință mare de aglomerare și dimensiuni ridicate, de ordinul micronilor. Condițiile improprii de obținere a unor compuși reactivi în stare pulverulentă prin metoda clasică (temperaturi ridicate și/sau palierele lungi de calcinare a amestecului de materii prime) favorizează procesele de recristalizare, respectiv de creștere a cristalelor.

Două dezavantaje deloc de neglijat ale metodei clasice sunt temperaturile ridicate și/sau palierele lungi necesare sintezei, ele contribuind direct la creșterea costurilor de producție și deci la scăderea eficienței economice. La compuși de genul pigmentilor termorezistenți, timpul lung și temperatura ridicată de sinteză sunt pe de o parte defavorabile datorită costurilor implicate, dar pe de altă parte pigmentii astfel obținuți vor avea un grad înalt de cristalinitate și implicit o mai bună rezistență la agresivitatea topiturilor pentru a căror colorare se vor utiliza [16, 17]. Rezistența culorii pigmentului în topitura de glazură este un aspect foarte important.

Pulberile obținute prin metoda clasică au un comportament deficitar când sunt supuse la presare sau la sinterizare. Aceasta se explică printr-o distribuție granulometrică (urmare a măcinării fine) cât se poate de nepotrivită. Particulele care intră în compoziția pulberii respective ocupă o plajă granulometrică foarte extinsă și în majoritatea cazurilor sunt impurificate datorită uzurii corpurilor de măcinare.

Dificultățile legate de omogenitatea compozițională și respectarea stoechiometriei stabilite inițial a produsului de reacție prezintă un alt neajuns major al pulberilor rezultate prin metoda ceramică, datorită transformării incomplete a reactanților în produși de reacție, sau formării unor compuși intermediari, cu stabilitate chimică ridicată. Pe lângă acestea controlul operatorului asupra caracteristicilor produsului de reacție este practic inexistent.

Cu toate că metoda clasică ce presupune sinteza pulberilor ceramice prin calcinarea unor amestecuri mecanice de oxizi și/sau săruri ale metalelor dorite, prezintă dezavantaje majore are și o serie de avantaje: materii prime ușor accesibile; posibilitatea de obținere a compușilor doriți în cantități mari - implementare la scară industrială - și nu în ultimul rând lipsa unor echipamente sau

20 Particularități ale reacțiilor în stare solidă – 1

aparate sofisticate. Per ansamblu însă, este dificilă, dacă nu chiar imposibilă obținerea prin această metodă a unor pulberi cu reactivitate ridicată [18].

Metodele neconvenționale de sinteză au fost o soluție iminentă pentru rezolvarea problemelor legate de imposibilitatea de obținere a unor pulberi cu reactivitate mărită. Principalele avantaje ale metodelor neconvenționale sunt: temperaturile mai scăzute și/sau palierele mai scurte necesare etapei de calcinare, puritatea avansată și dimensiunea foarte redusă, de ordinul nanometrilor, a particulelor obținute, controlul excelent al operatorului asupra caracteristicilor produsului de reacție [4].

Trebuie însă menționat faptul că utilizarea metodelor neconvenționale în sinteza compușilor oxidici, nu evită reacțiile în stare solidă ci facilitează desfășurarea acestora - acționând asupra factorilor care influențează aceste reacții.

Principalele metode neconvenționale de sinteză sunt: metoda coprecipitării, piroliza unor aerosoli, metoda crio-chimică, metoda precursorilor hidro-silicatici, metoda sol-gel, descompunerea termică a unor combinații complexe, sinteza solvotermală, metoda Pechini și, mai recent, metoda combustiei.

Aceste metode neconvenționale se bazează pe formarea într-o primă etapă a unei soluții lichide, cu omogenitate ridicată, în care cationii metalelor dorite se află distribuiți la scară ionică. Prin aplicarea unor tratamente termice se formează 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 foarte avansat de omogenitate și puritate.

Obținerea pulberilor prin aceste metode se poate realiza în condiții avantajoase (temperaturi mult mai reduse, timp mult mai scurt), dar 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. În acest mod se explică faptul că multe dintre aceste metode neconvenționale de sinteză sunt încă în faza de cercetare-dezvoltare.

2. METODE NECONVENȚIONALE DE SINTEZĂ

Metodele neconvenționale de sinteză au apărut datorită neajunsurilor existente în metoda clasică de sinteză a compușilor oxidici. Ele au adus îmbunătățiri considerabile metodei clasice, denumită și metoda ceramică, ce presupune calcinarea unor amestecuri de săruri și/sau oxizi, pentru perioade lungi de timp la temperaturi ridicate.

2.1. Metoda sol-gel

În anul 1845 Ebelmen a raportat formarea unui material solid transparent ce s-a format prin hidroliza esterilor acidului silicic, el concluzionând atunci că această metodă ar putea permite în viitor obținerea unor materiale optice [19]. Următorul pas în evoluția metodei a fost făcut de către Geffcken și Berger, de la compania Schott, aceștia folosind un proces sol-gel pentru depunerea unui strat subțire de oxizi pe sticla industrială, acest procedeu fiind la baza unui patent [20]. Apoi D.M. Roy și R. Roy au elaborat studii pentru echilibre de faze – diagrame de faze, pe amestecuri mult mai omogene obținute prin același mod, studiind în principal comportamentul acestora la topire [21]. Un succes printre cercetători îl atinge Dislich [22] care sintetizează sticla boro-silicatică prin intermediul unui proces sol-gel, alături de doi coechipieri scriind un brevet despre procedeul respectiv [23].

Mulți cercetători au acordat o importanță deosebită metodei sol-gel și aplicațiilor acesteia, aceasta concretizându-se în nenumărate studii și articole publicate de aceștia. În timp metoda sol-gel s-a dezvoltat remarcabil, având aplicații în diverse domenii.

Procesul sol-gel are la bază reacții de hidroliză și apoi condensarea precursorilor moleculari. Definitiv pentru această metodă este prezența unui cation metalic ce va fi înconjurat de diferiți liganzi [3, 24]. Metoda în sine, ca mod de lucru constă în prepararea unui gel din precursori organici și/sau anorganici, densificarea gelului prin uscare și apoi aplicarea unui tratament termic bine stabilit. Formarea compusului oxidic are loc în timpul tratamentului termic, o dată cu arderea componentei organice și desfășurarea reacțiilor în stare solidă.

În funcție de natura ligandului, se diferențiază două posibilități:

- Metoda precursorilor anorganici ce folosește ca precursori soluții apoase ale sărurilor metalice: cloruri, oxiclururi, nitrați. Metoda se realizează ușor și nu implică costuri ridicate, dar are limitarea impusă de cinetica procesului de condensare.

- Metoda precursorilor organici se bazează pe utilizarea unor compuși în care cationul metalic este înconjurat de un ligand organic (alcoxizi, acetilcetonăți).

Dintre avantajele folosirii metodei sol-gel, conform studiilor [25-27] se pot menționa:

- obținerea unor materiale cu o puritate și omogenitate ridicată;
- temperaturi de sinteză mai reduse;
- realizarea unor pulberi cu reactivitate ridicată;
- formarea compușilor oxidici sub formă de filme subțiri, fibre, pulberi.

2.2. Metoda precursorilor hidrosilicatici

Această metodă neconvențională de sinteză este destinată exclusiv obținerii unor compuși oxidici cu conținut de SiO_2 . Motivul pentru care această metodă prezintă interes este datorat importanței silicaților și alumino-silicaților și faptului că pentru siliciu nu există o altă sursă care ar putea fi folosită în cadrul altei metode de sinteză, de ex: metoda combustiei ar necesita folosirea unui azotat de siliciu, care nu este disponibil. Formarea acestora prin metoda clasică necesită temperaturi ridicate.

Oxidul de siliciu (SiO_2), chiar și forme mai reactive ale acestuia, cum este silicea coloidală (întâlnită în mod frecvent sub denumirea comercială „Aerosil”) prezintă o reactivitate redusă în amestecurile destinate obținerii compușilor oxidici. Doar la temperaturi peste 1000 °C viteza de reacție între compușii în stare solidă atinge valori apreciabile, însă atunci intervine formarea α -cristobalitului ceea ce duce la inertizarea SiO_2 .

Folosirea unor hidrosilicați ai metalelor alcalino-pământoase vine în sprijinul diminuării acestor neajunsuri [3]. Obținerea acestor hidrosilicați are la bază reacția de precipitare dintre sărurile solubile ale metalelor alcalino-pământoase și silicat de sodiu. Metasilicații sunt obținuți prin calcinarea hidrosilicaților și sunt folosiți mai departe ca surse de SiO_2 legat.

În cazul sintezei silicaților alcalino-pământoși materiile prime utilizate sunt: soluții ale sărurilor metalelor din compoziția dorită și soluții de silicat de sodiu sau potasiu.

Trecând mai departe, la compuși oxidici mai complecși, cum ar fi de exemplu alumino-silicații de calciu, este de așteptat ca SiO_2 legat existent deja în silicații alcalino-pământoși să reacționeze cu Al_2O_3 .

Formarea anortitului (CAS_2) și a gehlenitului (C_2AS) s-a realizat având la bază reacția de precipitare din care rezultă un amestec intim între hidroxidul de aluminiu și hidrosilicatul de calciu [3].

Metoda precursorilor hidrosilicatici se pretează și la sinteza pigmentilor termorezistenți, cu precizarea că în compoziția acestora este necesară prezența SiO_2 . Clasele principale de pigmenți ce conțin SiO_2 sunt: olivinele ($2\text{CoO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{NiO}\cdot\text{SiO}_2$), granatul ($3\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$), sfenul ($\text{CaO}\cdot\text{SnO}_2\cdot\text{SiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$) și zirconul ($\text{Zr}_{1-x}\text{Pr}_{1-x}\text{SiO}_4$, $\text{Zr}_{1-x}\text{V}_x\text{SiO}_4$).

Metoda precursorilor hidrosilicatici, bazată pe reacția de precipitare între silicatul de sodiu și clorura de calciu, urmată de calcinarea precipitatului obținut prin corectarea raportului molar CaO/SiO_2 de 3/ 1 , permite obținerea C_3S ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), ca fază unică, prin calcinare la 1250 °C timp de 1 oră [28].

2.3. Metoda hidrotermală

Cercetările ce aveau la bază procese hidrotermale au fost inițiate la mijlocul secolului 19 de către geologi care încercau pe această cale să reproducă fenomenele hidrotermale ce se desfășoară în natură [29]. În secolul 20 sinteza hidrotermală a devenit recunoscută ca o tehnologie importantă pentru sinteza materialelor, predominant în domeniul hidrometalurgiei și al creșterii cristalelor [30]. Totuși datorită condițiilor exigente de reacție metoda nu a fost folosită. În ultimii ani

2.4. - Metoda calcinării unor combinații complexe 23

aceasta s-a evidențiat prin prepararea în condiții mai acceptabile [29] – temperatura < 350 °C, presiunea < 100 MPa, a unei game largi de materiale, primordial pulberi ceramice.

Conform [29] sinteza hidrotermală este definită ca un proces ce utilizează o fază sau un amestec eterogen în mediu apos, în condiții speciale de temperatură și presiune pentru a asigura cristalizarea materialelor ceramice direct din soluție.

În sintezele hidrotermale un loc important este ocupat de procesele de cristalizare, condițiile de lucru fiind alese tocmai pentru a favoriza mobilitatea ionilor, asigurând astfel un mediu propice pentru ordonare într-o rețea cristalină. Cristalizarea este sensibil influențată de natura particulelor nodale dar și de condițiile de sinteză: presiune, concentrație, temperatură etc. [4].

Metoda hidrotermală este folosită de regulă pentru sintezele ce implică reactanți cu solubilitate scăzută. Solubilitatea scăzută a unor reactanți chiar în apă caldă (până la 100 °C) face ca participarea acestora la unele reacții chimice să fie practic inexistentă.

Un exemplu elocvent este SiO₂ pentru care în intervalul de temperatură 150-200 °C solubilitatea crește de opt ori, ea fiind influențată puternic de pH-ul soluției și de prezența unor electroliți [31].

Sintezele studiate datorită interesului pe care îl prezintă sunt sintezele hidrotermale ale hidrosilicaților alcalino-pământoși și a hidrosilicaților de aluminiu (minerale argiloase). Acestea prezintă importanță atât pentru geochimia silicaților naturali cât și pentru sintezele propriu-zise [32].

β-C₂S înalt reactiv a fost preparat pornind de la CaO și SiO₂ [33]. Amestecul format din oxid de calciu și aerosill a fost supus la tratamente hidrotermale timp de mai multe ore, la 95-100 °C. Hidrosilicatul de calciu format a fost supus calcinării la temperaturi de 850-1300 °C. În aceste condiții s-a obținut β-C₂S cu suprafața specifică variind între 24.6 m²/g (la 850 °C) și 9.07 m²/g (la 1300 °C).

S-a constatat că proprietățile silicatalui de calciu format din tratarea termică a hidrosilicaților (obținuți prin sinteză hidrotermală) sunt puternic influențate atât de condițiile în care s-a desfășurat sinteza hidrotermală cât și de condițiile de calcinare [4]. Reactivitatea C₂S obținut prin sinteză hidrotermală s-a dovedit a fi net superioară față de cea deținută de C₂S format prin metoda clasică.

2.4. Metoda calcinării unor combinații complexe

Inițial, studiile referitoare despre această metodă s-au referit la utilizarea complexilor metalici trioxalici pentru obținerea compușilor oxidici [34]. Au fost studiate apoi o serie de combinații complexe polinucleare [35] care prin calcinare au dus la formarea compușilor oxidici proiectați.

Combinațiile complexe ce conțin ca liganzi anioni ai acizilor: acetic, oxalic și formic, după aplicarea tratamentelor termice duc la formarea de oxizi micști cu proprietăți deosebite [36].

Dianionul glioxilat (C₂H₂O₄²⁻) este ligandul elaborat mai recent ca aparținând unei noi variante de obținere a combinațiilor complexe. Aceasta constă în oxidarea la cald, în soluție apoasă a 1, 2 – etandiolului la dianionului glioxilat de către ionul azotat (reprezentat prin diverși azotați metalici). Natura și proporția cationilor poate varia în limite largi în combinația complexă, prin introducerea ionului azotat în reacție, acesta fiind un avantaj demn de luat în considerare.

24 Metode neconvenționale de sinteză - 2

Condițiile pentru oxidarea selectivă a 1, 2 – etandiolului la anionul glioxilat de către ionul azotat au fost stabilite de către Bîrzescu și colaboratorii [37]. Oxidarea unitară a 1, 2 – etandiolului la forma hidratată a anionului glioxilat realizându-se de o serie de azotați metalici, în prezența unui exces, la cald. Anionul glioxilat format interacționează cu cationii metalici introduși în sistem, cu formarea combinației complexe în care anionul glioxilat funcționează ca ligand cu punte dublă, formându-se astfel combinații complexe heteropolinucleare.

În timpul reacției se degajă NO_2 și se eliberează HNO_3 , combinația complexă formată fiind sub forma unui compus solid.

Au fost efectuate studii cu privire la reacțiile redox dintre azotați metalici și 1,2 – propandiol, 1, 3- propandiol, 1, 4 – propandiol și 1, 6 – propandiol ajungându-se astfel la concluzia că grupările $-\text{OH}$ de la atomul de carbon primar participă la reacții de oxidare [38, 39].

Obținerea aluminatului tricalcic prin această metodă [40] a dus la formarea acestuia ca fază unică pe spectrele de difracție RX pe probele calcinate la $800\text{ }^\circ\text{C}$. Materiile prime de la care s-a pornit au fost azotații de calciu și aluminiu, etilenglicol/ glicerină, cu formarea de glioxilat/ glicerat de calciu și aluminiu.

În ceea ce privește sinteza bazată pe calcinarea unor combinații complexe pentru obținerea pigmentilor termorezistenți, care de regulă conțin mai mulți ioni tranziționali, s-au observat ca particularități favorabile: omogenitatea inițială a amestecurilor și formarea unei atmosfere reducătoare în timpul calcinării, aceasta fiind generată de arderea ligandului [4].

2.5. Metoda combustiei

Metoda combustiei este o metodă neconvențională de sinteză relativ recentă dar care a avut parte de o dezvoltare rapidă datorită multiplelor avantaje oferite. Inițial a fost descoperit fenomenul SHS (Self-propagating High-temperature Synthesis) [41] în timpul studierii comportării la încălzire a unor probe presate formate din pulberi metalice, bor, carbon respectiv siliciu.

În stadiul incipient al cercetărilor, pentru metoda SHS se folosea și termenul de „metoda combustiei” (Combustion Synthesis – CS). Apoi, odată cu diversificarea aplicațiilor, condițiilor de desfășurare și a gamei de compuși a trebuit să realizeze o diferențiere între SHS și CS [42].

SHS se caracterizează prin inițierea locală a procesului de combustie, pe amestecul de materii anterior peletizat. Frontul de combustie înaintează consumând materii prime și lăsând în urmă produsul de reacție.

CS conține noutatea utilizării unui combustibil organic alături de azotați ai metalelor dorite, aceasta desfășurându-se prin reacții redox puternic exoterme. Pentru inițierea reacției în acest caz, amestecul de materii prime sub formă de soluție, este supus încălzirii la temperaturi relativ scăzute ce de regulă nu depășesc $500\text{ }^\circ\text{C}$. Datorită temperaturii joase la care este supus amestecul de materii prime această variantă a primit denumirea LCS (Low-temperature Combustion Synthesis).

Datorită caracterului puternic exoterm reacția se desfășoară într-o variantă auto-propagată [43], iar temperatura ridicată atinsă în sistem (peste $1000\text{ }^\circ\text{C}$) ușurează procesul de formare al compusului dorit.

Această metodă se caracterizează prin timpi foarte scurți de reacție (de la inițierea reacției până la finalizarea ei intervalul de timp este de câteva secunde) și aspectul impresionant, prin prezența flăcărilor.

2.6. - Metoda precursorilor polimerici 25

Se disting trei variante de LCS, în funcție de starea de agregare a amestecului de reactanți [42]: SCS – solution combustion synthesis, GCS –gel combustion synthesis și ECS – emulsion combustion synthesis.

Funcție de modul în care decurge reacția de combustie se pot distinge [43]:

- arderea înăbușită, amestecul de reactanți rareori atinge temperaturi de 1000 °C iar flăcările nu pot fi observate.

- arderea cu prezența flăcărilor, în acest caz apariția flăcărilor este evidentă putându-se urmări cu ușurință deplasarea frontului de combustie, iar temperaturile ating valori de 1500-1600 °C.

- explozie, reacția se declanșează în întreg volumul amestecului de materii prime, practic printr-o explozie, fiind imposibilă urmărirea deplasării frontului de combustie. Acesta este un caz particular al LCS denumit VCS – volume combustion synthesis sau combustie în volum.

Pornind de la un amestec de azotați de calciu, aluminiu și fier, împreună cu uree și β -alanină drept combustibil au fost obținute direct din reacția de combustie soluții solide feritaluminatice de calciu $\text{Ca}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_5$ [44]. Ureea se dozează ca și combustibil aferent pentru azotații de fier și de aluminiu, iar β -alanina pentru azotatul de calciu. Compozițiile cu $x \geq 0,75$ se situează în afara limitelor de izomorfie și conduc la formarea pe lângă soluția feritaluminatică de calciu, a C_3A și C_{12}A_7 [45].

2.6. Metoda precursorilor polimerici

Originile metodei precursorilor polimerici sunt datate în anul 1967 de către Maggio Pechini [46], care a obținut atunci condensatori sub formă de pelicule, folosind acizi α -hidroxicarboxilici (acid citric, acid lactic, acid glicolic) capabili să chelatizeze ioni metalici și un diol (etilenglicol) ce servește drept solvent în timpul formării treptate a precursorului și mai departe în reacția de poliesterificare, cu formarea unei rețele polimerice tridimensionale. Metoda permite sinteza de compuși oxidici, cu un foarte bun control al stoechiometriei reactanților și produșilor de reacție, un grad înalt de reproductibilitate și temperaturi de obținere mai scăzute față de metoda clasică [3].

Metoda din punct de vedere practic constă în prima fază în formarea unui chelat - compus coordinativ care se caracterizează prin prezența în sfera lui de coordinare a unor chelatori legați la ionul metalic. Acest chelat rezultă din reacția unui acid hidroxicarboxilic, cel mai frecvent utilizat fiind acidul citric și cationii doriți în sistem, introduși prin săruri solubile (de regulă prin azotați). La soluția alcătuită din acid citric și săruri solubile se adaugă etilenglicol și se încălzește la temperaturi de 80-100 °C până la formarea unei soluții clare. Cu ridicarea temperaturii la valori cuprinse între 150-250 °C au loc reacții de policondensare ce includ participarea grupărilor $-\text{COOH}$ și $-\text{OH}$. După desfășurarea reacțiilor de policondensare rezultă o rășină ce conține ionii metalici uniform distribuți.

Rășina formată este supusă mai departe la calcinare pentru arderea componentei organice. Atmosfera oxidantă și temperaturi de 500-800 °C asigură de regulă îndepărtarea totală a părții organice. După ardere, oxizii rămân intim asociați și foarte reactivi facilitând astfel formarea compusului dorit la temperaturi mai scăzute și cu caracteristici fizico-chimice superioare compușilor obținuți prin metoda clasică [3].

26 Metode neconvenționale de sinteză - 2

Cantitatea de acid citric folosită este de regulă calculată în funcție de stoechiometria compusului dorit de obținut. Dar de regulă se folosește un exces de acid citric, așa cum este semnalat în literatura de specialitate [47-50]. Etilenglicolul este adăugat de asemenea sub diferite rapoarte ținându-se de regulă cont de cantitatea de acid citric în exces care ar trebui esterificată.

3. METODE DE INVESTIGAȚIE A PROCESELOR CARE AU LOC ÎN SINTEZA COMPUȘILOR OXIDICI

La reacția dintre solide, caracteristici interesante și totodată folositoare pentru cercetători ar fi identificarea temperaturii de sinteză, aflarea dacă și în ce condiții solidul se descompune într-o compoziție diferită, sau într-o fază diferită [2]. Acest tip de informații ar putea facilita alegerea corespunzătoare a materiilor prime și a condițiilor de desfășurare a reacțiilor.

Caracterizarea compușilor oxidici, respectiv a transformărilor prin care aceștia trec în timpul reacțiilor în stare solidă sunt ilustrate cu ajutorul metodelor de investigație și caracterizare.

Pentru caracterizarea unei reacții în stare solidă, respectiv a compușilor inițiali și finali, există metode specifice ce pot fi folosite. De importanță primară este difracția de raze X care ajută la caracterizarea fazală atât a reactanților cât și a produșilor de reacție [2].

Metodele termice de analiză se ocupă cu studiul stării termice a substanțelor și a schimbărilor pe care acestea le suferă cu variația temperaturii. Aceste metode pot fi definite ca măsurarea proprietăților fizice și chimice a materialelor ca funcție de temperatură.

Informații suplimentare despre un material supus la analiză obținem și din folosirea metodelor microscopice. Chiar dacă există probleme frecvent ridicate de această metodă, anume cele de o identificare inadecvată a fazelor datorită neomogenității probei investigate [51], microscopia este foarte des utilizată.

Putnis [52] definește metodele spectroscopice ca metode complementare tehnicilor de difracție în studiul și structura mineralelor. Aceste metode furnizează informații despre structură – simetrie, coordinare, cristalografie și totodată nu depind de cristalinitatea materialului putând fi folosite cu succes și pentru studiul materialelor amorfe.

Adsorbția de gaz la suprafața unui solid și în porii acestuia este după [53] un fenomen complex ce implică interacțiuni de masă și energie. Măsurarea suprafeței specifice și determinarea structurii s-au dovedit în unele cazuri a fi aproape la fel de esențiale ca și compoziția chimică.

3.1. Difracția de raze X

Difracția de raze X este o tehnică folosită pentru identificarea și determinarea calitativă a diferiților compuși cristalini, cunoscuți sub denumirea de „faze”, compuși care sunt prezenți în materialele solide și în pulberi.

În anul 1895 V.K. Roentgen [54], dă numele acestei radiații X sau radiație Roentgen domeniului de unde electromagnetice cuprins între 100 – 0,1 Å ce ia naștere atunci când electroni cu viteză suficient de mare se ciocnesc cu un material, transformându-și energia cinetică în energie de radiație. Spre deosebire de razele luminoase, radiația X trece prin corpuri opace și este invizibilă. Conform [55] razele

28 Metode de investigație - 3

X sunt radiații electromagnetice ce au loc în câmpul electromagnetic între razele γ și UV.

Max von Laue a descoperit în 1912 [56] că un cristal poate difracta razele X, confirmând că respectivele radiații ar avea o natură ondulatorie. Un an mai târziu, în 1913, H.W. Bragg și W.L. Bragg au interpretat difracția acestor raze X ca o reflexie pe planele cristaline. S-a considerat un cristal ca fiind alcătuit dintr-un set de plane paralele, echidistante în care atomii sunt plasați în nodurile rețelei. În momentul în care un fascicul de raze X întâlnește un element din rețeaua cristalină are loc difracția ce poate fi considerată similară unei împrăștieri a razelor propagate.

Pentru studiul materialelor cu raze X se folosește o gamă restrânsă de lungimi de undă. Cel mai des se folosește linia K_{α} , pentru linia K_{β} fiind necesară folosirea unui film absorbant (de exemplu o folie de nichel). Cuprul este cel mai utilizat metal deoarece are o conductivitate termică mare și produce linii K_{α} puternice. Lungimea de undă corespunzătoare liniei K_{α} a cuprului este $\lambda=1.541 \text{ \AA}$.

Studiul cristalelor cu raze X are la bază bine cunoscuta lege a lui Bragg care dă distanța între două plane cristalografice:

$$d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \sin \theta}$$

unde λ - lungimea de undă a radiației X,
n - ordinul difracției,
 θ - unghiul de difracție.

O analiză calitativă de faze cristaline cu ajutorul spectrelor de difracție se bazează pe calcularea distanțelor d pentru toate liniile (maximele) de difracție apărute în spectrul amestecului policristalin și compararea lor cu valorile d date în literatură pentru faze cunoscute.

Prin studiul interacțiunii razelor X cu substanța cristalină s-a stabilit că maximele de interferență pot fi obținute în trei cazuri [56]:

- prin iradierea unui monocristal fix cu raze policromatice,
- prin iradierea unui cristal rotitor sau oscilant cu raze monocromatice,
- prin iradierea substanței policristaline (sau pulbere) cu un fascicul monocromatic.

Corespunzător acestor cazuri sunt două metode principale de studiu [57]:

- metode de monocristal,
- metoda pulberilor cristaline.

Pentru determinarea dimensiunii cristalitelor D, se folosește relația Debye-Scherrer, care dă diametrul cristalitelor cu o precizie rezonabilă:

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{w \cdot \cos \theta}$$

unde w este - semilățimea (lățimea la jumătatea înălțimii) maximelor de difracție.

Metoda cristalului fix - Cu ajutorul acestei metode se obțin informații preponderent legate de geometria structurii. Pot fi determinate astfel: simetria cristalelor, constantele unghiulare ale cristalului și axele de zonă în cristal. Studiul monocristalelor de formă neregulată este potrivit acestei metode de investigație. Pot fi identificate și deformările structurii cristaline prin intermediul acestei metode.

Metoda cristalului rotitor - Problemele ridicate de analiza structurală, cum ar fi determinarea perioadelor de identitate pe diferite direcții cristaline sunt rezolvate prin această metodă.

Metoda pulberilor cristaline – Această metodă constă în obținerea imaginilor de difracție la trecerea printr-o probă policristalină a unui fascicul de raze X.

Pentru identificarea unei faze cristaline cu ajutorul liniilor ei de difracție, este suficientă prezența în spectru a primelor 3 linii în ordinea intensității descrescânde. La mai mulți componenți în amestec se identifică pe rând unul câte unul, eliminându-se toate liniile ce se pot atribui fiecărui component. În cazul unui amestec complet necunoscut din punct de vedere al compoziției chimice, analiza calitativă se poate realiza pe două căi: folosirea unor tabele care indică substanțe posibile pentru seria valorilor d în continuă creștere sau efectuarea în prealabil a analizei elementare și căutarea fazelor unare, binare sau polinare posibile.

Identificarea fazelor se face comparând difractograma de raze X (o „amprentă” a substanței) sau difractograma obținută pentru o probă necunoscută cu una din difractogramele de referință a unei baze de date internațional recunoscută, baza de date care conține mai mult de 70.000 de faze de referință numită JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

Prin metoda difracției de raze X pe pulberi cristaline, prin compararea maximelor de difracție specifice fiecărei faze cristaline se poate determina cu exactitate cantitatea de compus prezentă în una sau mai multe forme polimorfe, intensitatea picurilor caracteristice din spectrul de difracție fiind proporțională cu fracția de volum a componentei căreia îi aparține [54].

3.2. Analize termice

Studierea stării termice a substanțelor și a schimbărilor ce au loc în substanță ca funcție de temperatură, face obiectul metodelor termice de analiză. Temperatura este parametrul care definește starea, echilibrul și cinetica sistemelor materiale, având influențe asupra constantelor fizice și chimice ale materialelor [58].

Folosirea analizelor termice în știința stării solide este variată și include studiul reacțiilor în stare solidă, caracterizate prin descompunerea termică și tranziția de fază, respectiv determinarea diagramelor de fază [55].

Principalele tehnici de caracterizare termică sunt: analiza termogravimetrică notată TG și analiza termică diferențială ATD.

Analiza termogravimetrică este o tehnică ce presupune înregistrarea variației de masă a unei substanțe ca funcție de temperatură sau timp [55]. Pe curba TG pot fi remarcate cu ușurință transformările care sunt însoțite de variație de masă.

Analiza termică diferențială măsoară diferența de temperatură dintre o probă și un material de referință ca funcție de temperatură. Reprezentarea grafică a acestei analize permite urmărirea proceselor ce decurg cu variație de entalpie. Ambele analize se efectuează pe probe ce sunt supuse unui program de temperatură controlată conform definiției date de ICTAC- International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry [59].

O probă supusă încălzirii poate suferi transformări de genul [59]: fizice – cum ar fi topirea, tranzițiile cristaline sau vaporizarea; chimice – care presupun reacții ce modifică structura chimică a materialului și chiar biologice – ce includ procese de metabolism, descompuneri.

Tot din clasa caracterizării termice fac parte și termogravimetria derivată TGD și scanarea calorimetrică diferențială SCD, iar mai rar întâlnite

30 Metode de investigație - 3

termodilatometria, analiza termomecanică, termomagnetometria, termomicroscopia, termoacustimetria, termoluminescența, analiza termică de emanație [60].

Analizele termogravimetrice dau informații privitoare la variația de masă acestea putând fi menținerea constantă, scăderea sau creșterea masei inițiale. Analiza termică diferențială precizează natura termică a procesului ce are loc, clasificând astfel procesele în exoterme și endoterme. Pentru a obține date cât mai exacte despre materialul supus analizei de regulă aceste două analize se efectuează concomitent.

Conform [61] pentru obținerea unor rezultate relevante și reproductibile trebuie să se aibă în vedere: proba – necesită o descriere din punct de vedere chimic și eventualele tratamente termice efectuate prealabil; creuzetul – materialul și forma creuzetului sunt importante, putând influența fluxul de gaz sau catalizarea unor reacții în cazul creuzetelor de alumină; viteza de încălzire – o viteză foarte lentă permite reacțiilor să se apropie de echilibru, în timp ce o viteză mare va da un experiment mai rapid dar cu o abatere mai mare de la echilibru; atmosfera – trebuie ținut cont că atât transferul termic cât și îndepărtarea reactanților gazoși depind de natura chimică și fluxul atmosferei; masa probei – o masă mare de probă va necesita mai multă energie, transferul termic fiind influențat de dimensiunea și masa probei, făcând astfel pulberile fine să reacționeze mai rapid, în schimb o cantitate mai mare de probă permite detectarea unor efecte mai mici.

3.3. Microscopie electronică

Una dintre cele mai folosite tehnici analitice pentru a caracteriza textura unei faze este examinarea microscopică. Microscopia optică și cea electronică sunt folosite pentru determinarea uniformității, a incluziunilor, a cristalinității și a dimensiunii particulelor unei probe supusă la analiză [51].

Cele mai importante și totodată folosite tipuri de microscopii sunt [54, 58, 62]:

- Microscopia electronică de baleiaj (SEM), în cadrul căreia un fascicul electronic scanează o suprafață plană a probei. Formarea imaginii apare datorită electronilor secundari ce se formează în urma bombardării probei cu fasciculul primar de electroni. Cu ajutorul SEM se pot obține imagini tridimensionale ale suprafeței probei.

- Microscopia electronică de transmisie (TEM), constă în aplicarea unui fascicul de electroni de mare energie pe o probă subțire (< 200 nm). Acest fascicul de mare energie practic trece prin probă, o parte din acești electroni fiind reflectați. Electronii transmiși, după focalizare, sunt proiectați pe un ecran fosforescent sau film fotografic pentru a forma o micro-imagine a probei.

Primul microscop electronic cu transmisie a fost construit de către Max Knoll și Ernst Ruska între anii 1931-1934 în Berlin [63]. În scurt timp companii precum Siemens, Philips și altele au preluat ideea aducând pe piață primele microscopie electronice cu transmisie.

Microscopul electronic cu transmisie TEM folosește un fascicul de electroni accelerați (la energii de 100 - 200 keV de regulă) pentru iradierea unui specimen [64]. La ieșirea din acesta, fasciculul de electroni care conține informații legate de materialul analizat este amplificat de lentila obiectiv și este proiectat pe un ecran fluorescent. Imaginea obținută poate fi înregistrată pe un film fotografic prin

expunere directă sau poate fi captată printr-un sistem optic de către o camera digitală și transmisă mai departe pe ecranul unui computer [64].

Formarea imaginii în microscopia cu transmisie de electroni este în esență un fenomen de difracție, absorbția jucând doar un rol minor, conform [65]. Interpretarea detaliată a unei imagini astfel obținute necesită cunoașterea corespunzătoare a spectrelor de difracție. Microscopul modern cu transmisie de electroni sunt construite astfel încât să poată fi cu ușurință comutate de la modul de vizualizare al imaginii la modul ce indică difracția și viceversa fără a schimba poziția sau orientarea specimenului [65].

3.4. Metode spectroscopice

Profesorul Kuzmany [66] spune că spectroscopia este o tehnică specială de cercetare științifică aproape la fel de veche ca însăși cercetarea științifică. Original aceasta constă în analiza lungimii de undă și a intensității luminii după absorbție sau emisie din atomi, molecule sau chiar din materie compactă. Inițial toate analizele erau restrânse la domeniul vizibil. Conform lui Kuzmany, în zilele noastre, orice analiză a energiei de radiație este considerată spectroscopie, neținându-se cont de natura radiației (electromagnetică, mecanică sau chiar încorporată în particule). Domeniul spectral al radiației electromagnetice se întinde de la frecvențele radio la radiațiile γ și radiația particulelor [66].

Spectrometria de absorbție în UV-VIS este bazată pe absorbția luminii din domeniul vizibil. Sunt cunoscute mai multe tehnici dintre care cele mai importante sunt colorimetria, fotometria și spectrofotometria. În timp ce în cazul colorimetriei intensitatea culorii probei este comparată vizual sau instrumental în lumină albă cu un set de soluții etalon, fotometria și spectrofotometria măsoară instrumental lumina transmisă de o soluție colorată, în condițiile în care se lucrează cu o sursă de lumină monocromatică [67].

Spectroscopia de absorbție în domeniul infraroșu IR este folosită pentru determinarea structurii moleculare, identificarea speciilor chimice, determinări calitative/ cantitative ale speciilor chimice precum și în alte aplicații [68]. Această tehnică este folosită pentru investigația materiei aflate în stare solidă, lichidă sau gazoasă.

Domeniul IR al spectrului undelor electromagnetice conține radiații cu lungimi de undă cuprinse între: 0.8 – 2.5 μm denumit IR-apropiat, 2.5 – 25 μm IR-mediu și peste 25 μm IR-îndepărtat [67]. Domeniul mediu se mai numește și IR fundamental deoarece este regiunea cea mai utilă din punct de vedere al informațiilor și totodată datorită faptului că este accesibil experimental.

În urma absorbției radiației de către molecule pot să apară tranziții datorită amplificării energiei moleculei. Starea energetică a unei molecule include componente electronice, de vibrație (de întindere și de deformare) și rotație. Spectroscopia de vibrație asigură în particular informații despre dinamica moleculelor, fiind posibilă calcularea precisă a forțelor din moleculele mici, alături de distanțele din legătură și energiile de legătura, poate fi obținută tăria legăturii [69]. În chimia organică rolul principal este jucat de carbon și de alte câteva elemente în timp ce în chimia anorganică sunt implicate toate elementele sistemului periodic.

În domeniul IR, spectrul de absorbție al unui compus constă în benzile de absorbție caracteristice grupărilor de atomi ce constituie molecula acestuia. Interpretarea acestor spectre se face ținând cont de următoarele aspecte [70]: în

32 Metode de investigație - 3

intervalul $4000-2500\text{ cm}^{-1}$ benzile de absorbție sunt caracteristice vibrațiilor de întindere ale legăturilor formate de hidrogen cu elemente cu masa ≤ 19 ; regiunea $2500-1540\text{ cm}^{-1}$ corespunde vibrației unor legături triple sau duble; în regiunea „amprentă” $1300-650\text{ cm}^{-1}$ au loc vibrații de întindere și deformare caracteristice moleculei; în domeniul $667-50\text{ cm}^{-1}$ absorbția se datorează vibrațiilor de deformare ale legăturilor formate de carbon, oxigen, azot și fluor cu atomi cu masa mai mare de 19. Domeniul $667-50\text{ cm}^{-1}$ este indicat pentru studiul unor compuși organometalici și anorganici.

3.5. Determinarea suprafeței specifice

Determinarea suprafeței specifice s-a realizat pentru prima dată în 1938 de către Stephen Brunauer, P. H. Emmett și Edward Teller, metoda luând numele BET după inițialele cercetătorilor [71]. Metoda BET se bazează pe adsorbția de gaz pe o suprafață.

Adsorbția are loc atunci când un gaz (fază de vapori) este adus în contact cu o substanță solidă, acesta rămânând atașat la suprafața solidului. În cazul adsorbției fizice, există o slabă atracție Van der Waals între gazul adsorbit și suprafața solidă. Gazele utilizate ca adsorbant trebuie să fie doar fizic adsorbite de legăturile slabe la suprafața solidă și să poată fi desorbite cu o scădere de presiune, la aceeași temperatură [53]. Cel mai frecvent gaz utilizat este azotul la temperatura de fierbere (77.3 K).

Adsorbția fizică a gazului pe solid crește cu creșterea presiunii și scăderea temperaturii. Au fost studiate cinetica și termodinamica proceselor de adsorbție [53] dar având în vedere că este vorba de suprafața specifică și structura porilor este primordial de a stabili procedura de investigație ce este cunoscută drept izotermă de adsorbție (sau desorbție).

Acest tip de determinare ajută la caracterizarea materialelor poroase prin: determinarea suprafeței specifice, distribuția dimensiunilor porilor și porozitatea.

Conform [72] procedura BET standard necesită măsurători în cel puțin trei și preferabil cinci sau chiar mai multe puncte în domeniul apropiat de presiune pentru înregistrarea izotermei de adsorbție a azotului la temperatura lui de fierbere. Tehnica cu vid ultra-înalt (presiunea este aproximativ $10^2\text{ }\mu\text{ Pa}$) permite efectuarea studiilor de adsorbție pe o suprafață solidă, riguros curățată în urma proceselor de degazare, spre deosebire de procesele de degazare efectuate în condiții normale (vacuum mediu) care lasă adsorbantul acoperit cu un strat pre-adsorbant de impurități.

4. SINTEZA ALUMINAȚILOR DE CALCIU PRIN METODA PRECURSORILOR POLIMERICI

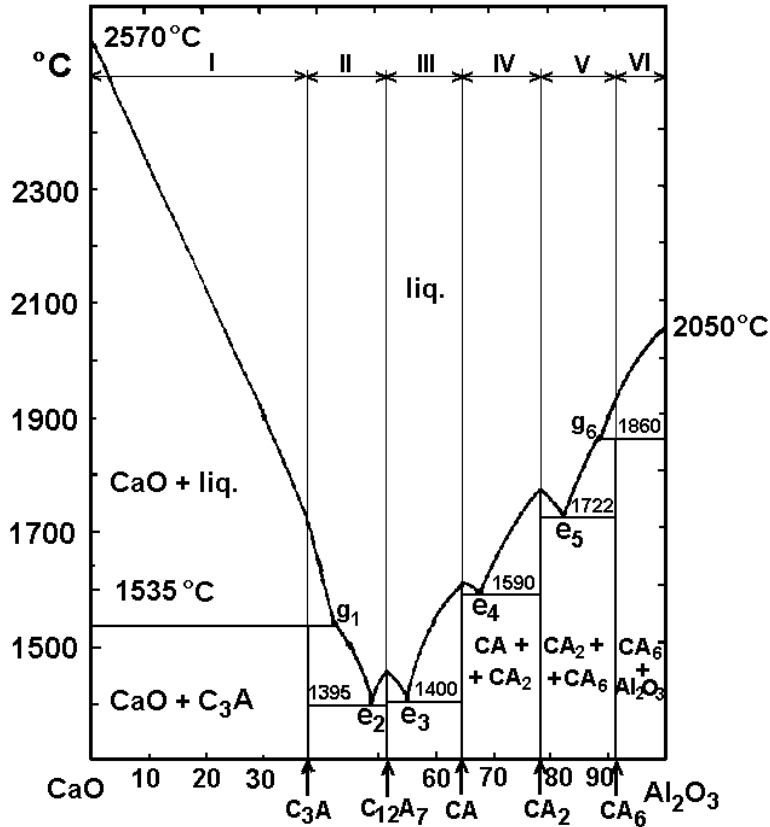
4.1. Considerații asupra compuşilor binari din sistemul CaO-Al₂O₃

Sistemul binar CaO-Al₂O₃ este unul dintre cele mai studiate sisteme oxidice ce pornește de la oxidul de calciu și cel de aluminiu. CaO cunoscut drept oxid de calciu sau var nestins este un compus chimic utilizat în diverse domenii. Se obține din descompunerea CaCO₃ la temperaturi peste 850 °C. Prin reacție cu apa se obține apa de var sau varul stins Ca(OH)₂ ce este folosit în construcții pentru zugrăveli. Al₂O₃ denumit oxid de aluminiu sau alumină este folosit preponderent la obținerea aluminiului în industrie. Forma cristalină preponderentă în natură este corindonul, cunoscută și ca α-Al₂O₃.

Compușii din sistemul binar CaO-Al₂O₃ sunt: 3CaO·Al₂O₃ (C₃A), 12CaO·7Al₂O₃ (C₁₂A₇), CaO·Al₂O₃ (CA), CaO·2Al₂O₃ (CA₂), CaO·6Al₂O₃ (CA₆).

Compușii binari ai sistemului CaO-Al₂O₃ au fost studiați cu interes de-a lungul timpului datorită calităților deținute de aceștia. Se regăsesc în ciment unde prezintă proprietăți hidraulice, comportarea acestora în raport cu apa diferind în funcție de raportul CaO/Al₂O₃. Acești compuși au fost îndelung analizați și datorită proprietăților lor refractare. Sunt de asemenea materiale de interes pentru un domeniu larg de aplicații tehnologice mulțumită proprietăților lor optice, electrice, termice și mecanice.

În figura 4.1 este prezentată diagrama de faze a sistemului CaO-Al₂O₃.

Fig.4.1. Diagrama de faze a sistemului binar CaO-Al₂O₃.

4.1.1. Aluminatul tricalcic

Aluminatul tricalcic, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ sau $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) este unul dintre cei mai importanți compuși mineralogici ai cimentului portland. Pe lângă vasta sa utilizare în tehnologia cimentului, mai recent a fost raportată posibilitatea producerii unui luminofor roșu $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{3+}$, în care activatorul Eu^{3+} este găzduit în structura $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ [73]. Aluminatul tricalcic a fost de asemenea folosit cu succes ca fază dopantă pentru a îmbunătăți bioactivitatea și biocompatibilitatea aluminaților de calciu folosiți pentru implant osos [74] și ca suport de nichel folosit drept catalizator pentru oxidarea parțială a metanului la gaz de sinteză (CO și H_2) [75].

Prepararea C_3A prin metode convenționale bazate pe calcinarea unor amestecuri mecanice de oxizi, hidroxizi și/sau săruri, necesită temperaturi ridicate de 1200-1400 °C și este întotdeauna precedată de formarea unor faze intermediare cum ar fi $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (C_{12}A_7) sau CaAl_2O_4 (CA) [76-78].

Pentru a evita dezavantajele metodei convenționale (clasice) au fost elaborate și dezvoltate multe metode chimice neconvenționale pentru sinteza C_3A [18, 46, 47, 49, 50, 79-97].

Ghoroși și Suresh [76] au arătat în studiul lor că faza premergătoare formării C_3A dintr-un amestec de CaCO_3 și $\text{Al}(\text{OH})_3$ supus tratamentului termic este C_{12}A_7 . În

4.1. - Considerații asupra compușilor binari din sistemul CaO-Al₂O₃ 35

încercarea lor de a obține aluminat tricalcic pur chiar și după 3h la 1300 °C alături de C₃A era încă prezent C₁₂A₇.

Douy și Gervais [80] au preparat C₃A pur la 1230 °C prin pulverizarea și uscarea unei soluții apoase de azotat de aluminiu și azotat de calciu. Pati și colaboratorii săi [82] au preparat o pulbere nanocristalină de C₃A prin arderea la 1000 °C/ 2h a precursorului organic format din azotat de calciu, azotat de aluminiu și trietanolamină.

A fost de asemenea încercată folosirea unor combinații complexe drept precursor pentru obținerea C₃A [81, 82].

O altă alternativă pentru prepararea C₃A e reprezentată de o rută de polimerizare dintr-o soluție bazată pe alcool polivinilic [83-85].

Metoda combustiei a fost de asemenea folosită pentru sinteza C₃A [18, 86-90]. Taş [87] a raportat obținerea C₃A pur după calcinarea pulberilor, obținute folosind drept combustibil uree sau glicină, la 1050 °C timp de 48-72 ore. Ianoș și colaboratorii săi [88, 90] au îmbunătățit semnificativ randamentul acestei metode. Noutatea metodei consta în utilizarea unui amestec de combustibili. Această nouă abordare a permis obținerea C₃A pur direct din reacția de combustie, nemaifiind necesare calcinări ulterioare, folosind un amestec de uree și β-alanină pe post de combustibil [90].

În ultimii ani, metoda Pechini (cunoscută ca metoda citrat sau metoda precursorilor polimerici) a fost utilizată destul de intens pentru sinteza diferitor pulberi oxidice [91-95].

Inventat de către Pechini [46], acest proces implică formarea unei rășini de tip poliester ce reprezintă „purtătorul” (precursorul) polimeric pentru pulberea pre-ceramică. În cadrul acestei metode acidul citric acționează ca agent de chelatizare pentru cationii metalici dizolvați. Sursele folosite pentru cationii metalici sunt săruri solubile, de obicei azotați. Prin încălzirea soluției ce conține chelați și un alcool poli-hidroxicilic (uzual etilenglicol) la temperaturi cuprinse între 150 și 250 °C, au loc reacțiile de policondensare ce duc la formarea rășinii, în care cationii metalici sunt uniform distribuiți.

Această metodă a fost folosită pentru obținerea diferitor aluminați de calciu [47, 49, 50, 96]. Folosind azotați și un raport molar acid citric/ număr total de cationi= 1, Gaki și colaboratorii [47] au obținut C₃A pur după calcinare la 1000 °C timp de 3 h. Pornind de la azotat de aluminiu și carbonat de calciu, Yuan și colaboratorii [50] au studiat influența raportului molar acid citric/ număr total de cationi, asupra formării C₃A. Pentru un raport molar acid citric/ număr total de cationi= 1, respectiv 2, temperatura necesară formării C₃A a fost de 1100 °C timp de 3 h, în timp ce folosind un raport molar acid citric/ număr total de cationi= 4, C₃A a fost obținut ca fază unică după calcinare la 1000 °C timp de 3 h.

4.1.2. Dialuminatul monocalcic

Obținerea materialelor oxidice sub formă de nano-particule a reprezentat o direcție importantă în munca cercetătorilor, în ultimii ani. Metodele cel mai intens folosite au fost cele neconvenționale și asta datorită numeroaselor lor avantaje. Una dintre aceste metode neconvenționale, folosită cu succes de-a lungul timpului pentru obținerea de diverse materiale este metoda Pechini, ce a fost inventată în 1967 [46]. În vederea îmbunătățirii condițiilor de reacție, metodei originale i-au fost aduse diverse modificări [98-103].

36 Sinteza aluminaților de calciu - 4

În mod tradițional, această clasă de compuși se prepară prin reacții în stare solidă la temperaturi ridicate, cu măcinări intermediare și perioade lungi de timp pentru tratamente termice. Aluminații de calciu au fost obținuți în condiții avantajoase folosind diverse metode de sinteză: combustie [87-90], sol-gel [79], hidrotermală [104], pulverizare-uscarea [80], polimerizare cu alcool polivinilic [83, 105], Pechini și polimerizare propriu-zisă [49, 50, 96].

Unul dintre aluminații de calciu este CaAl_4O_7 ($\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, CA_2) care se topește congruent la 1775 °C [106]. CaAl_4O_7 dopat cu Eu^{2+} , Dy^{3+} a fost obținut de Yerpude și Dholbe [107] prin metoda combustiei. Jia și echipa sa au obținut un material luminescent stabil și de înaltă calitate prin doparea CaAl_4O_7 cu Tb^{3+} și Ce^{3+} [108]. CaAl_4O_7 dopat cu Eu^{3+} sintetizat prin metoda Pechini a prezentat proprietăți optice interesante [109].

În cazul folosirii metodei ceramice, pornind de la carbonat de calciu (CaCO_3) sau oxid de calciu (CaO) și oxid de aluminiu (Al_2O_3), pentru formarea CA_2 sunt necesare temperaturi peste 1400 °C [78]. Taş a obținut CA_2 prin metoda combustiei, folosind uree pe post de combustibil și calcinări ulterioare [87]. Stephan și Wilhelm [79] au obținut CA_2 pur prin metoda sol-gel după calcinare la 1500 °C timp de 61 h și cu măcinări intermediare.

Prin metoda hidrotermală [104], folosind ca materie primă un deșeu provenit de la industria terțiară de aluminiu, s-a format într-o primă etapă $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_{12}A_7) care la 838-848 °C suferă o tranziție la CA_2 . La 1000-1034 °C este format $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (CA) alături de CA_2 . Altay și colaboratorii [105] au raportat formarea CA_2 cristalin la 950 °C, iar cu ridicarea temperaturii la 1050 °C au observat o creștere a gradului de cristalinitate; ei au folosit azotați și o soluție de alcool polivinilic ca materii prime.

CA_2 a fost de asemenea sintetizat și folosind precursori ai acidului citric [49], ce au fost obținuți prin dizolvarea acidului citric în etilenglicol, apoi adăugându-se azotatul de aluminiu. După dizolvare completă temperatura a fost ridicată la 80 °C și a fost adăugat carbonatul de calciu. Acest precursor a fost încălzit în continuare până la formarea unei rășini transparente la o temperatură de 140 °C/ 2-4h. Această rășină a fost tratată termic într-un cuptor preîncălzit la 250 °C timp de 2h, compusul obținut fiind calcinat mai departe la temperaturi cuprinse între 600-1100 °C/ 2h. În aceste condiții la 800 °C/ 2h s-a observat CaCO_3 dar slab cristalin. CA_2 s-a format ridicând temperatura la 850 °C/ 2h.

4.1.3. Hexa-aluminatul de calciu

Hexa-aluminatul de calciu $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ sau $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA_6), cunoscut și sub denumirea de hibonit, are proprietăți refractare și o serie de proprietăți electrice și optice interesante. Datorită acestora, sinteza CA_6 face obiectul unui număr din ce în ce mai mare de lucrări [88, 105, 110-113]. Deoarece formarea CA_6 prin metoda clasică decurge dificil și necesită temperaturi ridicate (1650 °C), atenția cercetătorilor s-a îndreptat către diferite metode neconvenționale de sinteză, ce au ca scop scăderea temperaturii de obținere a CA_6 .

Ianoș și echipa sa de colaboratori [88] au preparat CA_6 ca fază unică prin metoda combustiei la temperaturi joase, folosind un amestec de uree și β -alanină pe post de combustibili, nemaifiind necesare calcinări ulterioare. Altay și echipa sa [105] au obținut CA_6 la 1175 °C pornind de la un amestec stoechiometric de azotați de calciu și aluminiu într-o soluție apoasă 5% de alcool polivinilic. Un proces ecologic de fabricare pornind de la alumină hidratată și apă a fost dezvoltat de Nagaoka și colaboratorii [110], astfel ei au obținut CA_6 ca fază cristalină unică la 1600 °C timp

4.1. - Considerații asupra compuşilor binari din sistemul CaO-Al₂O₃ 37

de 2h. Folosind soluții de sulfat de aluminiu și azotat de calciu ca materii prime, Singh și Sharma [111] au obținut hexa-aluminat de calciu în domeniul de temperatură 1000-1400 °C. Pulberi de CaAl₁₂O₁₉ hexagonal au fost obținute la 1200 °C timp de 2 h de către Chandradass și colaboratorii [112].

Hexa-aluminatul de calciu dopat cu europiu a fost obținut la temperaturi de aproximativ 500 °C prin metoda combustiei [114]. Fosforul CaAl₁₂O₁₉:Eu a fost investigat pentru proprietățile fotoluminescente și termoluminescente.

Cinibulk [115] a atribuit hexa-aluminatului de calciu structura de magnetoplumbit. Hexa-aluminatul de calciu a avut rezultate promițătoare în rolul de interfață pentru materialele ceramice compozite, ranforsate cu fibre, datorită clivajului său plan-bazal. Ținând cont de aceste observații, Asmi și Low [116] au studiat comportamentul fizic și mecanic al unor materiale compozite pe bază de alumină cu un adaos cuprins între 5-50 % CA₆.

CA₆ este folosit și ca material de ranforsare pentru compozitele pe bază de alumină datorită compatibilității lui chimice și mecanice, dar și datorită coeficientului de dilatare termică. În acest scop, au fost sintetizate prin metoda sol-gel [117] materiale compozite alumina-hexa-aluminat de calciu.

Prin doparea hibonitului cu ioni de Ni²⁺, Costa și colaboratorii săi [118] au obținut un nou pigment ceramic turcoaz, de culoare similară cu cea obținută în cazul zircon dopat cu vanadiu și willemite dopat cu nichel.

CaAl₁₂O₁₉ a fost folosit cu succes ca fază dopantă pentru CaAl₁₂O₁₉:Mn⁴⁺ [119], care mai departe a fost co-dopată cu diverse concentrații de Mg²⁺ [120] [121]. S-a observat că o dată cu creșterea conținutului de MgO în procesul de sinteză, se intensifică eficiența fotoluminescentă a luminoforului roșu CaAl₁₂O₁₉:yMn⁴⁺ (y= 0.001-1.5 %).

Nie și colaboratorii [122] au folosit ionul de Cr³⁺ drept co-dopant pentru a modifica proprietățile de emisie ale Pr³⁺ în luminoforii pe bază de CaAl₁₂O₁₉.

Precursorii polimerici, în special cei obținuți cu acid citric, au fost folosiți cu succes și în condiții avantajoase pentru obținerea diferitor compuși [123, 126].

Dintre aluminații de calciu, cel mai greu se formează C₃A, CA₆ și CA₂, iar cel mai ușor se formează C₁₂A₇ și CA. Din acest motiv, este clar că utilizarea metodelor neconvenționale de sinteză, cu scopul de a favoriza formarea compuşilor proiectați, la temperaturi cât mai joase, prezintă interes pentru obținerea C₃A, CA₆ și CA₂. În plus acești compuși prezintă interes major din punct de vedere practic.

Aceste considerente justifică studiile experimentale prezentate în continuare, privind utilizarea metodei precursorilor polimerici în sinteza C₃A, CA₂ și CA₆.

4.2. Sinteza aluminatului tricalcic, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$

4.2.1. Formarea aluminatului tricalcic prin varianta „citrat”, varianta „acrilat” și prin varianta doar cu etilenglicol

4.2.1.1. Condiții experimentale

Scopul acestei cercetări constă în studiul comparativ al sintezei C_3A prin diferite metode neconvenționale bazate pe formarea unor precursori polimerici/poliesterici, urmărindu-se evidențierea factorilor decisivi în formarea compusului proiectat.

Mod de lucru

S-au utilizat trei variante de sinteză:

- Varianta „citrat” bazată pe sinteza unor rășini poliesterice pornind de la azotați de calciu și aluminiu, acid citric și etilenglicol;
- Varianta „acrilat” bazată pe sinteza unor rășini polimerice, pornind de la azotați de calciu și aluminiu și acid acrilic;
- O variantă în care s-a utilizat doar etilenglicol, precursorii fiind formați prin oxidarea etilenglicolului cu azotații de calciu și aluminiu.

S-a pornit de la reactivi de puritate analitică: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Reactivul, România), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck, Germany), acid citric (Chimopar, România), etilenglicol (Reactivul, România), acid acrilic (Reactivul, România), CaCO_3 (Reactivul, România), $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (Riedel de Haën A-G, Seelze b. Hannover), $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ (Merck, Germany), peroxid de benzoil (Merck, Germany).

Compoziția probelor studiate este prezentată în tabelul 4.1 [127].

Tabelul 4.1. Compoziția amestecurilor studiate

| Nr. probă | Compoziția probelor | | Compoziția fazală după calcinare la temperatura/ °C | | |
|-----------|----------------------------|--------------|---|---------------------------|----------------------|
| | Materii prime | Raport molar | 600 | 850 | 1050 |
| 1 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ | 3 | CaCO_3 | C_{12}A_7 | C_3A |
| | $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ | 2 | | C_3A | |
| | Acid citric | 15 | | CaO | |
| | Etilenglicol | 16.5 | | | |
| 2 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ | 3 | CaCO_3 | C_{12}A_7 | C_3A |
| | $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ | 2 | | C_3A | |
| | Acid acrilic | 18 | | CaO | |
| 3 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ | 3 | CaCO_3 | C_3A | C_3A |
| | $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ | 2 | | C_{12}A_7 | |
| | Etilenglicol | 16.5 | | CaO | |

| | | | | | |
|----|--|--------------|---|---|---|
| 4 | CaCO_3 $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ Acid acrilic | 3 2 18 | - | - | C_3A C_{12}A_7 CaO |
| 5 | Acrilat de Ca Acrilat de Al | 3 2 | - | - | C_3A C_{12}A_7 CaO |
| 6 | Acrilat de Ca $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ | 3 2 | - | - | C_3A C_{12}A_7 CaO |
| 7 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ EG-Al | 3 2 | - | - | C_3A C_{12}A_7 CaO |
| 8 | $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ EG-Al | 3 2 | - | - | C_3A C_{12}A_7 CaO |
| 9 | Citrat de Ca EG-Al | 3 2 | - | - | C_3A C_{12}A_7 CaO |
| 10 | Acrilat de Ca EG-Al | 3 2 | - | - | C_3A C_{12}A_7 CaO |

Varianta „citrat” (denumită și **Pechini**) se bazează pe sinteza unor rășini poliesterice pornind de la azotați de calciu și aluminiu, acid citric și etilenglicol. În figurile 4.2 și 4.3 sunt prezentate interacțiuni între acidul citric și azotat de calciu, respectiv azotat de aluminiu. Proba 1 a fost preparată prin varianta „citrat”.

Cantitatea de acid citric stoichiometric necesară pentru chelatarea cationilor Ca^{2+} și Al^{3+} s-a calculat ținând cont de stoichiometria compusului proiectat, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, ceea ce înseamnă 4 moli acid citric pentru a obține 1 mol aluminat tricalcic conform interacțiunilor prezentate în figura 4.4. Pornind de la informațiile din literatură [50] s-a lucrat cu un exces de acid citric și s-a folosit un raport molar acid citric/ Ca^{2+} / Al^{3+} = 15 / 3 / 2.

Raportul molar acid citric/ etilenglicol a fost stabilit astfel încât să asigure esterificarea tuturor grupărilor $-\text{COOH}$ furnizate de excesul de acid citric (fig.4.5).

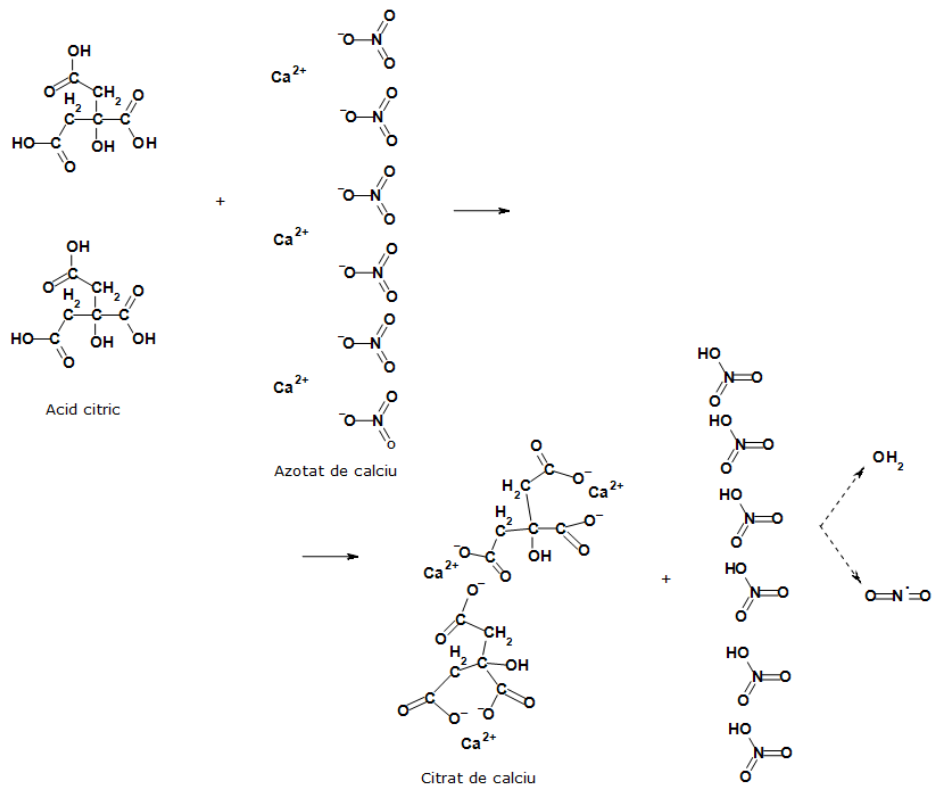


Fig.4.2. Interacțiuni între acidul citric și azotatul de calciu.

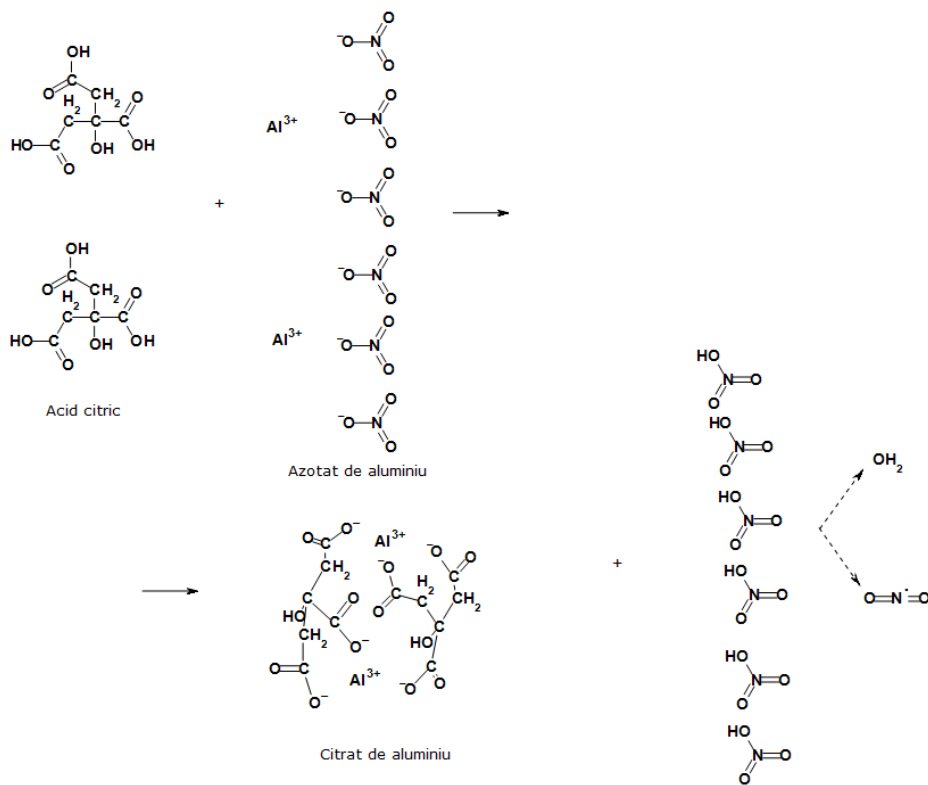


Fig.4.3. Interacțiuni între acidul citric și azotatul de aluminiu.

42 Sinteza aluminaților de calciu - 4

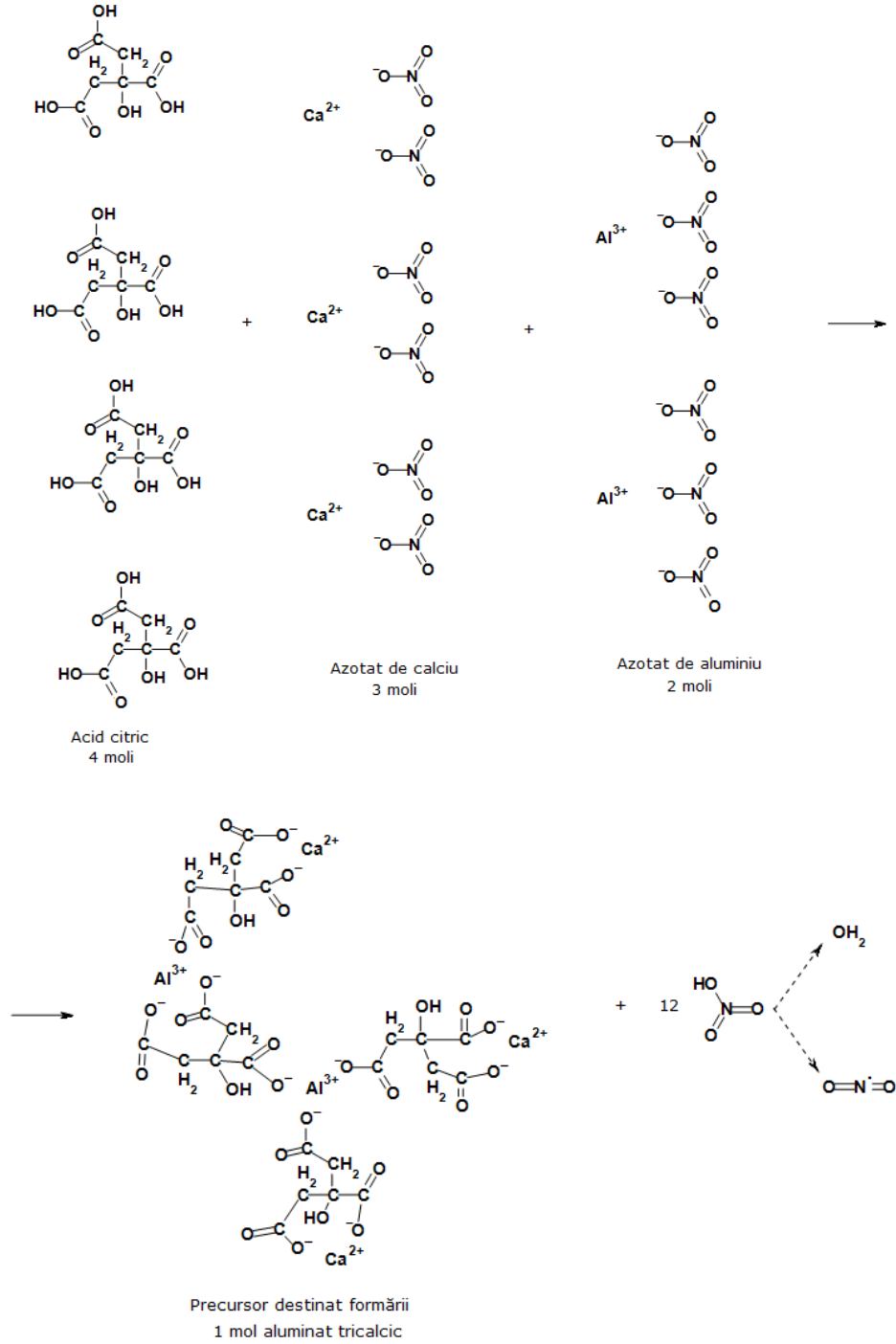


Fig.4.4. Interacțiuni între acid citric, azotat de calciu și azotat de aluminiu, în cazul formării aluminatului tricalcic.

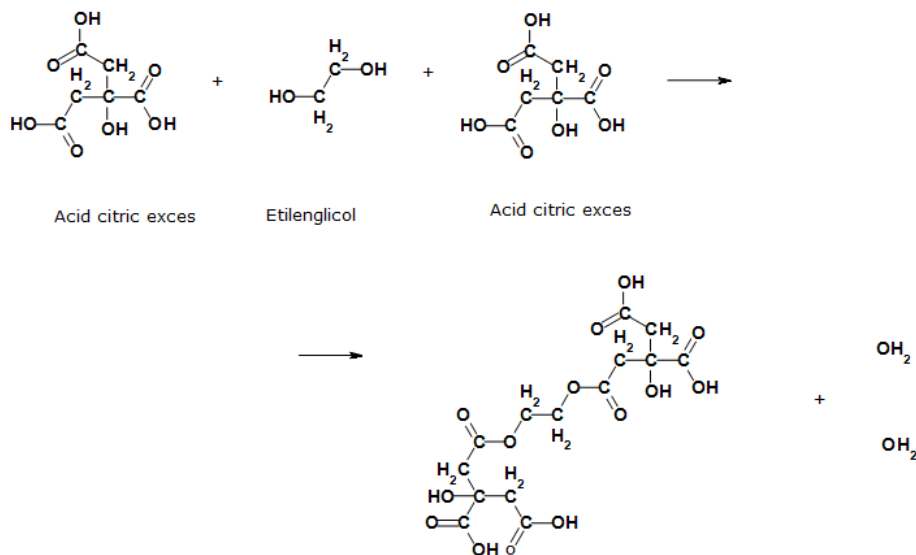


Fig.4.5. Interacțiuni între acidul citric aflat în exces și etilenglicol, ce duc la formarea unei rășini poliesterice.

La soluția apoasă de acid citric s-au adăugat azotații de calciu și aluminiu și s-a așteptat până la dizolvare completă, cu obținerea unei soluții limpezi, la 60-70 °C, la care s-a adăugat etilenglicolul și s-a continuat încălzirea.

După evaporarea treptată a apei, masa de reacție suferă un proces de policondensare, cu formarea unei rășini, care peste 400 °C se transformă într-o masă sfărâmicioasă de culoare brun-negru – precursorul pentru formarea C_3A prin calcinare ulterioară.

Varianta „acrilat” se bazează pe obținerea acrilatilor de aluminiu și calciu, pornind de la o soluție apoasă de azotați de calciu și aluminiu, la care s-a adăugat acidul acrilic în exces de 50% față de cantitatea stoichiometric necesară formării acrilatilor.

Ideea ce a stat la baza utilizării acidului acrilic a fost obținerea unui compus macromolecular prin polimerizarea unui acid nesaturat (monomer), spre deosebire de reacțiile ce stau la baza formării rășinii poliesterice și anume reacțiile de poliesterificare.

În figura 4.6 este prezentată formarea acrilatului de aluminiu, pornind de la acid acrilic și azotat de aluminiu, iar în figura 4.7 este ilustrată interacțiunea dintre acidul acrilic și azotat de calciu.

Ca inițiator de polimerizare s-a folosit peroxidul de benzoil, în proporție de 1%. Proba 2 a fost preparată prin această metodă.

44 Sinteza aluminaților de calciu - 4

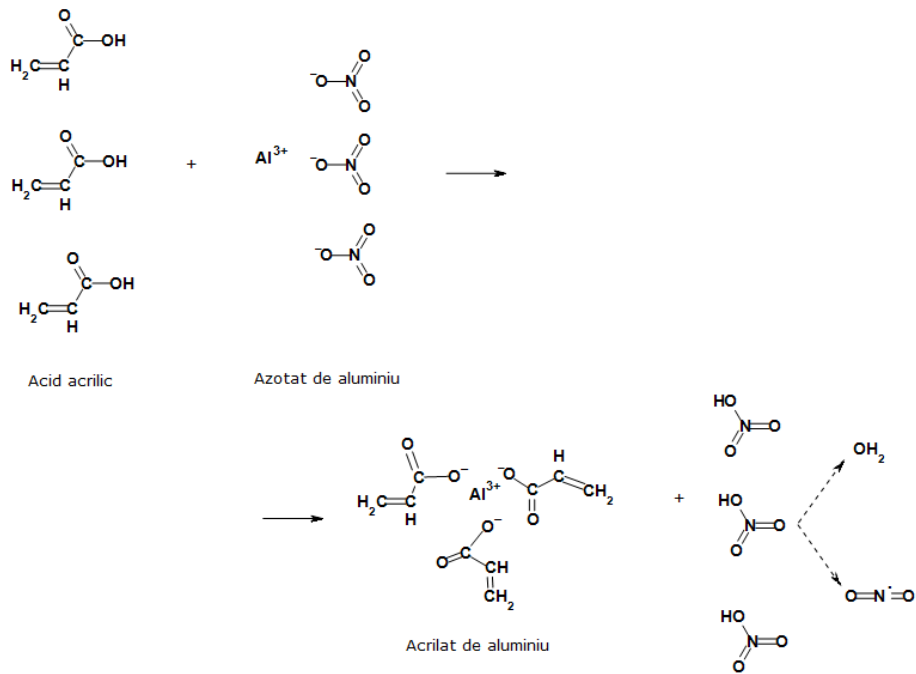


Fig.4.6. Interacțiuni între acidul acrilic și azotatul de aluminiu.

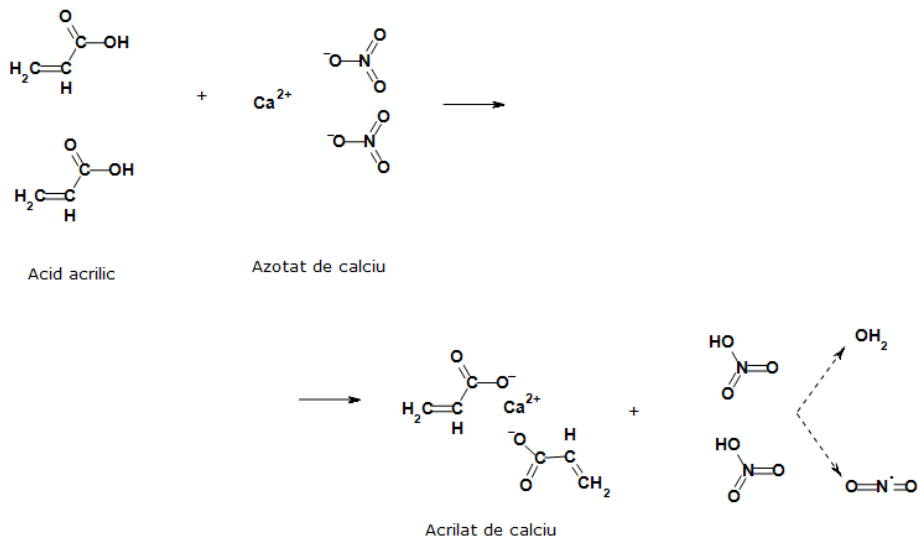


Fig.4.7. Interacțiuni între acidul acrilic și azotatul de calciu.

4.2.- Sinteza aluminatului tricalcic, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 45

La încălzirea soluției are loc evaporarea apei și polimerizarea amestecului de acid acrilic și acrilati, cu formarea unei rășini polimerice. În figura 4.8 este prezentat modul de polimerizare al acidului acrilic.

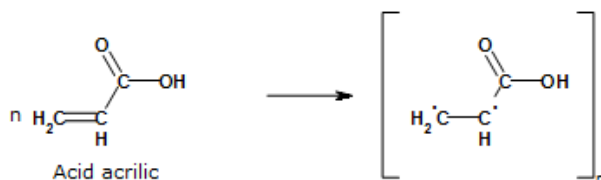


Fig.4.8. Modul de polimerizare al acidului acrilic.

În jurul temperaturii de 400 °C are loc degradarea rășinii cu formarea unei mase sfărâncioase utilizată ca precursor pentru formarea C_3A prin calcinare ulterioară.

Varianta doar cu etilenglicol constă în oxidarea etilenglicolului cu azotații metalelor dorite. Prin această variantă a fost preparată proba 3. Stoechiometria amestecului a fost realizată admitând că oxidarea etilenglicolului cu anionul azotat decurge cu formarea anionului glioxilat [37, 128-130]. Procesul este reprezentat schematic în figura 4.9.

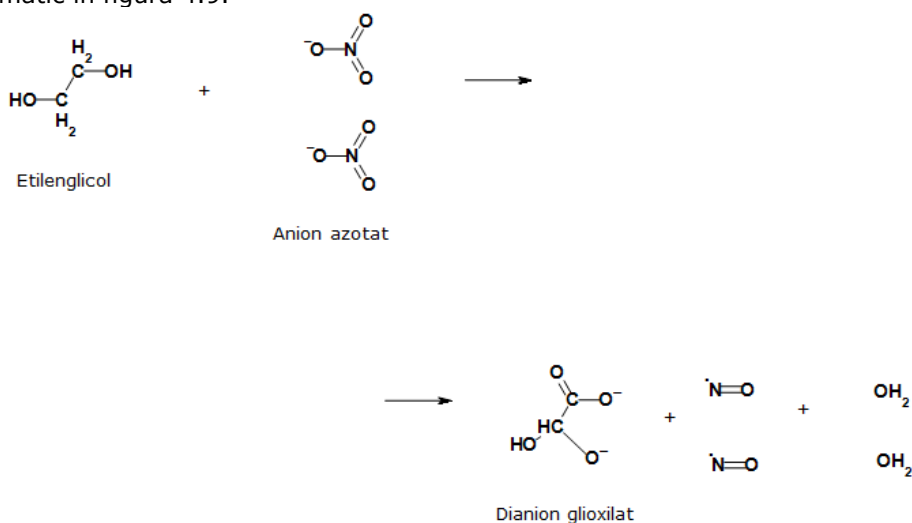


Fig.4.9. Procesul de oxidare al etilenglicolului la glioxilat.

Oxidarea etilenglicolului s-a realizat la cald, pe baia de apă, folosind soluția apoasă de azotați de aluminiu și calciu. După formarea combinației complexe de tip glioxilat, în amestec cu etilenglicol în exces (20%), proba a fost evaporată la sec și apoi folosită ca precursor pentru obținerea C_3A prin calcinare ulterioară.

Probele 4÷6 pot fi considerate ca derivând de la proba 2 (varianta „acrilat”).

În proba 4 s-a urmărit efectul înlocuirii azotaților de calciu și aluminiu (folosiți în proba 2) cu carbonat de calciu, respectiv acetat bazic de aluminiu.

46 Sinteza aluminaților de calciu - 4

Trebuie precizat că în condițiile de lucru descrise în cazul probei 2, pentru proba 4 nu s-a obținut o soluție limpede, aceasta rămânând tulbure.

Proba 5 s-a obținut preparând separat acrilatii de calciu și aluminiu (fig.4.6 și fig.4.7), realizând apoi amestecul mecanic al acestora, prin omogenizare umedă.

Proba 6 s-a obținut din acrilatul de calciu și azotat de aluminiu.

Probele 7÷10 pot fi considerate ca derivând de la proba 3 (variante doar cu etilenglicol). S-a folosit glioxilatul de aluminiu obținut prin oxidarea etilenglicolului cu azotat de aluminiu (notat EG-Al în tabelul 4.1). Acest glioxilat a fost supus omogenizării umede cu furnizorul de CaO: în proba 7 – azotat de calciu; în proba 8 – acetat de calciu; în proba 9 – citrat de calciu; iar în proba 10 – acrilat de calciu.

Comportarea probelor obținute în timpul tratamentului termic s-a urmărit prin analize termice, folosind un aparat NETZSCH STA 449C; domeniul de temperatură investigat a fost 25÷1200 °C, cu viteză de încălzire de 10 °C/ minut, în creuzete de Pt, în aer. Compoziția fazală a probelor calcinate la 600 °C, 850 °C și 1050 °C în cuptor electric, în aer, s-a determinat prin difracție RX, utilizând un aparat DRON 3, radiația CuK_α.

4.2.1.2. Difracție RX

Rezultatele analizei fazale a probelor calcinate la 600 °C, 850 °C și 1050 °C sunt prezentate sintetic în tabelul 1. Spectrele de difracție RX ale probelor sunt prezentate în fig. 1÷5.

Se remarcă faptul că probele de bază (1, 2, 3) preparate prin cele trei variante descrise anterior au o comportare foarte asemănătoare:

- După calcinare la 600 °C (fig.4.10) singura fază cristalină prezentă în probe este CaCO₃ (calcit); explicația formării acestei faze este că prin degradarea termică a rășinilor poliesterice sau polimerice, respectiv a combinației organice, rezultă CaO și CO₂ care reacționează cu formare de CaCO₃. În privința Al₂O₃ prezent în probe singurul lucru care se poate spune este că nu se află într-o formă cristalină;

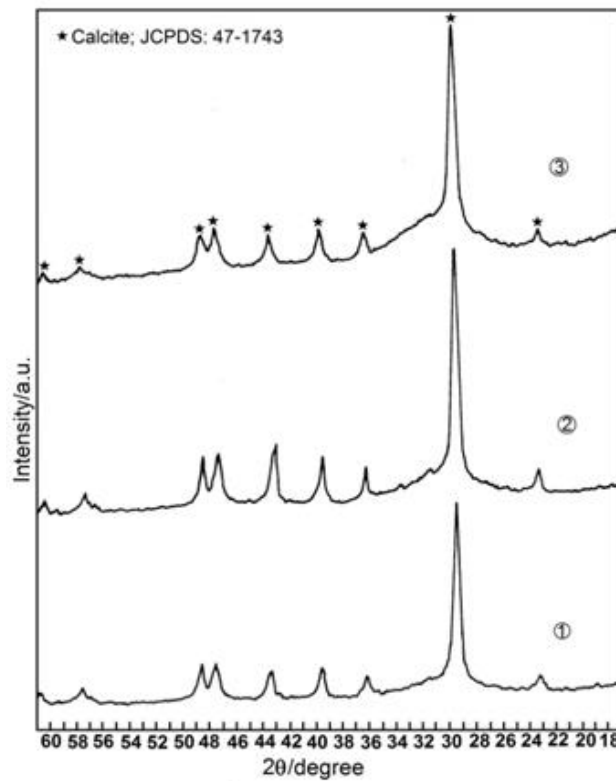


Fig.4.10. Spectrele de difracție RX ale probelor 1, 2 și 3 calcinate la $600^\circ\text{C}/1\text{h}$.

- După calcinare la 850°C (fig.4.11) probele 1, 2 și 3 conțin C_3A ca fază principală, alături de C_{12}A_7 și CaO ;

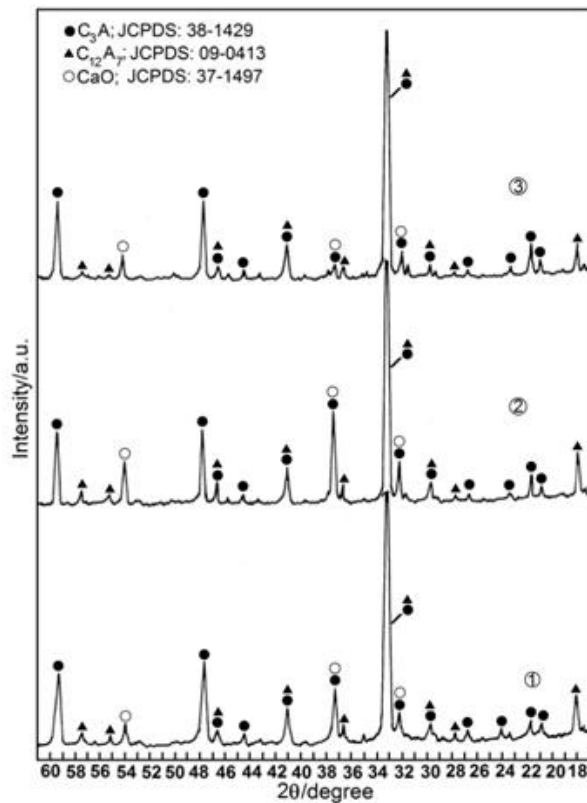


Fig.4.11. Spectrele de difracție RX ale probelor 1, 2 și 3 calcinate la 850 °C/1h.

- După calcinare la 1050 °C (fig.4.12) probele 1, 2 și 3 conduc la faza proiectată C₃A, ca fază unică pe spectrele de difracție RX. Această temperatură de formare a C₃A este cu cel puțin 200 °C mai joasă decât cea necesară în cazul metodei clasice.

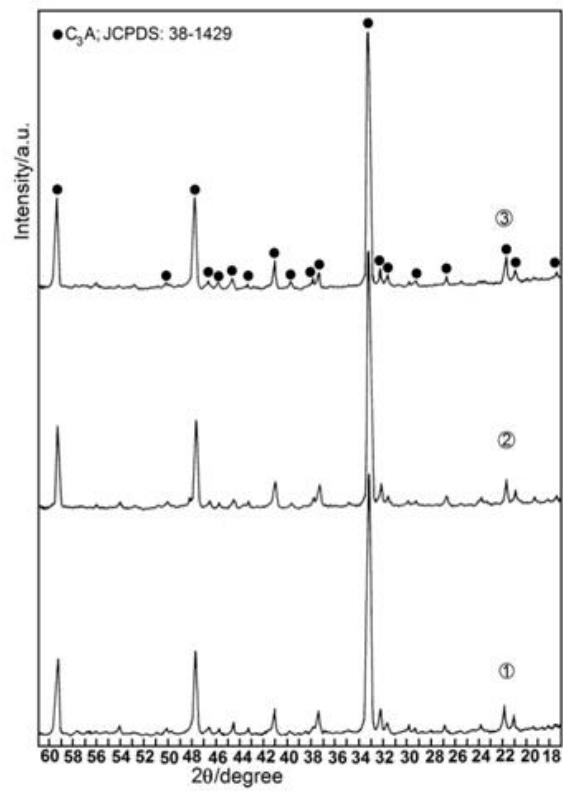


Fig.4.12. Spectrele de difracție RX ale probelor 1, 2 și 3 calcinate la $1050^\circ\text{C}/1\text{h}$.

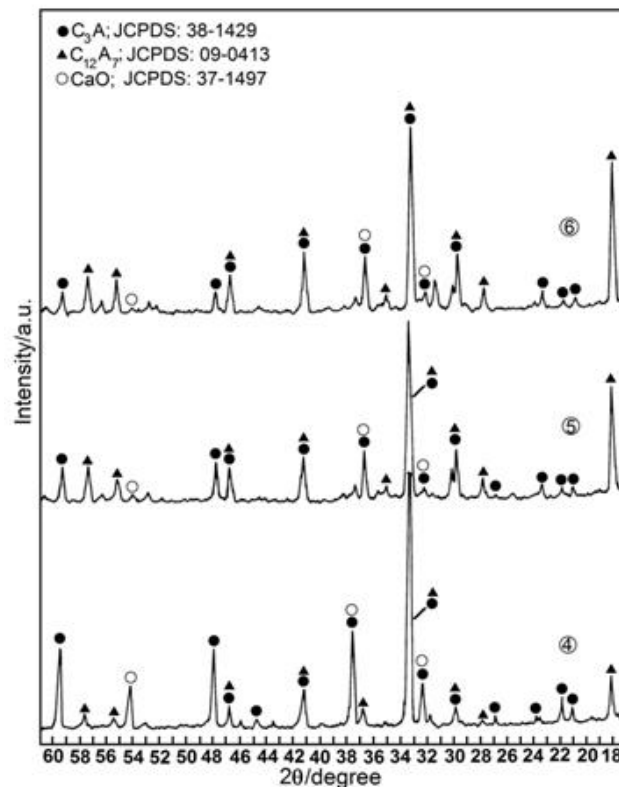


Fig.4.13. Spectrele de difracție RX ale probelor 4, 5 și 6 calcinate la 1050 °C/1h.

În cazul probelor 4÷6 sunt prezentate spectrele de difracție RX ale probelor calcinate la 1050 °C (fig.4.13). Se observă că C_3A nu este fază unică în nici una dintre probe; alături de C_3A sunt prezenți $C_{12}A_7$ și CaO . Proporția cea mai ridicată de C_3A este prezentă în proba 4 – rezultată din rășina polimerică obținută prin folosirea carbonatului de calciu și acetatului bazic de aluminiu. Chiar și această probă arată o situație mai defavorabilă privind formarea C_3A , în raport cu proba similară (proba 2) obținută cu azotați.

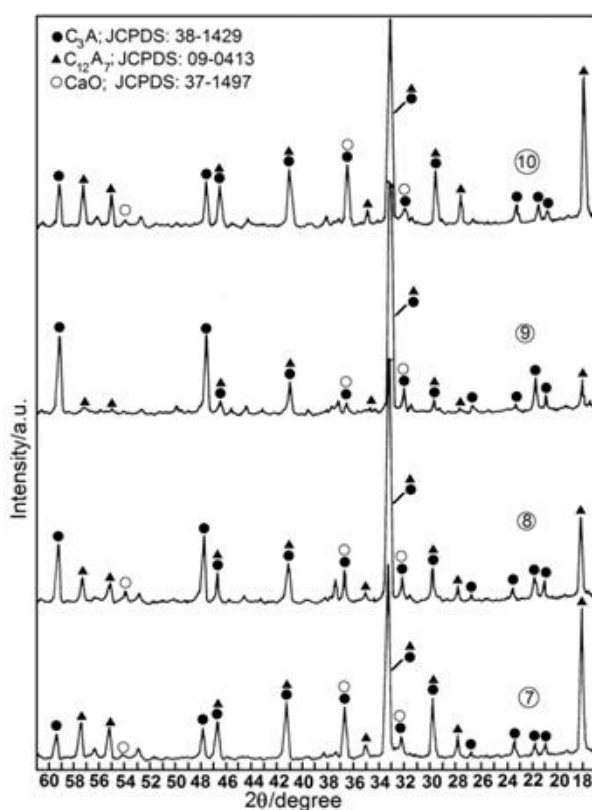


Fig.4.14. Spectrele de difracție RX ale probelor 7, 8, 9 și 10 calcinate la 1050 °C/1h.

În cazul probelor 7÷10 calcinate la 1050 °C, spectrele de difracție RX (fig.4.14) arată că alături de compusul proiectat, C_3A , sunt prezenți C_{12}A_7 și CaO . Proporția cea mai ridicată de C_3A este prezentă în proba 9 – obținută din amestecul de citrat de calciu și glioxilat de aluminiu.

Aceste rezultate arată că formarea C_3A prin variantele propuse (probele 1, 2 și 3) este mult favorizată în raport cu metoda clasică. Întrucât și în cazul acestor metode, furnizorul de CaO trece prin CaCO_3 , explicația reactivității ridicate a amestecului se găsește în gradul de dispersie foarte avansat al acestui CaCO_3 și omogenitatea extrem de avansată cu Al_2O_3 .

Reactivitatea mai redusă a amestecurilor 4÷10 arată clar că omogenitatea la scară ionică între Ca^{2+} și Al^{3+} , asigurată de soluțiile utilizate în cazul probelor 1, 2 și 3 este esențială pentru obținerea C_3A ca fază unică la 1050 °C sau chiar mai jos.

Probele 4÷10 în care se utilizează practic aceiași furnizori de CaO și Al_2O_3 ca și în probele 1, 2 și 3, dar într-un amestec mecanic arată o reactivitate a amestecurilor mai ridicată decât în cazul metodei clasice, dar fără a egala reactivitatea probelor 1, 2 și 3 – care pornesc de la sisteme omogene (soluții).

4.2.1.3. Analize termice

Comportarea termică a probelor a fost urmărită prin analize termice (fig. 4.15÷4.24); probele supuse analizelor termice au fost calcinate în prealabil la 300 °C pentru a asigura degradarea parțială a rășinilor, cu creșterea conținutului de CaO și Al₂O₃ astfel încât să crească șansele observării proceselor care stau la baza reacției celor doi oxizi, cu formare de C₃A.

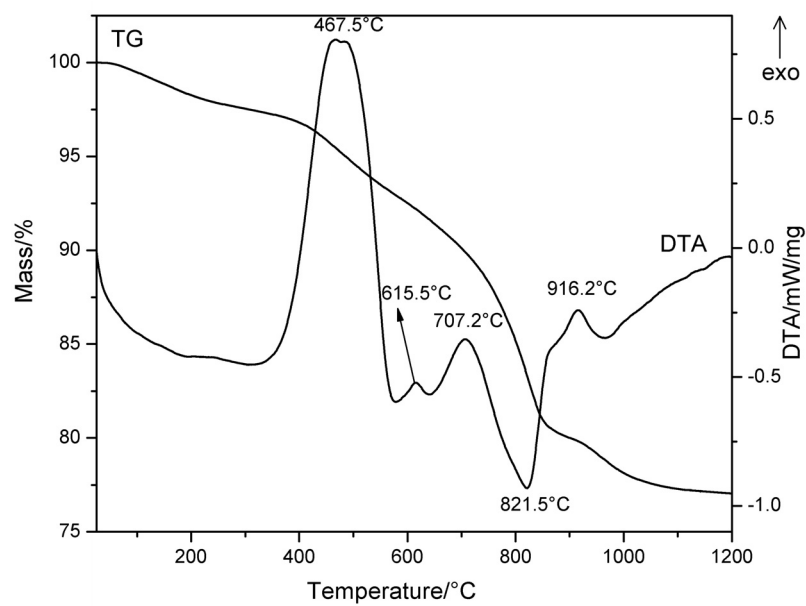


Fig.4.15. Curbele TG și DTA a probei 1.

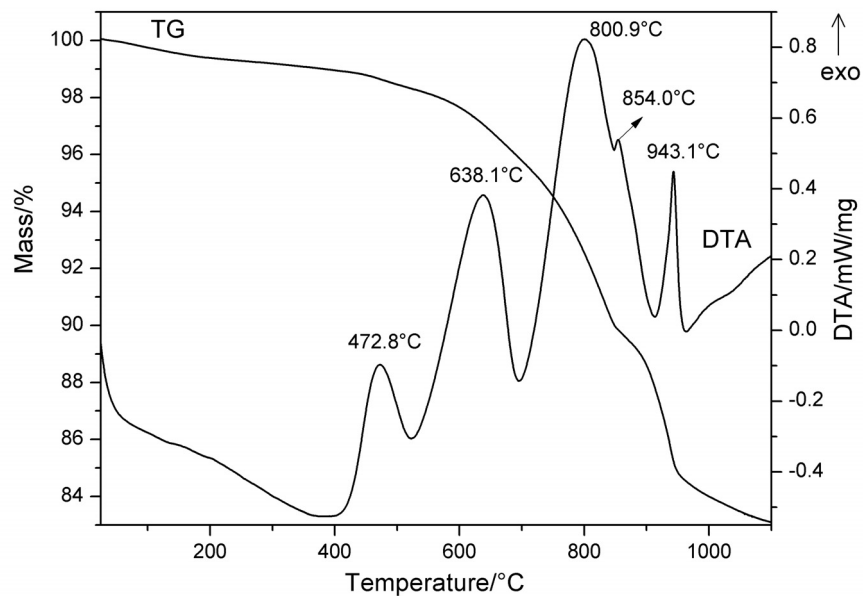


Fig.4.16. Curbele TG și DTA a probei 2.

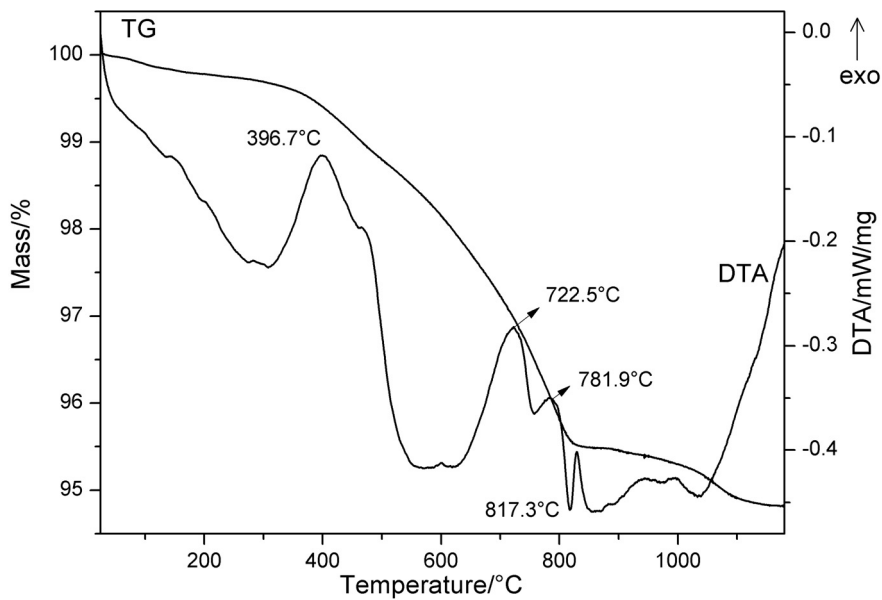


Fig.4.17. Curbele TG și DTA a probei 3.

Analizele termice pentru probele 1 (fig.4.15), 2 (fig.4.16) și 3 (fig. 4.17) arată o comportare destul de diferită a acestor probe, deși din punct de vedere al prezenței C_3A la 1050 °C ele se aseamănă foarte mult. Există o trăsătură comună a

54 Sinteza aluminaților de calciu - 4

celor trei probe, în sensul că pe curba TG între 800 °C și 900 °C se observă un proces însoțit de scădere de masă atribuit decarbonatării CaCO_3 prezent în toate probele. Efectul endoterm al decarbonatării CaCO_3 este evident în cazul probei 1, cu maxim la 821.5 °C și chiar în cazul probei 3, cu maxim la 817.3 °C. În cazul probei 2 efectul endoterm este „acoperit” de efecte exoterme corespunzătoare oxidării ultimelor resturi organice provenite din precursorul polimeric.

Această afirmație privind existența resturilor organice la o temperatură relativ ridicată este susținută de observațiile făcute pe probe la scoaterea din creuzetul de platină: chiar după atingerea temperaturii de 1000 °C probele erau cenușii la partea inferioară, în timp ce la partea superioară culoarea era alb curat.

Temperatura de decarbonatare a CaCO_3 relativ joasă, în jur de 820 °C, sugerează prezența acestuia într-o formă fin dispersă și foarte reactivă. Decarbonatarea CaCO_3 la temperaturi sub 850 °C este susținută de analizele prin difracție RX – care arată lipsa CaCO_3 (calcit) la această temperatură.

Sucesiunea de procese exoterme la temperaturi între 400 °C și 800 °C este atribuită unor procese complexe de degradare a componentei organice a precursorilor, dar fără un efect deosebit asupra formării compusului proiectat.

După decarbonatarea CaCO_3 urmează un proces slab exoterm în proba 1 (la 916.2 °C), clar exoterm în proba 2 (la 943.1 °C) și foarte slab exoterm în proba 3. Acest proces este atribuit reacției dintre CaO proaspăt format și Al_2O_3 aflat în amestec, cu formare de C_{12}A_7 și C_3A . Faptul că acest proces exoterm este însoțit și de o pierdere de masă se poate explica doar prin prezența carbonului nears în amestec, iar procesul de formare a C_{12}A_7 și C_3A este însoțit de oxidarea acestui carbon. Evoluția culorii probelor în acest interval de temperatură susține afirmația anterioară. Pierderea de masă cea mai mare din cazul probei 2, între 900 °C și 1000 °C poate fi asociată cu conținutul mai ridicat de carbon din precursorul polimeric.

În cazul probei 3 pierderea totală de masă este mult mai mică decât în cazul probelor 1 și 2 deoarece precursorul organic a suferit în mare măsură procesul de degradare înaintea analizei termice.

Reactivitatea ridicată a CaO rezultat din decarbonatarea CaCO_3 și amestecul intim cu Al_2O_3 format din aceleași rășini sau precursor organic, stau la baza formării C_{12}A_7 însoțită de reacția acestuia în continuare cu CaO și formarea compusului proiectat, C_3A . Nu trebuie neglijată nici posibila influență a carbonului rezidual fin dispersat, care poate frâna procesele de cristalizare a Al_2O_3 în timpul creșterii temperaturii, păstrându-l într-o formă reactivă. Această presupunere este susținută de observații existente în literatură, conform cărora excesul de acid citric (în varianta „citrat”) favorizează formarea C_3A [50].

Probele 4÷10 au fost uscate înaintea efectuării analizelor termice la 120 °C. Ca urmare pierderile de masă în timpul analizelor termice (fig.4.18÷4.24) sunt mult mai mari.

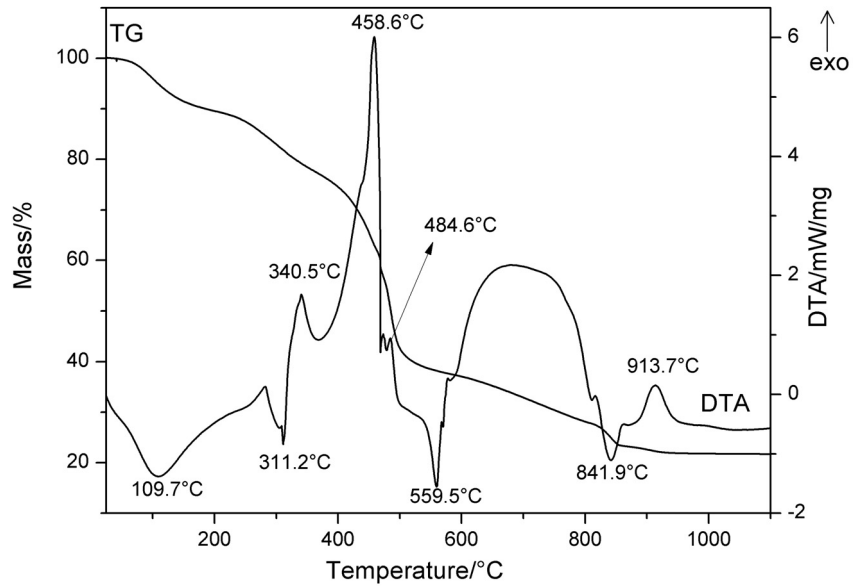


Fig.4.18. Curbele TG și DTA a probei 4.

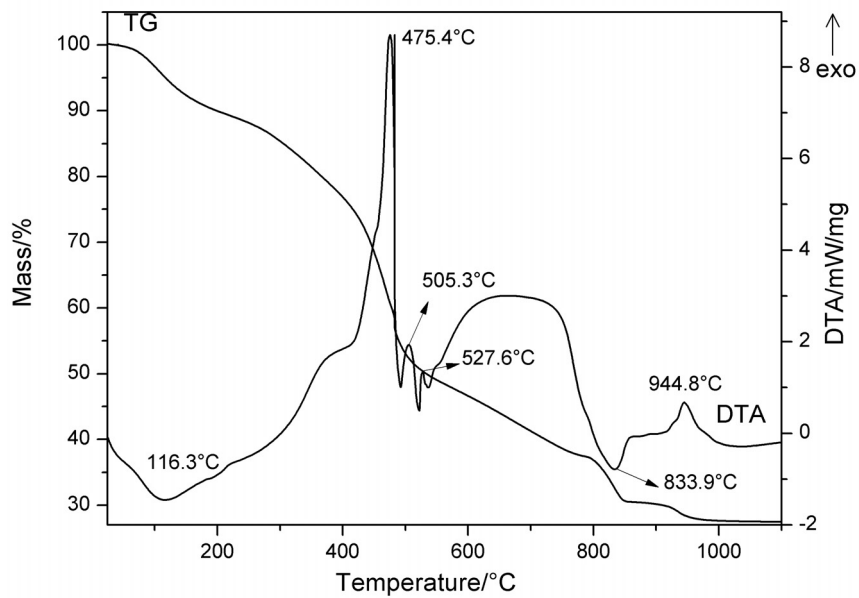


Fig.4.19. Curbele TG și DTA a probei 5.

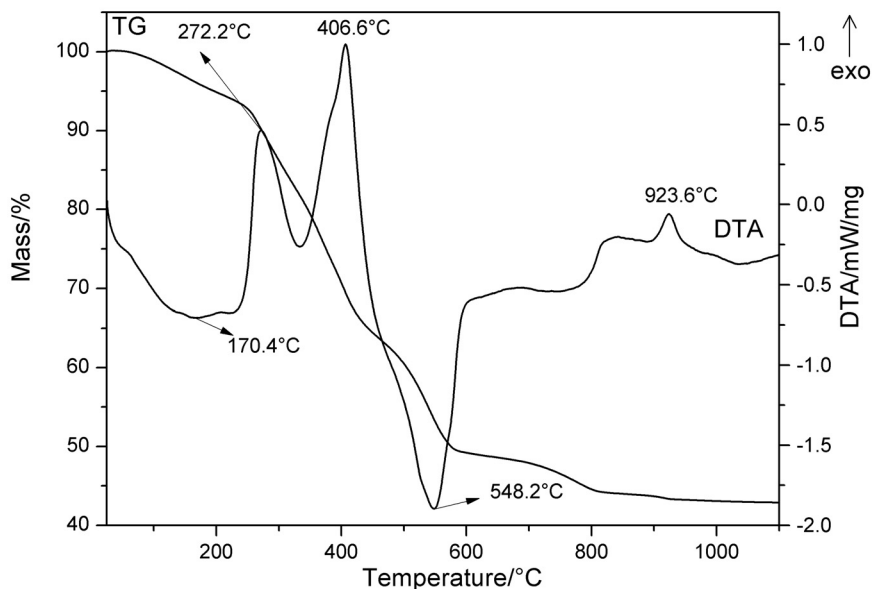


Fig.4.20. Curbele TG și DTA a probei 6.

În cazul probelor 4 și 5 (fig.4.18 și 4.19) se regăsește procesul de decarbonatare a CaCO_3 , la 841.9 °C în cazul probei 4 și la 833.9 °C în cazul probei 5. În cazul probei 6 (fig.4.20) obținută din glioxilat de aluminiu și azotat de calciu, practic lipsește acest proces. Diferența de reactivitate a probelor 4, 5 și 6 este mare în raport cu probele 1, 2 și 3.

În primul rând omogenitatea probelor 4, 5 și 6 este mai redusă, formarea CaO și Al_2O_3 în timpul tratamentului termic decurge oarecum individual. În plus în proba 6, cu $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, acesta se descompune la temperatură joasă (sub 200 °C) astfel că Al_2O_3 format suferă un proces de inertizare în timpul încălzirii până la 900 °C când CaO format poate intra în reacție cu Al_2O_3 . Așa se explică prezența compusului dorit, C_3A , la 1050 °C în proporția cea mai redusă în proba 6 (fig.4.13).

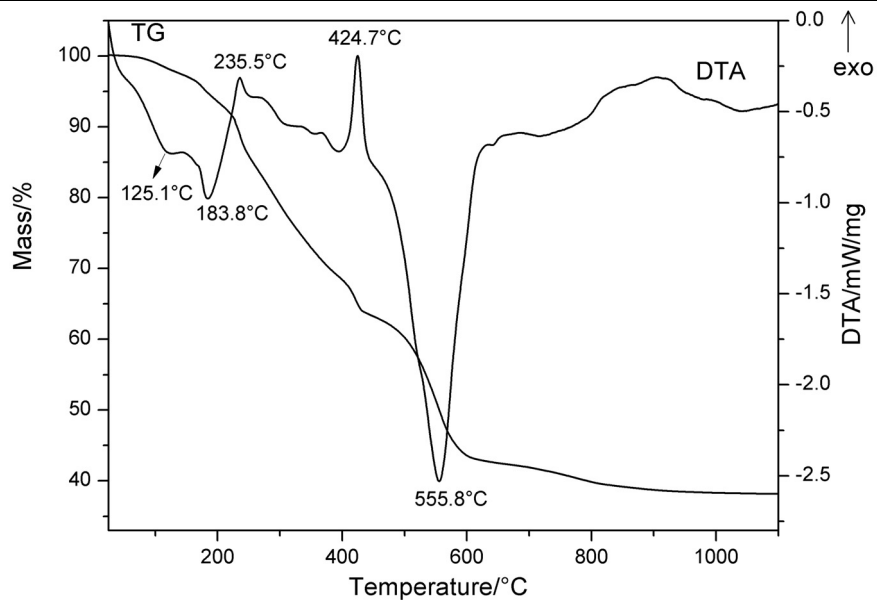


Fig.4.21. Curbele TG și DTA a probei 7.

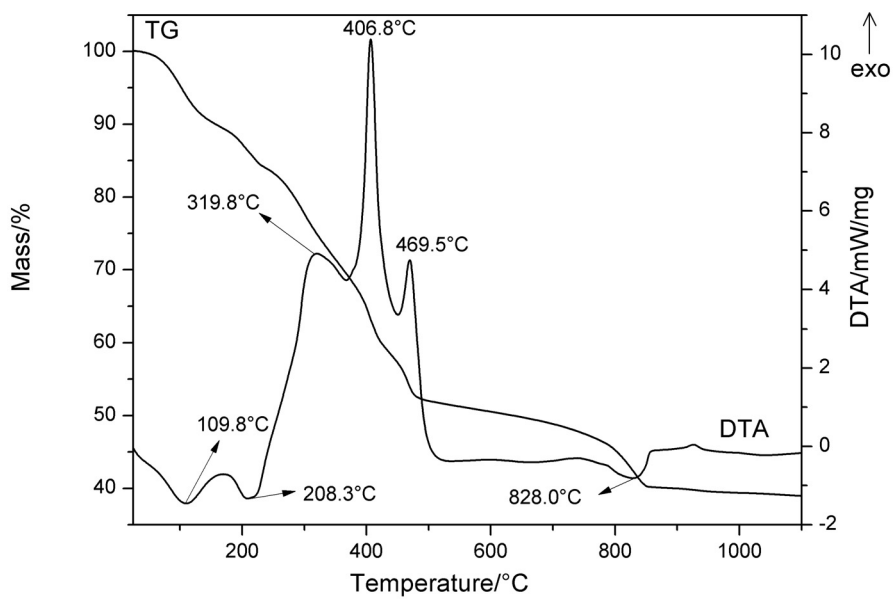


Fig.4.22. Curbele TG și DTA a probei 8.

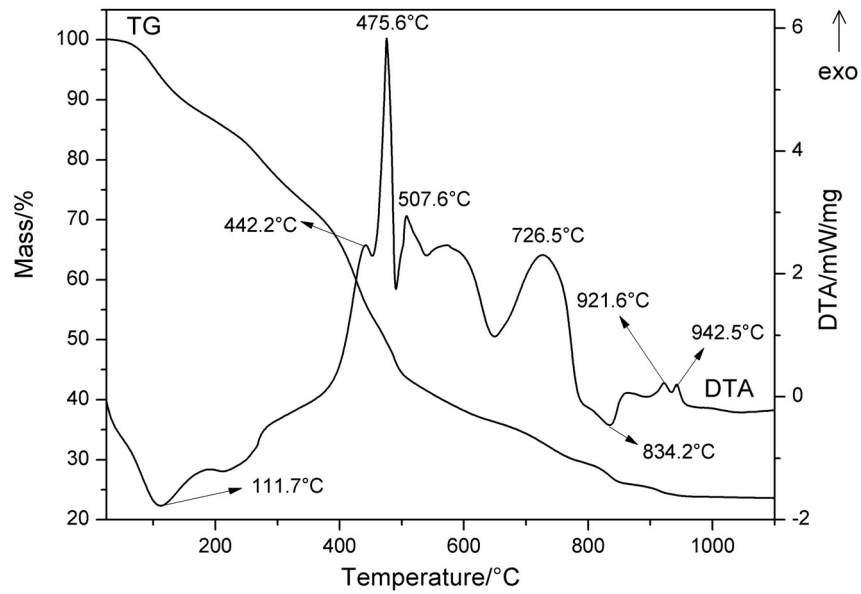


Fig.4.23. Curbele TG și DTA a probei 9.

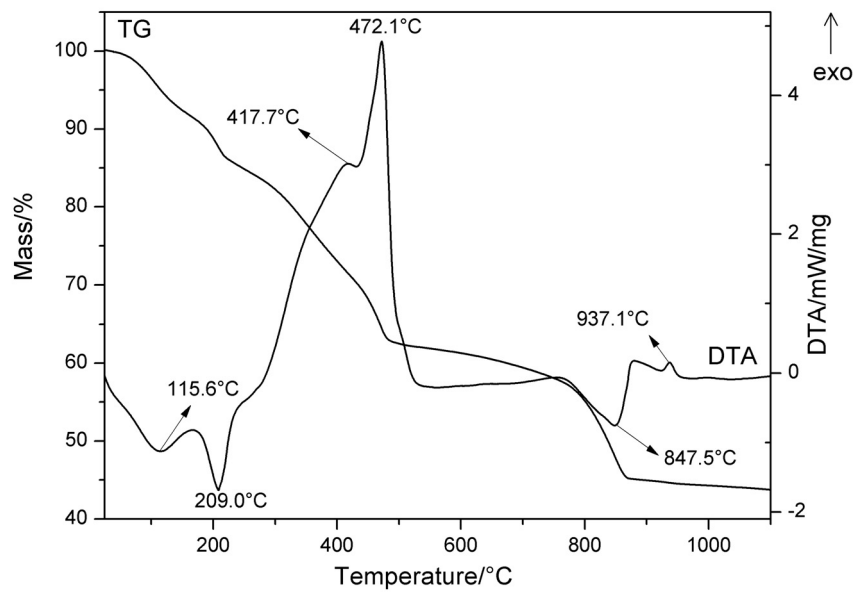


Fig.4.24. Curbele TG și DTA a probei 10.

În cazul probelor 7÷10 Al_2O_3 s-a introdus sub formă de glioxilat, variind forma sub care s-a introdus CaO. Analizele termice prezentate în figurile 4.21÷4.24, reflectă prezența CaCO_3 în probele 8, 9 și 10, respectiv lipsa acestuia în proba 7. Proporția în care s-a format C_3A la 1050 °C este cea mai redusă în proba 7 (fig.4.14) asociată cu lipsa CaCO_3 , respectiv formarea CaO din descompunerea azotatului, la temperatură relativ joasă și un proces de inertizare a acestuia în timpul creșterii temperaturii.

Corelarea compoziției fazale a probelor obținute la diferite temperaturi, între 600 °C și 1050 °C, cu informațiile oferite de analizele termice duc la concluzia că metodele neconvenționale utilizate conduc la un spor de reactivitate important al amestecului de reactanți, în raport cu metoda clasică de sinteză a C_3A . Formarea C_3A ca fază unică la 1050 °C sau chiar mai jos, este condiționată pe lângă reactivitatea maximă a celor doi oxizi, CaO și Al_2O_3 și de omogenitate maximă, ceea ce se asigură numai în cazul probelor 1, 2 și 3, când rășina precursoră sau combinația organică conține ambii cationi (Ca^{2+} și Al^{3+}).

Eventuale diferențe între cele trei metode neconvenționale, sugerate de analizele termice ar putea fi sesizate în principal în intervalul de temperaturi 850÷1050 °C.

4.2.1.4. Concluzii

- Cele trei variante de sinteză utilizate, bazate pe calcinarea unor rășini poliesterice (tip citrat), polimerice (tip acrilat) sau de tip glioxilat permit obținerea C_3A ca fază unică la 1050 °C.
- Formarea C_3A ca fază unică la 1050 °C este condiționată pe lângă reactivitatea maximă a celor doi oxizi, CaO și Al_2O_3 - aflați în stare născândă și de o omogenitate maximă a amestecului de reacție. Această omogenitate este oferită de prezența ambilor cationi Ca^{2+} și Al^{3+} în momentul sintezei precursorului.
- Analizele termice arată complexitatea proceselor de degradare termică a rășinilor precursoră confirmând prezența CaCO_3 ca intermediar și rolul esențial al desfășurării proceselor de decarbonare, asupra formării C_3A .

4.2.2. Influența naturii sărurilor de calciu și de aluminiu asupra formării C_3A prin varianta „citrat”

Scopul acestei cercetări constă într-un studiu sistematic și original cu privire la influența naturii reactanților în sinteza C_3A prin varianta „citrat”.

A fost de asemenea investigat comportamentul precursorului polimeric în funcție de condițiile tratamentului termic aplicat.

Materiile prime utilizate au fost: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Reactivul, România), $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Reactivul, România), CaCO_3 (Reactivul, România), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck, Germany), $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Reactivul, România), $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (Riedel de Haen, Germany), acid citric (Chimopar, România) și etilenglicol (Reactivul, România). Compoziția probelor studiate este prezentată în tabelul 4.2 [131].

Tabelul 4.2. Compoziția probelor studiate

| Nr. probă | Reactanți | | | | Raport molar |
|-----------|-----------------------------------|--|-------------|--------------|--------------|
| 1 | Ca(NO ₃) ₂ | Al(NO ₃) ₃ | Acid citric | Etilenglicol | 3:2:15:16.5 |
| 2 | Ca(NO ₃) ₂ | Al(NO ₃) ₃ | Acid citric | - | 3:2:15 |
| 3 | CaCl ₂ | AlCl ₃ | Acid citric | Etilenglicol | 3:2:15:16.5 |
| 4 | CaCO ₃ | Al(OH)(CH ₃ COO) ₂ | Acid citric | Etilenglicol | 3:2:15:16.5 |

Diferența dintre probele 1, 3 și 4 a fost natura sărurilor utilizate ca sursă de cationi de Ca²⁺ și Al³⁺, cu scopul de a evidenția rolul jucat de ei în obținerea C₃A ca fază unică. Raportul molar Ca²⁺/ Al³⁺ pentru toate probele a fost același, 3/ 2, calculat astfel pentru a rezulta C₃A.

Ținând cont de datele existente deja în literatură [50], acidul citric s-a folosit în exces față de cantitatea necesară din punct de vedere stoichiometric. Am lucrat cu un raport molar acid citric/ Ca²⁺/ Al³⁺= 15/ 3/ 2. Raportul molar acid citric/ etilenglicol a fost stabilit astfel încât să asigure esterificarea tuturor grupărilor -COOH provenite de la folosirea în exces a acidului citric.

Precursorul polimeric pentru proba 4 a fost preparat respectând următoarea procedură: sărurile de calciu și aluminiu, în raportul molar prezentat în tabelul 4.2., au fost dizolvate în soluția apoasă de acid citric la temperatură de 60-70 °C, rezultând o soluție omogenă. Apoi a fost adăugat etilenglicol (cu excepția probei 2) și s-a încălzit în continuare.

După evaporarea completă a apei, masa de reacție suferă un proces de policondensare. Rășina rezultată reprezintă precursorul din care se va forma C₃A după aplicarea de tratamente termice la temperaturi cuprinse între 600 și 1050 °C.

Investigațiile privitoare la mecanismul sintezei C₃A au fost efectuate prin intermediul analizelor termice folosind un aparat NETSCH-STA 449C. Curbele TG/ ATD au fost înregistrate în domeniul de temperatură 25-1200 °C cu o viteză de încălzire de 10 K min⁻¹, folosind creuzete de platină. Experimentele au fost efectuate în atmosferă controlată de azot și de asemenea în aer artificial la un debit de 20 mL min⁻¹. Probele au fost caracterizate și prin spectroscopie IR. Spectrele FTIR au fost înregistrate folosind un spectrometru Shimadzu Prestige-21 în domeniul 400-4000 cm⁻¹, utilizând pelete de KBr și o rezoluție de 4 cm⁻¹.

Evoluția compoziției fazale a probelor a fost monitorizată prin difracție de raze X folosind un difractometru DRON 3 cu radiația Cu_{Kα}. Măsurătorile de suprafață specifică BET au fost realizate cu un aparat Micrometrics ASAP 2020 cu azot drept gaz de adsorbție.

4.2.2.1. Analize termice

Amestecul de materii prime corespunzătoare probei 1 (sub formă de soluție) a fost supus analizei termice în atmosferă de azot (fig.4.25).

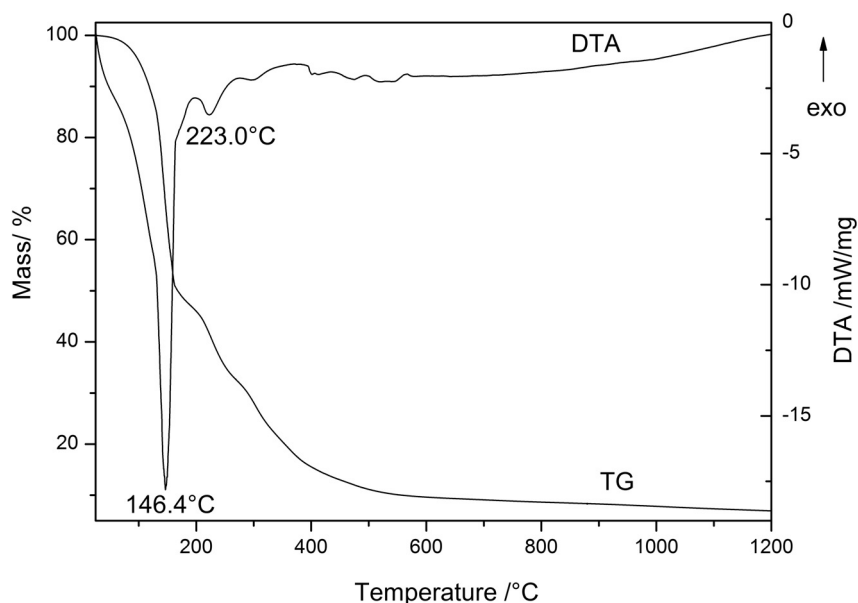


Fig.4.25. Curbele TG și ATD pentru amestecul de materii prime corespunzător probei 1, înregistrate în azot.

Efectul endoterm puternic de la 146.4 °C însoțit de o pierdere mare de masă pe curba TG poate fi atribuit îndepărtării apei conținute și a apei de cristalizare. Al doilea efect endoterm de la 223.0 °C însoțit de asemenea de pierdere de masă a fost atribuit îndepărtării apei rezultate din procesele de policondensare. Urmează pe curba ATD un efect endoterm slab, însoțit de pierdere de masă la 400 °C, ce este asociat cu procesele de degradare a rășinii precursoare. Aceste procese de degradare oxidativă se bazează pe oxigenul existent în compoziția rășinii.

Trebuie remarcat că masa probei după îndepărtarea apei din soluția supusă analizei termice a fost semnificativ redusă și drept urmare procesele ce se desfășoară la temperaturi peste 400 °C au fost insuficient evidențiate. Pentru a obține mai multe informații cu privire la desfășurarea proceselor la temperaturi mai ridicate, probele au fost pre-calcinate la temperatura de 400 °C timp de 1h și doar apoi au fost supuse analizelor termice.

Figura 4.26 prezintă curbele TG și ATD a precursorului 1, pre-calcinat la 400 °C timp de 1 h, înregistrate în atmosferă de azot.

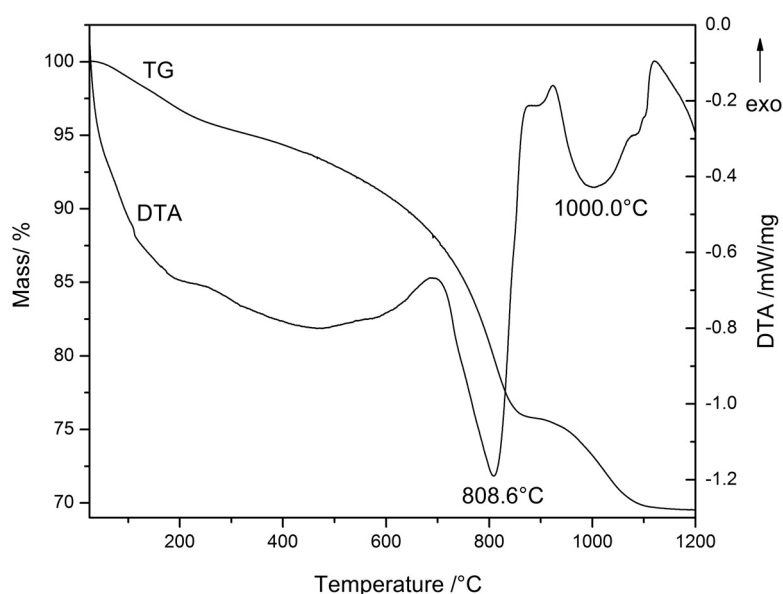


Fig.4.26. Curbele TG și ATD ale precursorului 1, pre-calcinat la 400 °C/ 1h, înregistrate în azot.

După cum rezultă din proba pre-calcinată la 400 °C, în domeniul 20-500 °C, curba TG prezintă o scădere de masă continuă și redusă asociată descompunerii unor reziduuri din rășină și însoțite pe curba ATD de un efect endoterm redus ca intensitate dar extins pe un interval mare de temperatură.

Efectul endoterm intens de la 808.6 °C însoțit de o pierdere de masă semnificativă a fost asociat cu descompunerea CaCO_3 rezultat din degradarea rășinii polimerice. Efectul endoterm extins între 950-1100 °C, însoțit de pierdere de masă pe curba TG, poate fi atribuit degradării ne-oxidative a ultimelor resturi organice ale rășinii.

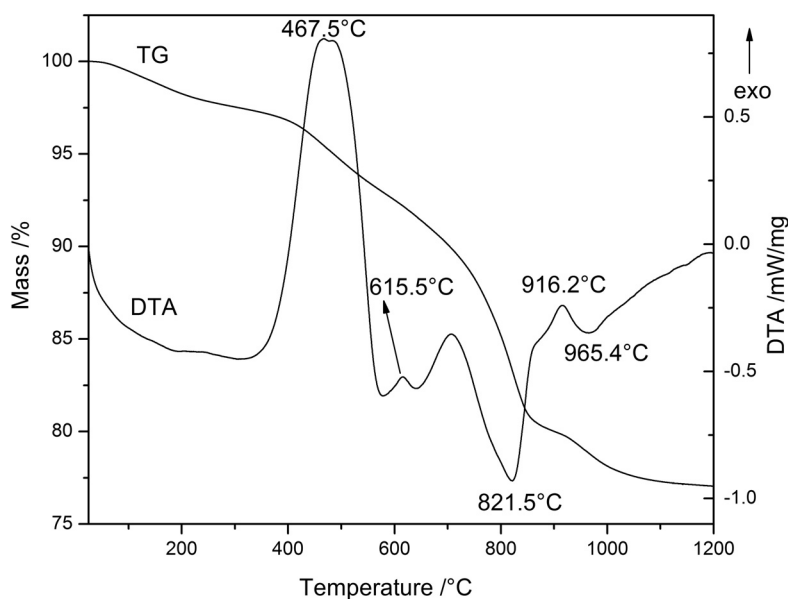


Fig.4.27. Curbele TG și ATD ale precursorului 1, pre-calcinat la 400 °C/ 1h, înregistrate în aer.

Comportamentul rășinii polimerice 1, pre-calcinată la 400 °C, supusă analizei termice în aer (fig.4.27) diferă în mod esențial în domeniul de temperatură 350-650 °C comparativ cu comportamentul ei înregistrat în azot.

În acest caz, curba ATD (fig.4.27) prezintă un efect exoterm extins între 400 și 580 °C, însoțit de pierdere de masă pe curba TG. Acest efect se datorează reacțiilor de ardere/ combustie a resturilor organice rezultate din degradarea rășinii, reacții favorizate de prezența oxigenului în atmosfera de lucru. Efectul slab exoterm de la 615.5 °C, de asemenea însoțit de pierdere de masă, este asociat cu arderea carbonului organic rămas în urma degradării rășinii. Descompunerea CaCO_3 este evidențiată pe curba ATD la 821.5 °C fiind însoțită și de pierdere de masă.

În domeniul 850-1200 °C, comportamentul probei este similar, indiferent de atmosfera de lucru (aer sau azot). Efectul endoterm peste 850 °C este remarcat în ambele atmosfere de lucru, aer și azot. Efectul endoterm ce apare în atmosfera de azot între 930 și 1100 °C poate fi observat și în cazul utilizării aerului ca atmosferă de lucru dar, în acest caz, atât efectul endoterm cât și pierderea de masă sunt mai reduse.

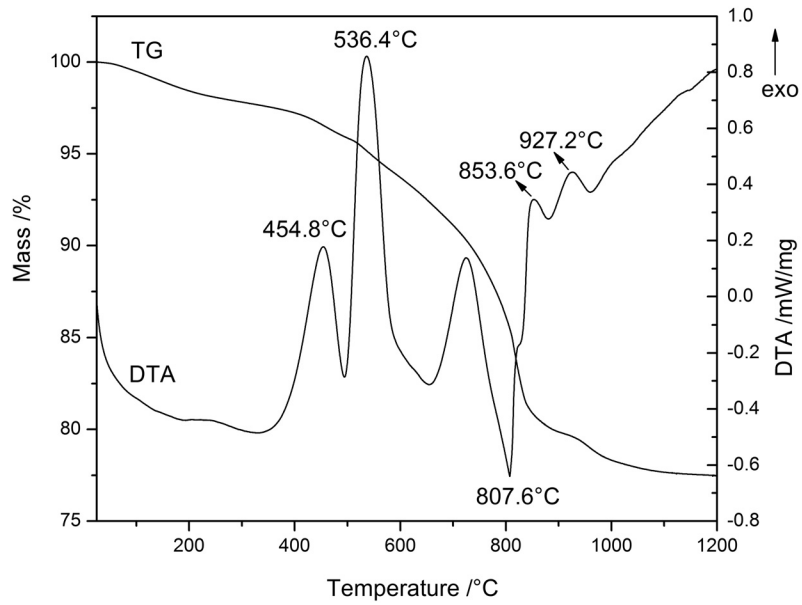


Fig.4.28. Curbele TG și ATD ale precursorului 2, pre-calcinat la 400 °C/ 1h, înregistrate în aer.

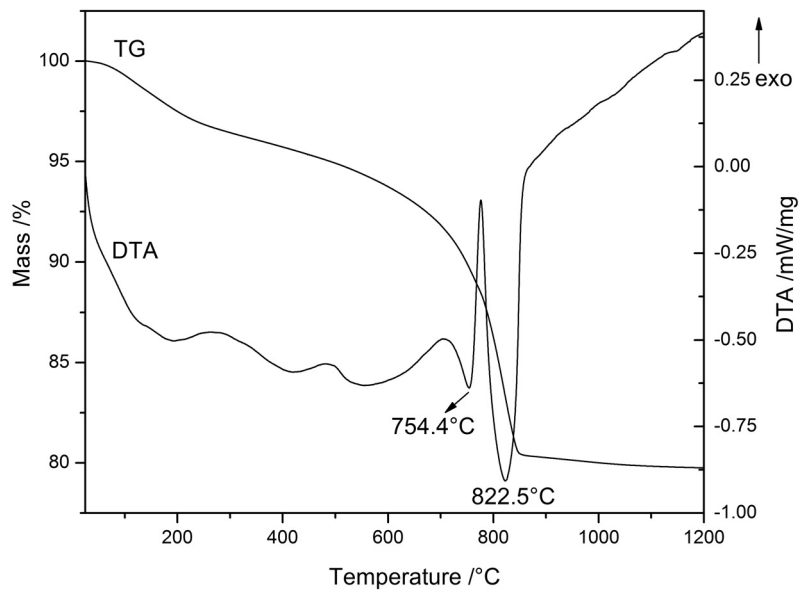


Fig.4.29. Curbele TG și ATD ale precursorului 3, pre-calcinat la 400 °C/ 1h, înregistrate în aer.

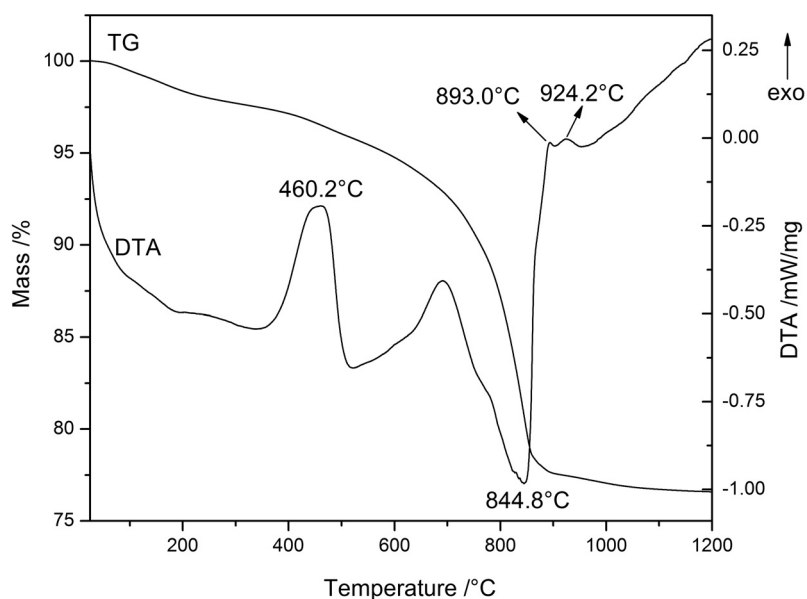


Fig.4.30. Curbele TG și ATD ale precursorului 4, pre-calcinat la 400 °C/ 1h, înregistrate în aer.

În figurile 4.28, 4.29 și 4.30 sunt prezentate analizele termice, efectuate în aer, ale probelor 2-4, ce au fost pre-calcinat la 400 °C.

Comparând comportamentul termic al celor patru probe rezultă următoarele concluzii: toate probele prezintă pe curba ATD efectul endoterm asociat descompunerii CaCO_3 în CaO și CO_2 (la 821.5 °C – în proba 1, 807.6 °C – în proba 2, 822.5 °C – în proba 3 și la 844.8 °C – în proba 4); prin urmare rezultă că indiferent de sarea de calciu utilizată (azotat, clorură sau carbonat), obținerea C_3A este precedată de formarea CaO . Temperatura relativ scăzută a descompunerii CaCO_3 , în jur de 820 °C, sugerează formarea unui CaO prezent într-o stare dispersă și foarte reactivă.

4.2.2.2. Difrakție RX

Prezența în probe a CaCO_3 la temperatura de 600 °C este susținută și de rezultatele analizei de difracție RX (fig.4.31).

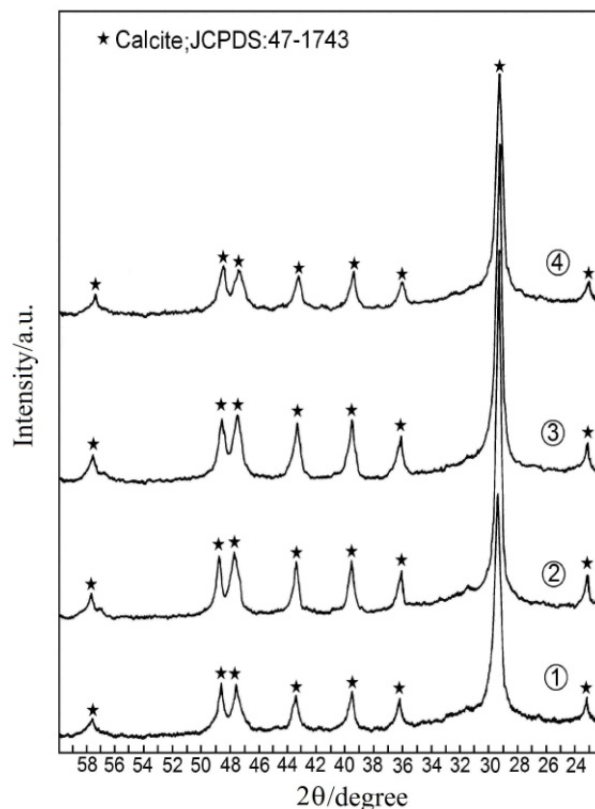


Fig.4.31. Spectrele de difracție RX ale probelor 1, 2, 3 și 4 calcinate la 600 °C/ 1h.

În toate probele calcinate la 600 °C, singura fază cristalină prezentă este CaCO_3 (calcit). Prezența acestei faze poate fi explicată prin reacția dintre CaO și CO_2 (rezultat din degradarea rășinii) cu formare de CaCO_3 . Descompunerea CaCO_3 la temperaturi sub 850 °C este de asemenea susținută de analizele de difracție RX – care prezintă lipsa CaCO_3 (calcit) la această temperatură în toate probele (fig.4.32).

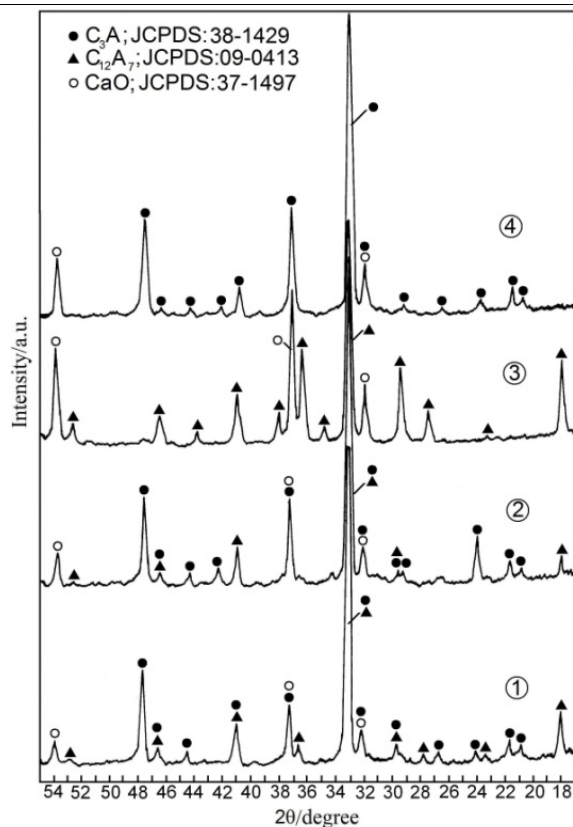


Fig.4.32. Spectrele de difracție RX ale probelor 1, 2, 3 și 4 calcinate la 850 °C/ 1h.

În domeniul de temperatură 350-650 °C, comportamentul probelor 1 și 4 este similar. Proba 2, ce diferă de proba 1 prin lipsa etilenglicolului, prezintă două efecte exoterme distincte între 350 și 650 °C, față de proba 1 ce prezintă doar un efect exoterm mai extins. Acest comportament poate fi explicat prin faptul că etilenglicolul prezent în proba 1 participă la procese de policondensare cu grupările carboxil din excesul de acid citric folosit, rezultând o rășină în care distribuția cationilor de Ca^{2+} și Al^{3+} este statistică.

Spre deosebire de probele 1, 2 și 4, ce prezintă efecte exoterme puternice între 350 și 650 °C, proba 3 prezintă doar un efect exoterm slab între 420 și 550 °C însoțit de o pierdere de masă redusă. Acest comportament poate fi explicat prin faptul că degradarea rășinii în timpul pre-calcinării la 400 °C a fost mai avansată pentru proba 3 (cea pe bază de cloruri) comparativ cu probele 1, 2 și 4.

Procesele slab exoterme între 850 și 930 °C pentru probele 1, 2 și 4 sunt asociate cu reacțiile dintre CaO proaspăt format și Al_2O_3 prezent în amestec, cu formarea C_{12}A_7 și apoi, cu reacția dintre C_{12}A_7 și CaO, rezultând C_3A . Aceste efecte lipsesc în totalitate în cazul probei 3.

La temperaturi peste 930 °C, curbele ATD ale probelor 2 și 4 semnalează efecte exoterme slabe cu pierdere scăzută de masă, similar probei 1.

Atribuirea acestor efecte degradării ne-oxidative a rășinii este susținută de observația făcută pe probele înlăturate din creuzetele de platină: chiar după

68 Sinteza aluminaților de calciu - 4

atingerea temperaturii de 1000 °C probele au fost de culoare gri în partea de jos, în timp ce în partea de sus au fost alb curat. Nu trebuie neglijată prezența și posibilă influență a carbonului rezidual, fin dispersat, asupra formării C_3A . Carbonul rezidual ar putea împiedica procesul de cristalizare al Al_2O_3 o dată cu creșterea temperaturii, menținându-l într-o formă reactivă care reacționează cu CaO , de asemenea foarte reactiv, obținut din descompunerea $CaCO_3$. Această presupunere este susținută de observațiile existente în literatură, în acord cu care, excesul de acid citric favorizează formarea C_3A [50].

Din păcate, analizele de difracție RX nu relevă prezența unui precursor cristalizat al aluminiului în nici una din probe. Din acest motiv, putem face doar presupuneri bazate pe rezultatele provenite din analizele termice cu privire la precursorul aluminiului ce reacționează cu CaO cu formare de C_3A .

Rezultatele analizei fazale pentru probele calcinate la 850 °C ilustrează diferențele ce apar datorită sursei de cationi de Ca^{2+} și Al^{3+} . În probele 1 și 2 (unde au fost folosiți azotat de calciu și azotat de aluminiu) și de asemenea în proba 4 (în care s-au folosit carbonat de calciu și acetat bazic de aluminiu), C_3A este prezent deja dar alături de $C_{12}A_7$ și CaO . În proba 3, la 850 °C pe spectrul de difracție a fost evidențiat doar $C_{12}A_7$ și CaO în timp ce C_3A lipsește.

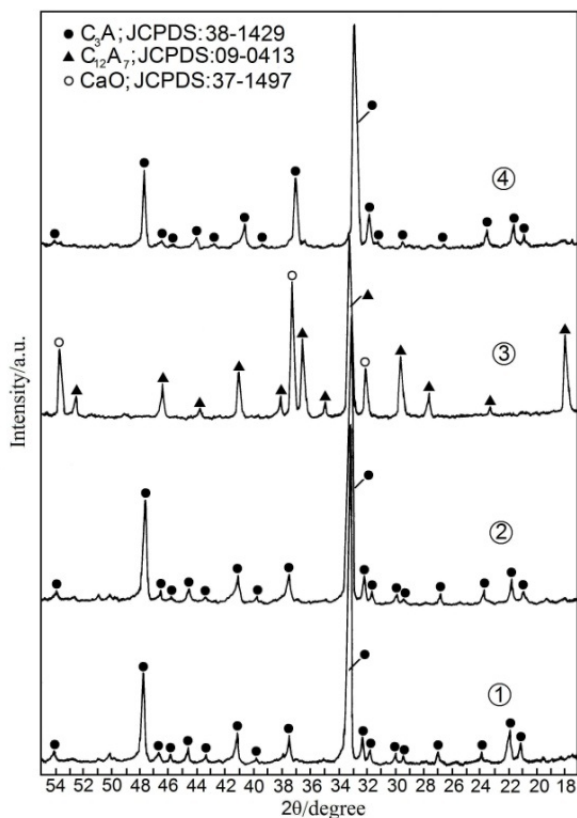


Fig.4.33. Spectrele de difracție RX ale probelor 1, 2, 3 și 4 calcinate la 1050 °C/ 1h.

La 1050 °C, analizele de difracție RX (fig.4.33) ilustrează prezența C_3A ca fază unică doar în cazul probelor 1, 2 și 4. Compoziția fazală a probei 3 calcinată la 600 °C dovedește prezența CaCO_3 ca și în cazul celorlalte probe și analiza termică (fig. 4.29) prezintă descompunerea sa la 822.5 °C, rezultă că, diferența ce apare în proba 3 legat de formarea C_3A se datorează precursorului cationilor de Al^{3+} . La 1050 °C analiza fazală a probei 3 nu se modifică față de cea de la 850 °C, ceea ce înseamnă că C_3A nu s-a format în acest caz.

Ținând cont de faptul că o mare parte din maximele de difracție pentru C_{12}A_7 , C_3A și CaO se suprapun, s-a făcut o delimitare clară pe baza următoarelor atribuiri ale pick-urilor la: $2\theta = 18.126^\circ$ (numai pentru C_{12}A_7), $2\theta = 47.626^\circ$ și $2\theta = 59.272^\circ$ (doar pentru C_3A), $2\theta = 53.856^\circ$ (numai pentru CaO).

4.2.2.3. Spectroscopie FTIR

Spectrele FTIR ale probelor 1-4 calcinate la 600, 850 și 1050 °C sunt prezentate în figurile 4.34, 4.35, 4.36, 4.37.

Rezultatele spectrelor FTIR sunt în acord total cu afirmațiile făcute pe baza analizelor termice și a spectrelor de difracție RX.

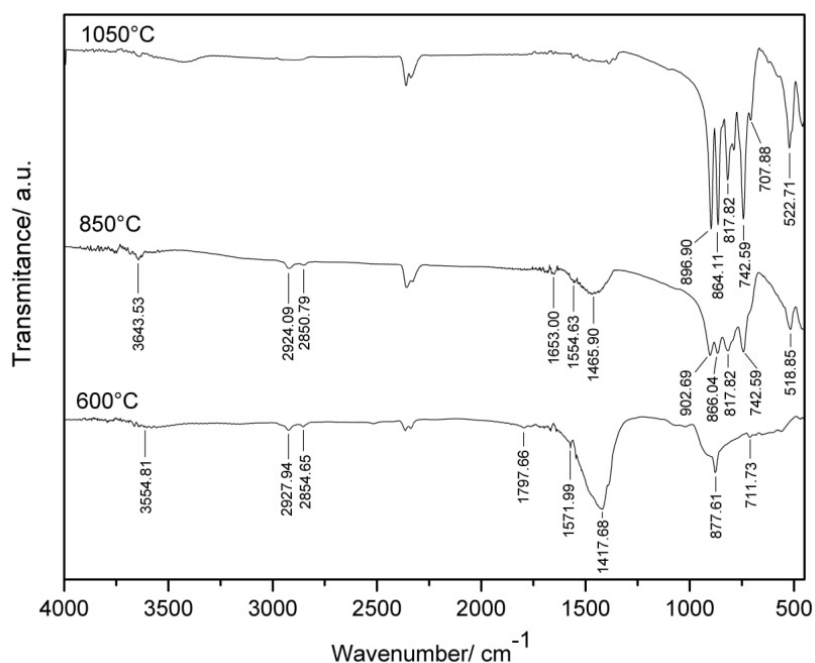


Fig.4.34. Spectrele FTIR pentru proba 1, calcinată la 600, 850 și 1050 °C/ 1h.

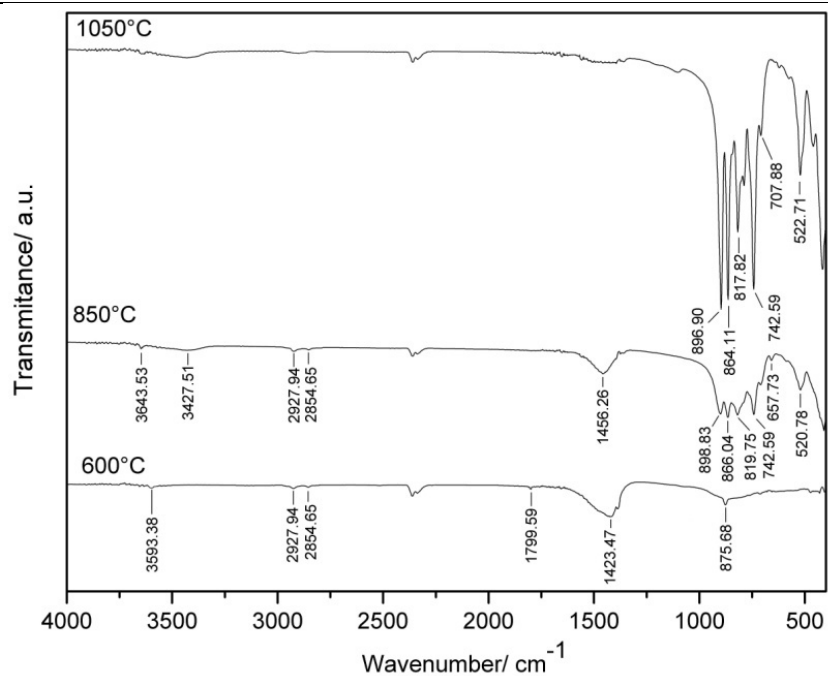


Fig.4.35. Spectrele FTIR pentru proba 2, calcinată la 600, 850 și 1050 °C/ 1h.

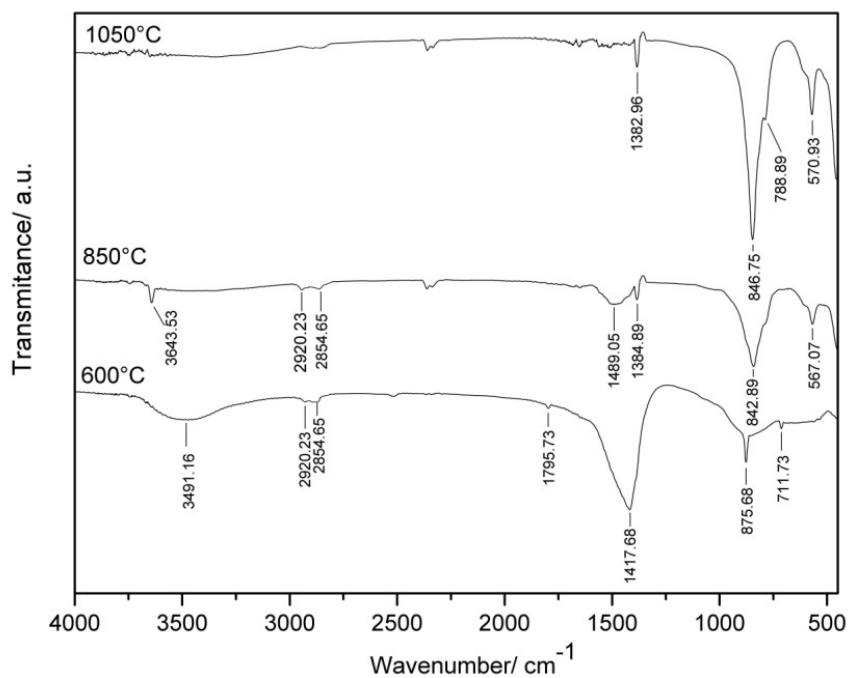


Fig.4.36. Spectrele FTIR pentru proba 3, calcinată la 600, 850 și 1050 °C/ 1h.

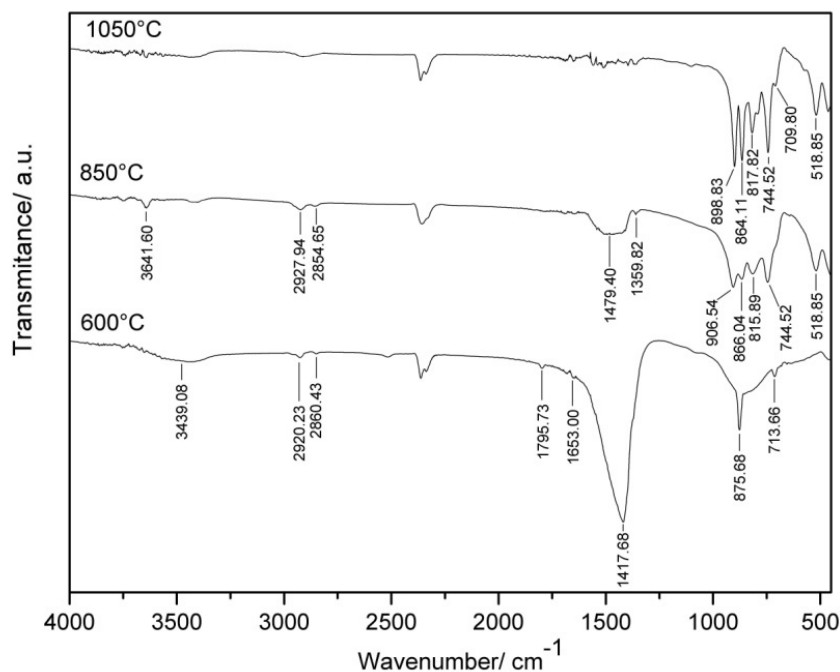


Fig.4.37. Spectrele FTIR pentru proba 4, calcinată la 600, 850 și 1050 °C/ 1h.

- La 600 °C, toate probele prezintă benzi specifice ionilor CO_3^{2-} din CaCO_3 : 712, 880-860, 1450-1410, 1795 cm^{-1} [132, 133]. Banda largă localizată la 3450-3500 cm^{-1} se datorează vibrațiilor de întindere ale grupării -OH (legătura intramoleculară de hidrogen) a restului organic [133]. Cele două benzi localizate în regiunea 2850-2972 cm^{-1} sunt atribuite vibrațiilor de întindere asimetrice și simetrice ale CH_2 [133].
- La 850 °C, pe spectrele tuturor probelor se observă scăderea în intensitate a benzilor caracteristice ionilor de CO_3^{2-} ; cele două benzi din regiunea 2850-2927 cm^{-1} sunt prezente; în locul unei benzi largi la 3450-3500 cm^{-1} apare o bandă îngustă, localizată la 3643 cm^{-1} ce este atribuită grupării libere -OH (monomeric) [133]. Benzile caracteristice alumiinaților de calciu apar în regiunea 500-909 cm^{-1} .
- La 1050 °C, toate probele prezintă benzile caracteristice alumiinaților de calciu. Între probele 1, 2 și 4 pe de o parte și proba 3 pe cealaltă parte, există o diferență majoră, ce este în deplină concordanță cu spectrele de difracție RX: proba 1, 2 și 4 prezintă benzile caracteristice C_3A [68], în timp ce proba 3 prezintă benzile caracteristice pentru C_{12}A_7 . Banda îngustă de la 1382.96 cm^{-1} poate fi atribuită grupării -OH, rezultată din interacțiunea C_{12}A_7 sau CaO cu umiditatea din atmosferă.

Pentru probele 1, 2 și 4, calcinate la 1050 °C, ce conțin C_3A ca fază unică, s-a determinat suprafața specifică. Valorile obținute au fost: 4.34 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ pentru proba 1, 3.69 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ pentru proba 2 și 3.31 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ pentru proba 4. Aceste valori sunt

72 Sinteza aluminaților de calciu - 4

comparabile cu cele obținute de Gülgün și colaboratorii [85] ($4.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) în cazul preparării C_3A pornind de la APV cu un grad scăzut de polimerizare.

Suprafața specifică mai ridicată a probei 1 comparativ cu a probei 2 poate fi explicată prin prezența etilenglicolului în precursorul rășinii, rezultând astfel un volum mai mare de gaze în cadrul proceselor de degradare ale rășinii. Comparând suprafața specifică a probelor 1 și 4, poate fi observat că suprafața specifică a C_3A depinde de asemenea de natura sării folosite ca sursă pentru cei doi cationi. Suprafața specifică mai redusă a probei 4 sugerează formarea C_3A la o temperatură mai scăzută decât în cazul probei 1, iar la ridicarea temperaturii la $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ are loc un proces de cristalizare mai avansat în proba 4.

4.2.2.4. Concluzii

Rezultatele analizelor termice împreună cu investigațiile de difracție de raze X au oferit informații valoroase cu privire la procesele care stau la baza sintezei C_3A folosind metoda precursorilor polimerici. S-a demonstrat că CaCO_3 (calcit) este un compus intermediar ce se formează din degradarea rășinii în toate cazurile studiate.

Sinteza C_3A ca fază unică folosind metoda precursorilor polimerici a fost condiționată de materiile prime folosite. C_3A a rezultat ca fază unică după calcinare la $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ timp de 1 h, doar când s-a pornit de la azotat sau carbonat de calciu și azotat sau acetat de aluminiu ca săruri precursoare pentru cationii de Ca^{2+} și Al^{3+} . Obținerea C_3A este precedată de formarea C_{12}A_7 și CaO , ce duce la C_3A conform reacției:



Chiar dacă, folosind clorurile de calciu și aluminiu, omogenitatea cationilor de Ca^{2+} și Al^{3+} în precursor a fost la scară ionică, C_3A nu s-a obținut. În acest caz, la $1050 \text{ }^\circ\text{C}$, unicele faze prezente au fost C_{12}A_7 și CaO . Aceasta demonstrează că cele două faze formate în prezența clorurilor au o reactivitate mai scăzută.

Lipsa etilenglicolului în amestecul de reacție nu a afectat formarea C_3A . Aceasta arată că grupările $-\text{COOH}$ și $-\text{OH}$, provenite din acidul citric în exces, conduc la formarea unei rășini, în proporția în care asigură formarea C_3A la $1050 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.3. Sinteza dialuminatului monocalcic, $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, prin metoda precursorilor polimerici

4.3.1. Condiții experimentale

Acest studiu se ocupă de formarea CA_2 prin varianta „citră” (Pechini) și prin varianta „acrilat”. A fost de asemenea investigat și comportamentul termic de-a lungul procesului de formare al compusului proiectat.

Materiile prime folosite au fost: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Chimopar, România), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Scharlau Chemie S.A., Spain), acid citric (S.C. Silal Trading SRL, România), etilenglicol (Chimopar, România), acid acrilic (Reactivul, România), peroxid de benzoil (Merck, Germany).

Compoziția probelor studiate este prezentată în tabelul 4.3 [134].

Tabelul 4.3. Compoziția probelor studiate

| Proba | Raport molar | | | | | % | Compoziția fazală după calcinare la temperatura °C/ 1h | | |
|-------|----------------------------|----------------------------|-------------|--------------|--------------|-----|---|---------------|---------------|
| | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ | $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ | Acid citric | Etilenglicol | Acid acrilic | | Peroxid de benzoil | 800 | 900 |
| | C1 | 1 | 4 | 15 | 15.495 | - | | - | Amorf |
| C2 | 1 | 4 | 15 | - | - | - | Amorf | CA_2 | CA_2 |
| C3 | 1 | 4 | 5 | - | - | - | Amorf | CA_2 | CA_2 |
| C5 | 1 | 4 | - | - | 15.4 | 0.3 | CA_2 | CA_2 | CA_2 |
| C6 | 1 | 4 | - | - | 15.4 | - | CA_2 | CA_2 | CA_2 |

Proba C1 a fost obținută folosind metoda Pechini tradițională, ce implică reacții de policondensare între acid citric și etilenglicol. Cantitatea necesară de ioni de Ca^{2+} și Al^{3+} pentru obținerea aluminatului de calciu cu structura CaAl_4O_7 a fost calculată pornind de la azotați. S-a lucrat cu un exces de acid citric, așa cum reiese și din datele existente deja în literatură [49, 50] și din studiile personale efectuate până în prezent [131]. Cantitatea de etilenglicol a fost calculată astfel încât să asigure policondensarea acidului citric în exces. Proba C2 este similară probei C1 dar îi lipsește etilenglicolul. Folosind doar acid citric s-a obținut rezultate bune în obținerea $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ [131, 135]. În cazul probei C3 am utilizat cantitatea stoechiometrică necesară de acid citric, deci fără exces.

În probele C5 și C6 acidul citric a fost înlocuit cu acid acrilic. S-a utilizat un exces de 10% acid acrilic. Pentru inițierea procesului de polimerizare s-a folosit peroxid de benzoil în proba C5, acesta fiind calculat ca 0.3 % raportat la cantitatea totală de acid acrilic.

După dizolvarea completă a azotaților de calciu și aluminiu s-a adăugat soluția apoasă de acid citric/ acid acrilic/ etilenglicol. Acest amestec a fost încălzit

74 Sinteza aluminaților de calciu - 4

până la 60-70 °C temperatură care a permis formarea unei soluții limpede. În cazul probei C1, etilenglicol a fost adăugat la această soluție limpede, apoi s-a amestecat bine pentru a se omogeniza iar temperatura s-a menținut la valorile menționate pentru câteva minute în plus. După desfășurarea reacțiilor de policondensare, s-a format o rășină care tratată termic la 200 °C s-a transformat într-o masă fragilă de culoare neagră. Folosind acid acrilic s-a format un material gumilastic care supus încălzirii la 200 °C a devenit o masă sfărâmicioasă de culoare neagră.

Analizele termice (TG și ATD) au fost efectuate folosind un aparat NETZSCH-STA 449, utilizând creuzete de Pt, în aer, cu o viteză de încălzire de 10 K min⁻¹. S-au realizat teste pe ambele tipuri de precursori, rezultați din reacții de policondensare și respectiv polimerizare, precum și pe probele tratate termic la 200 °C. Compoziția fazală a probelor calcinate la 800 °C, 900 °C și 1000 °C a fost determinată prin difracție RX cu ajutorul unui difractometru DRON 3, radiația Cu_{Kα}. Probele au fost de asemenea caracterizate prin spectrometrie IR. Spectrele FTIR au fost realizate cu un spectrometru Shimadzu Prestige-21 în domeniul 400-1300 cm⁻¹, utilizând pelete de KBr și o rezoluție de 4 cm⁻¹.

4.3.2. Analize termice

Analizele termice efectuate pe probele obținute după o încălzire la 60-70 °C prezintă o serie de efecte endoterme între 100 °C și 250 °C. Aceste efecte sunt atribuite îndepărtării apei reziduale din probe și proceselor de descompunere a acidului citric și a azotaților. Se poate observa o succesiune de efecte exoterme intense, care sunt atribuite degradării oxidative a rășinii ce a rezultat în urma proceselor de policondensare sau polimerizare.

Pierderea de masă după ardere este foarte ridicată (94.04 % în proba C1 și 94.72 % în proba C6). Din acest motiv sunt greu de înțeles procesele ce se desfășoară în probe la temperaturi de peste 600 °C. Pentru a înlătura acest inconvenient, analizele termice au fost efectuate pe probe pre-calcinate la 200 °C, obținându-se astfel o rășină parțial degradată. În figurile 4.38, 4.39, 4.40, 4.41 și 4.42 sunt prezentate analizele termice pentru probele C1, C2, C3, C5 și respectiv C6.

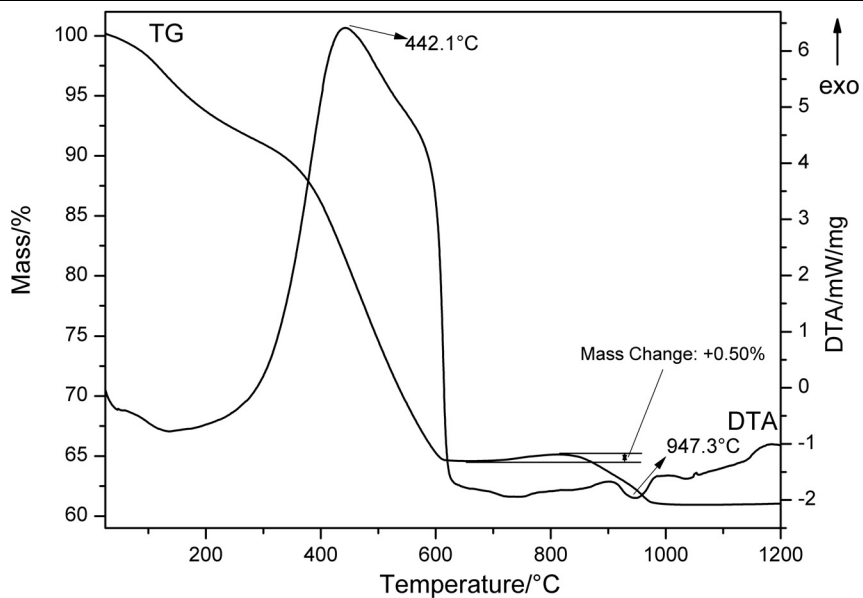


Fig.4.38. Curbele TG și ATD pentru proba C1 pre-calcinată la 200 °C/ 1h.

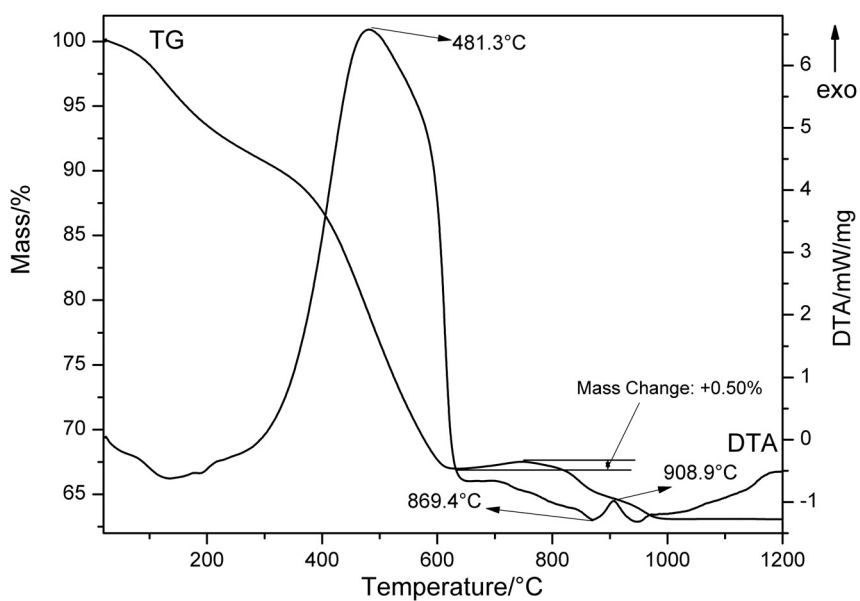


Fig.4.39. Curbele TG și ATD pentru proba C2 pre-calcinată la 200 °C/ 1h.

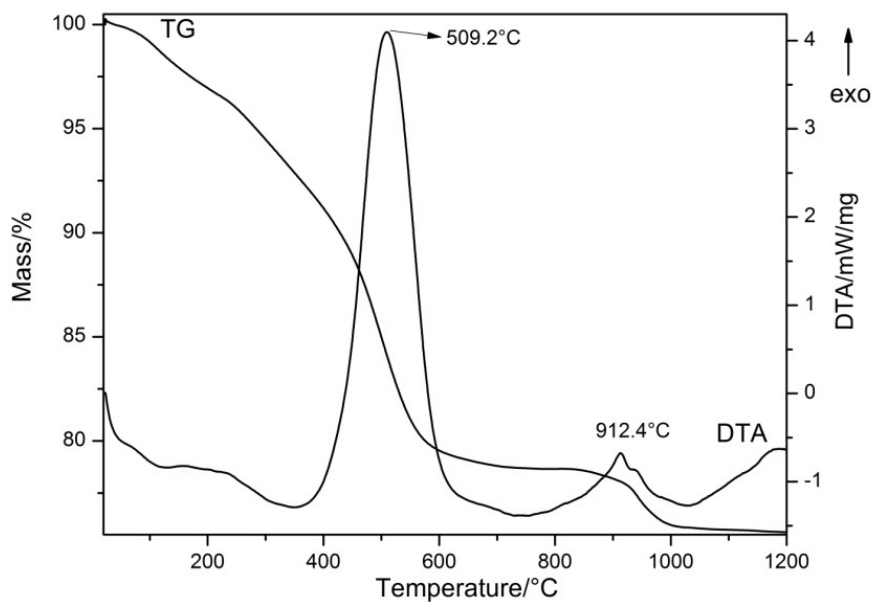


Fig.4.40. Curbele TG și ATD pentru proba C3 pre-calcinată la 200 °C/ 1h.

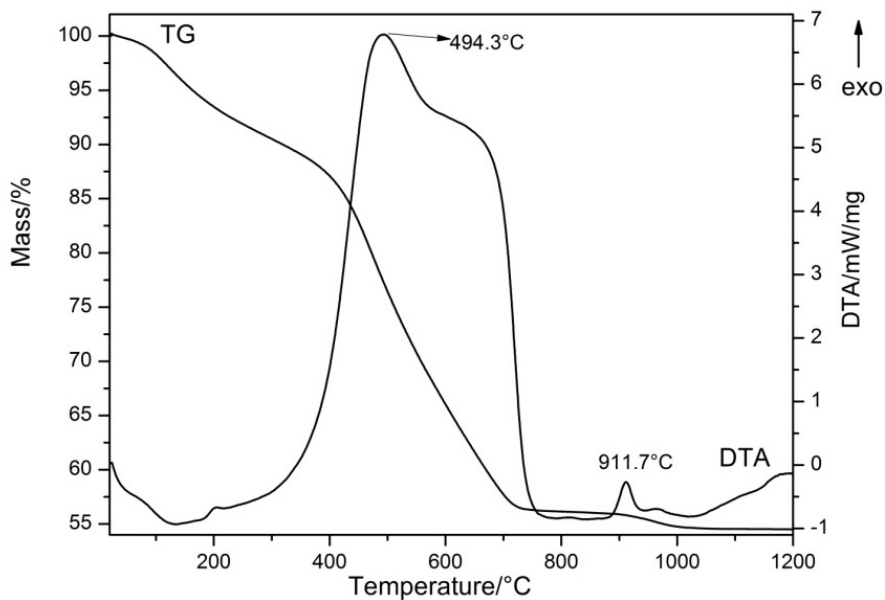


Fig.4.41. Curbele TG și ATD pentru proba C5 pre-calcinată la 200 °C/ 1h.

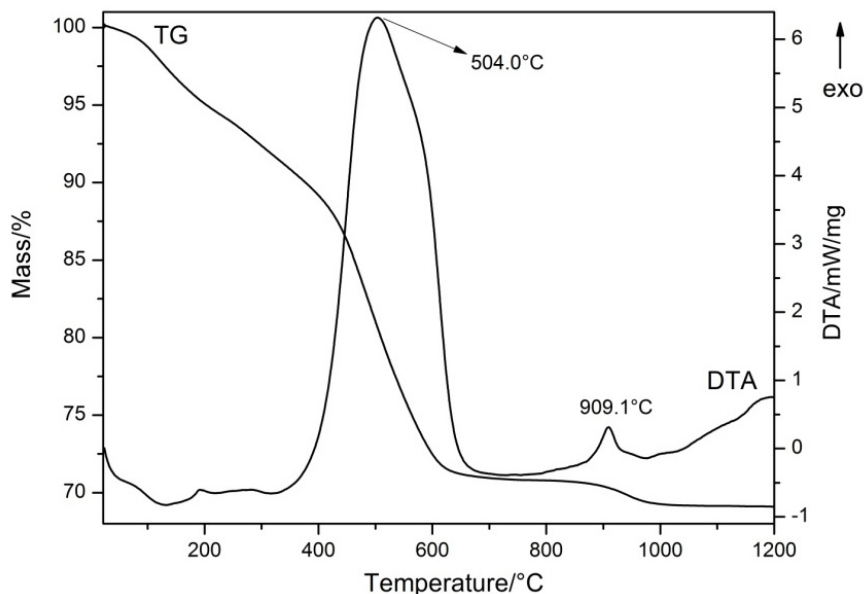


Fig.4.42. Curbele TG și ATD pentru proba C6 pre-calcinată la 200 °C/ 1h.

Se poate observa că:

- Toate probele prezintă un efect exoterm puternic atribuit degradării oxidative a rășinii ce a fost supusă analizei termice. Acest efect are loc într-un interval larg de temperatură în probele C1 (rășină poliesterică) și C5 (polimer) și mai restrâns în probele C3 (acid citric stoechiometric) și C6 (acid acrilic fără inițiator de polimerizare). Efectul exoterm se termină la aproximativ 600 °C în cazul probelor cu acid citric (C1, C2, C3) și la temperaturi mai ridicate în probele cu acid acrilic (în jurul temperaturii de 750 °C în C5 și 650 °C în C6).
- Proba C1, obținută prin metoda Pechini, așa cum este ea descrisă în literatură – cu un exces de acid citric și etilenglicol, prezintă o ușoară creștere de masă (0.50 %) în domeniul de temperatură 700-820 °C. Un proces similar, dar într-un domeniu de temperatură mai scăzută (650-750 °C) este observat în proba C2 (fără etilenglicol, dar cu acid citric în exces). Această ușoară creștere de masă din probele C1 și C2 poate fi atribuită reacției dintre CaO rezultat din degradarea rășinii și CO_2 prezent în atmosfera din jurul probei. Conținutul mai ridicat de componentă organică în probele C1 și C2, la temperaturi de degradare ale rășinii relativ scăzute, susțin ipoteza referitoare la creșterea de masă.
- La temperaturi peste 800 °C, în toate probele poate fi observată o pierdere de masă, care poate fi asociată cu procesul de decarbonatere al CaCO_3 prezent în probe. Cantitatea de CaCO_3 , CaO și Al_2O_3 și mai ales condițiile de intimă asociere a acestor componente poate fi destul de diferită de la probă la probă. Acestea pot determina apariția unor diferențe semnificative în procesul de formare al compusului proiectat (CA_2).

78 Sinteza aluminaților de calciu - 4

- În proba C1 (fig.4.38) este observat un efect endoterm slab cu maximumul la 947.3 °C, efect ce poate fi alocat decarbonatării CaCO_3 . Pe curba ATD nu a fost înregistrat nici un efect exoterm care ar putea fi atribuit formării/ cristalizării CA_2 .
- În proba C2 (fig.4.39) se observă un efect endoterm sub temperatura de 900 °C, urmat/ acoperit de un efect exoterm cu maxim la 908.9 °C, ce poate fi atribuit formării CA_2 .
- În proba C3 (fig.4.40) este vizibil doar efectul exoterm cu maximumul la 912.4 °C.
- În probele C5 (fig.4.41) și C6 (fig.4.42) efectul exoterm este evident și prezintă maximum la 911.7 °C, respectiv 909.1 °C.

4.3.3. Difracție RX

În tabelul 4.3. sunt prezentate compozițiile fazale pentru probele studiate calcinate la 800, 900 și 1000 °C. În figurile 4.43 și 4.44 sunt prezentate spectrele de difracție de raze X pentru o parte din probe calcinate la 800 °C și respectiv 900 °C.

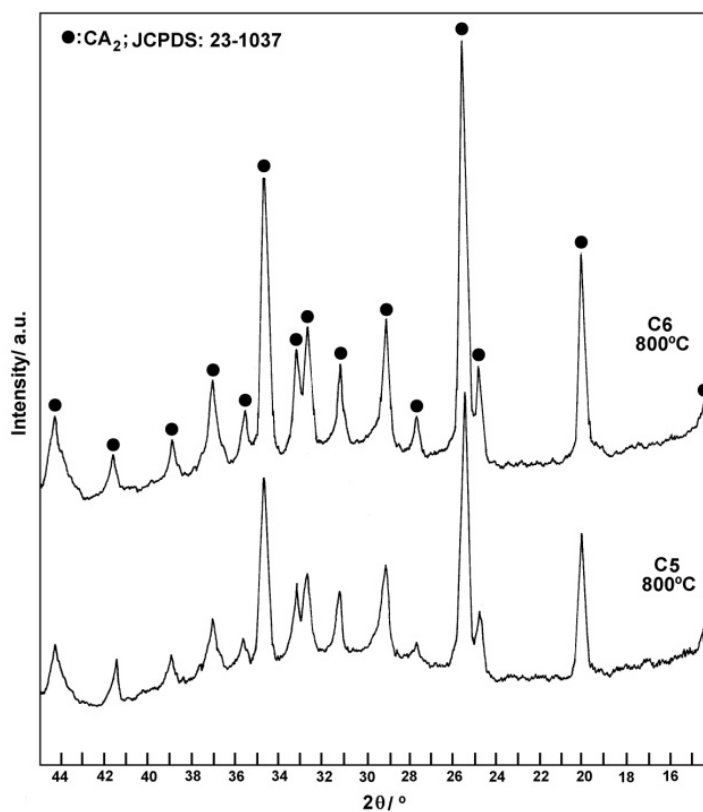


Fig.4.43. Spectrele de difracție RX pentru probele C5 și C6 calcinate la 800 °C/ 1h.

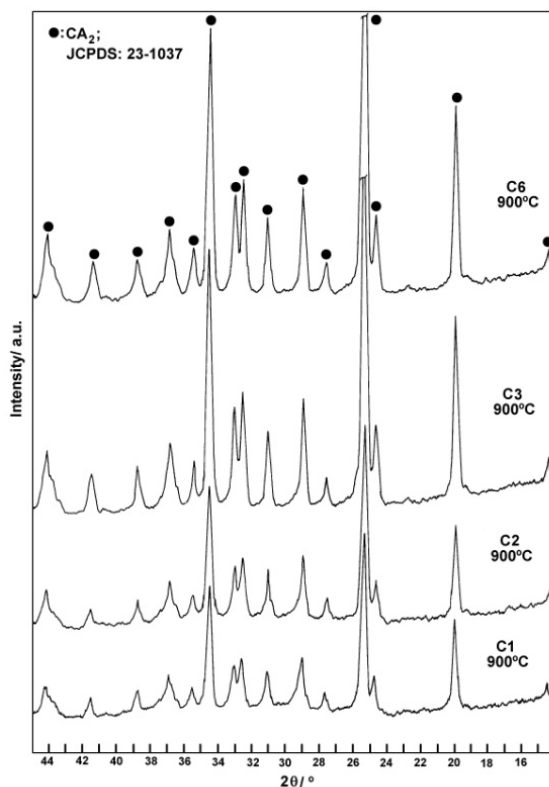


Fig.4.44. Spectrele de difracție RX pentru probele C1, C2, C3 și C6 calcinate la 900 °C/ 1h.

Se poate observa că la 800 °C doar probele C5 și C6 conțin faza proiectată (CA_2) ca fază unică pe spectrele de difracție RX. Probele C1, C2 și C3 sunt amorfe la această temperatură.

După calcinare la 900 °C, singura fază prezentă pe spectrele de difracție RX a fost CA_2 . Totuși, se poate remarca și menționa că gradul de cristalizare, estimat din intensitatea pick-urilor de difracție, crește semnificativ de la proba C1 la proba C2, C3 și respectiv C6.

Efectul exoterm prezent pe curbele ATD (la 911.7 °C și respectiv 909.1 °C) pentru probele C5 și C6 este atribuit formării CA_2 , în timp ce din spectrele de difracție RX rezultă formarea CA_2 la temperatura de 800 °C/ 1h (Fig. 4.43). Această diferență de rezultate poate fi explicată prin faptul că înregistrarea curbelor ATD se face în regim dinamic de încălzire și aceasta deplasează efectele la temperaturi mai ridicate decât cele din încălzirea în regim staționar (cu palier de calcinare) în cuptor.

Comparând compoziția fazală a probelor calcinate la 800 °C și intensitatea pick-urilor de difracție a probelor la 800 °C (C5 și C6) și la 900 °C (C1, C2 și C3) se poate afirma:

- Utilizarea amestecului de acid acrilic și azotații de calciu și de aluminiu asigură formarea CA_2 la 800 °C. Prezența inițiatorului de polimerizare nu este necesară;

80 Sinteza aluminaților de calciu - 4

- Intensitatea maximelor de difracție ale CA_2 în proba C6 (fără inițiator) este chiar mai mare decât în proba C5.
- Utilizarea amestecului de acid citric și azotații de calciu și de aluminiu (proba C3) asigură formarea CA_2 la 900 °C. Folosirea excesului de acid citric și a etilenglicolului în amestec nu facilitează formarea CA_2 .

4.3.4. Spectroscopie FTIR

În fig.4.45 sunt prezentate spectrele FTIR pentru probele C1 și C6 calcinate la 800 °C.

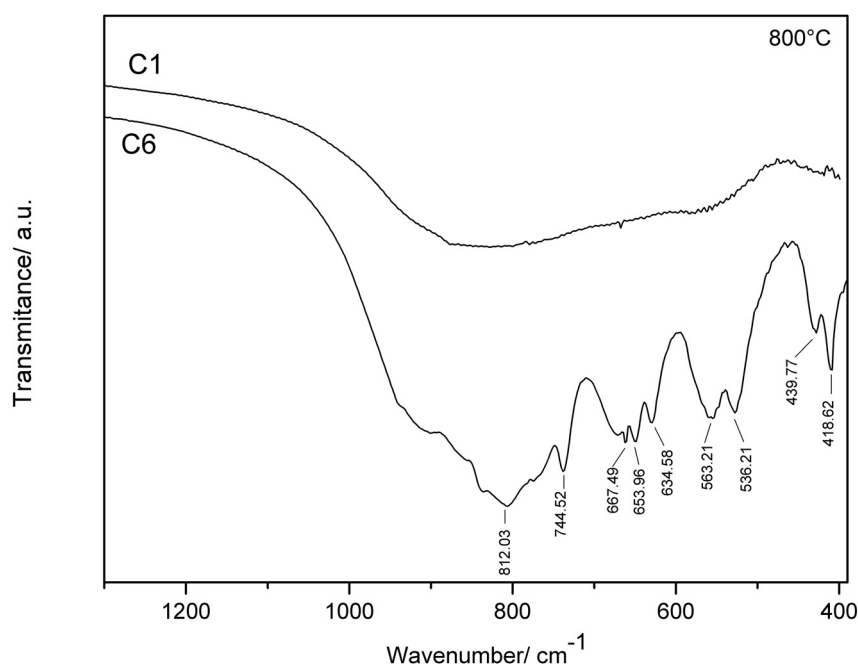


Fig.4.45. Spectrele FTIR pentru probele C1 și C6 calcinate la 800 °C/ 1h.

Se poate observa că cele două probe sunt foarte diferite: în proba C1, lipsesc benzile caracteristice pentru CA_2 , din domeniul 400-1000 cm^{-1} . Aceste benzi sunt prezente în proba C6, ceea ce este în deplină concordanță cu spectrele de difracție RX.

S-au efectuat spectre FTIR pentru toate probele studiate calcinate la 900 °C și toate au prezentat benzile caracteristice fazei CA_2 .

4.3.5. Concluzii

Folosind cantitatea stoichiometrică de acid citric și azotați de calciu și aluminiu CA_2 se formează după calcinare la 900 °C/ 1h. Utilizarea acidului citric în exces și a etilenglicolului nu este justificată în acest caz.

4.3.- Sinteza dialuminatului monocalcic, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ **81**

Folosind acid acrilic și azotați de calciu și aluminiu CA_2 se formează după calcinare la 800 °C/ 1h. Prezența inițiatorului de polimerizare nu este necesară, intensitatea pick-urilor de difracție caracteristice pentru CA_2 fiind mai mare în proba C6 decât în proba C5.

4.4. Sinteza hexa-aluminatului de calciu, $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, prin metoda precursorilor polimerici

4.4.1. Condiții experimentale

Scopul acestui studiu este stabilirea condițiilor optime pentru obținerea analizelor termice, evidențierea efectelor termice asociate reacțiilor în stare solidă caracteristice formării CA_6 .

Materiile prime folosite au fost: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Chimopar, România), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Scharlau Chemie S.A., Spain), acid citric (S.C. Silal Trading SRL, România), etilenglicol (Chimopar, România), acid acrilic (Reactivul, România) și peroxid de benzoil (Merck, Germany).

Compoziția probelor studiate este prezentată în tabelul 4.4 [136].

Tabelul 4.4. Compoziția probelor studiate

| Proba | Materii prime | Raport molar | Compoziția fazală după calcinare la temperatura °C/ 1h | |
|-------|----------------------------|--------------|--|---|
| A1 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ | 1 | 600 | Amorf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ CA_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, CA_6 |
| | $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ | 12 | 1000 | |
| | Acid citric | 38 | 1200 | |
| | Etilenglicol | 38 | | |
| A2 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ | 1 | 600 | Amorf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ CA_6 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (urme) |
| | $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ | 12 | 1000 | |
| | Acid citric | 38 | 1200 | |
| A3 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ | 1 | 600 | Amorf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ CA_6 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (urme) |
| | $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ | 12 | 1000 | |
| | Acid acrilic | 57 | 1200 | |

Metoda precursorilor polimerici, cuprinde metoda Pechini ce se bazează pe obținerea unor rășini poliesterice pornind de la azotat de calciu, azotat de aluminiu, acid citric și etilenglicol. Proba A1 a fost preparată prin această metodă. Proba A2 a fost preparată în același mod, dar fără etilenglicol. Cantitatea stoechiometrică de acid citric, necesară pentru chelatarea ionilor de Ca^{2+} și Al^{3+} a fost calculată ținând cont de structura $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, ceea ce înseamnă 38/3 moli de acid citric pentru obținerea unui mol de hexa-aluminat de calciu. Conform datelor din literatură [50], am lucrat cu un exces de acid citric folosind un raport molar acid citric/ Ca^{2+} / Al^{3+} = 38/ 1/ 12. Raportul molar acid citric/ etilenglicol a fost calculat astfel încât să asigure esterificarea tuturor grupărilor $-\text{COOH}$ provenite de la excesul de acid citric.

În soluția apoasă de acid citric au fost adăugați azotatul de calciu și azotatul de aluminiu, iar după dizolvare completă s-a format o soluție limpede la temperatura de 60-70 °C. Acestei soluții i s-a adăugat etilenglicol și a fost mai departe încălzită.

După evaporarea treptată a apei, masa de reacție este supusă unor procese de policondensare ce duc la formarea unei rășini. Această rășină tratată termic la

4.4.- Sinteza hexa-aluminatului de calciu, $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ **83**

200 °C devine o masă sfărâmicioasă de culoare negru-marونی. Această rășină reprezintă precursorul ce duce la formarea CA_6 după tratamente termice ulterioare.

Proba A3 a fost preparată în același mod ca proba A2, diferența constând în înlocuirea acidului citric cu acid acrilic (variante „acrilat”). Pentru sinteza a fost folosit un exces de 50 % acid acrilic.

Pentru inițierea procesului de polimerizare a fost adăugat peroxid de benzoil. Cantitatea de peroxid de benzoil a fost calculată ca 0.3 % raportat de cantitatea de acid acrilic.

După dizolvare completă și evaporarea parțială a apei, s-a format un material gumilastic care după ardere la 200 °C s-a transformat într-o masă friabilă neagră la culoare.

Analizele termice (TG și ATD) au fost efectuate cu un instrument NETZSCH-STA 449, folosind creuzete de Pt, în aer, cu o viteză de încălzire de 10 K min⁻¹. Au fost analizate ambele tipuri de precursori: precursorii rezultați în urma reacțiilor de policondensare (probele A1 și A2) și în urma reacțiilor de polimerizare (proba A3), precum și probele calcinate la 200 °C și respectiv 600 °C. Compoziția fazală a probelor calcinate la 600, 1000 și 1200 °C a fost determinată prin difracție de raze X, folosind un difractometru DRON 3, radiația $\text{Cu}_{K\alpha}$.

4.4.2. Analize termice

S-au efectuat analize termice pe probele rezultate direct din procesele de poliesterificare și polimerizare. Analizele termice pentru probele A1-A3 sunt prezentate în figurile 4.46, 4.47 și 4.48.

În toate probele a fost remarcată o succesiune de procese atribuite degradării rășinii.

Se poate observa că procesele endoterme din proba A1 sunt extinse până la 400 °C, în timp ce în proba A2 și A3 acestea se încheie înainte de a atinge temperatura de 300 °C. Aceasta se poate explica prin rezistența termică mai ridicată a rășinii poliesterice ce rezultă în cazul probei A1 în urma unei reacții de policondensare între acid citric și etilenglicol.

Procesele endoterme sunt urmate de procese exoterme succesive pentru toate probele.

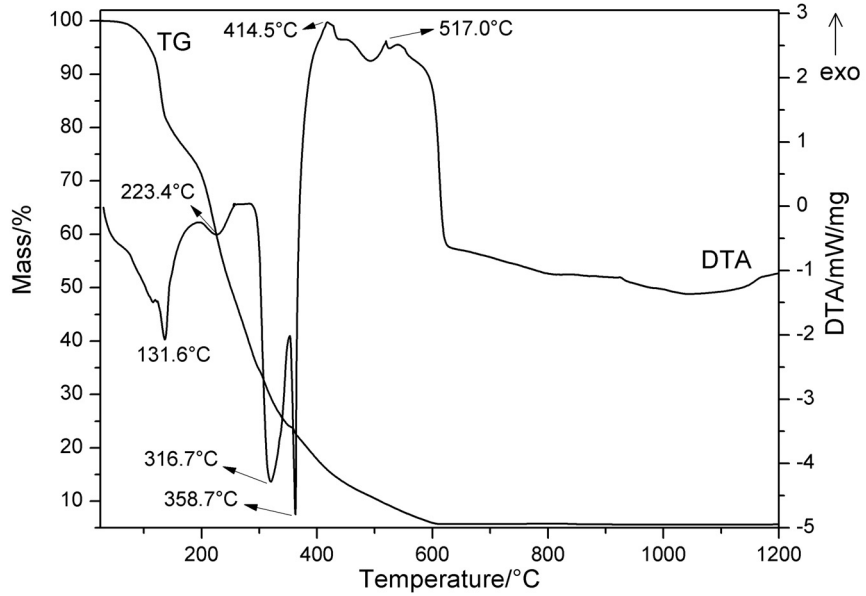


Fig.4.46. Curbele TG și ATD ale probei A1.

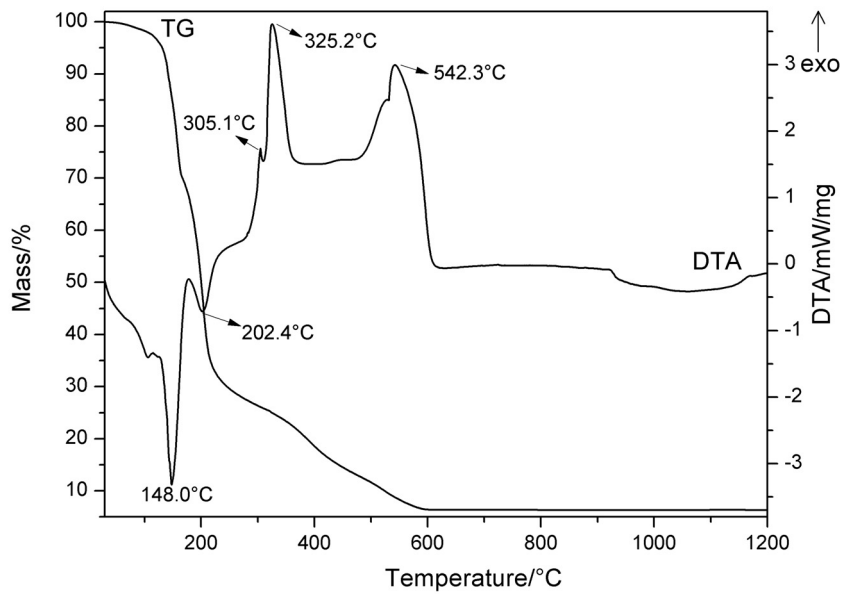


Fig.4.47. Curbele TG și ATD ale probei A2.

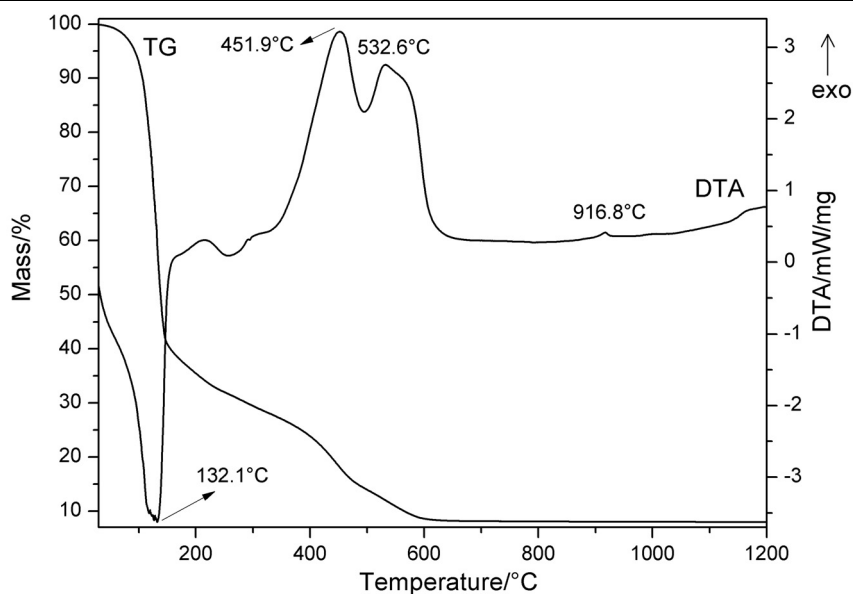


Fig.4.48.Curbele TG și ATD ale probei A3.

Se poate observa că efectele exoterme evidente pe curba ATD a probei A2, se aseamănă foarte bine cu cele prezente pe curba ATD a acidului citric, ceea ce sugerează prezența acidului citric, aceasta derivând din excesul folosit în rețetă și fiind neprocesat în rășină datorită lipsei de etilenglicol.

Pierderea totală de masă în cazul probelor A1-A3 este foarte ridicată (94.27, 93.59 și 91.86 %); această pierdere de masă corespunde degradării componentei organice a rășinii. După degradarea rășinii rămâne o cantitate foarte mică de probă oxidică (reprezentată de CaO și Al_2O_3) ceea ce face practic imposibilă urmărirea din punct de vedere termic al efectelor și interacțiunilor dintre cei doi oxizi.

Din acest considerent probele au fost supuse unui tratament termic la 200 °C înainte de a fi efectuate analizele termice, pentru a asigura degradarea parțială a rășinii și tot odată o pierdere semnificativă de masă. Analizele termice efectuate pe probele pre-calcinate sunt prezentate în figurile 4.49, 4.50 și 4.51. În cazul tuturor probelor se observă o pierdere de masă mult mai scăzută (27.3 % pentru proba A1, 40.5 % pentru proba A2 și respectiv 36.04 % pentru proba A3).

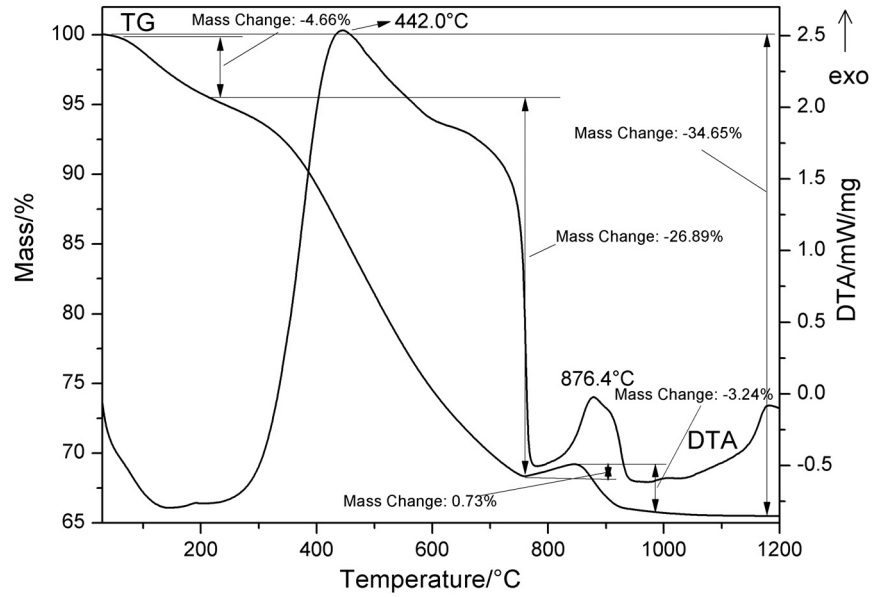


Fig.4.49.Curbele TG și ATD ale probei A1 pre-calcinată la 200 °C/ 1h.

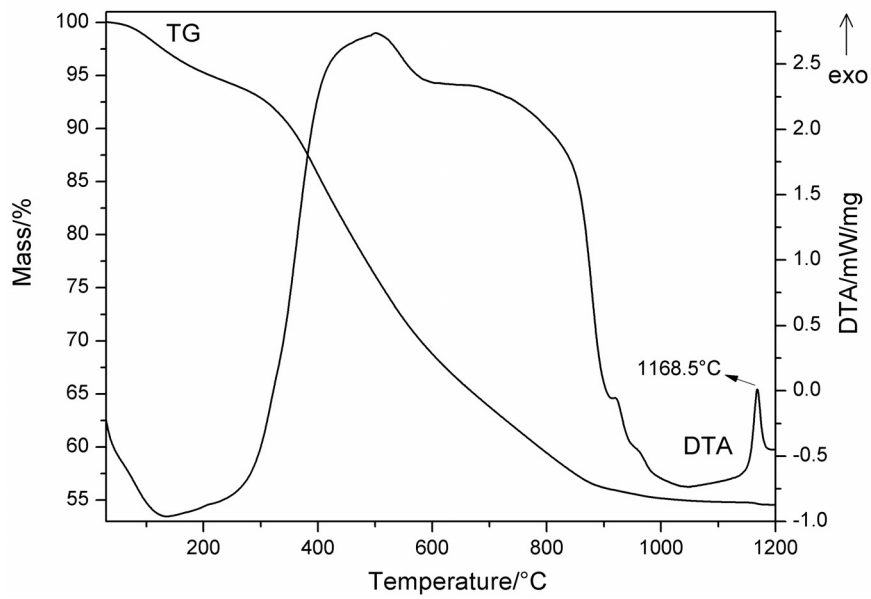


Fig.4.50.Curbele TG și ATD ale probei A2 pre-calcinată la 200 °C/ 1h.

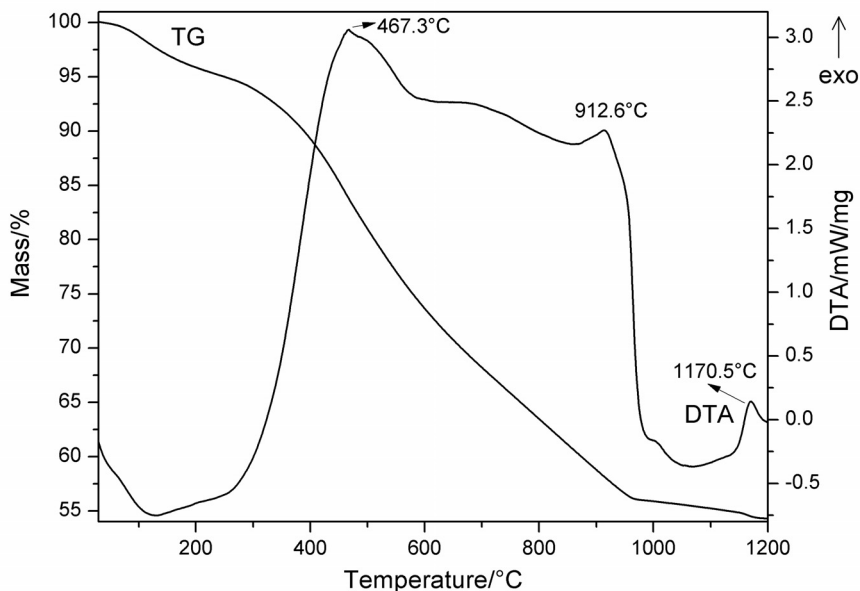


Fig.4.51. Curbele TG și ATD ale probei A3 pre-calcinată la 200 °C/ 1h.

Analizele termice ale probelor A1-A3 sunt practic similare, în ceea ce privește desfășurarea proceselor exoterme ce au loc la temperaturi peste 300 °C și care sunt atribuite degradării oxidative a precursorului, fiind însoțite și de pierdere de masă.

În cazul probei A1, acest proces se încheie la temperatura de 760 °C, în timp ce pentru proba A2 acesta se extinde până la 950 °C și chiar până la 1000 °C pentru proba A3. Proba A1 se diferențiază de probele A2 și A3 deoarece în intervalul 760-850 °C prezintă pe curba TG o ușoară creștere de masă (0.73 %), ce se poate explica prin prezența în probă a CaCO_3 și respectiv a CaO ce reacționează cu CO_2 rezultat din degradarea termică a rășinii. Prezența simultană în probă a CaCO_3 și CaO la temperatura de 850 °C este susținută de pierderea de masă ($\Delta m_{850-950^\circ\text{C}} = -3.24\%$).

Ținând cont de stoechiometria amestecului și de masa finală a probei, în absența CaO, pierderea de masă după procesul de decarbonatare ar trebui să fie 4.17 %.

Procesul exoterm cu maxim la 876.4 °C însoțit de pierdere de masă poate fi asociat cu suprapunerea procesului de cristalizare a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ peste decarbonatarea CaCO_3 .

Efectul exoterm fără variație de masă de la temperaturi peste 1100 °C este atribuit formării CA_6 .

Pentru evidențierea acestor procese înaintea efectuării analizelor termice probele au fost supuse unei calcinări prealabile la 600 °C (fig.4.52, 4.53, 4.54).

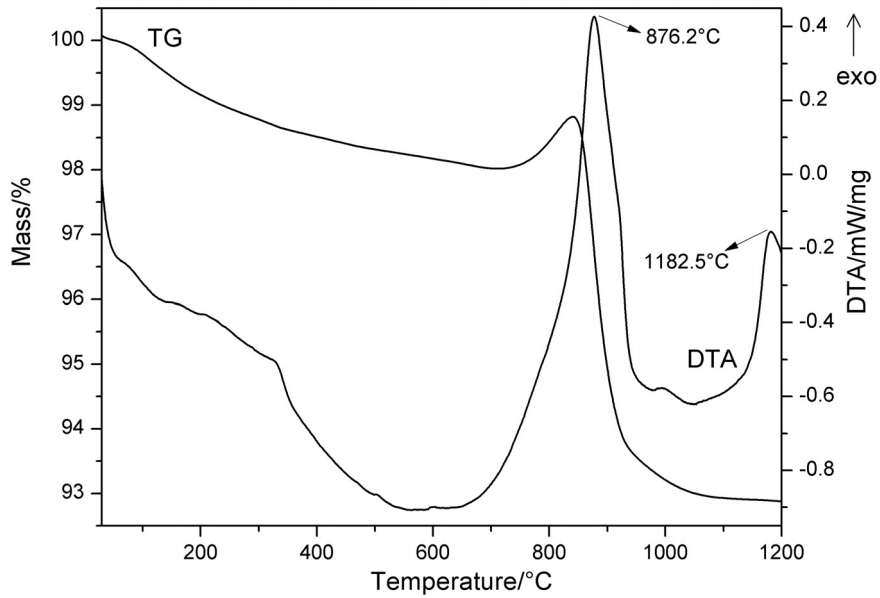


Fig.4.52.Curbele TG și ATD ale probei A1 pre-calcinată la 600 °C/ 1h.

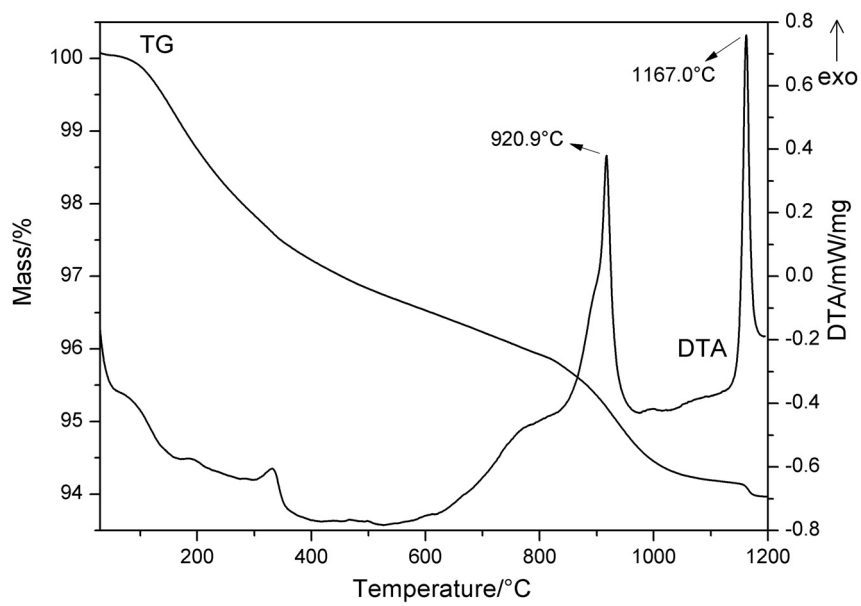


Fig.4.53.Curbele TG și ATD ale probei A2 pre-calcinată la 600 °C/ 1h.

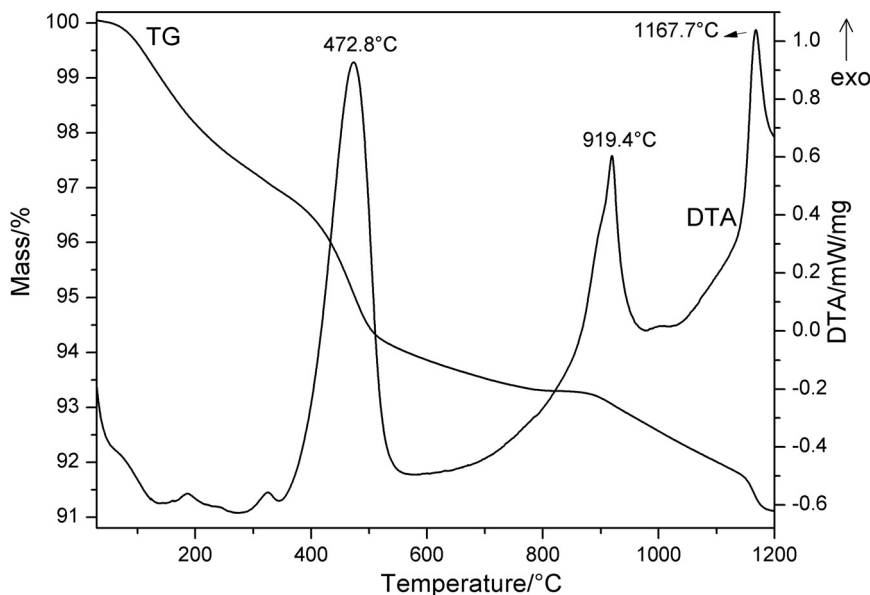


Fig.4.54.Curbele TG și ATD ale probei A3 pre-calcinată la 600 °C/ 1h.

În acest caz, efectele exoterme sunt foarte clar evidențiate: proba A1 prezintă un efect exoterm relativ puternic cu un pick la 876.2 °C. Pe curba TG acest efect exoterm este precedat de o creștere de masă ca și în cazul probei A1 pre-calcinată la 200 °C.

Probele A2 și A3 prezintă pe curba ATD efecte similare la temperaturi ridicate, și anume la 920.9 °C și respectiv 919.4 °C, acestea nefiind precedate de creștere de masă.

Aceste efecte exoterme sunt atribuite reacțiilor în stare solidă dintre CaO și Al_2O_3 . Pierderea de masă ce însoțește aceste procese poate fi alocată descompunerii CaCO_3 prezent în probă.

Chiar dacă proba A3 a fost pre-calcinată la 600 °C/ 1h, încă mai prezintă un maxim la 472.8 °C. Acesta poate fi explicat prin lipsa cantității necesare de oxigen, prezent în probă, pentru realizarea arderii complete a rășinii.

Pierderea de masă a probelor, ce apare în paralel cu procesul de cristalizare poate fi parțial atribuită descompunerii CaCO_3 , format în timpul degradării termice, și degradării componentelor organice din rășină.

Trebuie însă ținut cont de faptul că în acest caz, prezența CaCO_3 sub formă de calcit la temperaturi sub 800 °C nu a fost evidentă, așa cum s-a întâmplat în cadrul formării altor alumiinați de calciu prin aceeași metodă de sinteză [131]. Lipsa calcitului în aceste probe poate fi explicată prin dificultatea cristalizării acestuia în probe ce conțin Al_2O_3 majoritar și respectiv CaO în cantități reduse.

Proba A1 prezintă un efect exoterm relativ slab cu un maxim la 1182.5 °C și practic fără variație de masă. Pentru proba A2, un efect exoterm similar are loc la o temperatură mai scăzută (1167.0 °C) este mai intens, îngust și cu o variație de masă clară chiar dacă aceasta este redusă (0.23 %). În cazul probei A3, efectul exoterm are loc la 1167.7 °C cu o variație de masă de 0.72 %. Aceste efecte

90 Sinteza aluminaților de calciu - 4

exoterme sugerează prezența unor reacții în stare solidă între CaO și Al₂O₃ sau mai probabil între CA₂ și Al₂O₃.

4.4.3. Difracție RX

Spectrele de difracție RX ale probelor A1-A3 calcinate la 600 °C au demonstrat că toate probele sunt amorfe (fig.4.55).

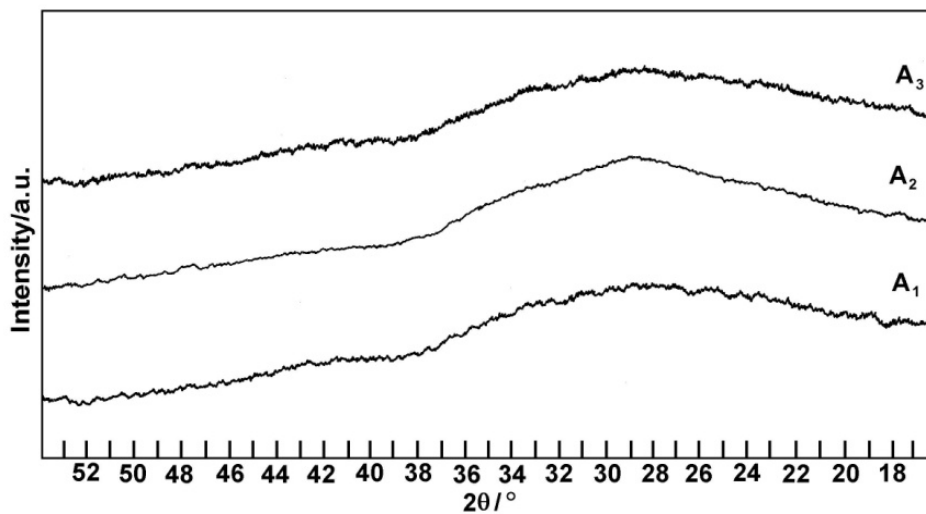


Fig.4.55. Spectrele de difracție a probelor A1-A3 calcinate la 600 °C/ 1h.

Spectrele de difracție RX ale probelor A1-A3 după calcinare la 1000 °C prezintă o compoziție fazală aproape identică: faza γ -Al₂O₃ slab cristalizată (fig.4.56). Această compoziție fazală confirmă atribuirea efectul exoterm din jurul temperaturii de 900 °C procesului de cristalizare al γ -Al₂O₃.

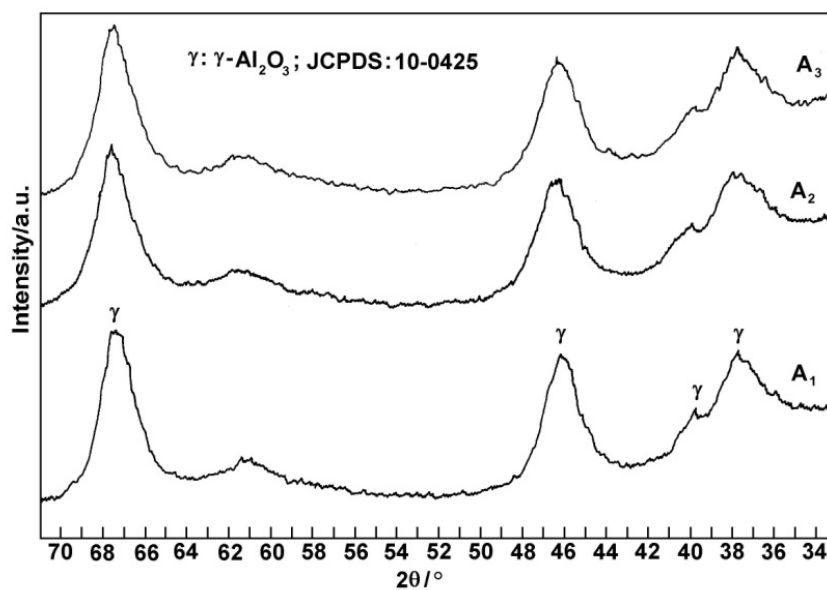


Fig.4.56. Spectrele de difracție a probelor A1-A3 calcinate la 1000 °C/ 1h.

Figura 4.57 prezintă spectrele de difracție RX ale probelor A1-A3 după calcinare la 1200 °C. Diferența netă dintre probele A1-A3 este evidentă. În proba A1 faza majoritară este CA_2 , alături de care există $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nereacționat și doar o proporție redusă din compusul proiectat CA_6 . Pentru probele A2 și A3 faza majoritară este compusul proiectat și anume CA_6 și doar o proporție scăzută de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ce poate fi considerată drept urme.

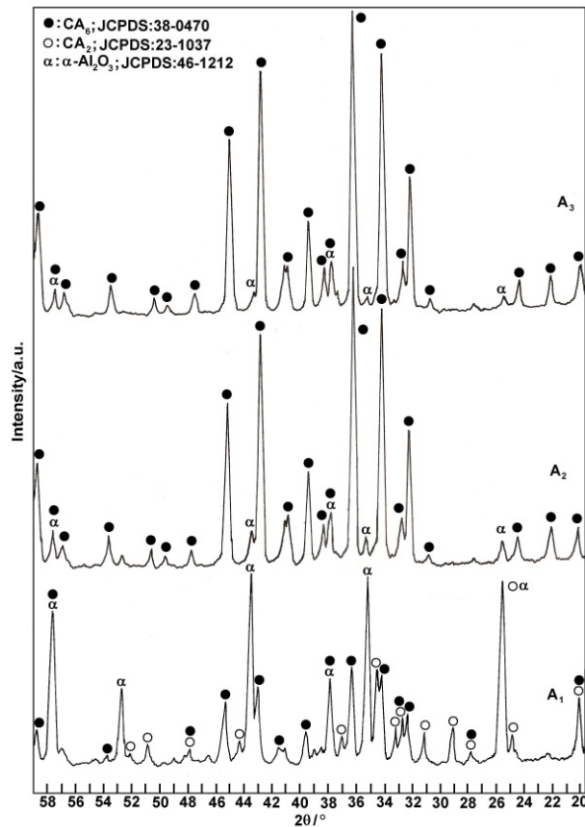
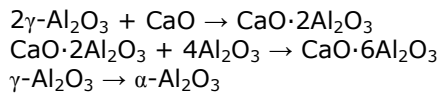


Fig.4.57. Spectrele de difracție a probelor A1-A3 calcinate la 1200 °C/ 1h.

Corelând analizele termice cu spectrele de difracție RX ale probelor calcinate la 1000 și 1200 °C, putem atribui efectul exoterm de la 876-920 °C cristalizării γ - Al_2O_3 și efectul exoterm de la 1167-1182 °C formării CA_6 .

Evoluția compoziției fazale a probelor studiate, în intervalul de temperatură 1000-1200 °C, sugerează succesiunea următoarelor etape în formarea aluminaților de calciu:



Datorită diferențelor nete a capacității de formare a compusului proiectat, CA_6 , între probe se poate concluziona:

- Pentru proba A1, preparată conform metodei Pechini, compusul proiectat (CA_6) se formează doar în proporții mici după calcinare la 1200 °C.

4.4.- Sinteza hexa-aluminatului de calciu, $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 93

Această constatare confirmă formarea dificilă a compusului, ce necesită temperaturi ridicate. Pentru a păstra avantajele specifice metodelor neconvenționale, ridicarea temperaturii mai sus ar fi o soluție neinteresantă.

- Pentru proba A2, ce nu conține etilenglicol, în mod surprinzător s-au observat condiții mult mai favorabile pentru obținerea compusului proiectat.
- Pentru proba A3 preparată prin varianta „acrilat”, cu acid acrilic, rezultatele obținute sunt similare cu cele obținute în cazul probei A2.

4.4.4. Concluzii

Formarea CA_6 prin calcinare la 1200 °C depinde de natura precursorului folosit:

- Precursorul de tip poliesteric obținut din acid citric, etilenglicol, azotați de calciu și aluminiu, duce la formarea CA_6 alături de CA_2 și $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (proba A1).
- Precursorul obținut din acid citric, azotați de calciu și aluminiu conduce la formarea CA_6 și doar urme de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (proba A2).
- Precursorul polimeric derivat din acid acrilic, azotați de calciu și aluminiu determină formarea CA_6 și doar urme de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (proba A3).

Alegerea rațională a condițiilor de aplicarea a tratamentelor termice pe probe face posibilă obținerea unor analize termice pe care sunt evidențiate procesele exoterme ce însoțesc formarea CA_6 . Informațiile furnizate din analizele termice sunt confirmate de compoziția fazală determinată prin difracție de raze X.

5. SINTEZA UNOR PIGMENȚI DERIVAȚI DE LA STRUCTURA HEXA-ALUMINATULUI DE CALCIU

5.1. Caracteristici generale

Având originea în latinescul „pigmentum” cuvântul „pigment” reprezintă colorarea, acoperirea, inițial fiind folosit pentru definirea materialelor colorate, respectiv a culorii.

Pigmenții se clasifică în: pigmenți organici și anorganici. Pigmenții anorganici la rândul lor pot fi naturali (pământuri colorate) sau sintetici.

Pigmenții anorganici pot fi clasificați după mai multe criterii: culoare, compoziție chimică, structură cristalografică. Cea mai semnificativă clasificare a pigmenților anorganici este cea conform DCMA (Dry Color Manufacturer's Association) [137] în care pigmenții sunt clasați în funcție de structura cristalografică a acestora după cum urmează: baddeleyit, borați, corindon-hematit, granat, olivină, periclaz, fenacit, fosfați, priderit, piroclor, rutil-casiterit, sfen, spinel, zircon și cadmiu.

Cea mai importantă caracteristică a pigmenților este culoarea.

Caracterizarea culorii se face prin intermediul următorilor parametri: luminozitate, saturație, tonalitate, intensitate și strălucire. Determinarea culorii se face prin indicarea coordonatelor tricromatice sau prin compararea cu etaloane.

Alți factori importanți de care trebuie ținut cont pentru alegerea corespunzătoare a unui pigment sunt: reproductibilitatea și stabilitatea termică.

Obținerea unor pigmenți cu bună rezistență la temperatura ridicată și mediul chimic agresiv din timpul arderii este condiționată de introducerea unor cromofori anorganici (ce conferă culoarea pigmentului) într-o rețea „gazdă” corespunzătoare (ce asigură rezistența pigmentului).

Una dintre rețelele cristaline gazdă, mai recent luată în studiu pentru obținerea de pigmenți este cea a hexa-aluminatului de calciu (hibonit). Pornind de la această structură au fost obținuți o serie de luminofoari [138-141], dar și o serie de pigmenți termorezistenți [118, 142, 143].

Hexa-aluminatul de calciu, datorită structurii sale de magneto-plumbit, s-a dovedit a fi adecvat pentru a „găzdui” ioni bivalenți, tetravalenți și pentavalenți. Formula cristalo-chimică generală [144] a hexa-aluminatului de calciu este $A(12)M_1(6)M_2(5)M_3(4)M_4(6)M_5(6)O_{19}$, în care ionii de calciu ocupă pozițiile A, iar ionii de aluminiu se găsesc în pozițiile: M1, M4 și M5 (octaedrice), M3 (tetraedrică) și M2 (bi-piramidă trigonală). Trebuie menționat că ionii bivalenți au tendința de a ocupa pozițiile de tip M3, în timp ce ionii tetravalenți și pentavalenți preferă poziționarea în M4.

Obținerea de luminofoari pornind de la aluminați alcalino-pământoși s-a dovedit a fi de un interes ridicat. Luminofoari de tipul MA_2O_4 și $MA_{12}O_{19}$ (M – Sr, Ba, Ca, Mg) activați cu Eu^{3+} sunt cunoscuți încă din anii 1960, mulțumită studiilor făcute de către Blasse [138] și Brill [139]. Prin doparea cu Mn^{4+} a $CaAl_{12}O_{19}$ s-au obținut luminofoari roșii pentru lămpi fluorescente [119], s-a demonstrat și că există o

dependență directă între intensitatea luminescenței și cantitatea de dopant în cazul dopării cu Mn^{4+} și Mg^{2+} [121]. Dintre luminoforii importanți ce prezintă structură de beta-alumină pot fi menționați luminoforul albastru $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ și de culoare verde $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}, Mn^{2+}$ [140]. Prin doparea cu europiu a hexa-aluminatului de calciu s-a obținut prin metoda combustiei un luminofor albastru, cu precizarea că ionii de europiu se află în stările de oxidare Eu^{2+} și Eu^{3+} [114]. De asemenea prin doparea $CaAl_{12}O_{19}$ cu Cr^{3+} s-a obținut prin metoda combustiei un luminofor roșu, studiile de fotoluminescență demonstrând că ionii de Cr^{3+} sunt încorporați în structură iar spectrul de excitație prezintă benzi caracteristice Cr^{3+} în simetrie octaedrică [141].

Capacitatea de a „găzdui” o varietate de ioni, cu valențe și coordineri diferite, face ca structura de hibonit să prezinte interes din punct de vedere al utilizării ca pigment. Menținerea electroneutralității în structură este posibilă prin folosirea cuplurilor $Co^{2+} - Al^{3+}$ și $Ti^{4+} - Al^{3+}$, unde ionul tetravalent asigură deficitul de sarcină [142]. S-a obținut un pigment cu structură de hibonit (care a conținut și anortit) dopat cu cobalt pornind de la deșeuri (nisip de turnătorie, resturi de la procesarea de marmură, nămoluri provenite de la anodizarea aluminiului) la temperatura de 1350 °C [142]. Pigmentul obținut cu un conținut de cobalt de 1.8 % prezintă proprietăți cromatice bune în glazuri transparente pentru produse de ceramică, comparabile cu cele asigurate de pigmentii comerciali.

Datorită prețului aflat în creștere și disponibilității limitate a materiilor prime pentru cobalt s-au căutat soluții pentru reducerea sau chiar evitarea folosirii cobaltului în pigmentii ceramici [143]. În acest sens s-a încercat folosirea ionului de Ni^{2+} ce produce tot o colorare albastră cu nuanțe turcoaz într-un câmp de liganzi asimetric. Datorită razei ionice de o dimensiune similară între ionii de Ni^{2+} și Co^{2+} a fost sugerată înlocuirea cobaltului de către nichel, dar în timp ce aluminatul de cobalt este un spinel normal cu cobalt în coordonare tetraedrică, aluminatul de nichel este un spinel invers cu majoritate ionilor de nichel aflați în coordonare octaedrică [145]. Totuși și în aceste condiții în willemit substituția cobaltului de către nichel a fost un succes, obținându-se un pigment de nuanță turcoaz [143].

Similar formării pigmentului cu structură de hibonit dopat cu cobalt a fost obținut și un pigment cu structură de hibonit dopat cu nichel la temperaturi de 1450 - 1500 °C [118]. Și în acest caz alături de hibonit a mai existat anortit ($CaAl_2Si_2O_8$) ce a favorizat formarea hibonitului prin scăderea temperaturii. Pentru asigurarea electroneutralității în straturile de hibonit, substituția realizată a fost $Ni^{2+} + Sn^{4+} \rightarrow 2Al^{3+}$. Ionul Sn^{4+} a fost introdus prin casiterit (SnO_2), ionul de Ni^{2+} prin NiO, iar ca soluție economică prin nămolul rezultat de la procesul de placare Cr/ Ni. Apariția culorii albastru-turcoaz este susținută de incorporarea ionilor de Ni^{2+} în coordonare tetraedrică în structura hibonitului, acesta substituind parțial ionii de Al^{3+} din pozițiile M3.

Datorită cantității reduse de cromofor ce este necesară pentru formarea culorii, structura de hibonit, prezintă o alternativă interesantă și economică pentru obținerea culorii albastre [118].

5.2. Sinteza $\text{CaAl}_{11.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{19}$

5.2.1. Condiții experimentale

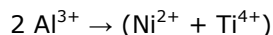
Materiile prime folosite au fost: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck, Germany), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck, Germany), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, Germany), $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Ti}$ (Merck), acid citric (S.C. Chimreactiv SRL, România), etilenglicol (Chimopar, România), acid acrilic (Merck, Germany) și peroxid de benzoil (Merck, Germany).

Pornind de la rezultatele prezentate în literatură [118] privind sinteza pigmenților albaștrii cu structură de hibonit obținuți prin substituția aluminiului cu nicehelul și efectul pozitiv al substituției cuplate $2\text{Al}^{3+} \rightarrow (\text{Ni}^{2+} + \text{Ti}^{4+})$ semnalat în sinteza acestor pigmenți prin metoda combustiei [146], s-a trecut la sinteza pigmenților cu structură de hibonit prin metoda precursorilor polimerici, apelând la substituția cuplată a cationilor Al^{3+} cu perechea Ni^{2+} (cromofor) + Ti^{4+} (necromofor). Altfel spus cationul Ti^{4+} a fost utilizat în calitate de compensator de sarcină.

Substituția realizată a presupus înlocuirea a 0.2 moli Al^{3+} cu 0.1 moli Ni^{2+} și 0.1 moli Ti^{4+} , astfel îndeplinindu-se condiția de electroneutralitate. Raportul $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ folosit în toate probele a fost 1/ 11.8/ 0.1/ 0.1 .

Raportul molar de acid citric/ etilenglicol/ acid acrilic este prezentat în tabelul 5.1.

Pentru obținerea $\text{CaAl}_{11.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{19}$ s-a realizat substituția cuplată:



după regula „însurării cifrelor de oxidare”.

Tabelul 5.1. Compoziția probelor studiate

| Proba | Raport molar | | | | | | | |
|-------|----------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|--|----------------------------|----------------------------|----------------------------|--|
| | $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ | $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ | $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ | $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$ | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ | $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ | $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ | $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Ti}$ |
| N1 | 38 | 38 | - | - | 1 | 11.8 | 0.1 | 0.1 |
| N2 | 38 | - | - | - | 1 | 11.8 | 0.1 | 0.1 |
| N3 | 12.66 | - | - | - | 1 | 11.8 | 0.1 | 0.1 |
| N4 | - | - | 47.5 | 0.3 % | 1 | 11.8 | 0.1 | 0.1 |
| N5 | - | - | 47.5 | - | 1 | 11.8 | 0.1 | 0.1 |
| N6 | - | - | 57 | 0.3 % | 1 | 11.8 | 0.1 | 0.1 |
| N7 | - | - | 57 | - | 1 | 11.8 | 0.1 | 0.1 |

În cazul probelor N4 și N6 s-a folosit 0.3% peroxid de benzoil pe post de inițiator de polimerizare.

Proba N1 a fost preparată prin metoda Pechini. Această metodă presupune utilizarea unor săruri solubile, a unui acid hidroxicarboxilic și a unui diol. În cazul de față s-a pornit de la azotat de calciu, azotat de aluminiu, azotat de nichel, isopropoxid de titan, acid citric și etilenglicol. Cantitatea de acid citric folosită în amestec este în exces așa cum reiese din studiile realizate în cadrul formării altor aluminați de calciu [131, 134, 136].

Diferența dintre probele N1 și N2 este lipsa etilenglicolului din proba N2. Raportul molar acid citric/ etilenglicol a fost calculat astfel încât să asigure esterificarea tuturor grupărilor $-\text{COOH}$ provenite de la excesul de acid citric. În cazul probei N3 cantitatea de acid citric folosită este cea ce rezultă a fi stoichiometric necesară.

Probele N1-N3 se diferențiază net de probele N4-N7, în timp ce în primele trei este folosit pe post de acid hidroxicarboxilic acidul citric în următoarele patru probe este folosit acidul acrilic. Probele N4 și N5 au fost realizate cu un exces de 25% acid acrilic, iar N6 și N7 cu 50% exces. Probele N4 și N6 conțin peroxid de benzoil 0.3 %, acesta acționând ca inițiator de polimerizare.

Caracterizarea probelor obținute după calcinare s-a făcut prin spectrofotometrie UV-VIS, FTIR și difracție RX, iar comportarea termică s-a urmărit prin analize termice (TG și ATD).

Spectrele de reflexie difuză au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrofotometru UV-VIS de tip Varian Cary 300 Bio. Analizele termice (TG și ATD) au fost efectuate cu un instrument NETZSCH-STA 449, folosind creuzete de Pt, în aer, cu o viteză de încălzire de 10 K min^{-1} . Compoziția fazală a fost determinată cu difractometrul Rigaku Ultima 4, radiația $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$. Spectrele FTIR au fost realizate cu un spectrometru Shimadzu Prestige-21 în domeniul $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$, utilizând pelete de KBr și o rezoluție de 4 cm^{-1} .

5.2.2. Spectrofotometrie de reflexie difuză

Măsurarea culorii are la bază principiile stabilite de către Commission Internationale De L' Eclairage – CIE. Astfel o culoare este practic reprezentată sub forma unui punct într-un spațiu cromatic. Vectorii ce alcătuiesc acest spațiu cromatic sunt L^* , a^* și b^* și sunt perpendiculari unul pe celălalt.

Semnificația vectorilor este:

+ a^* definește proporția de roșu a unei culori situate în cadranele roșu-galben sau roșu-albastru și în mod similar $-a^*$ definește proporția de verde în cadranele verde-galben sau verde-albastru.

+ b^* definește proporția de galben din cadranele galben-verde sau galben-roșu iar $-b^*$ definește proporția de albastru din cadranele albastru-verde sau albastru-roșu.

L^* reprezintă luminozitatea culorii, ea variază între valoarea 0 pentru o probă neagră și 100 pentru o probă albă.

Un pigment poate fi reprezentat print-un punct conform valorilor parametrilor a^* și b^* în câmpul culorilor, acesta fiind plasat în funcție de culoarea pe care o prezintă în unul dintre cadranele menționate.

Probele au fost supuse calcinării la temperatura de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ și $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ timp de o oră.

Toate probele prezintă culoarea albastru-turcoaz, culoarea cea mai intensă din serie fiind alocată probei N3.

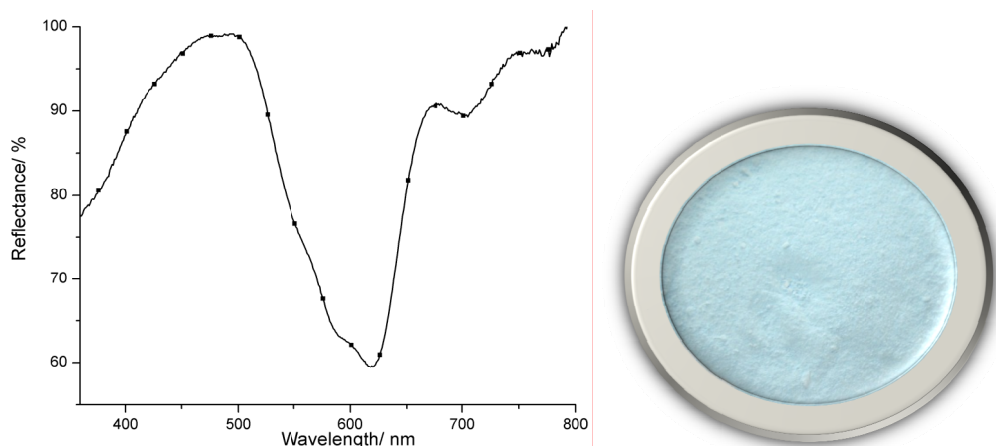


Fig.5.1. Spectrul de reflexie difuză și imaginea fotografică a probei N1 calcinată la 1200 °C/ 1h.

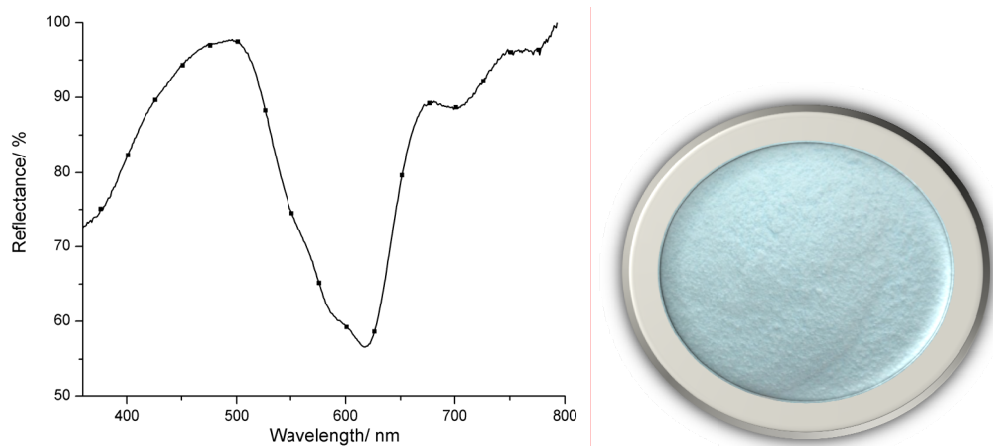


Fig.5.2. Spectrul de reflexie difuză și imaginea fotografică a probei N2 calcinată la 1200 °C/ 1h.

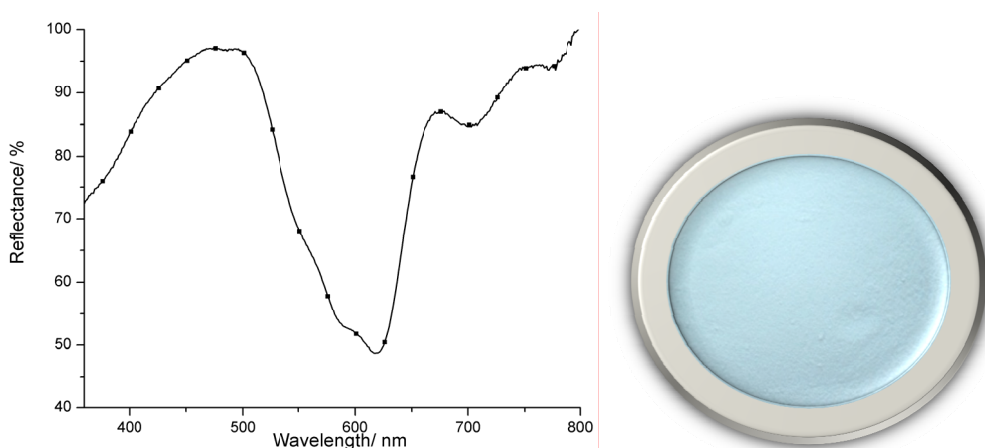


Fig.5.3. Spectrul de reflexie difuză și imaginea fotografică a probei N3 calcinată la 1200 °C/ 1h.

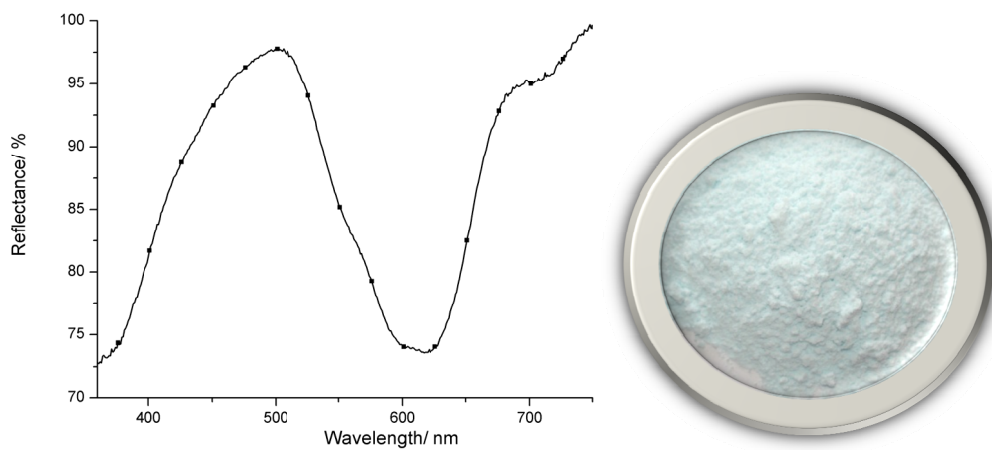


Fig.5.4. Spectrul de reflexie difuză și imaginea fotografică a probei N4 calcinată la 1200 °C/ 1h.

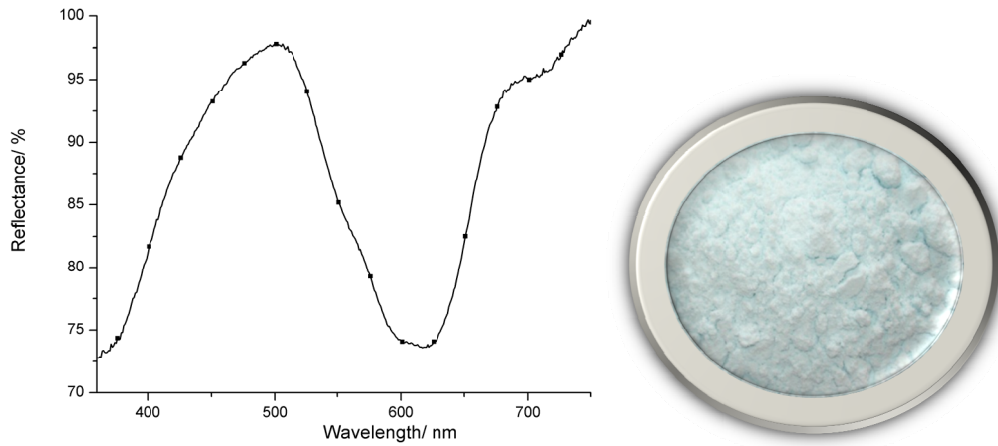


Fig.5.5. Spectrul de reflexie difuză și imaginea fotografică a probei N5 calcinată la 1200 °C/ 1h.

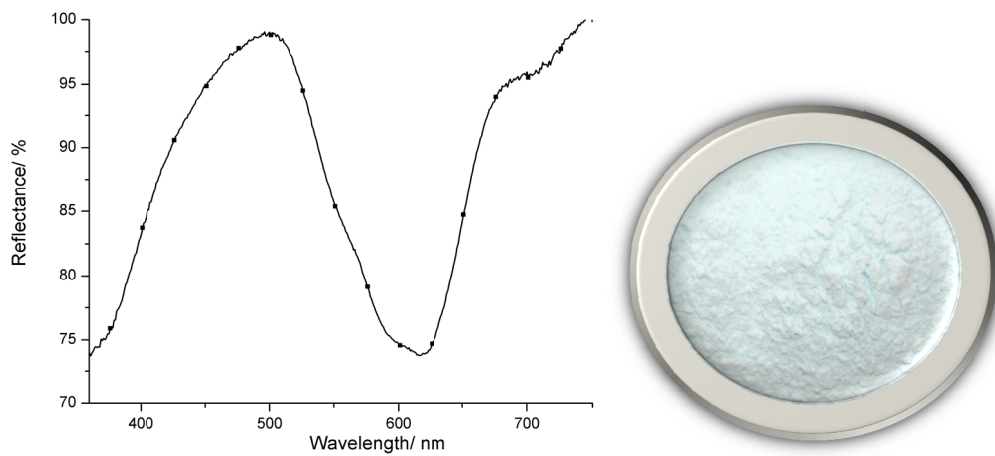


Fig.5.6. Spectrul de reflexie difuză și imaginea fotografică a probei N6 calcinată la 1200 °C/ 1h.

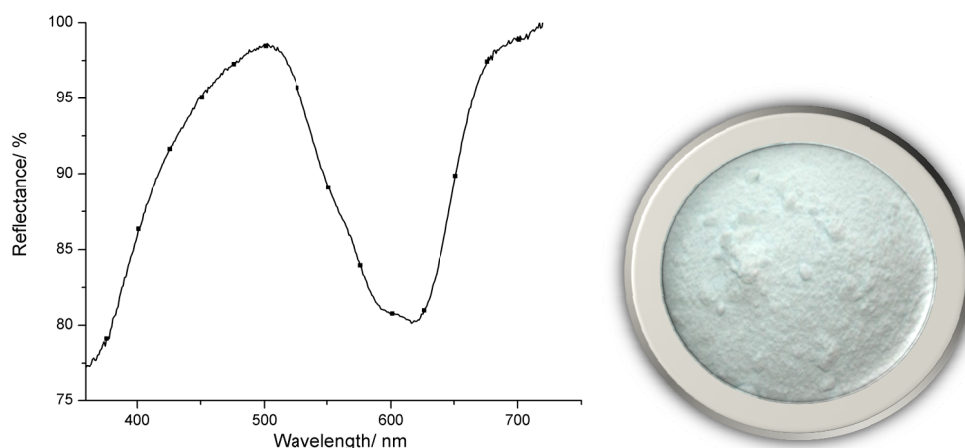


Fig.5.7. Spectrul de reflexie difuză și imaginea fotografică a probei N7 calcinată la 1200 °C/ 1h.

În tabelul 5.2. sunt prezentate coordonatele tricromatice ale probelor N1-N7 calcinate la temperatura de 1200 °C/ 1h, iar pentru comparație coordonatele unei probe de referință notată Ref.

Tabelul 5.2. Coordonatele tricromatice ale probelor N1-N7 și Ref. calcinate la 1200 °C/ 1h

| Proba | L* | a* | b* |
|-------|---------|----------|----------|
| N1 | 91.2652 | -10.4126 | -12.5812 |
| N2 | 90.3191 | -11.4902 | -12.3785 |
| N3 | 87.9102 | -12.6415 | -16.8907 |
| N4 | 95.3142 | -7.6446 | -4.7335 |
| N5 | 94.2761 | -8.2489 | -4.9618 |
| N6 | 94.5049 | -7.9538 | -5.6852 |
| N7 | 95.8250 | -5.8359 | -3.6159 |
| Ref. | 71.1470 | -7.9317 | -12.5896 |

Proba Ref. a fost obținută prin metoda combustiei pornind de la azotat de calciu, azotat de aluminiu, azotat de nichel, iso-propoxid de titan iar drept combustibili s-au folosit uree, β -alanină și glicină [146].

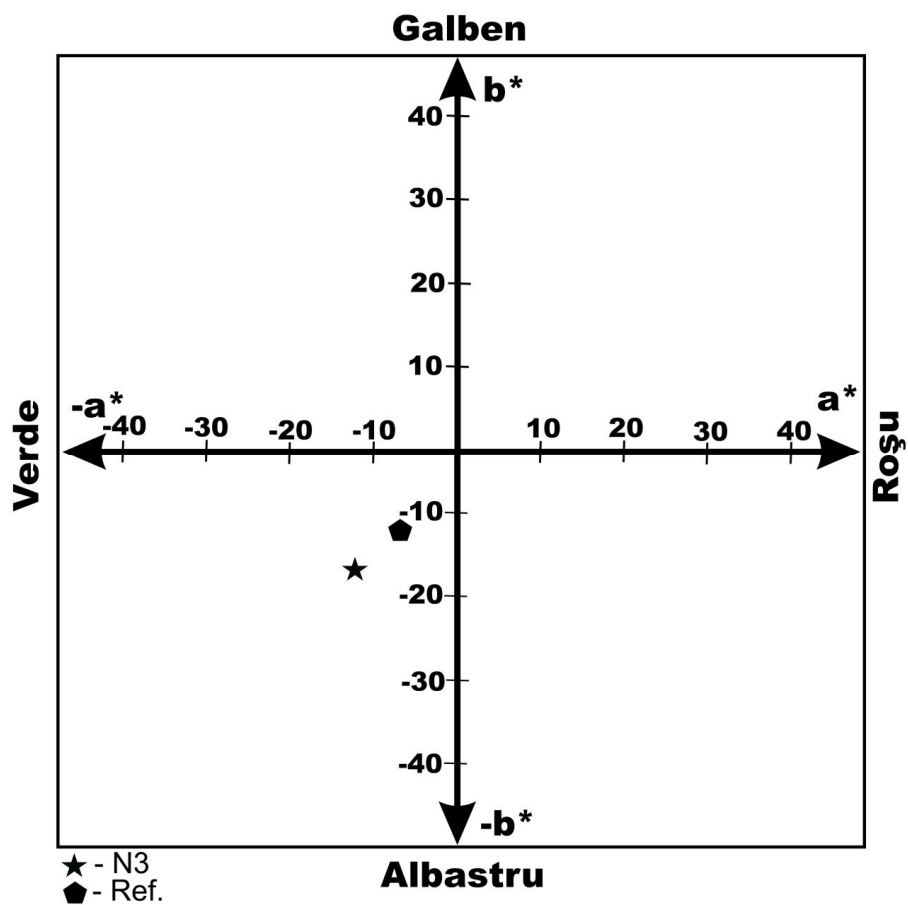


Fig.5.8. Reprezentarea în câmpul culorilor a probei N3 și a Ref. calcinate la 1200 °C/ 1h.

Coordonatele tricromatice ale pigmenților obținuți îi plasează pe aceștia în cadranul albastru-verde confirmând astfel culoarea albastru-turcoaz.

Din figura 5.8. reiese că proba N3 este apropiată, din punct de vedere al culorii turcoaz formate, de proba obținută prin metoda combustiei și calcinată ulterior la 1200 °C, notată Ref.

5.2.3. Analize termice

Pe baza informațiilor obținute la sinteza CA_6 (cap.4.4) analizele termice au fost realizate pe probe pre-calcinate la 600 °C (fig.5.9 – 5.15). Prima observație care se poate face este că analizele termice pe probele destinate obținerii pigmentilor cu structură de hibonit, prezintă o similitudine perfectă cu cele ale probelor similare destinate obținerii CA_6 .

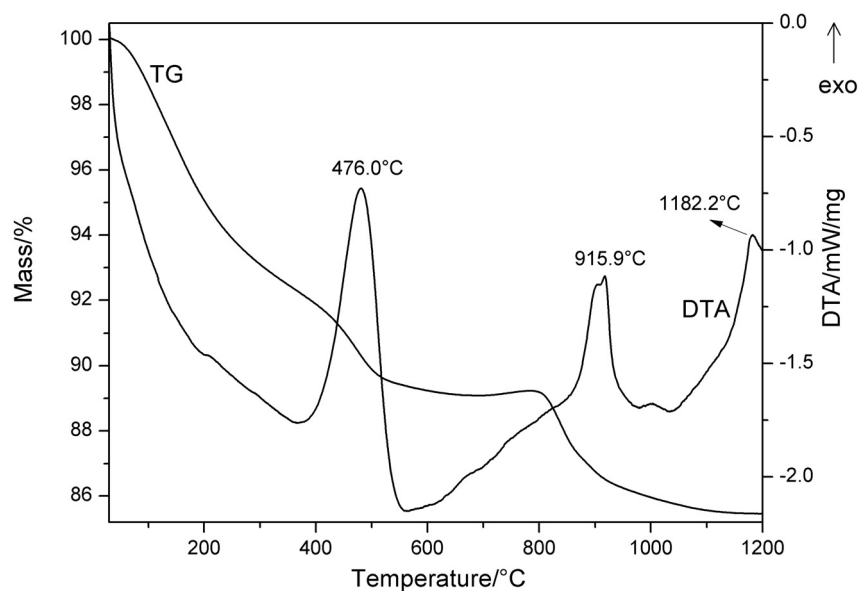


Fig.5.9. Curbele TG și ATD pentru proba N1 pre-calcinată la 600 °C/ 1h.

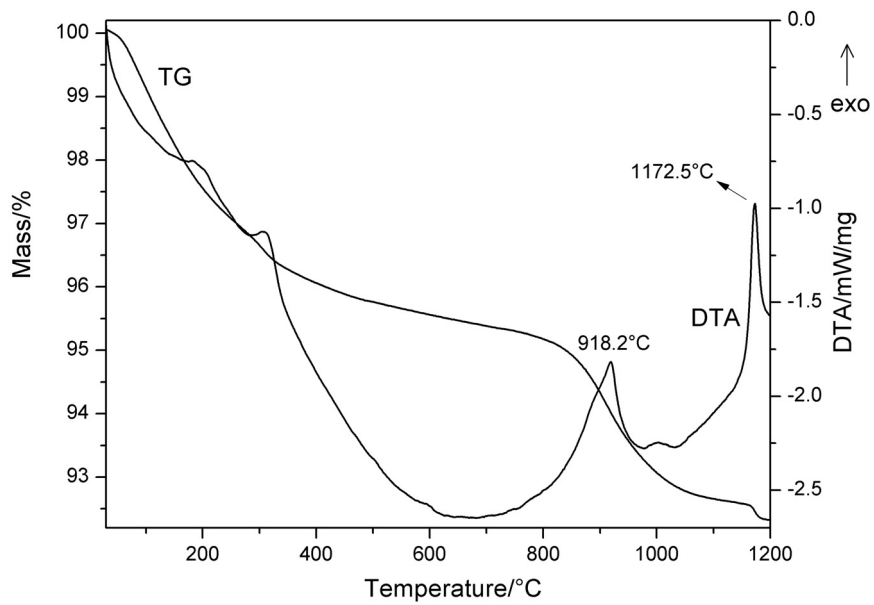


Fig.5.10. Curbele TG și ATD pentru proba N2 pre-calcinată la 600 °C/ 1h.

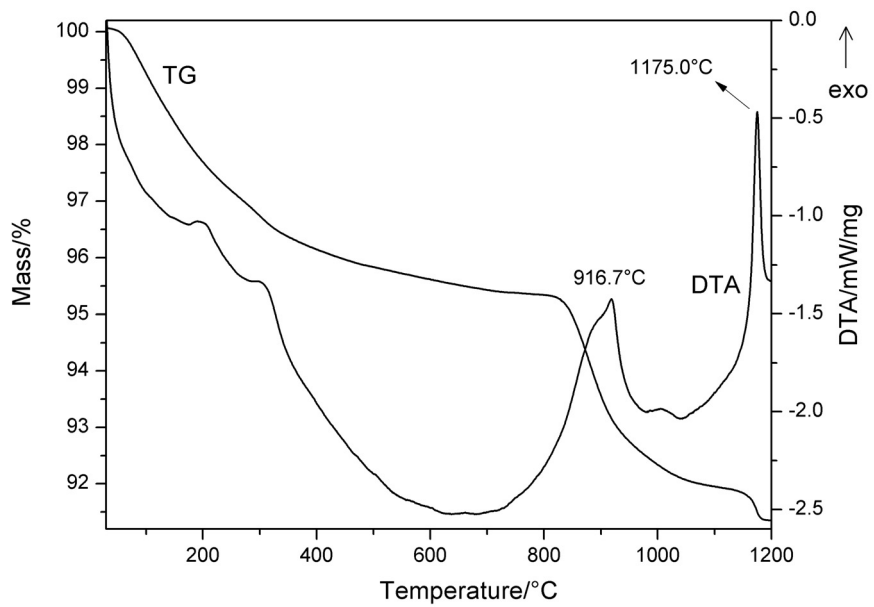


Fig.5.11. Curbele TG și ATD pentru proba N3 pre-calcinată la 600 °C/ 1h.

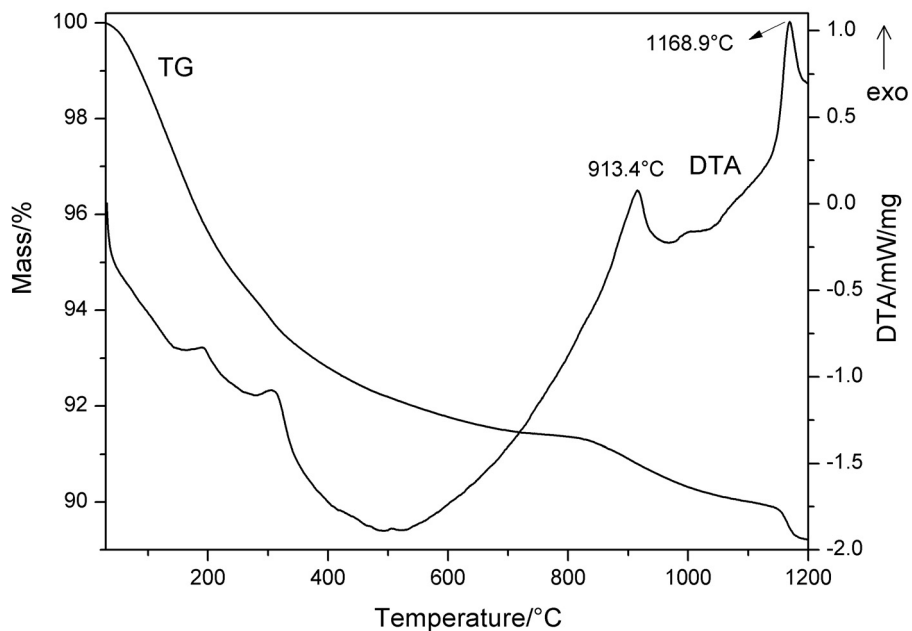


Fig.5.12. Curbele TG și ATD pentru proba N4 pre-calcinată la 600 °C/ 1h.

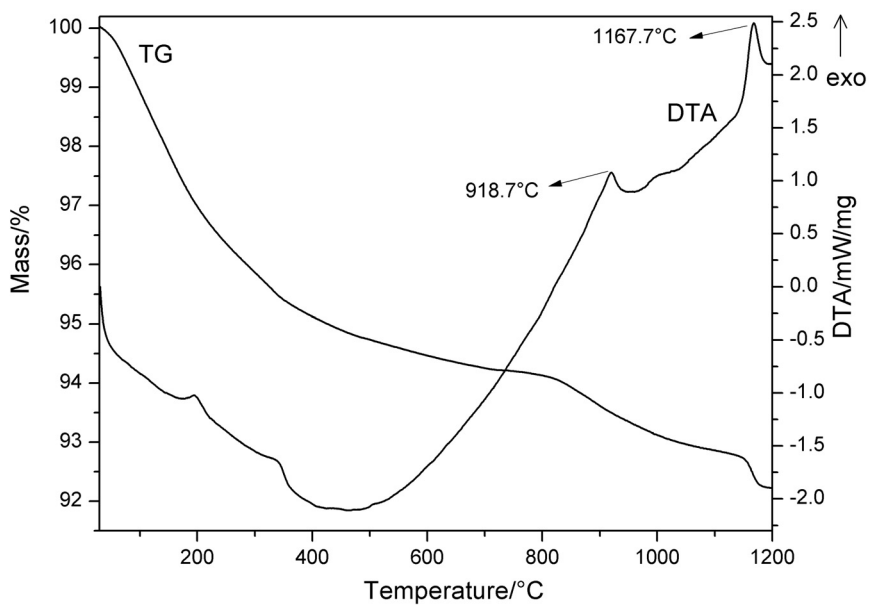


Fig.5.13. Curbele TG și ATD pentru proba N5 pre-calcinată la 600 °C/ 1h.

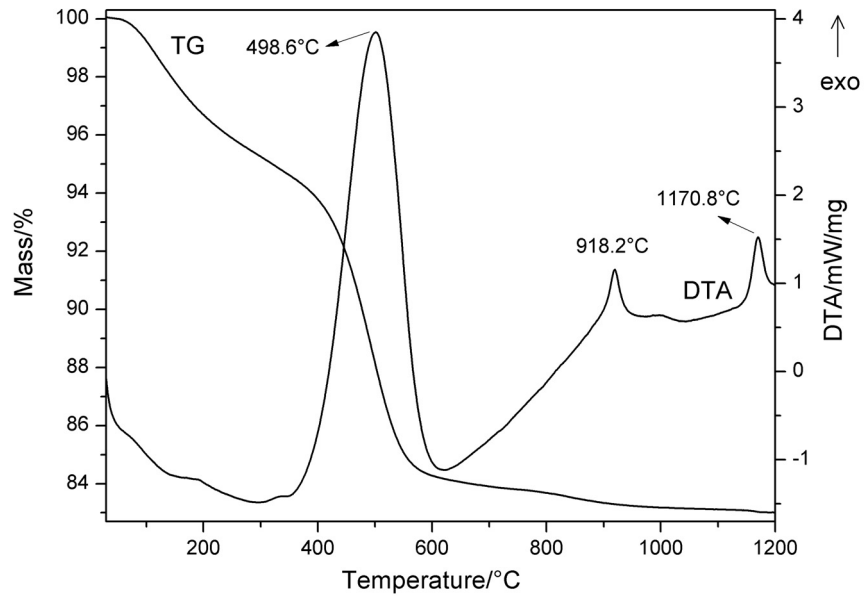


Fig.5.14. Curbele TG și ATD pentru proba N6 pre-calcinată la 600 °C/ 1h.

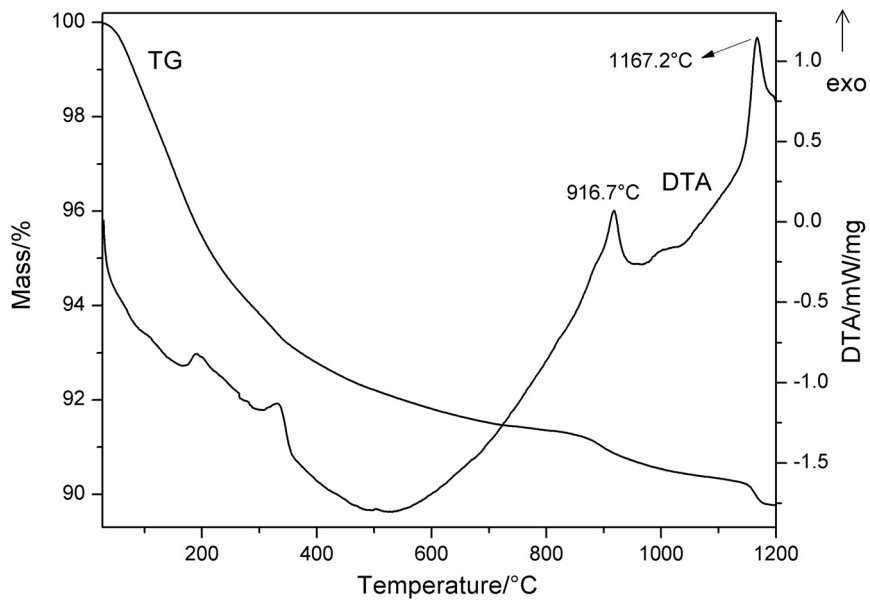


Fig.5.15. Curbele TG și ATD pentru proba N7 pre-calcinată la 600 °C/ 1h

Din analizele termice efectuate pe probele pre-calcinate la 600 °C/ 1h rezultă următoarele:

- proba N1 și proba N6 prezintă un efect exoterm cu maxim la 476.0 °C și respectiv 498.6 °C chiar dacă probele au fost pre-calcinate la 600 °C/ 1h. Acest efect exoterm se poate datora unei arderi incomplete a precursorului.

- în toate probele există un efect exoterm în jurul temperaturii de 915 °C după cum urmează: N1 – 915.9 °C, N2 – 918.2 °C, N3 – 916.7 °C, N4 – 913.4 °C, N5 – 918.7 °C, N6 – 918.2 °C și N7 – 916.7 °C. Acest efect exoterm este atribuit reacțiilor în stare solidă dintre oxizi. Pierderea de masă asociată acestui proces poate fi atribuită descompunerii CaCO_3 prezent în probă.

- proba N1 prezintă un efect exoterm slab cu maxim la 1182.2 °C și fără variație de masă. Probele N2-N7 prezintă un efect exoterm asemănător la temperaturi ușor mai scăzute, mai intens și însoțit de o pierdere redusă de masă. Proba N3 prezintă cel mai intens și îngust maxim la o temperatură de 1175.0 °C. Acest efect poate fi asociat cu desfășurarea unor reacții în stare solidă, respectiv cu formarea compusului proiectat. Pierderea de masă poate fi atribuită într-o oarecare măsură și descompunerii CaCO_3 , format din degradarea rășinii, cu precizarea că prezența CaCO_3 la temperaturi de aproximativ 800 °C nu a fost evidențiată. Lipsa carbonatului de calciu în probe se poate explica prin raportul redus în care se găsește acesta față de Al_2O_3 .

5.2.4. Difracție RX

În figurile 5.16, 5.17 și 5.18 sunt prezentate spectrele de difracție ale probelor N1 și N4 calcinate la 1000 °C/ 1h, respectiv N1, N3 și N4, N5, N7 calcinate la 1200 °C/ 1h.

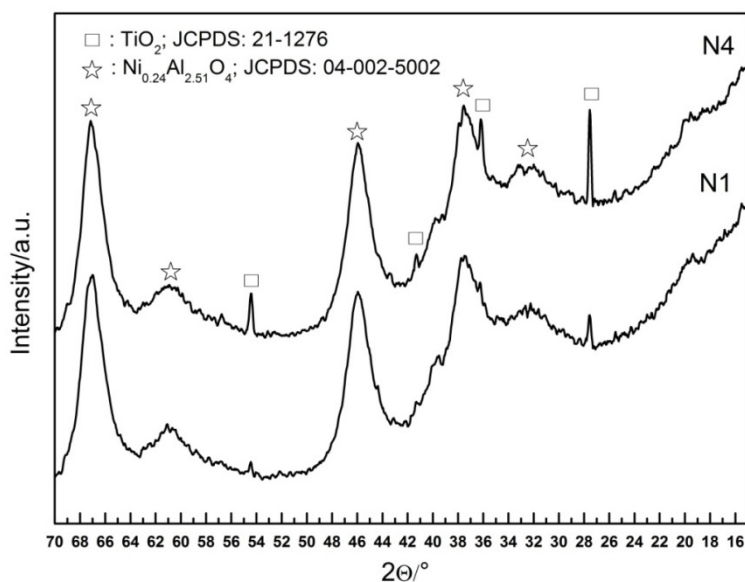


Fig.5.16. Spectrele de difracție RX ale probelor N1 și N4 calcinate la 1000 °C/ 1h.

108 Sinteza unor pigmenți - 5

Din alura spectrelor reiese că probele calcinate la 1000 °C sunt slab cristalizate.

Din punct de vedere al compoziției fazale, în cazul probelor calcinate la 1000 °C/ 1h, se poate observa formarea TiO_2 (rutil) și a fazei $\text{Ni}_{0.24}\text{Al}_{2.51}\text{O}_4$. Cele două faze se regăsesc atât în probele obținute prin varianta „citrat” (N1, N2 și N3), reprezentate prin proba N1, cât și în probele formate prin varianta „acrilat” (N4, N5, N6 și N7), reprezentate prin proba N4 pe spectrul de difracție.

Diferența dintre utilizarea acidului citric respectiv a acidului acrilic este ușor evidențiată în fig. 5.16 prin o proporție mai ridicată de rutil în proba N4 decât în proba N1.

De menționat este că faza proiectată nu este prezentă la această temperatură indiferent de metoda de obținere. De asemenea despre prezența calciului care nu este evidentă pe spectrele de difracție se poate accepta că acesta este înglobat în faza $\text{Ni}_{0.24}\text{Al}_{2.51}\text{O}_4$ ce deține structura unei γ -alumine.

Faza $\text{Ni}_{0.24}\text{Al}_{2.51}\text{O}_4$ reprezintă o formă de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ din care Al^{3+} a fost parțial substituit cu Ni^{2+} , corespunzând formulei generale $\text{Al}_{2-2x}\text{Ni}_{3x}\text{O}_3$ sau $\text{Al}_{2.67-2y}\text{Ni}_{3y}\text{O}_4$, unde $y=0.8$, respectiv $x=0.6$.

Prezența fazei cu structură de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ și a rutilului în probele calcinate la 1000 °C arată că NiO este mai întâi înglobat în structura Al_2O_3 slab cristalin. În probele calcinate la 1200 °C faza principală este hibonitul. Formarea acestuia este rezultatul interacțiunii dintre γ -alumina cu conținut de NiO, CaO și TiO_2 , observându-se clar reducerea sau chiar consumarea completă a rutilului. Prezența fazei proiectate, hibonitul, ca fază unică în unele dintre probele calcinate la 1200 °C (N4, N5, N7) confirmă realizarea substituțiilor proiectate pentru includerea cromoforului (Ni^{2+}) în structura cristalină a hibonitului.

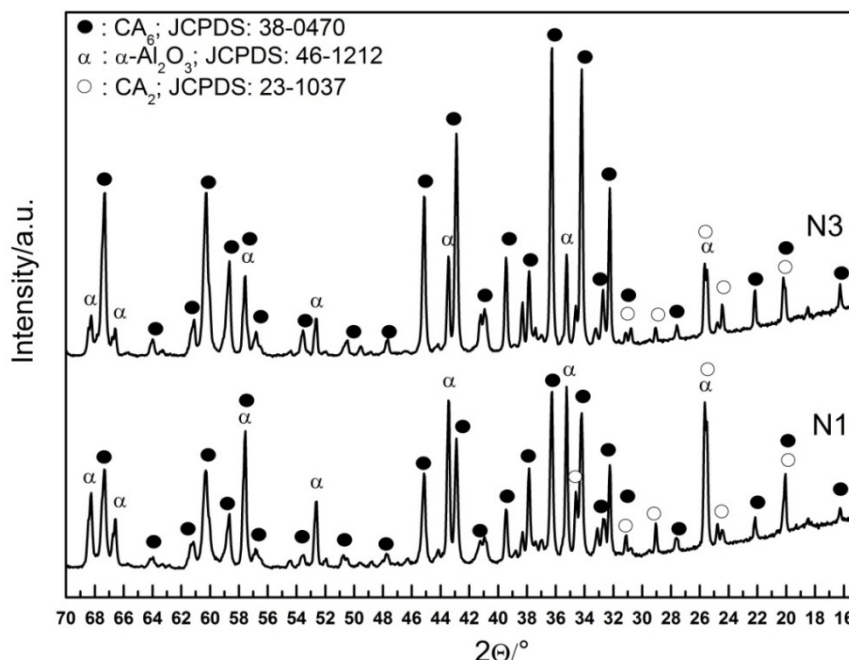


Fig.5.17. Spectrele de difracție RX ale probelor N1 și N3 calcinate la 1200 °C/ 1h.

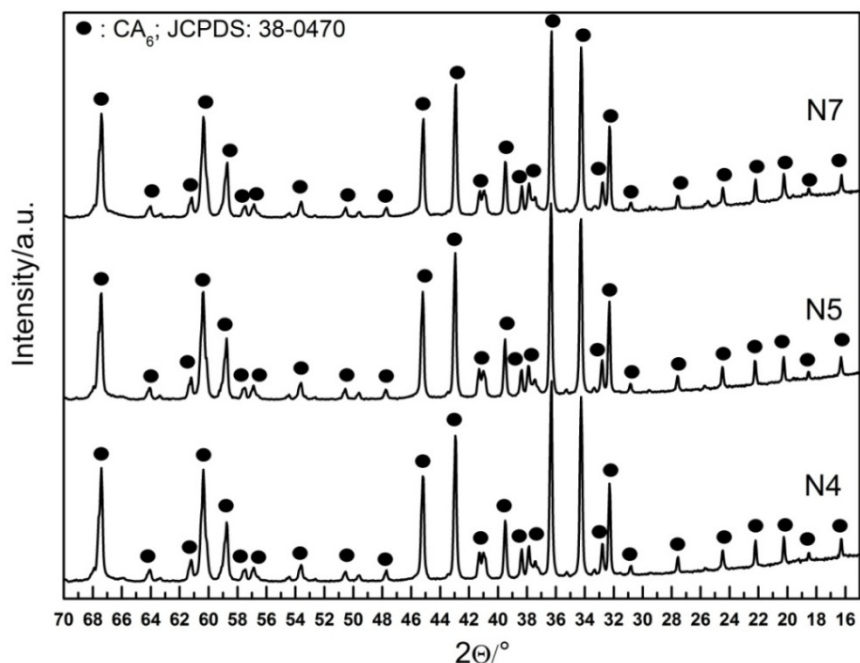


Fig.5.18. Spectrele de difracție RX ale probelor N4, N5 și N7 calcinate la 1200 °C/ 1h.

În probele N1-N3 (varianta „citrăt”) compusul proiectat nu apare ca fază unică ci apare alături de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ și CA_2 ($\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$). Totuși datorită faptului că pe spectre nu se regăsesc maxime caracteristice unor faze cu conținut de nichel, înseamnă că acesta a fost inclus în structura hibonitului.

Comparând spectrele de difracție RX ale probelor N1 și N3 (fig.5.18) se remarcă faptul că proporția de faze secundare CA_2 și $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ este mai redusă în proba N3, obținută fără exces de acid citric și etilenglicol. Altfel spus utilizarea variantei clasice a metodei Pechini este chiar mai puțin favorabilă formării hibonitului, decât varianta în care s-a utilizat doar acid citric în cantitatea stoechiometric necesară. Aceste rezultate sunt în deplin acord cu cele obținute la sinteza CA_6 (fig.4.57).

Probele N4-N7 (varianta „acrilat”) conțin compusul proiectat ca fază unică. Nu există diferențe între aceste probe care sunt obținute cu rapoarte diferite de acid acrilic, respectiv cu și fără inițiator de polimerizare. Deci utilizarea într-o cantitate mai mare a acidului acrilic, precum și folosirea unui inițiator de polimerizare nu aduce nici un avantaj formării compusului proiectat.

Pentru probele N1, N3, N4, N5 și N7 calcinate la 1200 °C s-a determinat și dimensiunea cristalitelor fazei hibonitice folosind metoda Scherrer.

Valorile obținute sunt prezentate în tabelul 5.3.

110 Sinteza unor pigmenți - 5

Tabelul 5.3. Dimensiunea cristalitelor, calculată cu formula Scherer

| Proba | N1 | N3 | N4 | N5 | N7 |
|--------|----|----|----|----|----|
| D (nm) | 32 | 49 | 61 | 56 | 58 |

Pe lângă faptul că toate probele obținute la 1200 °C au caracter nanocristalin, se observă că cele obținute pornind de la acid acrilic (N4, N5, N7) au cristalite de dimensiuni mai mari decât cele obținute pornind de la acid citric, N1 și N3. Între N1 și N3 dimensiunea cristalitelor se observă că este mai mică în proba N1, unde s-a lucrat cu exces de acid citric și adaos de etilenglicol. Această situație poate fi considerată normală, putând fi pusă pe seama unui conținut mai ridicat de componentă organică și implicit volum de gaze mai mare format în timpul calcinării.

Din determinarea suprafeței specifice prin metoda BET au rezultat valori de 13.50 m² g⁻¹ pentru proba N1 – cu etilenglicol și acid citric, 3.62 m² g⁻¹ pentru proba N2 – fără etilenglicol. Aceste valori pot fi considerate normale, ca efect al volumului ridicat de gaze rezultat în urma arderii părții organice. Valoarea suprafeței specifice pentru proba N4 obținută cu acid acrilic este 6.56 m² g⁻¹.

5.2.5. Spectroscopie FTIR

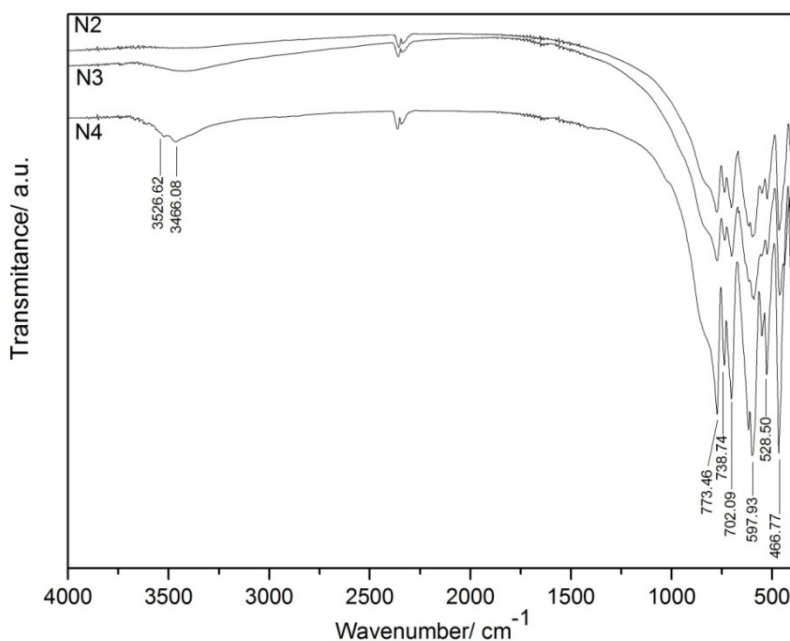


Fig.5.19. Spectrele FTIR pentru probele N2, N3 și N4 calcinate la 1200 °C/ 1h.

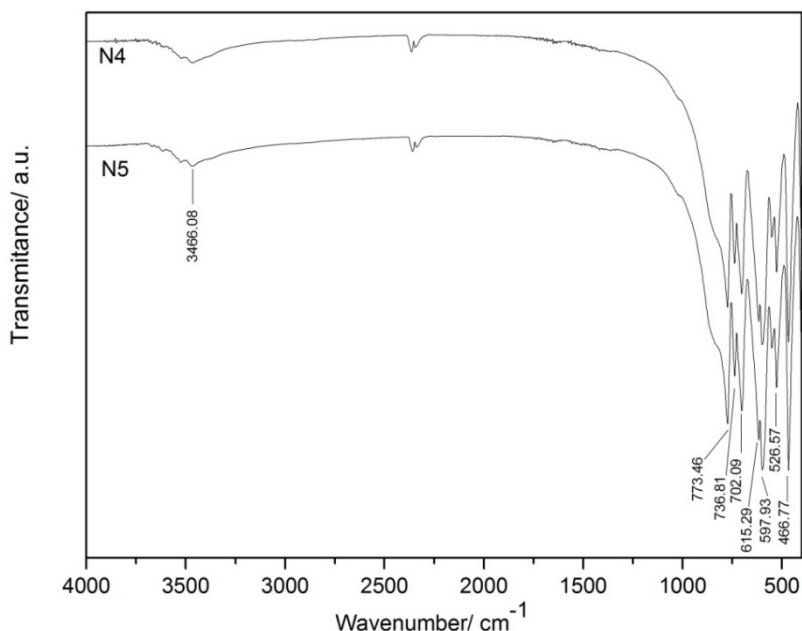


Fig.5.20. Spectrele FTIR pentru probele N4 și N5 calcinate la 1200 °C/ 1h.

Spectrele FTIR sunt în deplină concordanță cu afirmațiile ce reies din analizele de difracție RX și analizele termice.

Studiile FTIR au demonstrat că benzile din domeniul 450-900 cm^{-1} sunt caracteristice legăturilor de tip metal-oxigen ce apar în aluminații de calciu, în mod particular CA_6 .

Benzile slabe localizate la valori între 3450-3550 cm^{-1} se datorează vibrațiilor de întindere ale grupării -OH ce pot fi atribuite apei adsorbite.

5.2.6. Concluzii

S-au obținut pigmenți cu structură de hibonit de culoare albastru-turcoaz prin substituția $2 \text{Al}^{3+} \rightarrow (\text{Ni}^{2+} + \text{Ti}^{4+})$.

Culoare albastră apare după calcinarea probelor la 1000 °C/ 1h dar nu se datorează compusului proiectat ci fazei $\text{Ni}_{0.24}\text{Al}_{2.51}\text{O}_4$. La 1200 °C culoarea albastră este prezentă datorită înglobării cu succes a nichelului în structura hibonitului.

Probele obținute cu acid acrilic prezintă un avantaj din punct de vedere al formării fazei proiectate, aceasta formându-se ca fază unică, însă avantajul nu se menține si în ceea ce privește nuanța de albastru.

Probele cu conținut de acid citric nu duc la formarea fazei proiectate ca fază unică însă favorizează formarea unei culori mai tari, cea mai intensă culoare aparținând probei N3.

5.3. Sinteza $\text{CaAl}_{11.4}\text{Ni}_{0.3}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{19}$

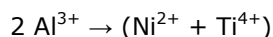
5.3.1. Condiții experimentale

Materiile prime folosite au fost: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck, Germany), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck, Germany), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, Germany), $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Ti}$ (Merck), acid citric (S.C. Chimreactiv SRL, România), etilenglicol (Chimopar, România), acid acrilic (Merck, Germany) și peroxid de benzoil (Merck, Germany).

Substituția realizată a presupus înlocuirea a 0.6 moli Al^{3+} cu 0.3 moli Ni^{2+} și 0.3 moli Ti^{4+} , astfel îndeplinindu-se condiția de electroneutralitate. Raportul $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ folosit în toate probele a fost 1/ 11.4/ 0.3/ 0.3 .

Compozițiile studiate sunt prezentate în tabelul 5.4.

Pentru obținerea $\text{CaAl}_{11.4}\text{Ni}_{0.3}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{19}$ s-a realizat substituția cuplată:



după regula „însurării cifrelor de oxidare”.

Tabelul 5.4. Compoziția probelor studiate

| Proba | Raport molar | | | | | | | |
|-------|----------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|--|----------------------------|----------------------------|----------------------------|--|
| | $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ | $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ | $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ | $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$ | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ | $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ | $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ | $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Ti}$ |
| N8 | 38 | 38 | - | - | 1 | 11.4 | 0.3 | 0.3 |
| N9 | 38 | - | - | - | 1 | 11.4 | 0.3 | 0.3 |
| N10 | 12.66 | - | - | - | 1 | 11.4 | 0.3 | 0.3 |
| N11 | - | - | 47.5 | 0.3 % | 1 | 11.4 | 0.3 | 0.3 |
| N12 | - | - | 47.5 | - | 1 | 11.4 | 0.3 | 0.3 |
| N13 | - | - | 57 | 0.3 % | 1 | 11.4 | 0.3 | 0.3 |
| N14 | - | - | 57 | - | 1 | 11.4 | 0.3 | 0.3 |

5.3.2. Spectrofotometrie de reflexie difuză

Probele au fost calcinate la temperatura de 1000 °C și 1200 °C timp de o oră. Toate probele prezintă culoarea albastru-turcoaz indiferent de temperatura de calcinare, existând însă între probe diferențe de intensitate a culorii. Cea mai intensă din serie este proba N10 ce a fost obținută prin utilizarea acidului citric în raport stoechiometric.

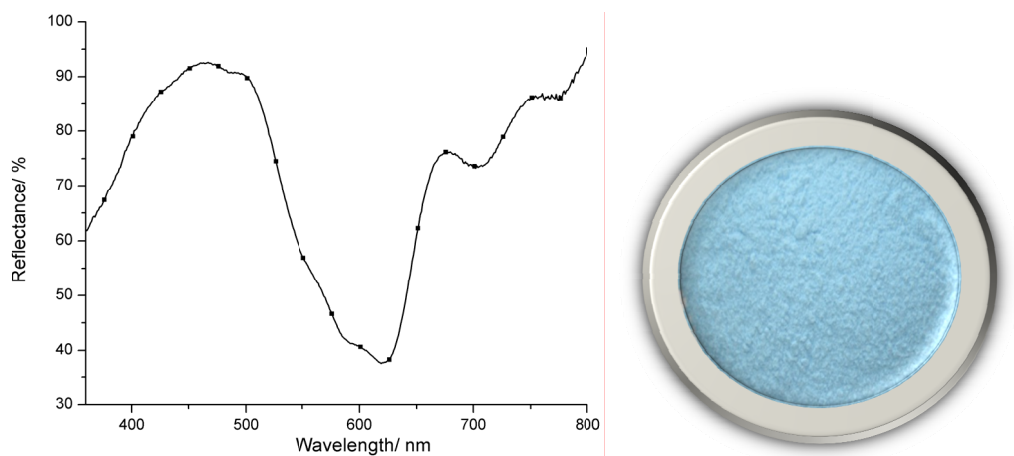


Fig.5.21 . Spectrul de reflexie difuză și imaginea fotografică a probei N8 calcinată la 1200 °C/ 1h.

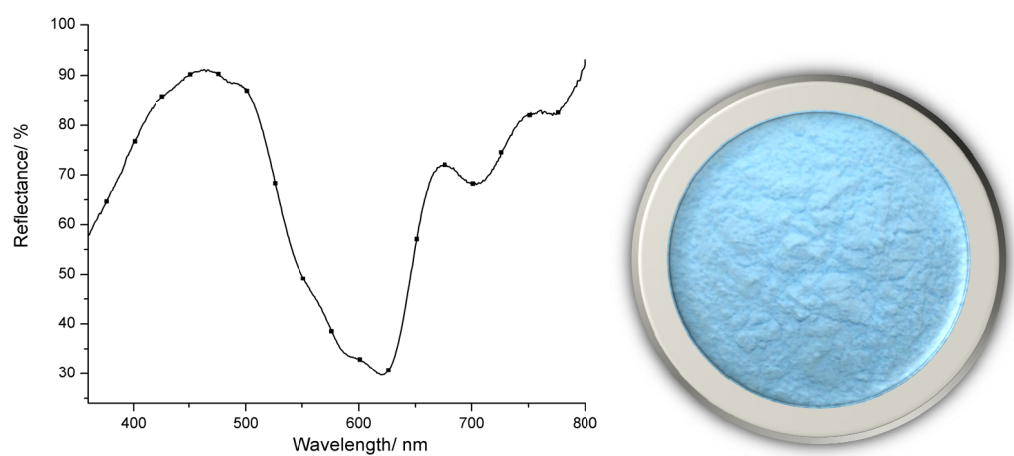


Fig.5.22. Spectrul de reflexie difuză și imaginea fotografică a probei N9 calcinată la 1200 °C/ 1h.

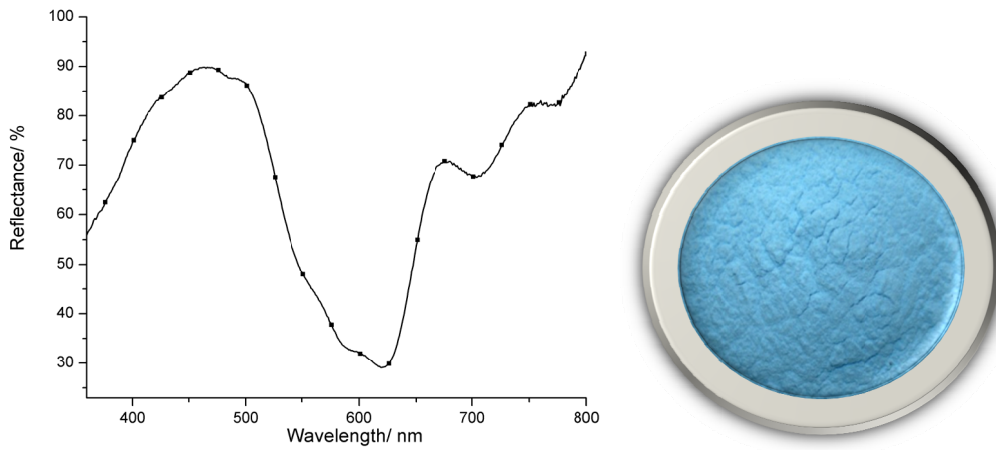


Fig.5.23. Spectrul de reflexie difuză și imaginea fotografică a probei N10 calcinată la 1200 °C/ 1h.

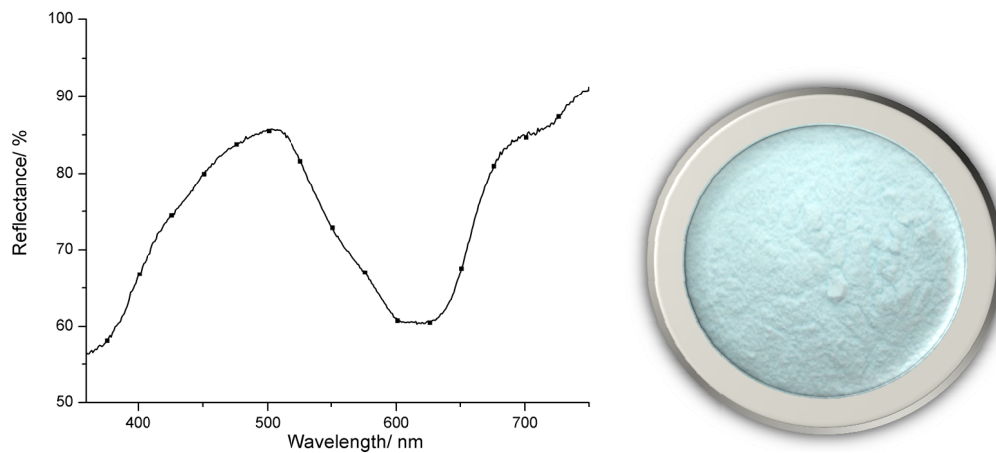


Fig.5.24. Spectrul de reflexie difuză și imaginea fotografică a probei N11 calcinată la 1200 °C/ 1h.

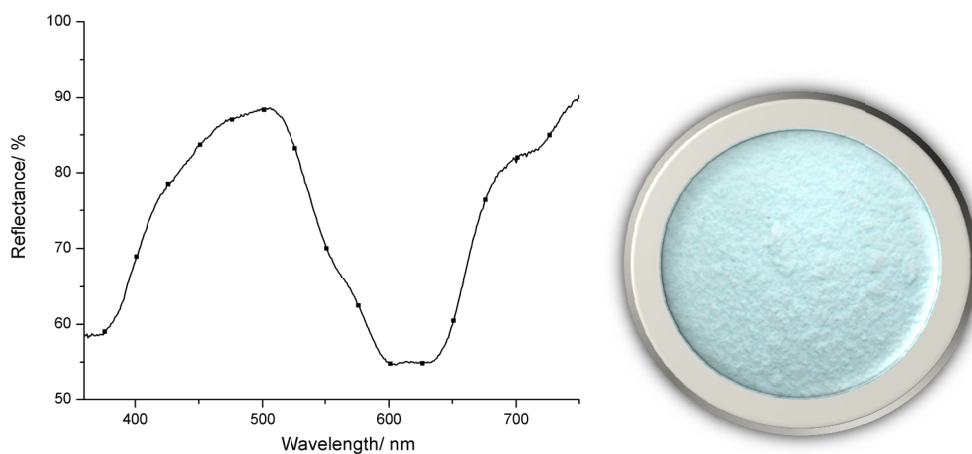


Fig.5.25. Spectrul de reflexie difuză și imaginea fotografică a probei N12 calcinată la 1200 °C/ 1h.

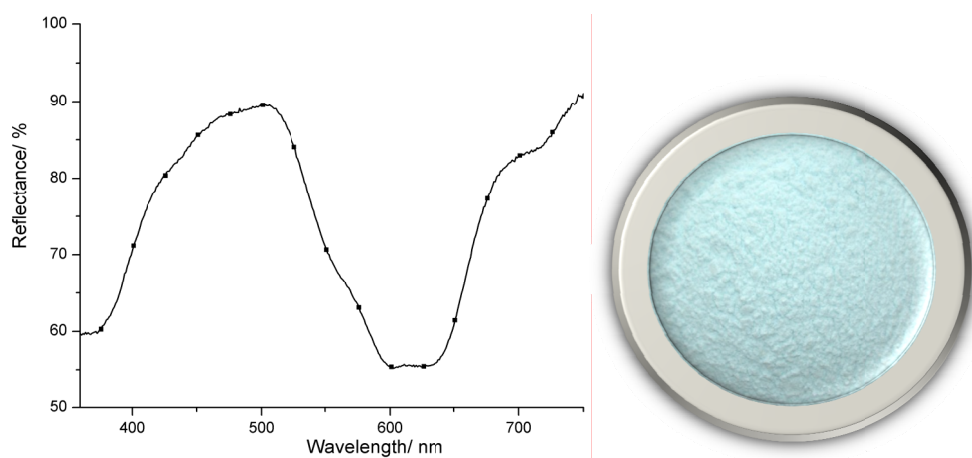


Fig.5.26. Spectrul de reflexie difuză și imaginea fotografică a probei N13 calcinată la 1200 °C/ 1h.

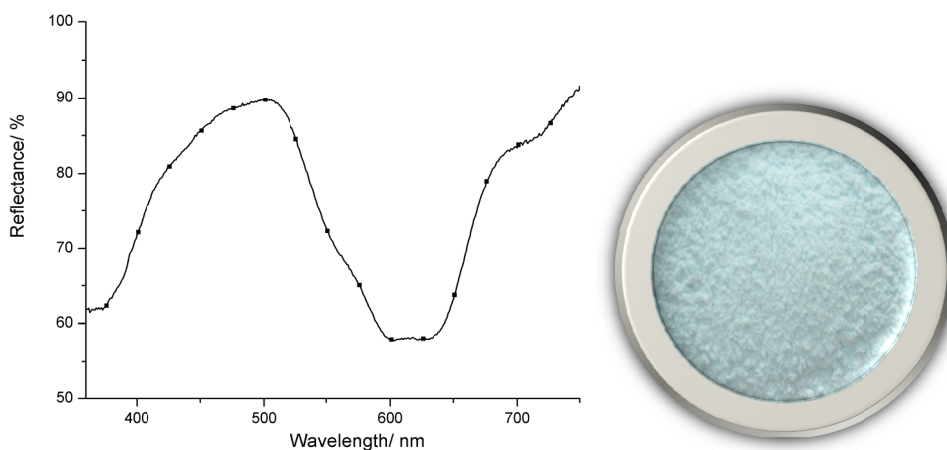


Fig.5.27. Spectrul de reflexie difuză și imaginea fotografică a probei N14 calcinată la 1200 °C/ 1h.

Tabelul 5.5. Coordonatele tricromatice ale probelor N8-N14 calcinate la 1200 °C/ 1h

| Proba | L* | a* | b* |
|-------|---------|----------|----------|
| N8 | 82.8778 | -14.1811 | -22.6718 |
| N9 | 79.3512 | -15.3293 | -27.5577 |
| N10 | 78.7902 | -15.7602 | -27.4934 |
| N11 | 88.6031 | -10.0822 | -4.9093 |
| N12 | 87.7663 | -13.1574 | -9.0756 |
| N13 | 88.1240 | -12.9080 | -9.7717 |
| N14 | 88.7819 | -11.9373 | -8.8774 |

5.3.3. Difracție RX

În figura 5.28 sunt prezentate spectrele de difracție pentru probele N8, N10 (variantele „citrat”) și N11 (variantele „acrilat”) calcinate la 1000 °C/ 1h. Fazele prezente sunt TiO_2 (rutil) și $\text{Ni}_{0.24}\text{Al}_{2.51}\text{O}_4$ în toate probele, iar proba N11, respectiv cele obținute prin utilizarea acidului acrilic, mai conțin în plus CA_2 . Această diferență dintre probe și anume apariția CA_2 în proba N11, poate fi explicată prin crearea unor condiții mai favorabile datorită utilizării acidului acrilic.

Faza proiectată nu este încă formată la această temperatură.

Ca și în cazul seriei omoloage, cu conținut mai mic de nichel, se observa o cristalinitate redusă a probelor.

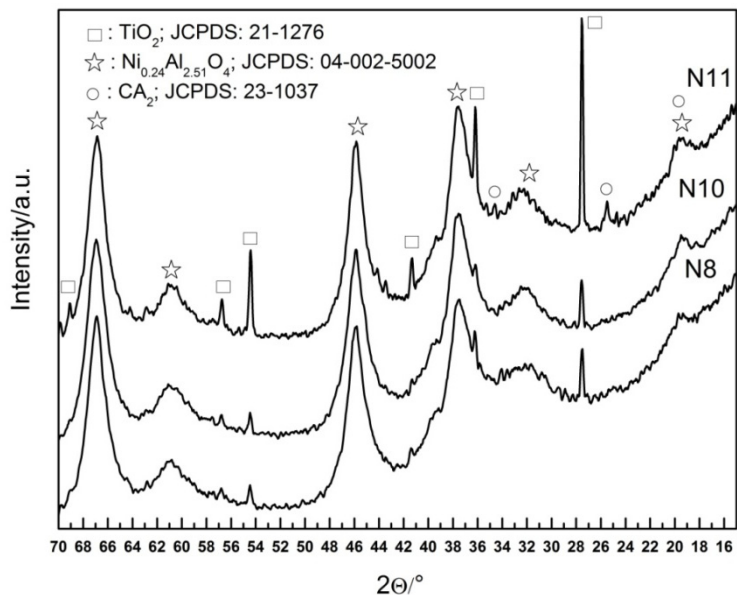


Fig.5.28. Spectrele de difracție RX ale probelor N8, N10 și N11 calcinate la 1000 °C/ 1h.

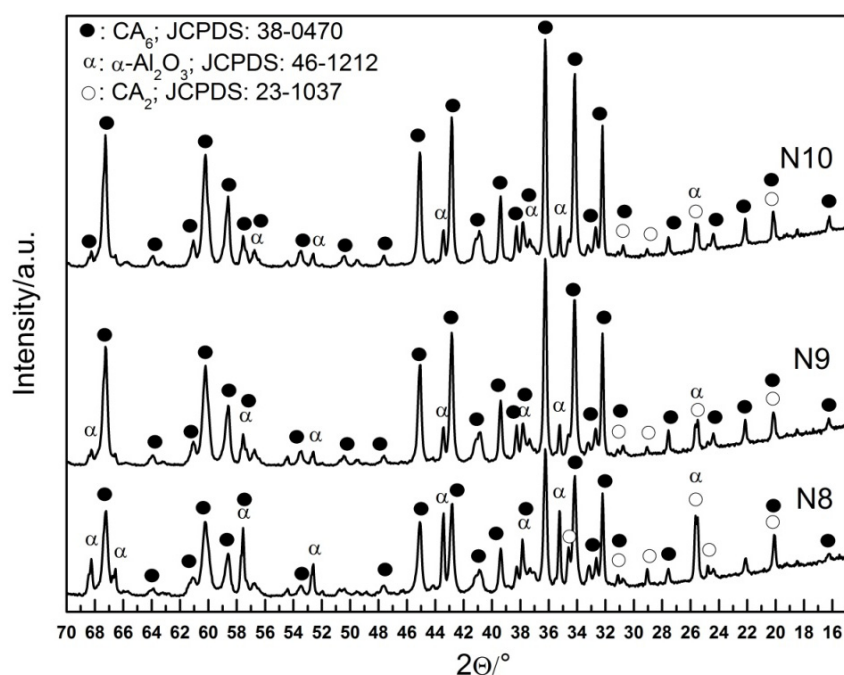


Fig.5.29. Spectrele de difracție RX ale probelor N8, N9 și N10 calcinate la 1200 °C/ 1h.

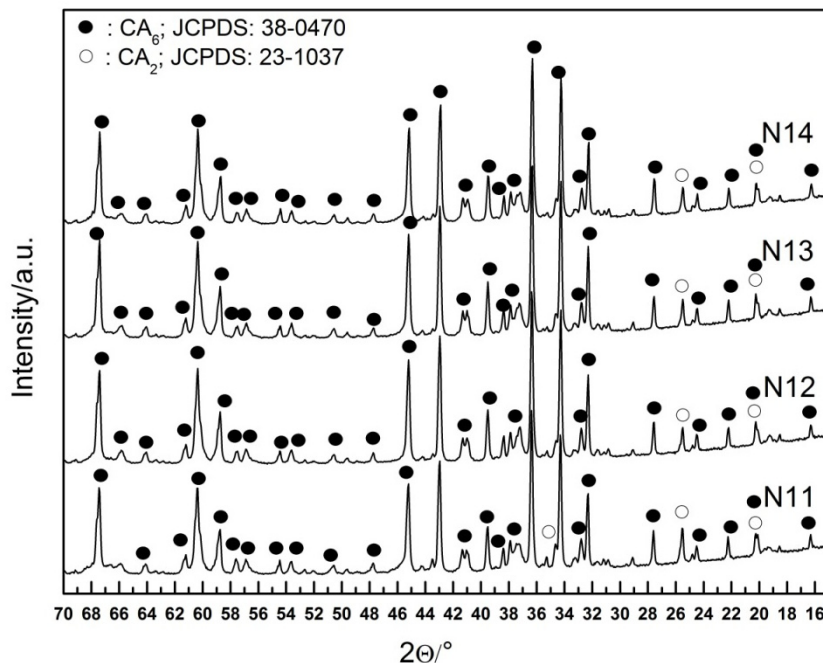


Fig.5.30. Spectrele de difracție RX ale probelor N11-N14 calcinate la 1200 °C/ 1h.

Figurile 5.29 și 5.30 prezintă spectrele de difracție de raze X pentru probele N8-N10, respectiv N11-N14 calcinate la temperatura de 1200 °C/ 1h.

În cazul probelor N8, N9 și N10 (fig.5.29) se observă că pe lângă compusul proiectat, reprezentat prin maximele de difracție caracteristice CA_6 , mai sunt prezente și fazele $\alpha-Al_2O_3$ și CA_2 . Proba N10 prezintă, față de N8 și N9, o proporție mai ridicată de compus proiectat iar fazele $\alpha-Al_2O_3$ și CA_2 drept faze secundare și într-o proporție destul de redusă. Astfel, se poate spune că utilizarea acidului citric în raport stoechiometric este mai favorabilă decât utilizarea acestuia în exces, respectiv în prezența etilenglicolului.

Probele N11-N14 (fig.5.30) prezintă maxime de difracție pentru faza proiectată și alături de aceasta se mai află într-o proporție scăzută CA_2 . În cazul acestor probe pe spectre nu poate fi identificată și prezența fazei $\alpha-Al_2O_3$, ca și în cazul probelor N8-N10. Deci se poate afirma că utilizarea acidului acrilic este mai avantajoasă din punct de vedere al formării compusului proiectat.

Se poate afirma ca nichelul a fost înglobat în structura hibonitului în totalitate deoarece nu există pe spectrele difracție RX maxime ce pot fi atribuite altor faze cu conținut de nichel.

5.3.4. Spectroscopie FTIR

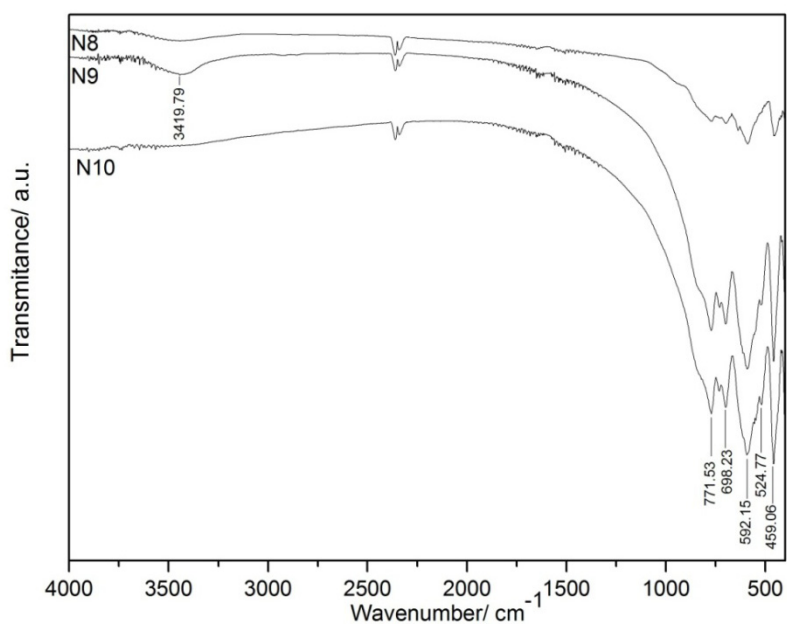


Fig.5.31. Spectrele FTIR pentru probele N8, N9 și N10 calcinate la 1200 °C/ 1h.

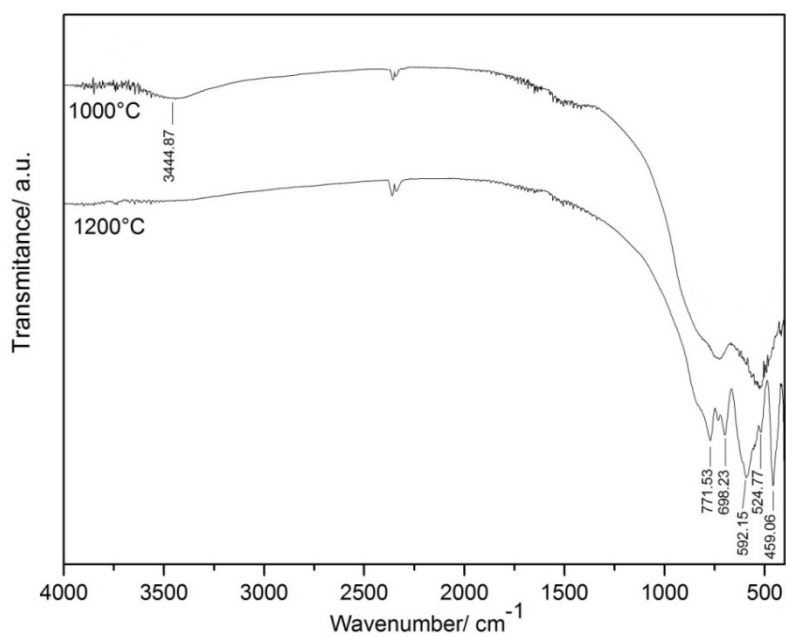


Fig.5.32. Spectrele FTIR pentru proba N10 calcinată la 1000 și 1200 °C/ 1h.

120 Sinteza unor pigmenți - 5

În figurile 5.31 și 5.32 sunt prezentate spectrele FTIR ale probelor N8, N9 calcinate la 1200 °C și a probei N10 calcinată la 1000 și 1200 °C.

Spectrele FTIR sunt în acord total cu afirmațiile făcute pe baza spectrelor de difracție RX, benzile prezente la lungimi de undă între 450-900 cm^{-1} fiind cele caracteristice aluminaților de calciu.

Banda largă prezentă la 3400-3450 cm^{-1} poate fi atribuită apei adsorbite.

În cazul probei N10 calcinată la 1000 °C se observă deja apariția unor benzi specifice compușilor oxidici, acestea fiind evidente la 1200 °C.

5.3.5. Concluzii

Utilizând atât varianta „citrat” cât și varianta „acrilat” s-au obținut pigmenți albaștrii cu structură de hibonit. Absența unor maxime de difracție caracteristice unor faze cu conținut de nichel arată că nichelul a fost inserat cu succes și în totalitate în structura hibonitului.

Apariția culorii albastru-turcoaz la 1000 °C nu se datorează formării compusului proiectat ci a formării fazei $\text{Ni}_{0.24}\text{Al}_{2.51}\text{O}_4$.

Utilizarea a 0.3 moli Ni^{2+} defavorizează formarea compusului proiectat ca fază unică, ducând la apariția CA_2 drept fază secundară la temperatura de 1200 °C.

6. CONCLUZII

Teza de doctorat propune pentru obținerea aluminaților de calciu soluții favorabile prin utilizarea metodelor bazate pe formarea unor precursori polimerici.

La baza acestui studiu au stat datele din literatură despre metoda Pechini care în esență constă în formarea unui precursor poliesteric datorită reacțiilor dintre acidul citric în exces în prezența etilenglicolului. Derivat din metoda Pechini variantele utilizate în cadrul determinărilor experimentale au fost: varianta „citrat” – cu acid citric în diverse rapoarte stoechiometrice, în prezența/ absența etilenglicolului, varianta „acrilat” – cu acid acrilic, cu/ fără inițiator de polimerizare. Cu caracter comparativ, în cazul sintezei primului compus luat în studiu, anume aluminatul tricalcic, s-a analizat și o variantă doar cu etilenglicol, ce presupune oxidarea etilenglicolului la glioxilat în prezența azotaților metalici.

Aluminații de calciu care au prezentat interes pentru realizarea acestui studiu au fost $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ și $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, datorită temperaturii lor ridicate de formare prin metoda clasică. Metodele bazate pe formarea precursorilor polimerici au dus la reducerea considerabilă a temperaturii de formare a compușilor studiați.

Din studiile întreprinse au rezultat următoarele:

1. Sinteza aluminatului tricalcic

Cele trei variante de sinteză și anume: varianta „citrat”, varianta „acrilat” și varianta doar cu etilenglicol au dus la formarea aluminatului de calciu ca fază unică doar în anumite condiții.

Formarea C_3A ca fază unică după calcinare la $1050\text{ }^\circ\text{C}/ 1\text{h}$ este condiționată pe lângă reactivitatea maximă a celor doi oxizi și de o omogenitate ridicată a amestecului, ce este oferită doar de prezența ambilor cationi Ca^{2+} și Al^{3+} în momentul sintezei precursorului.

Varianta „citrat” a asigurat formarea C_3A ca fază unică după calcinare la $1050\text{ }^\circ\text{C}/ 1\text{h}$ doar când s-a pornit de la azotat sau carbonat de calciu și azotat sau acetat de aluminiu pe post de săruri precursoare.

Lipsa etilenglicolului din amestecul de reacție nu a afectat formarea aluminatului tricalcic.

Varianta „acrilat” a dus la formarea C_3A după calcinare la $1050\text{ }^\circ\text{C}/ 1\text{h}$ ca fază unică în cazul în care amestecul precursor a fost format din azotat de calciu, azotat de aluminiu și acid acrilic. Utilizarea carbonatului de calciu și a acetatului de aluminiu duc la formarea C_3A alături de C_{12}A_7 și CaO .

Utilizarea doar a etilenglicolului asigură formarea C_3A după calcinare la $1050\text{ }^\circ\text{C}/ 1\text{h}$ când s-a pornind de la un amestec format din: azotat de calciu, azotat de aluminiu și etilenglicol.

Din analizele termice, analizele de difracție RX și spectrele FTIR a mai rezultat:

122 Concluzii - 6

- la 600 °C singura fază cristalină prezentă pe spectrele de difracție RX este CaCO₃. Prezența acestuia poate fi motivată prin reacția dintre CaO și CO₂ rezultat din degradarea precursorilor;
- curba ATD prezintă în mod generic o succesiune de procese exoterme până la temperaturi de 800 °C, ce pot fi atribuite unor procese de degradare a componentei organice a precursorilor;
- pe curba TG între 800 și 900 °C se observă un proces însoțit de pierdere de masă ce poate fi atribuit decarbonării CaCO₃;
- spectrele FTIR sunt în acord total cu afirmațiile făcute pe baza analizelor termice și a analizelor de difracție RX: la 600 °C sunt prezente benzi specifice ionilor CO₃²⁻ din CaCO₃ iar la 1050 °C benzile sunt cele caracteristice aluminaților de calciu;
- obținerea C₃A este precedată de formarea C₁₂A₇ și CaO, ce duce la formarea C₃A conform reacției: C₁₂A₇ + 9 CaO = 7 C₃A.

2. Sinteza dialuminatului monocalcic

CA₂ se formează la temperatura cea mai scăzută și anume 800 °C timp de 1h prin varianta „acrilat”, folosind pentru amestecul precursor acid acrilic și azotați de calciu și aluminiu.

Prezența inițiatorului de polimerizare nu aduce nici un beneficiu formării CA₂.

Folosind cantitatea stoechiometrică de acid citric, azotat de calciu și aluminiu CA₂ se formează după calcinare la 900 °C/ 1h. Utilizarea acidului citric în exces și a etilenglicolului nu este justificată în acest caz.

Din analizele termice rezultă că toate probele prezintă un puternic efect exoterm cu maxim în intervalul 450 – 500 °C ce se extinde până la 600 și chiar 750 °C. Acest efect exoterm este atribuit degradării oxidative a precursorului ce a fost supus analizei termice.

Creșterea de masă (+0.50%) înregistrată pe curba TG în cazul probelor C1 și C2 poate fi atribuită reacției dintre CaO rezultat din degradarea rășinii și CO₂ prezent în atmosferă.

La temperaturi peste 800 °C în toate probele poate fi observată o pierdere de masă ce poate fi asociată cu procesul de decarbonare al CaCO₃.

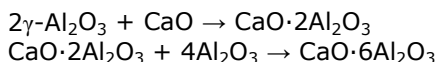
Cu excepția probei C1 toate probele prezintă un efect exoterm în jurul temperaturii de 900 °C ce este atribuit formării CA₂.

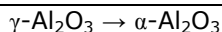
Spectrele FTIR prezintă în mod sugestiv și în deplină concordanță cu spectrele de difracție RX diferența dintre proba C1 (variante „citrat”) și proba C6 (variante „acrilat”). La 800 °C în proba C1 lipsesc benzile caracteristice pentru CA₂, aceste benzi fiind însă prezente în proba C6.

3. Sinteza hexa-aluminatului de calciu

Spectrele de difracție RX realizate pe probele calcinate la 600 °C au demonstrat că toate probele sunt amorfe. La 1000 °C compoziția fazală a probelor este reprezentată printr-o formă slab cristalină a γ-Al₂O₃.

Evoluția compoziției fazale a probelor în intervalul de temperatură 1000 - 1200 °C, sugerează succesiunea următoarelor etape în formarea aluminaților de calciu:





Precursorul polimeric obținut prin varianta „acrilat”, obținut din acid acrilic, azotat de calciu și aluminiu determină după calcinare la 1200 °C timp de 1 oră formarea CA₆ și doar urme de α-Al₂O₃.

Precursorul obținut din acid citric, azotat de calciu și aluminiu conduce la formarea CA₆ și doar urme de α-Al₂O₃ după calcinare la 1200 °C.

Precursorul de tip poliesteric obținut prin metoda citrat din acid citric, etilenglicol, azotat de calciu și aluminiu duce la formarea CA₆ în proporții mici alături de care sunt și CA₂ și α-Al₂O₃ după calcinare la 1200 °C.

Deoarece din analizele termice rezultă că pierderile de masă sunt foarte ridicate de peste 90%, pierdere ce corespunde degradării componente organice, probele au fost supuse tratamentelor termice la 200 °C și apoi la 600 °C pentru degradarea parțială a probei și pentru a facilita urmărirea efectelor de la temperaturi mai ridicate.

Proba A1 calcinată la 200 °C prezintă pe curba TG o ușoară creștere de masă (+0.73%) ce se poate explica prin prezența simultană în probă a CaCO₃ și CaO ce reacționează cu CO₂ rezultat din degradarea rășinii.

Toate probele calcinate la 600 °C prezintă efecte exoterme în jurul temperaturii de 900 °C însoțite de pierdere de masă, aceste efecte sunt atribuite reacțiilor în stare solidă dintre CaO și Al₂O₃, respectiv descompunerii CaCO₃.

Efectul exoterm din jurul temperaturii de 1170 °C cu ușoară variație de masă în cazul probelor A2 și A3 sugerează desfășurarea unor reacții în stare solidă între CaO și Al₂O₃, sau mai probabil între CA₂ și Al₂O₃. Pierderea de masă a probelor poate fi parțial atribuită și descompunerii CaCO₃.

4. Sinteza unor pigmenți derivați de la structura hexa-aluminatului de calciu

Prin înlocuirea a 0.2 moli Al³⁺ cu 0.1 moli Ni²⁺ și 0.1 moli Ti⁴⁺ (probele N1-N7), respectiv 0.6 moli Al³⁺ cu 0.3 moli Ni²⁺ și 0.3 moli Ti⁴⁺ (probele N8-N14) s-au format pigmenții de culoare albastru-turcoaz CaAl_{11.8}Ni_{0.1}Ti_{0.1}O₁₉ respectiv CaAl_{11.4}Ni_{0.3}Ti_{0.3}O₁₉ indiferent de metoda de sinteză utilizată.

Analizele termice efectuate pe probele N1-N7 au demonstrat un comportament practic identic față de probele similare de la obținerea hibonitului. Formarea compusului proiectat este semnalată pe curba ATD prin efectul exoterm din jurul temperaturii de 1160-1170 °C în cazul variantei „acrilat” și la temperaturi ușor mai ridicate, cuprinse între 1170-1180 °C în cazul variantei „citrat”.

Culoarea albastră a probelor este remarcată chiar de la temperatura de 1000 °C, dar ea se datorează formării fazei Ni_{0.24}Al_{2.51}O₄ și nu a compusului proiectat. Alături de faza ce conține nichel apare și faza TiO₂ sub formă de rutil. În plus în cazul probelor N11-N14 pe spectrele de difracție mai sunt identificate și maxime caracteristice CA₂.

După calcinarea probelor la 1200 °C/ 1h compusul proiectat a fost obținut ca fază unică doar în cazul utilizării acidului acrilic și al unui conținut de nichel de 0.1 moli (N4-N7). Prezența CA₂ în probele cu un conținut mai ridicat de nichel (0.3 moli) sugerează că formarea compusului proiectat ca fază unică este defavorizată de prezența nichelului într-o cantitate mai mare.

Probele în care s-a utilizat acid citric nu duc la formarea compusului proiectat ca fază unică indiferent de cantitatea de nichel utilizată, însă duc la

124 Concluzii - 6

obținerea unor nuanțe de albastru mai intense față de probele obținute cu acid acrilic.

Din sintezele tratate în teza de doctorat au rezultat informații folositoare și cu caracter de noutate față de cele existente până în prezent în literatura de specialitate.

De-a lungul determinărilor experimentale și al formării compuşilor s-au păstrat valabile afirmațiile:

- utilizarea etilenglicolului și a acidului citric în exces nu este justificată în studiile prezentate;
- utilizarea variantei „acrilat” ca metodă nouă de sinteză a dus la obținerea de rezultate cel puțin echivalente cu cele obținute prin varianta „citrat”.

Contribuții originale:

- propunerea variantei „acrilat” drept metodă de sinteză bazată pe formarea unor precursori polimerici de tip acrilat;
- utilizarea comparativă a variantei „citrat” și „acrilat” pentru obținerea aluminaților de calciu menționați;
- a rezultat că varianta propusă și anume varianta „acrilat” duce la obținerea unor rezultate cel puțin comparabile cu varianta „citrat” în cazul sintezei CA₂, C₃A și CA₆;
- obținerea unor pigmenți de culoare albastră prin metode bazate pe formarea unor precursori polimerici pornind de la structura hexa-aluminatului de calciu;
- s-a demonstrat că utilizarea excesului de acid citric, așa cum este menționat în literatura de specialitate, nu este justificată în cazul formării aluminaților de calciu;
- s-a observat că folosirea etilenglicolului în varianta „citrat” nu este justificată în cadrul sintezei compuşilor studiați.

Caracterul original al tezei de doctorat este susținut de zece lucrări științifice dintre care trei publicate în jurnale ISI din străinătate, iar restul prezentate la conferințe și workshop-uri din țară și străinătate.

Bibliografie

1. Kittel H. Pigmente Herstellung, Eigenschaften, Anwendung. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft MBH, 1960.
2. Ropp R. C. Solid State Chemistry. Elsevier, 2003.
3. Lazău I., Păcurariu C., Ianoș R., Ecsedi Z. Metode neconvenționale utilizate în sinteza compușilor oxidici. Editura Politehnica Timișoara, Timișoara, 2006.
4. Lazău I., Ianoș R., Păcurariu C. Sinteza și procesarea micro și nanomaterialelor. Editura Politehnica Timișoara, Timișoara, 2011.
5. Becherescu D., Cristea V., Marx F., Menessy I., Winter F. Chimia stării solide. Vol. I. Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1983.
6. Cahn R.W., Haasen P., Kramer E.J. Materials science and technology. vol. 11 - Structure and properties of ceramics. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1994.
7. Karagedov G.R., Lyakhov N.Z. Mechanochemical grinding of inorganic oxides. vol. 21. KONA, 2003.
8. Ivanov E., Suryanarayana C. "Materials and process design through mechanochemical routes". J. Mat. Syn. Process. vol. 8, no. ¾, pp. 235, 2000.
9. Lazău I. Chimia fizică a stării solide - silicați. Vol. Ib. Timișoara, 1993.
10. Bhattacharyya S., Das S.K., Mira N.K. "Effect of titania on fired characteristics of triaxial porcelain." Bull. Mater. Sci. vol. 28, nr. 5, pp. 445, 2005.
11. Roy S.K. "Explosion that creates materials". Everyman's science vol. 39, no. 3, pp. 140, 2004.
12. Segadaes A.M. "Oxide powder synthesis by the combustion route". Euroceram News, no. 9, pp. 1-5.
13. Valenzuela R. Magnetic ceramics. Cambridge University Press, 1994.
14. Teoreanu I., Nicolescu L., Ciocea N., Moldovan V. Introducere în știința materialelor anorganice. Vol. I., Editura Tehnică, București, 1987.
15. Cheetham A.K., Day P. Solid state chemistry technique. Oxford: Clarendon Press, 1988.
16. Monros, G. "Recent advances in the research for new ceramic pigments". Advances in science and technology. vol.34, pp. 255, 2003.
17. Lazău R.I., Păcurariu C., Becherescu D., Ianoș R. "Ceramic pigments with chromium content from leather wastes". Abstract Book - IX Conference and Exhibition of the European Ceramic Society. Portoroz, Slovenia, pp. 224, 2005.
18. Fumo D. A., Morelli M. R., Segadaes A. M. "Combustion synthesis of calcium aluminates". Mater. Res. Bull. vol. 31, pp. 1243-1255, 1996.
19. Ebelmen M., C.R. Acad. Sc. vol. 21, pp. 502, 1845.
20. Geffcken W., Berger E. Patent German No. 736,411, May 1939.
21. Roy, D.M., Roy R. Am. Mineralogist vol. 39, pp. 957-975, 1954.
22. Dislich H., Hinz P. "History and principles of the sol-gel process, and some new multicomponent oxide coatings". J. Non-Cryst. Sol. vol. 48, no. 1, pp. 11-16, 1982.
23. Dislich H., Hinz P., Kaufman R. Glasswek Schott Gen. Mainz Brevet FRQ Patent no. 1941191, 1969.
24. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-gel science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. London - San Diego: Academic Press, 1990.

126 Bibliografie

25. Dimitriev Y., Ivanova Y., Iordanova R. "History of sol-gel science and technology (Review)" . J. Univ. Chem. Techn. Metall. vol. 43, no. 2, pp. 181-192, 2008.
26. Zarzycki J. "Past and present of sol-gel science and technology" . J. Sol-Gel Sci. Technol. vol. 8, pp. 17-22, 1997.
27. Kakihana M. "Invited review - "Sol-gel" preparation of high temperature superconducting oxides." J. Sol-Gel Sci. Technol. vol. 6, pp. 7-55, 1996.
28. Lazău I., Păcurariu C., **Băbuță R.**, Ciobanu C. "3CaO·SiO₂ synthesis through unconventional methods". 2nd International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, ICCCE 2, Timișoara, România, pp. 25, Mai 2010.
29. Suchanek W.L., Riman R.E. "Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders" . Advances in Science and Technology . vol. 45, pp. 184-193, 2006.
30. Byrappa K., Yoshimura M. Handbook of hydrothermal technology. William Andrew Publishing LLC, 2001.
31. Solacolu Ș., Paul F. Chimia fizică a solidelor silicatică și oxidice. Cluj-Napoca: Editura Dacia, 1984.
32. Winter F. Chimia fizică a silicaților tehnici. Timișoara: I. Politehnic "Traian Vuia", 1971.
33. Nanru Y., Benquian Z., Zhaniven W. 8th ICCCC. Rio de Janeiro, Brasilia, pp. 22, 1986.
34. Pâris J., Pâris R. Bull. Soc. Chim. vol. 4, pp. 1138, 1965.
35. Macarovici C. Gh., Moțiu E. Stud. Univ. Babeș-Bolyai, 1973.
36. Brezeanu M., Patron L., Andruh M. Combinații complexe polinucleare și aplicațiile lor. Editura Academiei, București, 1986.
37. Bîrzescu M., Ștefănescu M., Brezeanu M., Andruh M. The 3rd National Congress of Chemistry. pp. 46, Bucharest, 1988.
38. Bîrzescu M., Niculescu M., Ștefănescu M., Vaszilcsin N. Chem. Bull. "Politehnica" Univ. Timișoara, 1995.
39. Niculescu M., Vaszilcsin N., Bîrzescu M., Budurugeac P., Segal E. J. Therm. Anal. Calorim. vol. 65, pp. 881, 2001.
40. Lazău I., Păcurariu C., Ecsedi Z. "Tricalcic aluminate synthesis by unconventional methods" . Proceedings Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering XIV (Editura Printech), vol. 1, pp. 110-117, 2005.
41. Merzhanov A.G. "The chemistry of self-propagating high-temperature synthesis". J. Mater. Chem. vol. 14, pp. 1779, 2004.
42. Ianoș R., Lazău I., Păcurariu C. Sinteza compușilor oxidici prin metoda combustiei. Editura Politehnica, Timișoara, 2008.
43. Patil K.C., Aruna S.T., Mimani T.. "Combustion synthesis: an update". Curr. Opin. Solid St. M. vol. 6, 2002.
44. Lazău I., Suba M., Păcurariu C., Ianoș R., **Băbuță R.** "Combustion synthesis of Ca₂(Fe_{1-x}Al_x)₂O₅ solid solution". Rev. Rom. Mater., vol. 39, nr. 4, pp. 315-325, Decembrie 2009.
45. Suba M., Lazău I., Păcurariu C., **Băbuță R.** "Synthesis of solid solution based on Al³⁺→Fe³⁺ substitution in the CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ system, using combustion method", 2nd International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, ICCCE 2, Timișoara, România, pp. 23, Mai 2010.
46. Pechini M. Method for preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. Brevet No. 3,330,697. 11 July 1967.

47. Gaki A., Chrysafi R., Perraki Th., Kakali G. "Synthesis of calcium aluminates through the polymeric precursor route". Chem. Ind. Chem Eng. Q. vol. 12, no. 2, pp. 137-140, 2006.
48. Gaki R., Perraki Th., Kakali G. "Wet chemical synthesis of monocalcium aluminate", J. Eur. Cer. Soc. vol. 27, pp. 1785-1789, 2007.
49. Yuan X., Xu Y., He Y. "Synthesis of CaAl_4O_7 via citric acid precursor" . J. Alloy Compd. vol. 441, pp. 251-254, 2007.
50. Yuan X., Xu Y., He Y. "Synthesis of $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ via citric acid precursor" . Mater. Sci. Eng. A vol. 447, pp. 142-145, 2007.
51. Wold A., Kirby D. Solid State Chemistry - Synthesis, Structure, and properties of selected oxides and sulfides. New York: Chapman and Hall, 1993.
52. Putnis A. Introduction to Mineral Sciences. United Kingdom: Cambridge University Press, 1992.
53. Webb P.A., Orr C. Analytical Methods in Fine Particle Technology. United States of America: Micrometrics Instrument Corporation, 1997.
54. Becherescu D., Cristea V., Marx Fr., Menessy I., Winter Fr. Metode fizice în chimia silicaților. Editura științifică și enciclopedică, București, 1977.
55. West A. R. Solid State Chemistry and its Applications. 1984.
56. Kittel C. Introducere în fizica corpului solid. Editura Tehnică București, București, 1972.
57. Wichmann E. H. Fizică cuantică - Cursul de fizică Berkley. Vol. IV. Editura Didactică și Pedagogică, București, 1983.
58. Ecsedi Z. Teza de doctorat. Editura Politehnica, Timișoara, 2008.
59. Haines P. J. Principles of Thermal Analysis and Calorimetry. The Royal Society of Chemistry, Great Britain, 2002.
60. Filfield F. W., Kealy D. Principles and Practice of Analytical Chemistry. John Wiley & Sons, 2000.
61. Haines P.J. Thermal Methods of Analysis: Principles, Applications and Problems. Blackie Academic&Professional, 1995.
62. Dehm G., Howe J. M., Zweck J. In-situ Electron Microscopy: Applications in Physics, Chemistry and Materials Science. Wiley-VCH, Germany, 2012.
63. De Graef M. Introduction to Conventional Transmission Electron Microscopy. Cambridge Univeristy Press, United Kingdom, 2003.
64. Reimer L., Kohl H. Transmission Electron Microscopy. Springer Science - Business Media, New York, 2008.
65. Amelinckx S., van Dyck D., van Landuyt J., van Tendeloo G. Electron Microscopy - Principles and Fundamentals. VCH, Germany, 1997.
66. Kuzmany H. Solid-State Spectroscopy - An Introduction. Springer-Verlag , Germany, 1998.
67. Jantschi L., Nașcu H.I. Chimie Analitică și Instrumentală. Academic Pres & Academic Direct, Cluj-Napoca, 2006.
68. Ramachandran V.S., Beaudoin J.J. Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology. Noyes Publications, New York, 2001.
69. Schrader B. Infrared and Raman Spectroscopy - Methods and Applications.: VCH, Germany, 1995.
70. Dăneț A. F. Analiză Instrumentală - Partea I. Editura Universității din București, București, 2010.
71. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. "Adsorbtion of Gases in Multimolecular Layers". J. Am. Ceram. Soc. vol. 60, no. 2, pp. 309-319, 1938.
72. Sing K. S. W., Everett D. H. , Haul R. A. W. , Moscou L. , Pierotti R. A. , Rouquerol J. , Siemieniowska T. "Reporting physisorption data for gas/ solid

128 Bibliografie

- system with special reference to the determination of surface area and porosity". *Pure&Appl. Chem.* vol. 57, no. 4, pp. 603-619, 1985.
73. Gao X., Lei L., Lv C., Sun Y., Zheng H., Cui Y. "Preparation and photoluminescence property of a loose powder, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{3+}$ by calcination of a layered double hydroxide precursor" . *J. Solid Stat. Chem.* vol. 181, pp. 1776-1781, 2008.
 74. Oh S.H., Finones R., Jin S., Choi S.Y., Kim K.N. "Influence of tricalcium aluminate phase on in vitro biocompatibility and bioactivity of calcium bone cement". *J. Mater. Res.* vol. 19, pp. 1062-1067, 2004.
 75. Yang S., Kondo J.N., Hayashi K., Hirano M., Domen K., Hosono H. "Partial oxidation of methane to syngas over promoted C_{12}A_7 ". *Appl. Catal. A* 277, pp. 239-246, 2004.
 76. Ghoroi C., Suresh A.K. "Solid-Solid reaction kinetics: formation of tricalcium aluminate". *AIChE J.* vol. 53, pp. 2399-2410, 2004.
 77. Mohamed B. M., Sharp J. H. "Kinetics and mechanism of formation of tricalcium aluminate, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ". *Thermochim. Acta.* vol. 388, pp. 105-114, 2002.
 78. Singh V. K., Ali M. M., Mandel U. K. "Formation kinetics of calcium aluminates". *J. Am. Ceram. Soc.* vol. 73, pp. 872-876, 1990.
 79. Stephan D., Wilhelm P. "Synthesis of pure cementitious phases by sol-gel process as precursor". *Z. Anorg. Allg. Chem.* vol. 630, pp. 1477-1483, 2004.
 80. Douy A., Gervais M. "Crystallization of amorphous precursor in the calcia-alumina system: a differential scanning calorimetry study". *J. Am. Ceram. Soc.* vol. 83, pp. 70-76, 2000.
 81. Lazău I., Păcurariu C., Becherescu D., Sim A. "The use of some unconventional methods in the calcium aluminates synthesis". *Rom. J. Mater.* vol. 3, pp. 203-209, 2001.
 82. Pati R.K., Panda B., Pramanik P. "Preparation of nanocrystalline calcium aluminate powders". *J. Mater. Synth. Process.* vol. 10, pp. 157-161, 2002.
 83. Lee S.J., Benson E.A., Kriven W.M. "Preparation of Portland cement components by poly(vinyl alcohol) solution polymerization". *J. Am. Ceram. Soc.* vol. 82, pp. 2049-2055, 1999.
 84. Lee S. J., Lee C. H., Kriven W. M. "Synthesis of oxide ceramic powders by polymerized organic inorganic complex route". *J. Ceram. Process Res.* vol. 1, pp. 92-95, 2000.
 85. Gulgun M.A., Kriven W.M., Nguyen H. Processes for preparing mixed metal oxide powders. US Patent Brevet 6 482 387 B1., 19 Nov 2002.
 86. Kingsley J. J., Suresh K., Patil K. C. "Combustion synthesis of fine-particle metal aluminates". *J. Mater. Sci.* vol. 25, pp. 1305-1312, 1990.
 87. Taş A.C. "Chemical preparation of the binary compounds in the calcia-alumina system by self-propagating combustion synthesis". *J. Am. Ceram. Soc.* vol. 81, pp. 2853-2863, 1998.
 88. Ianoş R., Lazău I., Păcurariu C., Barvinschi P. "Peculiarities of $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ formation by using low-temperature combustion synthesis". *Eur. J. Inorg. Chem.*, no. 6, pp. 925-930, 2008.
 89. Ianoş R. "An efficient solution for single-step synthesis of $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ powders". *J. Mater. Res.* vol. 24, pp. 245-252, 2009.
 90. Ianoş R., Lazău I., Păcurariu C., Barvinschi P. "Fuel mixture approach for solution combustion synthesis of $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ powders". *Cem. Con. Res.*, no. 39, pp. 566-572, 2009.

91. Taş A. C., Majewski P. J., Aldinger F. "Chemical preparation of pure strontium- and/or magnesium-doped lanthanum gallate powders". *J. Am. Ceram. Soc.* vol. 83, pp. 2954-2960, 2000.
92. Xu Y., Yuan X., Huang G., Long H. "Polymeric precursor synthesis of $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ ". *Mater. Chem. Phys.* vol. 90, pp. 333-338, 2005.
93. Bernardi M.I.B., Feitosa C.A.C., Paskocimas C.A., Longo E., Paiva-Santos C.O. "Development of metal oxide nanoparticles by soft chemical method". *Ceram. Int.* vol. 35, pp. 463-466, 2009.
94. Oliveira H.H.S., Cebim M. A., Da Silva A.A., Davolos M.R. "Structural and optical properties of $\text{GdAlO}_3:\text{RE}^{3+}$ (RE= Eu or Tb) prepared by the Pechini method for application as X-ray phosphors". *J. Alloy. Compd.* vol. 488, pp. 619-623, 2009.
95. Lazarevic Z.Z., Vijatovic M., Dohcevic-Mitrovic Z., Romcevic N.Z., Romcevic M.J. Paunovic N., Stojanovic B.D. "The characterization of the barium titanate ceramic powders prepared by the Pechini type reaction route and mechanically assisted synthesis". *J. Eur. Ceram. Soc.* vol. 30, pp. 623-628, 2010.
96. Gaki A., Chrysafi R., Perraki Th., Kakali G. "Chemical synthesis of hydraulic calcium aluminate compounds using the Pechini technique". *J. Eur. Ceram. Soc.* vol. 27, pp. 1781-1784, 2007.
97. Lazău I., Păcurariu C., **Băbuță R.** " $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ synthesis via Pechini method". 2nd International Conference on Chemistry and Chemical Engineering. Timișoara, 2010.
98. Zaki T., Kabel Khalid I., Hassan H. "Using modified Pechini method to synthesize $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoparticles of high surface area". *Ceram. Int.* vol. 38, no. 6, pp. 4861-4866, 2012.
99. Wang S.F., Lu H.C., Hsu Y.F., Huang C.C., Yeh C.T. " $\text{SrCo}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{3-\delta}$ cathode materials prepared by Pechini method for solid oxide fuel cell applications". *Ceram. Int.* vol. 38, no. 7, pp. 5941-5947, 2012.
100. Lin Y. J., Chang Y. H., Yang W. D., Tsai B. S. "Synthesis and characterization of ilmenite NiTiO_3 and CoTiO_3 prepared by a modified Pechini method". *J. Non-Cryst. Solids.* vol. 352, no. 8, pp. 789-794, 2006.
101. Devaraj R., Karthikeyan K., Jeyasubramanian K. "Synthesis and properties of ZnO nanorods by modified Pechini process". *Appl. Nanosci.* DOI 10.1007/s13204-012-0072-1, 2012.
102. Matraszek A., Radomska E., Szczygiel I. "Modified Pechini synthesis of La, Ce, and Pr orthophosphates and characterization of obtained powders". *J. Therm. Anal. Calorim.* vol. 103, pp. 813-819, 2011.
103. Bernardi M.I.B., Antonelli E., Louren A.B., Feitosa C.A.C., Maia L.J.Q., Hernandez A.C. " $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ nanopowders prepared by the modified Pechini method". *J. Therm. Anal. Calorim.* vol. 87, no. 3, pp. 725-730, 2007.
104. Lopez-Delgado A., Lopez F.A., Gonzalo-Delgado L., Lopez-Andres S., Alguacil F.J. "Study by DTA/TG of the formation of calcium aluminate obtained from aluminium hazardous waste". *J. Therm. Anal. Calorim.* vol. 99, no. 3, pp. 999-1004, 2010.
105. Altay A., Carter C.B., Arslan I., Gulgun M.A. "Crystalization of CaAl_4O_7 and $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ powders". *Philos. Mag.* vol. 89, no. 7, pp. 605-621, 2009.
106. Hallstedt B. "Assessment of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ system". *J. Am. Ceram. Soc.* vol. 73, no. 1, pp. 15-23, 1990.
107. Yerpude A.N., Dholbe S.J. "Combustion synthesis of blue-emitting submicron $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ persistence phosphor." *J. Biol. Chem. Lumin.* DOI 10.1002/bio. 1373, 2011.

130 Bibliografie

108. Jia D., Wu B., Zhu J., Liu Y. "Stable high quality luminescent material $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ ". Pub. Med. (Translated by Guang Pu, Xue Yu Guang, Pu Fen Xi) vol. 21, no. 1, pp. 7-10, 2001.
109. Puchalska M., Gerasymchuk Y., Zych E. "Optical properties of Eu^{3+} -doped CaAl_4O_7 synthesized by the Pechini method". Opt. Mater. vol. 32, no. 9, pp. 1117-1122, 2012.
110. Nagaoka T., Tsugoshi T., Hotta Y., Yasuoka M., Watari K. "Forming and sintering of porous calcium-hexa-aluminate ceramics with hydraulic alumina". J. Mater. Sci. vol. 41, pp. 7401-7405, 2006.
111. Singh V.K., Sharma K.K. "Low-temperature synthesis of calcium hexa-aluminate". J. Am. Ceram. Soc. vol. 84, no. 4, pp. 769-772, 2002.
112. Chandradass J., Bae D.S., Kim K.H. "Synthesis of calcium hexa-aluminate ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$) via reverse micelle process". J. Non. Cryst. Solids. vol. 335, pp. 2429-2432, 2009.
113. **Băbuță R.**, Lazău I., Păcurariu C. "CaAl₁₂O₁₉ synthesis using polymeric precursor method." Workshop nr.1 - Cercetări doctorale în domeniul tehnic. Craiova, 2011.
114. Singh V., Gundu Rao T.K., Zhu J.J.. "Synthesis, photoluminescence, thermoluminescence and electron spin resonance investigation of $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Eu}$ phosphor". J. Lumin. vol. 126, pp. 1-6, 2007.
115. Cinibulk M.K. "Effect of divalent cations on the synthesis of citrate-gel-derived lanthanum hexaaluminate powders and films". J. Mater. Res. vol. 14, no. 9, pp. 3581-3593, 1999.
116. Asmi D., Low I.M. "Physical and mechanical characteristic of in situ alumina/calcium hexaaluminate composites". J. Mater. Sci. Lett. vol. 17, pp. 1735-1738, 1998.
117. Vishita K., Gnanam F.D. "Sol-gel synthesis and characterization of alumina-calcium hexaaluminate composites". J. Am. Ceram. Soc. vol. 88, no. 5, pp. 1175-1179, 2005.
118. Costa G., Ribeiro M.J., Hajjaji W., Seabra M.P., Labrincha J.A., Dondi M., Cruciani G. "Ni-doped hibonite ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$): a new turquoise blue ceramic pigment." J. Eur. Ceram. Soc. vol. 29, pp. 2671-2678, 2009.
119. Murata T., Tanoue T., Iwasaki M., Morinaga K., Hase T. "Fluorescence properties of Mn^{4+} in $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ compounds as red-emitting phosphor for white LED". J. Lumin. vol. 114, pp. 207-212, 2005.
120. Brik M.G., Pan Y.X., Liu G.K. "Spectroscopic and crystal field analysis of adsorption and photoluminescence properties of red phosphor $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$ modified by MgO " J. Alloys. Compd. vol. 509, pp. 1452-1456, 2011.
121. Pan Y.X., Liu G.K. "Influence of Mg^{2+} on luminescence efficiency and charge compensation mechanism in phosphor $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$ ". J. Lumin. doi:10.1016/j.jlumi.2010.11.014 (2010).
122. Nie Z.G., Zhang J.H., Zhang X., Lü S. Z., Ren X. G., Zhang G. B., Wang X. J. "Photon cascade luminescence in $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}, \text{Cr}$ ". J. Sol. State Chem. vol. 180, pp. 2933-2941, 2007.
123. Banerjee, S., A. Kumar, și P. Sujatha Devi. „Preparation of nanoparticles of oxides by the citrate-nitrate process." J. Therm. Anal. Calorim. 104 (2011): 859-867.
124. Singh R.K., Yadav A., Narayan A., Chandra M., Verma R.K. "Thermal, XRD, and magnetization studies on ZnAl_2O_4 and NiAl_2O_4 spinels, synthesized by citrate precursor method annealed at 450 and 650 °C". J. Therm. Anal. Calorim. vol. 107, pp. 205-210, 2012.

125. Bernardi M.I.B., Araujo V.D., Mesquita A., Frigo G.J.M., Maia L.J.Q. "Thermal, structural and optical properties of Al_2CoO_4 -crocoite composite nanoparticles used as pigments". J. Therm. Anal. Calorim. vol. 97, pp. 923-928, 2009.
126. Da Silva M.F.P., De Souza Carvalho F.M., Da Silva Martins T., De Abreu Fantini M.C., Isolani P.C. "The role of citrate precursor". J. Therm. Anal. Calorim. vol. 99, pp. 385-390, 2010.
127. **Băbuță R.**, Lazău I., Păcurariu C. " $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ synthesis using unconventional methods". Proceedings of the 7th International Conference of Chemical Societies from South-East European Countries on Chemistry - Beauty and Application, pp. 227-242, 2010.
128. Ștefănescu M., Sasca V., Bîrzescu M., Crișan D., Mracec M. Rev. Chim. vol. 40, pp. 788, 1998.
129. Lazău I., Păcurariu C., Sim A., Lazuli R.I. Proceedings at "Solid State Chemistry 2000". Prague, pp. 293, 2000.
130. Lazău I., Păcurariu C., Ecsedi Z. Proceedings at "Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering - RICCCCE XIV". Bucharest, pp. 110-117, 2005.
131. Lazău I., Păcurariu C., **Băbuță R.** "The use of thermal analysis in the study of $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ formation by polymeric precursor method". J. Therm. Anal. Calorim. vol. 105, no. 2, pp. 427-434, 2011.
132. Moenke, H. Mineralspektren. Berlin: Akademie-Verlag, 1962.
133. Nakanishi K., Solomon P.H. Infrared absorption spectroscopy. Holden-Day, Inc., San Francisco, 1977.
134. **Băbuță R.**, Păcurariu C., Lazău I. "Study of $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ formation by polymeric precursor method". J. Therm. Anal. Calorim., doi 10.1007/s10973-012-2656-0, Published online 26 september 2012.
135. **Băbuță R.** "Obtaining some calcium aluminates through polymeric precursor method". Workshop nr.2 - Interdisciplinaritatea și managementul cercetării. Timișoara, 2011.
136. Lazău I., Păcurariu C., **Băbuță R.** "The thermal behaviour of some polymeric precursor used in $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ synthesis". J. Therm. Anal. Calorim. vol. 110, no. 1, pp. 497-502, 2012.
137. Eppler R.A. Ullman's encyclopedia of industrial chemistry. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1986.
138. Blasse G. "On the Eu^{3+} fluorescence of mixed metal oxides. The photoluminescent efficiency of Eu^{3+} activated oxides". J. Chem. Phys. vol. 45, no. 7, 1966.
139. Blasse G., Brill A. Philips Res. Rep. vol. 23, 1968.
140. Gobbels M., Dauscher M., Justel Th. "Ba-beta-alumina phosphors: crystal chemistry and stability". E-MRS Spring Meeting. Strasbourg, 2002.
141. Singh V., Chakradhar R.S.P., Rao J.L., Kim D.K. "Photoluminescence and EPR studies of Cr-doped hibonite ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$) phosphors". Solid State Sci. vol. 10, pp. 1525-1532, 2008.
142. Leite A., Costa G., Hajjaji W., Ribeiro M.J., Seabra M.P., Labrincha J.A. "Blue-cobalt doped-hibonite pigments prepared from industrial sludges: Formulation and characterization". Dyes and Pigments vol. 81, pp. 211-217, 2009.
143. Fores A., Llusar M., Badenes J.A., Calbo J., Tena M., Monros G. "Alternative turquoise blue pigment for glazes". Am. Ceram. Soc. Bull. vol. 80, pp. 47-52, 2001.

132 Bibliografie

144. Bermanec V., Holtstam D., Sturman D., Criddle A.J., Back M.E., Scavnicar S. Nezilovite, a new member of the magnetoplumbite group, and the crystal chemistry of magnetoplumbite and hibonite. *Can. Mineral.*, vol. 34, pp. 1287-1297. 1996.
145. Shriver D.F., Atkins P.W. *Inorganic chemistry*. Oxford: Oxford University Press, 1999.
146. Borcănescu S., Păcurariu C., Dondi M., Zanelli C., Lazău I., Ianoș R. Combustion synthesis of Ni-doped hibonite ceramic pigments. 12th Conference on the European Ceramic Society Stockholm, Sweden, 19-23 June 2011.