

SINTEZA ALUMINAȚILOR ȘI FERITALUMINAȚILOR ALCALINO-PĂMÂNTOȘI PRIN METODA COMBUSTIEI

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

ing. Mariana Suba

Conducător științific:

Referenți științifici:

prof. univ. dr.ing. Ioan LAZĂU

prof.univ.dr. Alina BĂDĂNOIU

prof.univ.dr.ing. Adrian VOLCEANOV

prof.univ.dr.ing. Cornelia PĂCURARIU

Ziua susținerii tezei: 24.02.2012

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 al Universității „Politehnica” din Timișoara.

Teza de doctorat se înscrie în preocupările tot mai frecvente în ultimii ani, privind sinteza compușilor oxidici prin metode neconvenționale, cu scopul declarat de a oferi alternative viabile la metoda clasică/ceramică, prin care să se reducă temperatura de sinteză și mai ales să permită un control riguros asupra caracteristicilor produsului obținut. Metoda combustiei se distinge ca cea mai nouă și promițătoare dintre metodele neconvenționale.

Pe de altă parte, aluminații alcalino-pământoși și în mod special cei de calciu, prezintă mare interes practic, în primul rând pentru chimia cimentului. Chiar dacă aluminații de calciu obținuți prin metoda combustiei sunt departe de a putea fi luați în discuție ca și constituenți ai unor cimenturi reale, interesul pentru obținerea lor este justificat de șansele oferite pentru înțelegerea mecanismului de formare a acestora și influența condițiilor de sinteză asupra proprietăților compușilor obținuți.

Un argument suplimentar pentru interesul privind obținerea aluminaților alcalino-pământoși prin metoda combustiei este datorat diferențelor majore în comportarea azotatului de aluminiu pe de o parte și azotații alcalino-pământoși pe de altă parte, din punct de vedere al comportării termice și implicit al comportării în amestecuri cu diverși combustibili supuse combustiei. Așa se explică faptul că rezultatele prezentate în literatură sunt deseori contradictorii privind posibilitățile de sinteză a unor aluminați (C_3A , CA_6) direct din procesul de combustie, variind de la afirmația că produsul proiectat rezultă direct din procesul de combustie, inițiat la 300-400 °C, până la afirmația că acesta se formează numai după calcinare la 1200 °C.

În cadrul prezentei teze de doctorat s-a urmărit realizarea unui studiu sistematic, în urma căruia să se poată stabili care sunt factorii principali de care depinde succesul sintezelor, respectiv să ofere răspunsul pentru alegerea rațională a cuplurilor azotat/combustibil.

Timișoara, Februarie 2012

Suba Mariana

Mulțumiri

Doresc să îmi exprim mulțumirile mele conducătorului de doctorat, domnul Prof. dr. ing. Ioan Lazău pentru îndrumarea științifică și încrederea acordată pe tot parcursul stagiului de doctorat. De asemenea doresc să mulțumesc doamnei Prof. dr. ing. Cornelia Păcurariu pentru sprijinul științific acordat și pentru faptul că am găsit la dânsa o bunăvoință ieșită din comun pentru soluționarea tuturor problemelor științifice și manageriale apărute în cadrul stagiului de doctorat. Mulțumesc colegilor care mi-au fost alături și m-au ajutat și nu în ultimul rând mulțumesc familiei care a fost alături de mine.

Suba, Mariana

Sinteza aluminaților și feritaluminaților alcalino-pământoși prin metoda combustiei

Teze de doctorat ale UPT, Seria 11, Nr. YY, Editura Politehnica, 2012, 136 pagini, 80 figuri, 15 tabele.

Cuvinte cheie:

Metoda combustiei, azotați alcalino-pământoși, azotați metalici, combustibili, amestec de combustibili, uree, glicină, β -alanină, compuși oxidici, soluții solide aluminatice și feritaluminatice.

Rezumat,

În cadrul prezentei teze de doctorat s-a urmărit elucidarea unor aspecte legate de sinteza printr-o metodă neconvențională, a combustiei, a unor materiale oxidice (aluminați și feritaluminați alcalino-pământoși), cât și posibilitatea de sinteză prin această metodă a unor compuși oxidici sau soluții solide din sistemul $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cu folosirea a trei tipuri de combustibili organici (individual sau în amestec).

Astfel s-a urmărit realizarea unui studiu sistematic, în urma căruia să se poată stabili care sunt factorii principali de care depinde succesul sintezelor, respectiv să ofere răspunsul pentru alegerea rațională a cuplurilor azotat/combustibil.

Introducere	7
1. Reacții în stare solidă.....	9
1.1. Particularități ale reacțiilor în stare solidă	9
1.2. Desfășurarea reacțiilor în fază solidă	11
1.3. Factori care influențează reacțiile în stare solidă	17
2. Metoda combustiei cu combustibil organic.....	25
2.1. Considerații generale.....	25
2.2. Factori care influențează desfășurarea reacțiilor de combustie cu combustibil organic	27
2.2.1. Natura agentului oxidant.....	29
2.2.2. Natura agentului reducător.....	33
2.2.3. Stabilirea raportului stoichiometric combustibil/agent oxidant.....	37
2.2.4. Influența unor adaosuri cu rol auxiliar.....	40
2.2.5. Temperatura de inițiere	41
2.2.6. Viteza de încălzire	44
2.2.7. Volumul amestecului de materii prime	46
2.2.8. Cantitatea de solvent (apă) din amestecul de materii prime	46
2.2.9. Presiunea	47
3. Comportarea termică a agenților oxidanți și a agenților reducători utilizați în sinteza prin combustie a aluminaților și feritaluminaților alcalino-pământoși	50
3.1. Condiții experimentale	50
3.1.1. Reactivi utilizați	50
3.1.2. Metode de investigație.....	51
3.2. Comportarea termică a agenților reducători: uree, glicină respectiv β-alanină.....	51
3.3. Comportarea termică a agenților oxidanți.....	56
3.3.1. Comportarea termică a $M(NO_3)_2$ ($M^{2+}=Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$) ...	58
3.3.2. Comportarea termică a $M(NO_3)_3$ ($M^{3+}= Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}$)	62
3.4. Concluzii	64
4. Comportarea termică a amestecurilor binare azotat alcalino-pământos/combustibil.....	65
4.1. Elaborarea amestecurilor azotat/combustibil	65
4.2. Rezultate și discuții	69
4.3. Concluzii	84
5. Sinteza unor compuși oxidici și soluții solide în sistemul $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ prin metoda combustiei	86
5.1. Alegerea combustibililor utilizați.....	88
5.2. Sinteza $CaO \cdot Al_2O_3$ și $CaO \cdot Fe_2O_3$ prin metoda combustiei utilizând un singur combustibil	90
5.3. Sinteza aluminaților și feritaluminaților de calciu prin metoda combustiei folosind amestecuri de combustibil.....	100
5.3.1. Sinteza C_3A	100

5.3.2. Sinteza C_2F și a soluțiilor solide rezultate prin substituția $Fe^{3+} \rightarrow Al^{3+}$	104
5.3.3. Sinteza $C_{12}A_7$	114
5.3.4. Sinteza CA și a soluțiilor solide rezultate prin substituția $Al^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$..	118
5.4. Concluzii	122
6. Concluzii generale.....	124
Bibliografie	126

Introducere

Industria materialelor se dezvoltă în mod rapid, determinat de faptul că materialele avansate stau la baza dezvoltării tuturor sectoarelor economice. Tehnologiile de obținere a materialelor avansate aduc drept consecință dezvoltarea de metode avansate de obținere și implicit a metodelor neconvenționale cu scopul eliminării inconvenientelor pe care le au metodele clasice.

Materialele cu proprietăți speciale au un spectru larg de aplicabilitate așa cum sunt: electronică, electroenergetică, supraconductorii de temperatură ridicată, industria aerospațială, materialele compozite și bio - materialele care sunt utilizate în ceramică medicală precum și materiale din industria construcțiilor.

Ținând cont de caracteristicile acestor materiale care trebuie să îndeplinească cerințele impuse de diversele destinații specialiștii din domeniu au dezvoltat o serie de metode neconvenționale de sinteză așa cum sunt: metoda sol-gel, descompunerea termică a unor combinații complexe, metoda coprecipitării, metoda Pechini, piroliza unor aerosoli, metoda criochimică, metoda precursorilor hidrosilicatici, sinteza solvotermală, metoda de procesare în plasmă, metoda electroforetică [1-8], metoda combustiei care este una dintre cele mai recente și promițătoare metode de sinteză a compușilor oxidici [9].

Metoda combustiei presupune inițierea unor reacții la temperaturii relativ scăzute (sub 500 °C) între un agent oxidant (de regulă azotați ai metalelor dorite) și diverși agenți reducători sau combustibili de natură organică (uree, glicina, β-alanina, etc).

Interesul practic pentru aluminații alcalino-pământoși se datorează în special proprietăților pe care le au compușii binari din sistemul MO-Al₂O₃ (unde M²⁺ = Be²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺) care intră în compoziția unor materiale cu proprietăți avansate.

Sistemul binar CaO-Al₂O₃, reprezintă unul dintre cele mai intens studiate sisteme oxidice. Aceasta se datorează în primul rând proprietăților hidraulice pe care le manifestă unii dintre compușii oxidici prezenți în acest sistem - CaO·Al₂O₃ (CA), CaO·2Al₂O₃ (CA₂), 12CaO·7Al₂O₃ (C₁₂A₇)- valorificate în obținerea cimentului aluminos. Ceilalți doi compuși- CaO·6Al₂O₃ (CA₆) respectiv 3CaO·Al₂O₃ (C₃A) - nu prezintă importanță pentru chimia cimentului aluminos. [10, 11]

În sistemul MgO-Al₂O₃ singurul compus care se poate forma prin reacția celor doi oxizi este spinelul MgO·Al₂O₃, care prezintă o serie de proprietăți valoroase cum sunt: temperatura de topire ridicată 2135 °C, conductivitate termică redusă,

coeficient de dilatare termică liniară scăzută, rezistență mecanică, rezistență la șoc termic, rezistență la atacul chimic. Cu alte cuvinte datorită acestor proprietăți $MgAl_2O_4$ reprezintă un material ceramic utilizat în următoarele domenii: suport pentru catalizatori [12], senzor de umiditate [13-15], tehnică nucleară [16], materiale refractare [17,18], stomatologie [19].

Sistemul $SrO-Al_2O_3$ prezintă interes practic datorită proprietăților hidraulice pe care le manifestă compuși intermediari ai sistemului în cimenturi cât și pentru pigmenti care prezintă fotoluminescență și termoluminescență de lungă durată [20].

Aluminații de bariu au o refractaritate superioară față de aluminații de calciu corespunzători și au mai multe utilizări posibile ca de exemplu în industria sticlei și metalurgică, de asemenea ca forme și miezuri de turnare pentru metale [21-23]. Se mai utilizează la obținerea de betoane și mase refractare cu conținut redus de ciment și refractaritate sporită.

Soluțiile solide ferit aluminatice de calciu prezintă interes pentru chimia cimentului portland. Din punct de vedere chimic aceste soluții solide pot fi descrise prin formula $Ca_2(Fe_{1-x}Al_x)_2O_5$ sau simplificat $C_2F_{2-x}A_x$. Compoziția fazei feritaluminatice, în particular valoarea raportului Al_2O_3/Fe_2O_3 , influențează reactivitatea sa cu apa [24].

Interesul pentru metodele neconvenționale și în mod particular pentru metoda de sinteză prin combustie cu combustibil organic este pe deplin justificat. Metoda combustiei cu combustibil organic deschide noi perspective pentru sinteza compușilor oxidici [25-27]. Fiindcă rezultatele anterioare obținute în cadrul colectivului au evidențiat diferențe majore între comportarea azotatului de aluminiu pe de o parte și comportarea unor azotați alcalino-pământoși pe de altă parte în raport cu același combustibil (uree, glicină, β -alanina, etc.), rezultă necesitatea unui studiu sistematic privind relațiile de compatibilitate azotat-combustibil.

Scopul acestui studiu este de a crea premisele pentru alegerea rațională a reactanților și a condițiilor de sinteză astfel încât compușii proiectați să rezulte direct din procesul de combustie.

1. Reacții în stare solidă

De-a lungul istoriei capacitatea omului de a prelucra și utiliza anumite materiale a dus la dezvoltarea unor materiale cu proprietăți și aplicații speciale cum sunt: supraconductorii de temperatură ridicată, materiale compozite și bio-materiale cu aplicabilitate în domeniul ceramicii medicale, dar și dezvoltarea unor materiale de construcții cu proprietăți specifice utilizării în diferite domenii cum sunt: betoane rutiere, betoane autocompactate, materiale cu aplicabilitate în electronică, electroenergetică sau în industria aerospațială. Sinteza majorității compușilor oxidici de interes practic decurg prin reacții în stare solidă. Dificultățile care intervin în desfășurarea reacțiilor în sistemele eterogene reprezentate de amestecuri pulverulente formate din oxizi sau săruri, justifică studiile extrem de intense dedicate acestor interacțiuni. Cunoașterea riguroasă a particularităților caracteristice acestor reacții permite obținerea produsilor proiectați.

Pe lângă aceste necesități de ordin material, conștientizarea impactului negativ asupra mediului înconjurător pe care le au metodele convenționale de sinteză a direcționat cercetarea spre dezvoltarea unor metode neconvenționale de sinteză, care să minimalizeze aceste inconveniente.

1.1. Particularități ale reacțiilor în stare solidă

Reacțiile chimice care au loc între substanțe aflate în stare solidă prezintă particularități caracteristice care le deosebesc mult de reacțiile care au loc între soluții sau gaze unde mobilitatea mare a ionilor sau moleculelor face ca reacția să decurgă relativ ușor și în condiții care pot fi caracterizate prin legi statice relativ simple. Cunoașterea particularităților precum și a principalilor factori care influențează reacțiile în stare solidă sunt de cea mai mare importanță: reacțiile în stare solidă se desfășoară între constituenți chimici puternic legați într-o structură cristalină în care, cel puțin în condițiile obișnuite de temperatură mobilitatea lor este aproape neglijabilă față de nivelul care îl implică reacția chimică.

Necesitatea măririi reactivității reactanților solizi prin ridicarea temperaturii până la nivelul de energie la care constituenți rețelelor cristaline devin capabili să își părăsească locurile pentru a putea reacționa între ei reprezintă o ilustrare cât se poate de practică a corelației existente între compoziția, structura și proprietățile unei substanțe în general și a unui solid cristalin în particular [28].

Dacă în amestecurile reactante formate din soluții sau gaze contactul intim la scară ionică sau moleculară se realizează foarte ușor, nu se poate spune același lucru despre amestecurile formate din reactanți solid-solid. Contactul dintre granulele substanțelor solide reprezintă doar o parte restrânsă din suprafața totală a acestora. Din această cauză, toți factorii care pot influența suprafața de contact a reactanților [29], cum sunt:

- ✓ starea inițială a reactanților, gradul de dispersie, modul de aglomerare;
- ✓ compoziția granulometrică, dimensiunea și forma granulelor;
- ✓ temperatura și durata activării termice;
- ✓ fenomene de interferențe ca recristalizarea și sinterizarea;
- ✓ presiunea;
- ✓ prezența unor adaosuri cu rol mineralizator;
- ✓ prezența unor faze lichide sau gazoase în amestecul de reacție;
- ✓ atmosfera de lucru.

Alături de importanța deosebită pe care o prezintă distribuția granulometrică a reactanților pentru condițiile de contact ale acestora, creșterea gradului de dispersie atrage după sine o creștere a energiei libere superficiale care influențează comportarea substanței.

Ridicarea temperaturii sistemului reactant la o valoare suficient de mare astfel, încât să genereze creșterea amplitudinei oscilațiilor și intensificarea frecvenței oscilațiilor particulelor nodale suficient de bogate din punct de vedere energetic încât să reacționeze cu partenerul de reacție, este soluția clasică pentru realizarea proceselor dorite [28,30].

În anul 1913 Planck a enunțat un postulat conform căruia, în condiții de echilibru, la 0 K orice substanță este solidă și perfect cristalină, având entropia absolută egală cu 0 [31]. Ceea ce înseamnă că la 0 K agitația termică a particulelor încetează, iar substanțele se află în stare perfect cristalină, caracterizată prin absența dezordinii spațiale. Altfel spus, doar în aceste condiții particulele nodale ocupă poziții fixe în rețeaua cristalină. În realitate, la orice temperatură diferită de 0 K, particulele nodale nu ocupă o poziție rigidă în structura cristalină, ci ele execută o mișcare de oscilație în jurul unor poziții de echilibru reprezentate de nodurile rețelei, frecvența și amplitudinea acestor mișcări oscilatorii fiind dependente de temperatură.

În ciuda agitației termice la care sunt supuse particulele nodale din solidul cristalin, în condiții obișnuite de temperatură, mobilitatea acestor particule este insuficientă pentru a asigura promovarea unei reacții în stare solidă. În altă ordine de idei, la temperatura ambiantă, particulele constituente ale unui solid cristalin pot fi considerate practic "imobilizate" în pozițiile nodale ale rețelei cristaline.

Spre deosebire de reacțiile care au loc în soluție sau în fază gazoasă unde în multe cazuri ciocnirea unui număr mare de molecule sau ioni duce la formarea instantanee a unui anumit compus, reacțiile în stare solidă decurg cu o viteză redusă și au un caracter complex. Caracterul complex se materializează prin desfășurarea în etape a reacției, prin formarea de compuși intermediari care coexistă uneori chiar până la sfârșit cu produsul de reacție proiectat ceea ce face ca obținerea unui

produs omogen din punct de vedere compozițional să fie dificilă. Reacțiile în fază solidă presupun o dezorganizare structurală a reactanților și ulterior o reorganizare structurală a produsului de reacție, ceea ce echivalează cu ruperea unor legături și formarea altora. Pentru atingerea unui grad de transformare cât mai avansat sunt necesare tratamente termice la temperaturi ridicate, de cele mai multe ori peste 1000°C și/sau paliere de lungă durată, uneori mergând de la câteva ore până la câteva zile [32-37]. Toate aceste condiții care trebuie asigurate ținând cont în primul rând de natura particulară a reactanților în stare solidă sunt mari consumatoare de timp și energie.

Pulberile obținute prin reacții în fază solidă mai prezintă inconvenientul că pe lângă produsul principal de reacție se mai regăsesc și faze secundare, resturi de materii prime nereacționate sau impurități provenite în urma măcinărilor repetate [32,38-42].

O altă problemă foarte importantă este legată de desfășurarea proceselor de difuzie, care preced de fiecare dată reacțiile chimice propriu zise. Din acest punct de vedere, reacțiile în fază solidă sunt dezavantajate în raport cu reacțiile în stare lichidă sau gazoasă, datorită valorilor foarte mici ale coeficienților de difuzie. Spre deosebire de gaze și lichide, unde difuzia se realizează destul de ușor, coeficienții de difuzie fiind de ordinul 10^{-6} m²/s, în cazul gazelor și respectiv 10^{-9} m²/s, în cazul lichidelor, în cazul solidelor coeficienții de difuzie sunt cu câteva ordine de mărime mai mici, $\approx 10^{-16}$ m²/s [43,44].

Cu alte cuvinte, în cazul majorității reacțiilor în fază solidă, problemele legate de difuzie sunt de cea mai mare importanță, aceasta constituind de multe ori etapa lentă, determinantă de viteză. Difuzia depinde la rândul ei de temperatura de reacție, de gradul de dezvoltare a interfeței de reacție, deci de suprafața de contact dintre granulele de reactanți, și nu în ultimul rând de concentrația defectelor de structură prezente în granulele reactanților. Un rol decisiv revine mecanismelor prin care se realizează procesele de difuzie între granulele partenerilor de reacție aflate în contact [31].

De regulă, pentru a asigura noi suprafețe de contact între granulele reactanților, se practică mai multe etape de măcinare fină și omogenizare diminuând astfel distanțele de difuzie, după care se reia tratamentul termic. Caracteristic pentru reacțiile în stare solidă sunt temperaturile ridicate și/sau palierele lungi de activare termică [43,44].

Datorită acestor particularități, reacțiile în stare solidă sunt în majoritatea cazurilor incomplete și aceasta independent de factorii termodinamici. Cauza principală o reprezintă faptul că o parte din reactanți practic nu au ajuns în contact, deci nu a fost îndeplinită prima condiție pentru desfășurarea oricărei reacții chimice.

1.2. Desfășurarea reacțiilor în fază solidă

Unul dintre aspectele importante privind reacțiile în stare solidă este legat de structura și evoluția în timp a stratului de produs de reacție nou format și

grosimea crescătoare pe măsură ce reacția progresa. Desfășurarea reacției este influențată de difuzia unuia dintre reactanți prin stratul de produs de reacție înspre suprafața celuilalt reactant.

La aplicarea unui tratament termic asupra unui amestec de substanțe solide la nivel macroscopic se poate spune că reacția în stare solidă se inițiază la contactul dintre reactanți, prin creșterea mobilității particulelor nodale și formarea unui strat de produs al reacției care se separă spațial de reactanți inițiali. Migrarea reactanților prin stratul de produs se realizează prin procese de difuzie (figura 1.1) și condiționează derularea reacției chimice.

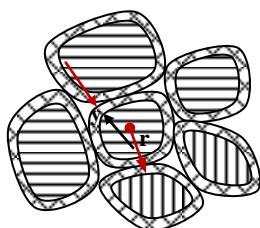


Fig. 1.1. Reprezentarea schematică a reactanților și a stratului de produs nou format [44].

Din punct de vedere al concordanței între structura stratului de produs al reacției și structura reactantului pe suprafața căruia acesta se formează se deosebesc două cazuri:

- ✓ produsul de reacție are volum specific mai mic decât cel al reactantului pe granula căruia se formează - unde produsul de reacție are densitate mai mare. În acest caz stratul de produs de reacție este relativ poros sau afânat și ca urmare nu prezintă o rezistență sensibilă la pătrunderea celuilalt reactant înspre suprafața de reacție;
- ✓ produsul de reacție are volum specific mai mare respectiv densitate mai mică decât a reactantului pe care se formează; în acest caz stratul de produs este relativ dens, lipsit de pori macroscopici, iar mersul în continuare al reacției depinde de difuzia reactantului mai mobil prin acest strat de produs, cu mențiunea că procesul de difuziune se desfășoară relativ dificil.

Difuzia reactanților se va desfășura mai greu cu cât grosimea stratului de produs este mai mare.

Grosimea stratului de produs crește până când rețelele cristaline ale reactanților sunt consumate, făcând abstracție de problema realizării contactului tuturor granulelor reactante.

Starea cristalină a produsului de reacție este într-o continuă schimbare în sensul că odată cu creșterea temperaturii sau a duratei de activare termică, el suferă o ordonare a rețelei cristaline cu scăderea concentrației de defecte, astfel că difuzia se realizează din ce în ce mai greu [30, 45, 46]. Tot odată creșterea temperaturii determină creșterea proporției produsului de reacție și trecerea acestuia din stare amorfă în stare cristalină.

Transportul reactanților prin statul de produs sau difuzia precum și reacția chimică propriu-zisă la interfața reactant/produs sunt cele două procese de bază implicate în reacția solid-solid.

Procesul de difuzie într-un solid se bazează pe posibilitatea micșorării energiei libere a sistemului prin creșterea entropiei lui – ca urmare a creșterii gradului de dezordine. Procesele de difuzie se pot realiza spontan numai în acele sisteme care nu se află în echilibru termodinamic. În figura 1.2 este prezentată variația energiei sistemului în timpul procesului de difuziune.

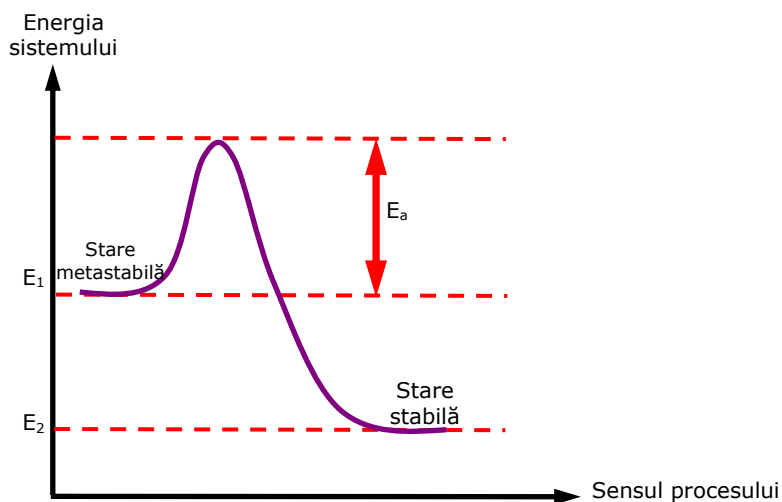


Fig. 1.2. Variația energiei unui sistem în timpul procesului de difuzie:
 E_1 – starea metastabilă; E_2 – starea stabilă a sistemului; E_a – energia de activare a procesului de difuzie.

Energia de activare a procesului este proporțională cu suma entalpiilor de formare și de migrare a defectelor, difuzia urmând traseul cu cea mai mică energie de activare în cazul sistemului dat.

Desfășurarea concretă a proceselor de difuzie presupune schimburi de poziție a particulelor constituente ale rețelelor cristaline - particule care sunt legate relativ puternic în rețelele cristaline. Prezența defectelor de rețea (lacune, particule interstițiale, dislocații) favorizează mult procesele de difuzie. Chiar și deplasarea particulelor interstițiale presupune distorsiuni ale rețelei cristaline; spre deosebire însă de particulele nodale, în cazul celor interstițiale forțele de legătură caracteristice rețelei cristaline lipsesc.

Spre deosebire de difuzia în volum, datorită prezenței defectelor punctiforme, difuzia la suprafață și la interfață este determinată de existența în structura cristalină a unei densități cât mai mari a defectelor unidimensionale și bidimensionale, care reprezintă căi preferențiale de desfășurare a proceselor de difuzie (ecuația 1.1) [28, 48,49].

$$E_a (\text{volum}) > E_a (\text{interfață}) > E_a (\text{suprafață}) \quad (1.1)$$

unde: E_a - reprezintă energia de activare a difuziei.

Aceasta se datorează energiilor mai mici de activare care caracterizează difuzia la suprafață și interfață, explicabile dacă se are în vedere ecranarea incompletă a elementelor constituente și faptul că în aceste regiuni particulele sunt mai slab legate, deci au o mobilitate mai mare.

Ca urmare, cel mai ușor se realizează difuzia la suprafață, ceva mai greu difuzia la interfață și cel mai greu se va produce difuzia în volum (ecuația 1.2) [28,49], reprezentată schematic în figura 1.3:

$$D_{(\text{volum})} < D_{(\text{interfață})} < D_{(\text{suprafață})} \quad (1.2)$$

unde: - D este coeficientul de difuzie.

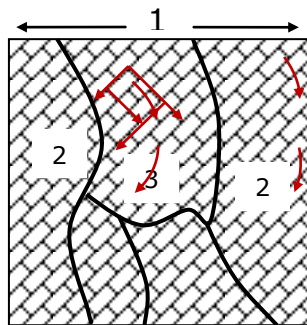


Fig. 1.3. Reprezentarea schematică a traseelor de difuzie: 1) superficial; 2) la interfață; 3) în volum [44].

În cele mai multe reacții în stare solidă, în special în sistemele oxidice, prin măcinări intermediare ale amestecului de reacție supus tratamentului termic se asigură o creștere a gradului de transformare a reactanților în produși de reacție deoarece, prin aceste măcinări repetate se distruge stratul de produs care separă partenerii de reacție, astfel distanțele de difuzie scad și se facilitează aducerea în contact a noi cantități de reactanți.

Un alt element distinctiv, specific reacțiilor în fază solidă, îl reprezintă desfășurarea procesului în etape, cu formarea unor compuși intermediari mai mult sau mai puțin stabili. Interesant este faptul că succesiunea în care apar acești compuși intermediari precum și stabilitatea lor este independentă de raportul inițial dintre partenerii de reacție aflați în amestecul de materii prime. Apariția produșilor intermediari de reacție este dictată de viteza cu care aceștia se formează și nu în ultimul rând de stabilitatea lor termodinamică.

Un exemplu elocvent în acest sens, îl reprezintă obținerea soluțiilor solide în sistemul $\text{CaTiO}_3\text{-NdAlO}_3$. Pornind de la un amestec de CaCO_3 (Johnson Matthey 99.95 %), TiO_2 (Johnson Matthey > 99 %), Nd_2O_3 (Johnson Matthey 99.99 %) și Al_2O_3 (Johnson Matthey 99.99 %), Jancar și colaboratorii săi au arătat că în urma

tratamentului termic efectuat la 850°C, cu un palier de 2 h, singurele faze cristaline decelabile pe spectrele de difracție RX sunt: CaO, CaTiO₃, Nd₂O₃ și Al₂O₃ [33].

Ridicarea temperaturii până la 1100°C conduce la apariția a încă trei compuși intermediari: Nd₂TiO₅, CaNdAl₃O₇ și NdAlO₃. La temperaturi mai mari de 1100°C Nd₂TiO₅ și CaNdAl₃O₇ reacționează între ei cu formarea celor doi perovskiți, CaTiO₃ și NdAlO₃, prezenți ca faze cristaline independente, iar formarea propriu-zisă a soluțiilor solide în sistemul CaTiO₃-NdAlO₃ necesită temperaturi mai mari de 1200°C.

Pentru a înțelege mai bine modul de desfășurare a reacțiilor în fază solidă, este foarte utilă studierea obținerii spinelului de magneziu, MgAl₂O₄, pornind de la oxizii necesari: magnezie, MgO, și alumină, Al₂O₃ [3, 50].

În acest caz, reacția care se produce este descrisă de ecuația (1.3):



Să presupunem că reacția se desfășoară între două monocristale, unul de MgO și celălalt de Al₂O₃, aflate în contact (figura 1.4).

Cantitatea de produs de reacție care se formează ca urmare a interacțiunii dintre cei doi reactanți și mai ales modul în care aceasta este repartizată în raport cu poziția inițială a interfeței de reacție marcată prin intermediul unor repere inerte de Pt, Au sau cu ajutorul izotopilor radioactivi oferă informații prețioase despre mecanismul prin care se desfășoară reacția.

Odată cu declanșarea reacției, între cei doi parteneri de reacție se formează un strat de produs de reacție, care conduce la apariția a două interfețe de separație ce se deplasează cu viteze diferite în direcții diferite: MgO/MgAl₂O₄ și Al₂O₃/MgAl₂O₄ (fig. 1.4).

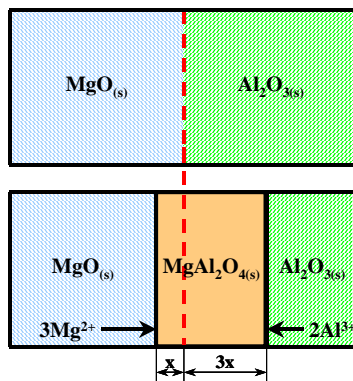


Fig. 1.4. Evoluția reacției în stare solidă dintre MgO și Al₂O₃.

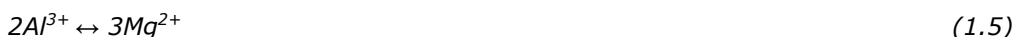
Cel puțin teoretic există mai multe mecanisme prin care s-ar putea explica formarea MgAl₂O₄. În toate cazurile însă trebuie avut în vedere necesitatea menținerii neutralității electrice a sistemului de reacție.

Un alt mecanism ipotetic care ar putea descrie formarea spinelului este cel potrivit căruia singura specie cationică care difuzează este Al³⁺. Carter [51] afirmă

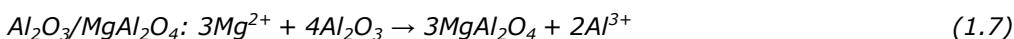
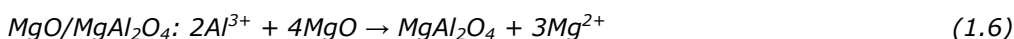
că pentru menținerea neutralității electrice, alături de difuzia Al^{3+} trebuie să existe implicit și o difuzie a O^{2-} , într-un raport bine determinat: fiecare doi cationi de Al^{3+} care difuzează sunt însoțiți de trei anioni de O^{2-} .

O consecință importantă a acestui tip de mecanism este aceea că interfața de reacție suferă o deplasare cunoscută sub numele de efectul Kirkendal: cationii de Al^{3+} se deplasează către interfața $MgO/MgAl_2O_4$, în timp ce interfața $Al_2O_3/MgAl_2O_4$ se deplasează către Al_2O_3 . Ricenson [52] afirmă că probabilitatea ca formarea spinelului de magneziu să decurgă prin acest mecanism este totuși foarte redusă, ținând cont de raza mare și deci de mobilitatea considerabil mai mică a anionilor de O^{2-} în comparație cu cationii de Al^{3+} și Mg^{2+} .

Cel mai real mecanism prin care se realizează obținerea $MgAl_2O_4$ pornind de la MgO și Al_2O_3 este cel potrivit căruia singurele specii care difuzează și care contribuie la transferul de masă sunt cationii (mecanismul Wagner). În acest caz, menținerea neutralității electrice se realizează datorită compensării sarcinilor electrice care difuzează într-un sens prin migrarea unui număr egal de sarcini electrice dar în sens opus [28,50,53]. Concret, pentru fiecare doi cationi de Al^{3+} care difuzează înspre MgO , trei cationi de Mg^{2+} vor migra către Al_2O_3 , conform ecuației:



Pe lângă aspectul legat de razele ionice, un alt argument care pledează în favoarea mecanismului Wagner îl constituie distribuția cantitativă a produsului de reacție în raport cu poziția inițială a interfeței de reacție. Rezultatele încercărilor experimentale au scos în evidență faptul că produsul de reacție nu prezintă o distribuție simetrică în raport cu poziția interfeței inițiale de reacție, ci una preferențială. Mai exact, după cum se observă din figura 1.4, cantitatea de spinel care se formează în sectorul aluminei este de trei ori mai mare decât cantitatea de produs de reacție format în sectorul magneziei [50]. Conform acestui mecanism, reacțiile care au loc la nivelul celor două interfețe de separație sunt următoarele:



Aceasta evoluție a distribuției $MgAl_2O_4$ în raport cu poziția originală a interfeței de reacție este ușor de înțeles dacă se ia în considerare faptul că, prin difuzia a doi cationi de Al^{3+} – conform reacției (1.6) se obține un mol de produs de reacție, în timp ce prin difuzia celor trei cationi de Mg^{2+} , așa cum reiese și din reacția (1.7) se formează trei moli de $MgAl_2O_4$ [35, 54].

1.3. Factori care influențează reacțiile în stare solidă

Principalii factori care exercită o influență importantă asupra reacțiilor în fază solidă pot fi grupați în trei categorii (fig. 1.5).

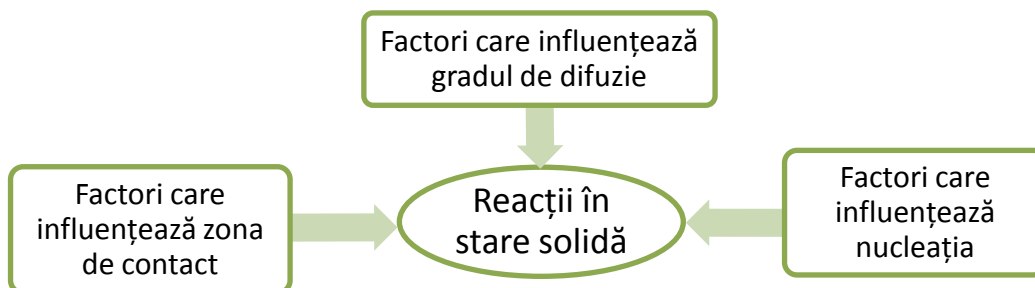


Fig. 1.5. Reprezentarea schematică a principalilor factori care influențează reacțiile în stare solidă.

Suprafața de contact a reactanților este influențată de dimensiunea particulelor și de forma acestora. Este de așteptat ca granulele cu formă neregulată, să prezinte o reactivitate mai ridicată, deoarece suprafața de contact a acestora este mult mai mare și totodată și reactivitatea este mai mare.

Cazul cel mai simplu care poate reda această dependență este reprezentat în figura 1.6, unde două granule de formă sferică A și B care au aceiași rază (r), se află în contact.

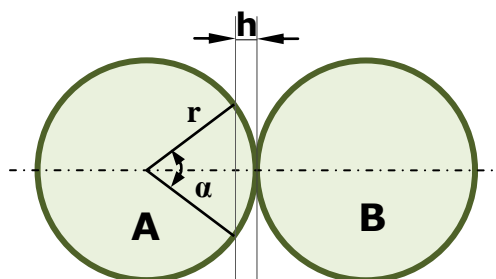


Fig. 1.6. Suprafața de contact dintre două granule sferice de reactanți.

Dacă notăm:

h - raza de acțiune a forțelor moleculare; ceea ce înseamnă că particulele materiale aflate în raza de acțiune a forțelor moleculare sunt cele care aparțin calotei sferice de grosime h ;

α – unghiul solid la centru - care delimitează suprafața în contact.
Se poate deduce relația dintre h și r (ecuația 1.8):

$$h = r \left(1 - \cos \frac{\alpha}{2} \right) \quad (1.8)$$

Atunci când $h=r$, se poate observa că întregul volum al granulei sferice se află în raza de acțiune a forțelor moleculare ceea ce înseamnă că r este de ordinul angströmilor, apropiat de ordinul de mărime al atomilor sau ionilor. Un altfel de sistem este practic omogen. În realitate situația este cu totul alta, amestecurile pulverulente sunt eterogene, iar granulele de reactanți au dimensiuni de ordinul micronilor.

Pentru aceste granule presupuse sferice, valorile lui α sunt între câteva secunde și până la câteva minute, ceea ce înseamnă că suprafața de contact dintre reactanți reprezintă doar 10^{-7} până la 10^{-4} din suprafața totală a reactanților.

Proporția de reactanți exprimată în %, atunci când granulele sunt considerate sferice cu raza r , pentru care este îndeplinită condiția de aducere în contact se poate calcula ușor dacă se ține cont de volumul calotei sferice (ecuația 1.9).

$$V_{calotă} = \frac{\pi h^2}{3} (3r - h) \quad (1.9)$$

dacă volumul granulei sferice este (ecuația 1.10):

$$V_{sferă} = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (1.10)$$

Admițând împachetarea ideală a sferelor rigide, unde fiecare sferă este înconjurată de 12 alte sfere (6 în planul său, 3 deasupra și 3 sub acest plan), toate aflate în contact, înseamnă că pentru fiecare granulă sferică, proporția volumică de reactant aflat în contact cu granulele vecine se poate calcula, (ecuația 1.11).

$$\% \text{ volum reactant în contact} = 12 \frac{V_{calotă}}{V_{sferă}} \cdot 100 \quad (1.11)$$

Raportul suprafață/volum în cazul granulelor cu forme neregulate este considerabil mai mare decât în cazul granulelor cu forme regulate ceea ce atrage după sine și o reactivitate mai ridicată. Însă comportarea acestora la presare este ușor deficitară, iar obținerea unei împachetări compacte este destul de dificilă.

Atunci când reacțiile în stare solidă sunt controlate de difuzie, stratul de reacție care se formează pe granule de 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 avea o pondere mai redusă, deci se poate ajunge în situația în care granulele cu dimensiuni mici vor fi practic reacționate, iar în situația unor granule cu dimensiuni mari cantitatea de produs de reacție format va reprezenta doar 15÷20 % [55, 56].

Creșterea suprafeței de contact se poate realiza prin exercitarea unei presiuni suplimentare asupra amestecului de reacție (a precursorilor destinați obținerii produsului proiectat), obținându-se astfel o interfață de reacție mai bine dezvoltată.

În ceea ce privește dependența reacțiilor în stare solidă de presiune, prezintă două direcții de aplicabilitate.

- presarea prealabilă a amestecului precursor destinat obținerii produsului final;
- desfășurarea reacției simultan cu exercitarea unei presiuni asupra sistemului reactant (presarea la cald).

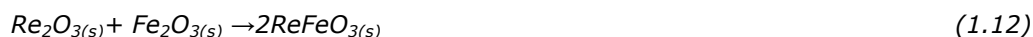
Intensificarea fenomenelor de transport este esențială pentru reacțiile în stare solidă atrăgând după sine creșterea vitezei de reacție; acestea sunt dependente de creșterea suprafeței de contact dintre granule. Atunci când se dorește obținerea unor produse cu forme și dimensiuni controlate, cum este cazul sinterizării reactive, o împachetare cât mai bună are ca rezultat o contracție redusă a volumului probei.

Aplicarea unei presiuni asupra precursorilor printr-o măcinare avansată duce la creșterea vitezei de reacție, prin creșterea concentrațiilor de defecte de tipul dislocațiilor. Aceste dislocații fiind provocate de activarea mecanică exercitată asupra materiilor prime.

Atunci când reacțiile chimice sau procesele decurg cu variație de volum, termodinamica precizează faptul că presiunea are un rol important. Chiar dacă reacțiile în fază solidă sunt mai puțin influențate de presiunea la care are loc reacția deoarece variația în volum este mai redusă decât în sistemele în faza gazoasă sau lichidă trebuie ținut cont și de acest aspect. Când se înregistrează o variație în volum influența pozitivă sau negativă este dată de sensul acesteia. O creștere în volum la aplicarea unei presiuni are un efect negativ asupra desfășurării reacției, conform principiului lui Chatelier, creșterea presiunii influențează pozitiv doar acele reacții chimice care decurg cu o variație negativă a volumului în sistemului reactant.

Variația entropiei reacțiilor în stare solidă este în general redusă, pe parcursul reacției se înregistrează de obicei o variație redusă, iar exercitarea unei presiuni asupra sistemului reactant reduce creșterea în volum care atrage după sine formarea unor noi cantități de produs. S-a constatat că aplicarea unei presiuni ridicate poate atrage o serie de modificări structurale uneori chiar modificări ale numerelor de coordinare.

Un exemplu care ilustrează influența favorabilă a presiunii asupra desfășurării reacțiilor în stare solidă, este reacția dintre Re_2O_3 și Fe_2O_3 (1.12). La presiune normală și prin utilizarea unor măcinări intermediare repetate, timpul necesar pentru ca această reacție să fie completă este de ordinul zilelor.



Prin măcinări intermediare și presiune normală timpul necesar pentru această reacție este de ordinul zilelor, iar prin aplicarea unei presiuni de 50 kbar, reacția are loc în 30 minute [57].

Majorări semnificative 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 [28].

Aplicarea unei presiuni în timpul desfășurării reacțiilor în stare solidă nu este întotdeauna favorabilă în cazul reacțiilor; spre exemplu în cazul în care pe parcursul reacțiilor apar faze lichide sau gazoase, care contribuie la o variație pozitivă a volumului în sistemul reactant.

Deoarece o reacție în stare solidă decurge pornind de la suprafața de contact între reactanți, unde se formează un strat al produsului de reacție iar continuarea reacției este condiționată de difuzia prin acel strat a cel puțin unuia dintre reactanți, se poate spune că prezența unei faze lichide sau gazoase are o influență favorabilă asupra vitezei de reacție. Creșterea vitezei de reacție în acest caz este favorizată în primul rând prin creșterea suprafeței de contact între reactanți. Un exemplu sugestiv, când prezența unor faze lichide sau gazoase are influență favorabilă asupra creșterii vitezei de formare a unui produs de reacție este formarea gahnitului ($ZnAl_2O_4$) [53].

Un alt exemplu este obținerea $NiCr_2O_4$ [55] unde s-a constatat că prezența oxigenului crește viteza de formare a spinelului, datorită difuziei Cr_2O_3 aflat în stare gazoasă, pe suprafața NiO care este în stare solidă.

Rolul fazelor lichide este foarte bine pus în evidență în obținerea porțelanului tare de menaj unde arderea a doua trebuie să fie la $1350\div 1450^\circ C$, iar cantitatea fazei topite este considerabilă, depășind frecvent 50 % [58,59]. Rolul major pe care îl joacă această fază lichidă în formarea unei anumite compoziții fazale, în care constituentul valoros este mullitul, se datorează în mare măsură contribuției acesteia la formarea mullitului secundar sau acicular.

Așadar, faza lichidă care apare pe parcursul tratamentului termic aplicat în vederea obținerii porțelanului tare de menaj constituie un mediu propice în primul rând pentru formarea mullitului secundar, iar în al doilea rând asigură vitrificarea ciobului datorită intensificării proceselor de difuzie prin mecanismul dizolvare → saturare → cristalizare [59,60].

Caracteristic metodei clasice de sinteză a compușilor oxidici sunt temperaturile ridicate și palierele lungi necesare pentru a asigura un grad de transformare cât mai avansat a reactanților în produși de reacție [30, 31].

Astfel 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.

Influența temperaturii asupra vitezei de desfășurare în reacțiile în stare solidă se regăsește în expresia constantei de viteză (1.13).

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (1.13)$$

unde: E_a - reprezintă energia de activare, R este constanta generală a gazelor;

A- este factorul pre-exponențial.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (1.14)$$

Din figura 1.7, se observă că valoarea factorului pre-exponențial se poate deduce prin reprezentarea grafică a ecuației dreptei (1.14) obținute ca urmare a logaritmirii ecuației (1.13).

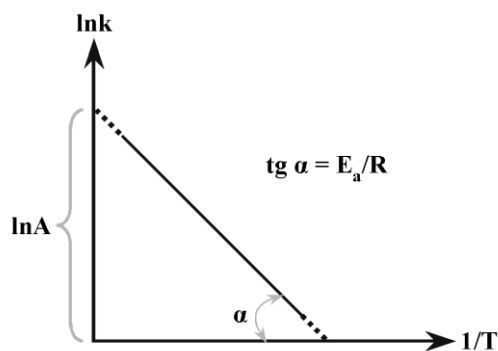


Fig. 1.7. Liniarizarea dependenței constantei de viteză funcție de temperatură.

Măsura în care temperatura influențează viteza de reacție depinde foarte mult de natura procesului care guvernează reacția respectivă. De exemplu, 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, o creștere a temperaturii cu 10 °C duce la o creștere a vitezei de reacție cu 200÷400 %. În concluzie, influența temperaturii asupra vitezei de reacție oferă un indiciu deloc de neglijat despre natura procesului care controlează viteza de reacție [28,61].

În figura 1.8 este reprezentată schematic variația grosimii stratului de produs de reacție în funcție de durata tratamentului termic, pentru temperaturi diferite.

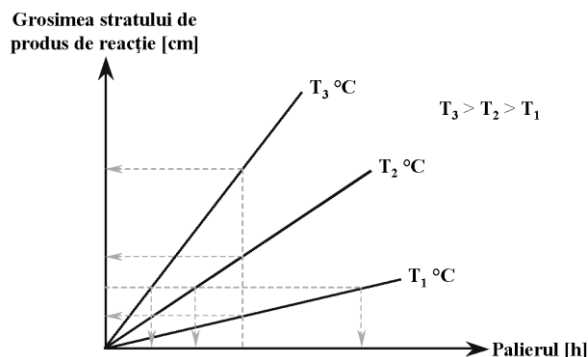


Fig. 1.8. Dependența gradului de transformare de temperatură și durata palierului.

După cum se observă în figura 1.8, creșterea temperaturii și/sau a duratei de calcinare au ca efect creșterea vitezei de reacție și implicit a cantității de produs de reacție format. De asemenea, se poate remarca faptul că aceeași grosime a stratului de produs de reacție se poate obține după un palier mai scurt la temperaturi mai ridicate. Cu alte cuvinte, după același timp de activare termică se obține o grosime a stratului de produs de reacție cu atât mai mare cu cât temperatura este mai ridicată.

Durata sau palierul de menținere a temperaturii constantă la o valoare maximă reprezintă un parametru important pentru desfășurarea reacțiilor în stare solidă. De cele mai multe ori scăderea temperaturii poate fi compensată într-o măsură mai mare sau mai mică de creșterea duratei de tratament termic și invers: adică creșterea temperaturii poate compensa reducerea timpului de tratament termic figura 1.8.

Obținerea varului aerian sau var hidraulic reprezintă un exemplu sugestiv în această direcție. Cu cât temperatura la care s-a realizat procesul de decarbonatare este mai scăzută cu atât varul aerian prezintă o reactivitate mai ridicată, el reacționând foarte repede cu apa formând așa numitul var stins $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Reactivitatea ridicată a varului obținut prin decarbonatarea CaCO_3 la temperaturi mai joase se datorează dimensiunii reduse a cristalelor de CaO și concentrației ridicate de defecte de structură prezente în acestea. În cazul când tratamentul termic se realizează la temperaturi mai ridicate, cristalele de CaO obținute sunt mai mari și au o concentrație mai redusă de defecte ereditare, iar reactivitatea varului obținut este mai redusă decât cel obținut la temperaturi mai scăzute [62].

Un alt factor important în desfășurarea reacțiilor în stare solidă îl reprezintă adaosul mineralizatorilor, aceștia sunt substanțe care au rolul de accelerare a vitezei de reacție. Trebuie ținut cont de faptul că mineralizatorii pot influența toate procesele elementare sau doar unele stadii care pot apărea în timpul desfășurării procesului de transformare a reactanților în produs final de reacție. Efectul global se va aprecia prin influența mineralizatorului asupra procesului elementar care controlează viteza reacției (reacția chimică, adsorbție, difuziune, etc.) [28, 56, 57].

Creșterea vitezei de reacție prin adaosul unor mineralizatori se realizează prin creșterea labilității rețelelor cristaline ale reactanților cu formarea unor stări metastabile mai bogate din punct de vedere energetic, deci mai reactive. Mineralizatorii contribuie la îmbunătățirea proceselor de difuzie precum și la formarea unor mici cantități de fază topită cu rol hotărâtor în accelerarea proceselor de dizolvare, transport și a reacțiilor chimice propriu-zise [62]. Pe această cale mineralizatorii asigură creșterea vitezei de reacție și reducerea duratei necesare pentru transformarea practic completă a reactanților în produs de reacție, sau scăderea temperaturii necesare sintezei. În prezența mineralizatorilor se poate atinge un grad de transformare mai mare la aceeași temperatură sau se poate asigura formarea produșilor doriți la temperaturi mai joase.

De regulă, mineralizatorii se adaugă în cantități foarte mici, frecvent 1÷2 % [63], deși în unele situații mai deosebite, cum este obținerea pigmentilor albaștrii cu structură de zircon, cantitatea în care aceștia se introduc are o valoare importantă: 10÷12 %. În acest caz însă, nu mai poate fi vorba despre un simplu efect mineralizator al NaCl, ci mai degrabă despre un flux de temperatură ridicată, care facilitează includerea cromoforului V^{4+} în rețeaua cristalină a zirconului aflat în curs de formare [64] și mai ales asigură o atmosferă protectoare – favorabilă pentru stabilizarea V^{4+} .

Cei mai eficienți și mai des utilizați mineralizatori sunt CaF_2 , NaF, $3NaF \cdot AlF_3$, H_3BO_3 , $Na_2O \cdot 2B_2O_3$ etc.

În cazul fluorurilor, s-a constatat că efectul mineralizator exercitat, de exemplu, asupra reacției de decarbonare a $CaCO_3$ și care constă în reducerea temperaturii de descompunere, depinde în mare măsură de raza cationului: cu cât raza ionică a cationului este mai mică, cu atât acesta va difuza mai ușor iar efectul mineralizator va fi mai pronunțat [28,56].

În consecință, în cazul grupelor I și II principale din sistemul periodic caracterul mineralizator al fluorurilor alcaline și alcalino-pământoase scade în ordinea (ecuațiile 1.15 respectiv 1.16):



Referitor la acțiunea compușilor cu fluor asupra componentei argiloase, în literatură [56] se precizează că efectul mineralizator se manifestă prin ruperea legăturilor Si-O și Al-O cu distrugerea parțială a rețelei alumino-silicatică și formarea unor metastructuri mai reactive.

În cazul amestecurilor de reacție care conțin compuși ai metalelor tranziționale, atmosfera din timpul tratamentului termic reprezintă un factor care nu întotdeauna este tratat cu atenția cuvenită. Echilibrele redox care intervin în astfel de amestecuri trebuie valorificate prin crearea atmosferei potrivite, care să deplaseze echilibrul înspre cifra de oxidare favorabilă formării compusului dorit.

Exemple de interes practic sunt amestecurile cu conținut ridicat de oxid de cobalt, destinate obținerii pigmentilor termorezistenți. Nu întâmplător la formarea

spinelului de cobalt - $\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ [65] și a olivinului de cobalt - $2\text{CoO}\cdot\text{SiO}_2$ [64] prin utilizarea metodelor neconvenționale, cele mai bune rezultate se obțin în cazul calcinării unor combinații complexe care creează o atmosferă reducătoare în timpul tratamentului termic. Această atmosferă favorizează deplasarea echilibrului redox $\text{Co}^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$ spre dreapta și legarea acestuia sub formă de Co^{2+} în compușii doriți, CoAl_2O_4 respectiv Co_2SiO_4 .

Putem spune că în ciuda tuturor dezavantajelor pe care le prezintă sinteza pulberilor ceramice prin calcinarea unor amestecuri mecanice de oxizi și/sau săruri ale metalelor dorite, metoda clasică 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 aparate sofisticate. Per ansamblu însă, este dificilă, dacă nu chiar imposibilă obținerea prin această metodă a unor pulberi cu reactivitate ridicată [94].

Ca o soluție firească la aceste probleme legate de imposibilitatea de obținere a unor pulberi cu reactivitate mărită prin metoda clasică, au apărut *metodele neconvenționale de sinteză*, ale căror principale avantaje 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.

Utilizarea metodelor neconvenționale în sinteza compușilor oxidici, nu evită reacțiile în stare solidă – care intervin la formarea compușilor doriți, ci facilitează desfășurarea acestora – acționând asupra factorilor care influențează aceste reacții.

2. Metoda combustiei cu combustibil organic

2.1. Considerații generale

Industria chimică dar și a materialelor exercită asupra mediului influențe negative care se manifestă în primul rând prin degradarea condițiilor de viață ale oamenilor dar și prin efectele ireversibile ale transformărilor climatice cu efecte din cele mai devastatoare asupra mediului înconjurător. Transformarea materiilor prime în produs finit, ținând cont în primul rând de aceste două considerente presupune exploatarea la maxim a unor cantități reduse de materii prime și un consum energetic cât mai scăzut.

Performanțele care trebuie să le îndeplinească aceste materiale au direcționat cercetarea către metode neconvenționale de sinteză. Astfel preocupările specialiștilor din domeniu sunt în principal orientate înspre un control cât mai eficient al purității, omogenității, porozității, dimensiunii granulelor, distribuției granulometrice, morfologiei, compoziției fazale și nu în ultimul rând texturii produsului respectiv. Toți acești factori influențând în mod decisiv caracteristicile produsului dorit, într-un cuvânt proprietățile fizice și chimice ale produselor. Principala caracteristică a materialelor cu proprietăți dirijate este aceea că prin utilizarea unor metode de sinteză diferite, unul și același material, având aceeași compoziție chimică și structură cristalografică, prezintă proprietăți diferite.

În consecință, alegerea celei mai potrivite metode de obținere și identificarea condițiilor optime de sinteză permit depășirea sau minimalizarea dezavantajelor inerente oricărei metode de sinteză, asigurând totodată premisele maximizării avantajelor acesteia.

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

Caracteristica de bază a metodei combustiei este atingerea temperaturilor înalte de sinteză într-un timp foarte scurt de ordinul secundelor, datorită căldurii degajate de către o reacție puternic exotermă, putându-se atinge temperaturi de până la 3500K.

Un alt avantaj major al acestei metode este faptul că energia necesară realizării procesului chimic provine de la reacția în sine, prin autocombustie și nu de la o sursă exterioară de căldură, fiind astfel redusă considerabil cantitatea de energie consumată.

Cercetările din ultimele trei decenii au scos în evidență faptul că reacțiile de tipul combustiei autopropagate sunt procese complexe, care depind de o serie de factori cum sunt: temperatura de inițiere a reacției, natura agentului oxidant, natura combustibilului, prezența unor adaosuri cu rol de mineralizator, cantitatea de apă din amestecul reactant, presiunea sau viteza de încălzire a reactanților, etc.

Deoarece asupra acestor factori operatorul poate interveni în limite largi, interesul față de această metoda neconvențională a crescut semnificativ de la an la an [66,67].

Primul document cuprinzător despre metoda combustiei este publicat în anul 1967 de către Merzhanov, Borovinskaya și Shkiro, care descrie fenomenul "Solid Flame Phenomenon", ca o reacție într-o fază condensată, care ar putea fi utilizat pentru sinteza mai multor materiale ceramice și intermetalice [67]. În această lucrare autori au demonstrat principiul "solid -flame" prin reacții între metale de tranziție și bor, carbon sau azot. La nivel mondial această lucrare este considerată ca fiind punctul de plecare a unei noi metode de sinteză neconvențională. Profesori Merzhanov și Borovinskaya împreună cu colectivul institutului de Chimie Fizică al Uniunii Sovietice din Chernogolovka au continuat cercetările în această direcție [68-76] prin cercetare experimentală și teoretică pentru a elucidă fenomenele care au loc în procesele de tip SHS (**S**elf-propagating **H**igh Temperature **S**ynthesis), dezvoltând totodată mai multe tehnici și echipamente necesare implementării acestora la scară industrială, fiind obținute primele piese cu geometrie precisă și acoperiri cu diferite grosimi. Ordonând într-o manieră cronologică evoluția cercetărilor din cadrul SHS se disting următoarele etape [77].

- ✓ **1967** descoperirea proceselor de tip SF și SHS în vid, atmosferă inertă sau în mediul cu reactant gazos.
- ✓ **1975** adaptarea proceselor SHS în atmosferă reducătoare, realizarea unor straturi de acoperire prin metoda SHS, combinarea proceselor SHS cu procedee de turnare-centrifugare.
- ✓ **1976** sudarea materialelor refractare prin SHS.
- ✓ **1978** combinarea proceselor SHS cu sinterizarea concomitentă, la înaltă presiune ($P_{\text{gaz}} > 10^8 \text{ Pa}$).
- ✓ **1980** combinarea proceselor SHS cu aplicarea unor unde de șoc.
- ✓ **1981** combinarea proceselor SHS cu fasonarea prin extrudare.
- ✓ **1986** combinarea proceselor SHS cu utilizarea unui mediu gazos pe post de vector de transport.
- ✓ **1988** profesorul K.C. Patil, din India, prezintă un aspect particular al metodei combustiei în care combustibilul sau agentul reducător este un compus organic iar agentul oxidant este reprezentat de azotați ai metalelor dorite. Numind această variantă **LCS** (**L**ow Temperature **C**ombustion **S**ynthesis), deoarece inițierea procesului de combustie se realizează de regulă prin încălzirea rapidă a soluției conținând amestecul de materii prime la temperatură relativ joasă 500°C [78].

Caracterul puternic exoterm al reacției asigură pe de-o parte evoluția acesteia în varianta auto-propagată [79-81], iar pe de altă parte, datorită temperaturii ridicate care se atinge în sistemul reactant, peste 1000°C, favorizează formarea compusului dorit.

În faza incipientă a cercetărilor, o terminologie frecvent utilizată pentru a desemna metoda SHS, a fost "metoda combustiei" ("**C**ombustion **S**ynthesis" – **CS**). Ulterior, odată cu diversificarea condițiilor, aplicațiilor și nu în ultimul rând, al gamei de sisteme în care se pot desfășura reacții de combustie auto-propagate, a devenit

necesară realizarea unei diferențieri între CS și SHS, care s-a materializat într-o direcție independentă de cercetare.

2.2. Factori care influențează desfășurarea reacțiilor de combustie cu combustibil organic

Deoarece chimismul procesului de combustie nu se reduce doar la fenomenologia combustiei, în sensul că pe lângă fenomenele de descompunere termică și oxidarea combustibilului au loc și o serie de procese fizice și chimice care duc la sinteza unor materiale orientate spre anumite aplicații: industria materialelor de construcții, industria electrică și electronică, materiale ceramice medicale, etc., este evident necesară cunoașterea transformărilor fizice și mai ales chimice care le prezintă atât azotații alcalino-pământoși cât și combustibilii utilizați în metoda de sinteză prin combustie utilizând combustibili organici.

Alegerea materiilor prime reprezintă primul pas în obținerea unui anumit produs prin metoda combustiei, indiferent dacă este vorba despre un oxid, compus oxidic sau soluții solide. În metoda combustiei materiile prime sunt reprezentate de agentul oxidant și agentul reducător. Cunoașterea caracteristicilor fizico-chimice a fiecărui azotat respectiv a fiecărui combustibil sunt indispensabile în vederea alegerii corecte a perechilor azotat/combustibil.

Interesul crescut pentru această metodă neconvențională de sinteză se datorează în mare parte gamei diversificate de variabile prin intermediul cărora procesele de combustie pot fi conduse și dirijate astfel încât caracteristicile produsului de reacție obținut prin această metodă se pot regla în limite destul de largi.

Din multitudinea acestor parametri care, într-un fel sau altul, își exercită influența asupra unei reacții de combustie, un loc aparte îl ocupă: natura agentului oxidant și a combustibilului, raportul molar combustibil/oxidant, prezența unor adaosuri, de tipul NH_4NO_3 sau $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, temperatura de inițiere și viteza de încălzire, volumului amestecului de materii prime, cantitatea de solvent (apă) din amestecul de materii prime, presiunea [82,83] care sunt prezentate schematic în figura 2.1.

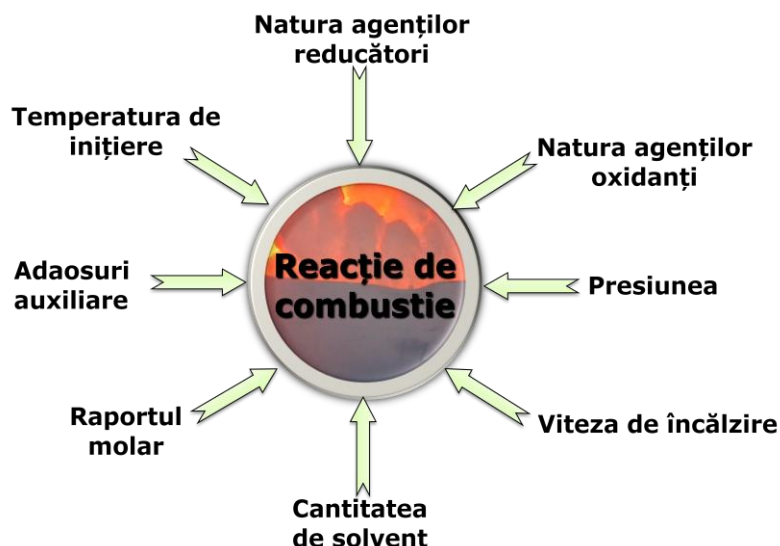


Fig. 2.1. Factori care influențează reacțiile de combustie.

Cunoașterea modului în care toți acești factori influențează desfășurarea proceselor de combustie și nu în ultimul rând caracteristicile produsului finit este de cea mai mare importanță și reprezintă punctul de plecare în etapa de optimizare.

În alegerea materiilor prime mai trebuie ținut cont și de alte criterii cum sunt: solubilitatea în apă, temperatura de descompunere și nu în ultimul rând de natura chimică a produșilor secundari de reacție - în special gazele care rezultă în urma combustiei.

Totodată cunoașterea procesele redox care au loc între azotații metalici și combustibili și care stau la baza sintezelor compușilor proiectați sunt strâns legate de reacțiile de descompunere termică ale reactanților. Astfel pentru a permite o mai bună înțelegere a diferențelor de comportare între amestecurile formate din azotați diferiți și combustibili diferiți sunt necesare analize termice pentru fiecare azotat respectiv combustibil folosit separat și ulterior analize termice pentru amestecuri binare formate din azotați și combustibili.

Analiza termică reprezintă o sumă de metode de investigare la care proprietăți fizice sau chimice ale unei substanțe, ale unui amestec de substanțe sau/și a unor produse de reacție sau amestecuri de produse de reacție sunt măsurate ca o funcție de temperatură sau de timp. Pentru a realiza tehnic aceste determinări temperatura produsului analizat este modificată după un program bine stabilit și bine controlat. Pe tot parcursul modificării temperaturii este măsurată continuu proprietatea fizică urmărită, rezultatul fiind de obicei un grafic obținut automat (termogramă) ce conține pe ordonată modificarea proprietății fizice iar pe abscisă modificarea de temperatură. Substanțele chimice și materialele prezintă o serie de puncte caracteristice. Obiectul analizei termice instrumentale îl reprezintă punerea în evidență prin mijloace aparative a acestor transformări în funcție de

temperatură. Toate aceste transformări prezintă o importanță deosebită în vederea caracterizării materiilor prime.

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

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

Kingsley [84] și Patil au atras atenția asupra importanței pierderilor de căldură, care depind în mare măsură de raportul dintre cantitatea de amestec reactant și volumul recipientului în care are loc reacția.

La rândul lor, Mukasyan [85] și colaboratorii săi au arătat că temperatura maximă atinsă în timpul reacției și durata reacției sunt două elemente cheie care controlează proprietățile pulberii rezultate, în special caracterul amorf sau cristalin și dimensiunea granulelor produsului de reacție. Stabilirea celor mai favorabile condiții de sinteză în vederea obținerii compusului dorit se face experimental, deoarece aceste condiții diferă de la un caz la altul.

Ekambaram [86] și Patil au obținut Y_2O_3 prin metoda combustiei și au constatat că suprafața specifică a pulberii rezultate depinde de tipul combustibilului utilizat, argumentând aceasta prin exotermicitatea diferită a reacțiilor de combustie și prin volumul diferit de gaze care se formează.

Ozuna [87] și colaboratorii săi au arătat că presiunea la care se desfășoară reacția de combustie joacă un rol important în obținerea produsului de reacție cu caracteristicile dorite, în mod deosebit asupra dimensiunii granulelor.

2.2.1. Natura agentului oxidant

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

În metoda combustiei, agentul oxidant este compusul care aduce cu sine cationul metalic dorit. Cu alte cuvinte, acel compus care se utilizează ca sursă pentru cationii metalelor dorite trebuie să prezinte un pronunțat caracter oxidant.

Gama reactanților care se pot folosi ca sursă pentru cationii vizați și care indeplinesc această condiție este destul de limitată. Cele mai importante clase de compuși care satisfac această condiție eliminatorie sunt: azotații, clorații, perclorații, peroxizii și sulfații.

Atunci când se i-au în considerare și alte criterii cum ar fi: solubilitatea în apă, temperatura de descompunere și nu în ultimul rând natura chimică a produșilor secundari de reacție – în special a gazelor care rezultă în urma combustiei – se constată că singura clasă de compuși care răspunde favorabil acestor cerințe este cea a azotaților.

Utilizarea azotaților metalici în amestec cu un combustibil adecvat are marele avantaj de a produce gaze fără risc mare de toxicitate: CO₂, H₂O și N₂ [88].

Spre deosebire de clorați, perclorați și sulfați, care prin descompunere generează diverși compuși ai clorului (HCl, compuși clorurați) sau ai sulfului (S, H₂S, SO_x), contribuind pe de-o parte la impurificarea produsului de reacție iar pe de altă parte la eliminarea în atmosferă a unor gaze toxice. În domenii cum sunt: pirotehnice, propelanților și explozibililor clorații, perclorații și peroxizii se utilizează frecvent ca agenți oxidanți deoarece prin încălzire aceștia eliberează oxigen, care este utilizat în procesele redox ce au loc [89].

Având în vedere aceste criterii, care vizează pe de-o parte latura chimică a procesului iar pe de altă parte impactul asupra mediului înconjurător, se poate afirma că, în principiu, agentul oxidant este impus de compoziția chimică a produsului de reacție, cei mai frecvent utilizați compuși fiind azotații metalelor corespunzătoare.

De exemplu, obținerea Al₂O₃ prin metoda combustiei presupune utilizarea ca sursă de Al³⁺ a Al(NO₃)₃ în amestec cu diverși combustibili. La fel se procedează și în cazul în care se urmărește sinteza unor compuși oxidici sau a unor soluții solide, punctul de plecare fiind reprezentat de azotații metalici care aduc în sistemul reactant cationii doriți. Pornind de la un amestec de Al(NO₃)₃·9H₂O, Zn(NO₃)₂, Co(NO₃)₂ și uree, Mimani [90,91] și Gosh au obținut prin metoda combustiei pigmenți albaștrii, cu structură spinelică, Zn_{1-x}Co_xAl₂O₄, în care cromoforul este Co²⁺ în coordonare tetraedrică.

Azotații metalici sunt cei mai des folosiți agenți oxidanți datorită prezenței azotului la cifra de oxidare +5, aceștia au un caracter puternic oxidant, punând în libertate oxigen când sunt încălzii. Stabilitatea termică a azotaților metalici scade în ordinea: azotați alcalini, alcalino-pământoși, azotați ai metalelor tranziționale ea depinzând de natura cationului metallic.

Azotații metalelor grele la încălzire, (2.1) se descompun în oxidul metalului respectiv, dioxid de azot și oxigen, azotații metalelor alcaline (2.2) se descompun în azotiți și oxigen.



Cel puțin teoretic, la descompunerea termică a azotaților metalici se pot obține diverși compuși ai azotului, în funcție de gradul de reducere a N⁺⁵: NO₂, NO,

2.2. - Factori care influențează desfășurarea reacțiilor de combustie cu combustibil organic 31

N_2O , N_2 [92]. În sinteza aluminatului tricalcic [26], de exemplu, pornind de azotații de calciu și aluminiu dozați în raport stoichiometric, ipotetic vorbind, sunt posibile următoarele reacții (2.3÷2.6):



$$\Delta_{r1}G_{298}^0 = 461,95 \text{ kJ}$$



$$\Delta_{r2}G_{298}^0 = 1077,10 \text{ kJ}$$



$$\Delta_{r3}G_{298}^0 = 1087,03 \text{ kJ}$$



$$\Delta_{r4}G_{298}^0 = 1500,67 \text{ kJ}$$

Din calculele termodinamice ale variației de entalpie liberă se observă că la 298 K pentru toate cele patru reacții $\Delta_r G_{298}^0$ este pozitiv. Comparând între ele valorile $\Delta_r G_{298}^0$, se poate deduce că prin creșterea temperaturii amestecului, până când formarea C_3A va deveni posibilă, reacția (2.3) va fi cea mai favorizată termodinamic. Cu toate că reducerea N^{5+} la N^0 este procesul favorizat din punct de vedere termodinamic, experiența arată că la încălzirea unui amestec de azotați de calciu și de aluminiu, formarea NO_2 este mai mult decât evidentă, gazele rezultate având o culoare brun-roșcată și miros înțepător. În același timp, nu este exclusă nici formarea celorlalți oxizi de azot: N_2O și NO . Așadar, în pofida faptului că din punct de vedere termodinamic N^{5+} din anionul azotat ar trebui să se reducă până la N^0 , factorii cinetici sunt cei care joacă rolul determinant, favorizând formarea NO_2 și nu a N_2 .

Din acest punct de vedere, metoda combustiei prin specificul ei, are meritul de a asigura, în anumite condiții, reducerea practic integrală a N^{5+} la N^0 . Motivul îl reprezintă utilizarea combustibilului, care datorită prezenței în moleculă a unor specii cu caracter reducător mai pronunțat decât O^{2-} asigură reducerea N^{5+} la N^0 . În principal este vorba de azot, aflat la diverse numere de oxidare (-3 în uree, glicină, alanină, -2 în carbohidrazidă, hidrazină etc.) dar și de carbon aflat la diverse stări de oxidare (+1 în glicină, 0 în alanină, etc.).

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

Caracterul puternic oxidant pe care îl manifestă azotații metalici, ca de altfel toți compușii care conțin azot la numărul maxim de oxidare, +5, se datorează tendinței ridicate de reducere a acestuia. La aceasta se adaugă geometria favorabilă a anionului azotat, cu cei trei atomi de oxigen ocupând vârfurile unui triunghi echilateral în al cărui centru se află atomul de azot figura 2.2.

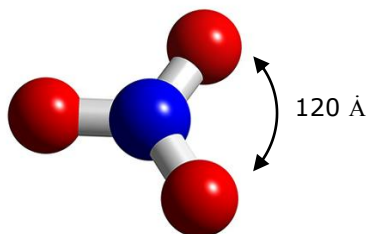


Fig. 2.2. Structura anionului azotat.

Anionului azotat având o structură plană și simetrică permite accesul destul de ușor al agentului oxidant, astfel nu crează probleme majore prin împiedecarea sterică [93].

Solubilitatea ridicată față de apă pe care azotații o prezintă duce la atingerea gradului maxim de omogenitate, corespunzător soluțiilor, iar temperaturile de descompunere și respectiv de topire nu sunt foarte ridicate. Deși moleculele de apă de cristalizare nu influențează comportarea redox a azotatului metalic [39] azotații cu apă de cristalizare sunt de preferat în locul celor anhidrii în ceea ce privește solubilitatea.

Prin puterea oxidantă, sau caracterul oxidant al azotaților metalici se urmărește comportarea redox a acestora. Făcând apel la conceptele folosite în chimia propelanților, puterea oxidantă a unui anumit azotat metalic se poate exprima prin intermediul sumei algebrice a cifrelor de oxidare corespunzătoare fiecărei specii prezente în azotatul respectiv, cu precizarea că azotului i se atribuie valoarea 0, iar prezența apei de cristalizare nu modifică puterea reductoare a azotatului [94].

Se observă din tabelul 2.1, că odată cu creșterea cifrei de oxidare a cationului metalic, crește puterea oxidantă a azotatului, această evoluție explicându-se prin cantitatea tot mai mare de anioni azotat legați de un cation metalic, ceea ce înseamnă mai mult N^{5+} prezent în structura azotatului metalic respectiv.

Tabelul 2.1. Puterea oxidantă a unor azotați metalici.

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

Chiar dacă azotații metalici sunt cei mai importanți agenți oxidanți folosiți, există și unele excepții, cum este cazul dicromatului de amoniu, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [95], care se descompune auto-catalitic puternic exoterm, conform reacției (2.7).



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

Pentru a studia rolul și importanța agentului oxidant asupra formării Li_2MO_3 , unde $\text{M} = \text{Ti}$ sau Zr , Cruz [96] și colaboratorii săi au recurs la înlocuirea azotaților metalici frecvent utilizați în metoda combustiei, cu oxizi sau hidroxizi ai metalelor dorite, combustibilul folosit fiind ureea. În acest caz, agentul oxidant care ar trebui să asigure oxidarea ureei este oxigenul atmosferic. Cum era de așteptat, rezultatele obținute de aceștia au arătat faptul că nu se produce nici o reacție de tipul combustiei, între probele obținute prin metoda clasică și cele obținute prin "metoda combustiei" nefiind diferențe semnificative.

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

2.2.2. Natura agentului reducător

Combustibili organici reprezintă agentul reducător, ei fiind cei care determină temperatura maximă atinsă în timpul combustiei respectiv volumul de gaze degajate, este evident că alegerea rațională a unui anumit tip de combustibil reprezintă o problemă foarte importantă. Caracterul de maximă importanță care revine alegerii combustibilului reiese din faptul că, utilizând diverși combustibili în sinteza unuia și aceluiași compus se poate acționa asupra gradului de cristalinitate, cât și asupra dimensiunilor granulelor rezultate.

Un bun combustibil trebuie să îndeplinească următoarele cerințe [82,95,97]:

- să prezinte un caracter reducător;
- să nu genereze gaze toxice;
- să nu reacționeze violent;
- să acționeze ca agent de chelatizare în raport cu cationi metalici.

Condiția de a acționa ca agent de chelatizare în raport cu cationii metalici fiind impusă din considerente de omogenitate, pentru a preveni fenomenul de dezamestecare, datorat cristalizării individuale a componentelor în faza de eliminare a solventului, cunoscut fiind faptul că formarea unor combinații complexe ale cationilor metalici contribuie la creșterea solubilității acestora [98-100]. Pentru ușurința cu care formează combinații complexe cu anumiți cationi metalici glicina și aminoacizii în general sunt cei mai cunoscuți. Efectul de chelatizare al glicinei este folosit frecvent valorificat în obținerea îngrășămintelor chimice, unde acidul

aminocetic îl manifestă în raport cu cationi metalici de tipul Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , K^{2+} , Zn^{2+} [101,102].

Unul din factorii importanți care influențează formarea cât și morfologia compusului dorit stabilit de către Li [103] și colaboratori săi, îl reprezintă faptul că pentru cationi metalici diferiți, combustibili organici cu diverse grupări funcționale (amino-, carboxil, etc.) au o putere de complexare diferită.

Un alt factor important care influențează formarea fazei dorite îl reprezintă energia eliberată în urma reacției exoterme dintre azotații metalici și combustibili, care diferă de la caz la caz și anume cu cât temperatura din sistemul reactant este mai ridicată, cu atât echilibrul este deplasat în sensul formării compusului proiectat.

Totodată dimensiunea granulelor produsului principal de reacție depinde într-o mare măsură de timpul de reacție efectivă a procesului de combustie, de regimul după care aceasta se desfășoară: explozie, ardere cu flacără, ardere mocnită, de cantitatea diferită de gaze de combustie eliberate în timpul reacției. Exotermicitatea diferită și implicit de temperatura diferită din sistemul reactant în literatura de specialitate sunt explicația pentru dimensiunea diferită a granulelor [39].

Cercetările au demonstrat faptul că caracteristicile morfologice și structurale ale produșilor finiți sunt influențate direct de gazele de ardere G , generate în timpul combustiei dar și de puterea reducătoare R , diferită a combustibililor, aceștea fiind în general compuși ai azotului care diferă între ei prin puterea reducătoare [94], tabelul 2.2.

Tabelul 2.2. Combustibili frecvent utilizați în metoda combustiei.

Combustibil	Reacția de oxidare	Puterea reducătoare a combustibilului	Cantitatea de gaze, G [moli]	R/G^* [mol^{-1}]
$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$	$1 \cdot 4 + 4 \cdot 1 + 2 \cdot 0 - 1 \cdot 2 = 6$	4,00	1,50
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 + 9/4\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 5/2\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{N}_2$	$2 \cdot 1 + 5 \cdot 1 + 1 \cdot 0 - 2 \cdot 2 = 9$	5,00	1,80
$\beta\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2 + 15/4\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 7/2\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{N}_2$	$2 \cdot 1 + 1 \cdot 7 + 1 \cdot 1 - 2 \cdot 2 = 15$	7,00	2,14

R/G^* – reprezintă raportul dintre puterea reducătoare și cantitatea de gaze de combustie, generate prin oxidarea unui mol de combustibil cu O_2 .

Puterea reducătoare sau caracterul reducător a unui combustibil este o caracteristică intrinsecă a moleculei acestuia și reprezintă însumarea speciilor cu caracter reducător, susceptibile la oxidare. La alegerea combustibilului trebuie ținut cont de această putere reducătoare mai ales în vederea stabilirii stoichiometriei reacției.

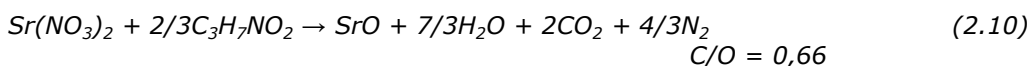
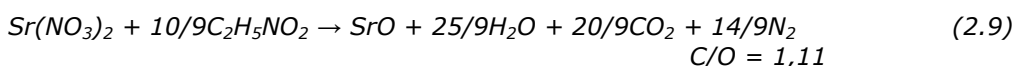
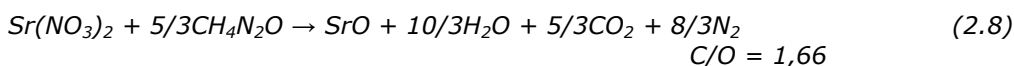
La procesele de oxidare cele mai frecvente specii care participă sunt:

- ✓ **azotul**, aflat la diferite numere de oxidare: -3 în uree, glicină, alanină. -2 în carbohidrazidă, hidrazină etc.;
- ✓ **carbonul**, aflat la diverse cifre de oxidare: +1 în glicină, 0 în alanină etc.

Ținând cont de faptul că, cel puțin din punct de vedere termodinamic, cei mai favorizați produși de oxidare ai azotului respectiv carbonului, aflați la diverse numere de oxidare, sunt N_2 respectiv CO_2 , rezultă că în cazul compușilor care conțin carbon la o cifră de oxidare diferită de +4, așa cum este cazul glicinei și alaninei, la procesele de oxidare participă pe lângă N^{3-} și C^{+1} (glicină) sau C^0 (alanină) din molecula combustibilului. Cu alte cuvinte, spre deosebire de uree, care își manifestă caracterul reducător exclusiv prin N^{3-} , glicina și alanină își exercită caracterul reducător atât prin N^{3-} cât și prin C^{+1} (glicină), respectiv C^0 (alanină) [26, 45, 103-105].

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

De exemplu, în cazul $Sr(NO_3)_2$, după cum se observă și din ecuațiile chimice aferente, raportul stoichiometric combustibil/azotat metalic este maxim în cazul utilizării ureei ca și combustibil (2.8), intermediar în cazul glicinei (2.9) și minim în cazul alaninei (2.10), în acord cu puterea reducătoare a celor trei combustibili.



unde:

C - nr. de moli de combustibil;

O - nr. de moli agent oxidant.

Această evoluție a caracterului reducător în cazul aminoacizilor este explicabilă dacă se are în vedere faptul că odată cu creșterea catenei hidrocarbonat de la glicină la alanină, crește caracterul reducător al moleculei aminoacidului.

În condițiile în care este vorba despre aminoacizi care conțin o singură grupare amino, așa cum este cazul glicinei sau alaninei, această intensificare a caracterului reducător [27] nu poate fi atribuită decât creșterii ponderii carbonului la procesele de oxidare figura. 2.3.

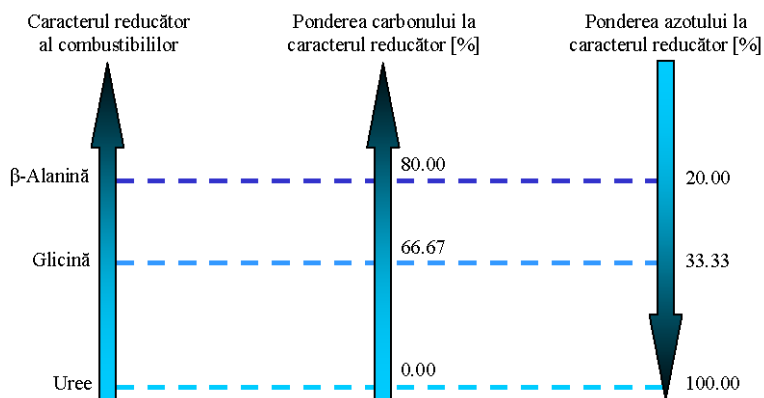


Fig. 2.3. Evoluția caracterului reducător în cazul ureei, glicinei și β -alaninei.

Altfel spus, pe măsură ce catena hidrocarbonat e mai lungă se înregistrează o scădere a ponderii N^{3-} la caracterul reducător al combustibilului, în timp ce carbonul deține o pondere din ce în ce mai importantă.

Un alt element, care trebuie privit cu o atenție deosebită, se referă la volumul de gaze care rezultă în urma oxidării unui mol de combustibil. Cu cât volumul gazelor de ardere este mai mare, cu atât cresc și pierderile de căldură prin convecție. În consecință, datorită temperaturii din amestecul de reacție nu foarte ridicată, pulberea rezultată va avea un caracter amorf. În plus, degajarea unui volum mare de gaze face ca produsul de reacție să fie mai voluminos, particulele obținute având dimensiuni foarte mici, de multe ori de ordinul nanometrilor.

Dimensiunea redusă a granulelor cât și volumul mare al acestora sunt o consecință a părăsirii din sistemul reactant a gazelor împiedicând procesele de sinterizare, creșterea granulelor și provocând efectul de expandare [79, 91].

Tabelul 2.3. Caracteristici ale reacțiilor dintre $Sr(NO_3)_2$ și uree, glicină respectiv β -alanina.

Combustibil	Agent Oxidant	R/G	Cantitate de gaze de combustie/mol SrO
CH_4N_2O	$Sr(NO_3)_2$	1,50	7,66
$C_2H_5NO_2$	$Sr(NO_3)_2$	1,80	6,55
$C_3H_7NO_2$	$Sr(NO_3)_2$	2,14	5,66

În această situație, analizând valorile din tabelul 2.3, se constată că de fapt odată cu creșterea catenei hidrocarbonat crește raportul R/G, respectiv scade cantitatea de gaze de combustie generate pentru a obține un mol de oxid metalic. Deci, creșterea catenei hidrocarbonat conduce pe de-o parte, într-adevăr, la intensificarea caracterului reducător al moleculei combustibilului, ceea ce se datorează în principal creșterii ponderii carbonului la procesele de oxidare, iar pe de altă parte, la scăderea raportului cantitate de gaze de combustie/mol de oxid.

2.2.3. Stabilirea raportului stoichiometric combustibil/agent oxidant

Pentru ca o reacție chimică de tipul combustiei să se desfășoare, stabilirea raportului stoichiometric sau a echivalenței dintre componenta oxidantă și cea reducătoare este de o importanță decisivă și în metoda combustiei. Se poate spune că o reacție de tipul combustiei nu are loc dacă nu este respectat acest raport optim dintre reactanți, exact ca și în cazul amestecurilor pirotehnice, propelanților și explozibililor, de asemenea caracteristicile produsului de reacție sunt direct influențate – în special dimensiunea granulelor [106,107].

Pentru egalarea unei reacții de combustie ca în cazul oricărei reacții redox o primă etapă este stabilirea proceselor de oxidare și de reducere care au loc în sistemul reactant, apoi echilibrarea balanței electronice iar în cele din urmă stabilirea bilanțului de masă. Indiferent de azotatul metalic care se folosește, procesul de reducere a N^{+5} din azotați este același cu cel prezentat în relația (2.11):



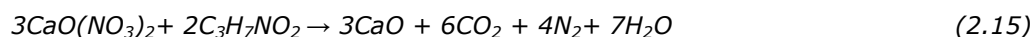
Când de utilizează combustibili care conțin N^{-3} , așa cum este cazul ureei, glicinei, alaninei sau altor compuși, oxidarea N^{-3} la N^0 se realizează conform ecuației (2.12):



Combustibili care își manifestă caracterul reducător nu doar prin N^{-3} (cazul ureei), ci și prin carbonul aflat la o cifră de oxidare diferită de +4 (Ex. C^{+1} – glicină, C^0 – alanină), procesele de oxidare fiind descrise de relațiile (2.13) și (2.14).



Pentru exemplificare sunt prezentate în continuare procesele redox care au loc în cazul reacției de combustie între β -alanină și azotat de calciu (reacția 2.15):



Jain și colaboratorii [106] au elaborat o nouă metodă, mai simplă, care permite calculul cu exactitate al necesarului de combustibil care poate reacționa cu un mol de agent oxidant ea fiind numită metoda valențelor sau metoda lui Jain după numele celui care a elaborat-o. Metoda constă în stabilirea unui bilanț, a unui

echilibru energetic între valențele elementelor prezente în agentul oxidant, pe de-o parte, și în combustibil, pe de altă parte. Valențele care se folosesc în calculul acestui bilanț sunt cele specifice elementelor prezente în produșii care rezultă în urma unei reacții de combustie, și anume: CO₂, H₂O și N₂ [90].

În cazul metodei combustiei, cationii prezenți în azotații metalici utilizați pe post de agenți oxidanți intră în calcul ca specii reducătoare, având valența egală cu valența lor proprie. În consecință, valențele celor mai des întâlnite elemente prezente în amestecul de combustibil - agent oxidant sunt următoarele: C = +4, H = +1, O = -2, N = 0, M¹⁺ = +1, M²⁺ = +2, M³⁺ = +3, M⁴⁺ = +4 etc.

Modul cel mai elegant de a exprima stoichiometria dintre componenta oxidantă și cea reducătoare: raportarea necesarului de combustibil la un mol de agent oxidant este descris de ecuația (2.18):

$$\varphi = \frac{\text{puterea oxidantă a agentului oxidant (O)}}{\text{puterea reducătoare a combustibilului (C)}} \quad (2.18)$$

În tabelul 2.4, este prezentat modul în care se poate stabili raportul stoichiometric pentru reacțiile dintre Sr(NO₃)₂ și uree, glicină respectiv alanină.

Tabelul 2.4. Stabilirea stoechiometriei unor reacții de combustie prin metoda valențelor.

Combustibil	Puterea reducătoare, R	Agentul oxidant	Puterea oxidantă, O	$\varphi = O/R$
Uree: CH ₄ N ₂ O	1·4 + 4·1 + 2·0 - 1·2 = 6	Sr(NO ₃) ₂	1·2 + 2·(1·0 - 3·2) = - 10	1,66
Glicină: C ₂ H ₅ NO ₂	2·4 + 5·1 + 1·0 - 2·2 = 9	Sr(NO ₃) ₂	1·2 + 2·(1·0 - 3·2) = - 10	1,11
Alanină: C ₃ H ₇ NO ₂	3·4 + 7·1 + 1·0 - 2·2 = 15	Sr(NO ₃) ₃₂	1·2 + 2·(1·0 - 3·2) = - 10	0,66

Se observă că, în funcție de combustibilul utilizat, sau mai exact în funcție de puterea reducătoare a combustibilului folosit, pentru a asigura transformarea integrală a unui mol de Sr(NO₃)₂ în SrO este nevoie de: 1,66 moli de uree (CH₄N₂O), 1,11 moli de glicină (C₂H₅NO₂) sau 0,66 moli de alanină (C₃H₇NO₂).

Din păcate această metoda nu oferă informații despre speciile chimice implicate în procesele de oxido-reducere, indiciu extrem de util pentru a explica uneori impurificarea produsului de reacție cu resturi de carbon rezidual, C⁰, provenit din oxidarea parțială a combustibililor care conțin C la o cifră de oxidare diferită de +4.

Foarte importantă de amintit este faptul că o reacție de combustie nu are loc pentru orice raport molar combustibil/oxidant, adică omogenizarea unor cantități aleatoare de agent oxidant și combustibil nu garantează inițierea și evoluția unui proces de combustie în varianta auto-propagată.

Modul în care este influențată temperatura maximă din sistemul reactant de către raportul molar combustibil/oxidant este intens dezbătut în literatura de specialitate.

Autori precum Mimani [90], Segadaes [107], Aruna [108] sau Jayalakshmi [109] susțin că, energia eliberată într-un proces de combustie este maximă pentru un raport molar combustibil/oxidant corespunzător celui stoichiometric. Altfel spus, cea mai mare temperatură se va înregistra în condițiile proiectării și punerii în aplicare a unor rețete în care combustibilul și agentul oxidant se află în raport molar stoichiometric. Prin urmare, între temperatura din amestecul de reacție și raportul molar combustibil/oxidant nu există o dependență direct proporțională, ci una parabolică figura 2.4.

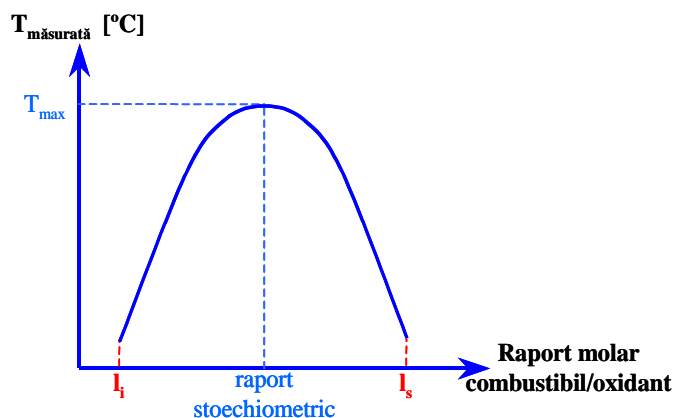


Fig. 2.4. Variația temperaturii de combustie cu raportul combustibil/oxidant.

Conform lui Berger [89] și Richards [110], s-a calculat și poate fi dovedit experimental că într-adevăr energia eliberată într-un proces de combustie este maximă pentru un raport molar combustibil/oxidant identic cu cel stoichiometric, iar reprezentarea grafică a dependenței temperatură – raport molar combustibil/oxidant este o parabolă figura 2.4.

Jung [111] și colaboratorii săi, sau McKittrick [82] și colaboratorii săi, declară că temperatura din amestecul de reacție este cu atât mai ridicată cu cât valoarea raportului molar combustibil/oxidant este mai mare, argumentând prin faptul că utilizând o cantitate mai mare de combustibil se atinge o temperatură mai ridicată. Conform acestor autori, ar exista o relație de directă proporționalitate între valoarea raportului molar combustibil/oxidant și temperatura din sistemul reactant.

Pentru orice raport diferit de cel stoichiometric, intervine principiul reactantului limitativ, adică reactantul aflat într-o cantitate mai mică decât cea dictată de stoechiometria reacției. Din acest punct de vedere există două situații:

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

Pe de altă parte însă, atunci când se elaborează rețete în care raportul combustibil/oxidant este mai mic decât cel stoichiometric, trebuie să se țină cont de apariția unui dezavantaj major: formarea oxizilor de azot ca urmare a descompunerii azotaților metalici nereacționați [113].

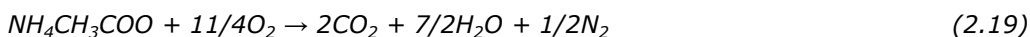
2.2.4. Influența unor adaosuri cu rol auxiliar

Introducerea unor adaosuri în sistemul reactant se face cu scopul de a influența anumite caracteristici ale produsului de reacție, cu ajutorul lor putându-se acționa asupra: vitezei de reacție, cantității de gaze de combustie, temperaturi din sistemul reactant, conținutului de carbon rezidual respectiv dimensiunilor granulelor rezultate.

O problemă de mare importanță în cazul utilizării combustibililor care conțin carbon la o altă cifră de oxidare decât cea maximă, +4, așa cum sunt: glicina, alanina sau acidul citric este impurificarea produsului de reacție cu carbon rezidual, provenit din degradarea parțială a acestora [45, 83, 103, 105, 108, 115]. Asigurarea unui surplus de oxigen prin introducerea unor materii prime care prin descompunere să asigure oxidarea cât mai avansată sau totală a carbonului rezidual reprezintă o soluție la această problemă. Cel mai des utilizat furnizor de oxigen este NH_4NO_3 (azotatul de amoniu), care nu este un combustibil în sine, dimpotrivă, este un slab agent oxidant [108, 114, 116].

Mai există situații cum este obținerea prin metoda combustiei a $\text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, unde în ciuda exotermicității ridicate a reacției de combustie, temperatura maximă care se dezvoltă în sistemul reactant este insuficientă pentru a asigura formarea titanatului de aluminiu. Adaosurile controlate de NH_4NO_3 fac ca reacția să devină mai energică, crescând suficient temperatura maximă atinsă în amestecul de materii prime astfel încât formarea Al_2TiO_5 decurge fără probleme [115]. Există și situații când nu se dorește ridicarea temperaturii din amestecul de reacție, știut fiind faptul că în condiții de temperatură ridicată, suprafața specifică a pulberilor rezultate scade ca urmare a proceselor de recristalizare, creștere a granulelor și sinterizare. De exemplu, în sinteza unor materiale nano-compozite de tipul $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, folosirea ureei pe post de combustibil conduce la obținerea unor pulberi cu suprafață specifică de $2.6 \text{ m}^2/\text{g}$ și granule cu dimensiuni de $\approx 37 \text{ nm}$ [108]. Prin utilizarea unui amestec de combustibili (uree + glicină) și introducerea unor adaosuri suplimentare (acetat de amoniu și azotat de amoniu) se obțin pulberi cu suprafață specifică de $7.7 \text{ m}^2/\text{g}$ și granule de $\approx 9 \text{ nm}$ [108].

Se poate justifica această diferență prin folosirea acestui amestec de combustibili, dar mai ales prin introducerea acetatului de amoniu în amestecul de materii prime, menit să reducă exotermicitatea procesului și deci să contribuie la scăderea temperaturii. De altfel, acetatul de amoniu se și utilizează în stingerea incendiilor pe post de agent extingtor. În felul acesta, odată cu creșterea conținutului de acetat de amoniu din amestecul de materii prime scade exotermicitatea procesului prin consumarea unei părți din entalpia de reacție cu arderea anionului acetat (2.19). În consecință, scade temperatura maximă din sistemul reactant și crește suprafața specifică a pulberii rezultate [108].



Dacă ne referim doar la cantitatea de gaze care se degajă, putem spune că indiferent dacă se folosește ca adaos azotatul de amoniu sau acetatul de amoniu se produce o creștere a acesteia, care se va reflecta în suprafața specifică mai ridicată a pulberii rezultate. Spre exemplu, Civera [81] și colaboratorii săi au constatat o creștere a suprafeței specifice a pulberii de LaMnO_3 de la $4 \text{ m}^2/\text{g}$ la $20 \text{ m}^2/\text{g}$ ca urmare a introducerii unui adaos de NH_4NO_3 la amestecul de azotați metalici și uree.

Din punct de vedere al modului cum decurge procesul de combustie: mai repede sau mai lent, cu apariția unei zone incandescente și chiar a flăcărilor sau procesul este doar o ardere mocnită (înăbușită), creșterea sau scăderea temperaturii din sistemul reactant, aceste adaosuri vor influența în mod cât se poate de diferit și decisiv.

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

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

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

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

2.2.5. Temperatura de inițiere

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

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

- temperatura de inițiere, T_i .

Relația generală dintre cele trei temperaturi este descrisă de inegalitatea (2.20):

$$T_{ad} > T_c \gg T_i \quad (2.20)$$

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

Se poate afirma că, într-adevăr o reacție auto-propagată este în mod obligatoriu și una exotermă, în schimb reciproca nu este valabilă și nu are acoperire în practică. Spre exemplu, reacția de obținere a materialelor compozite în sistemul AlN-SiC [88], pornind de la Si_3N_4 , Al și C prin varianta SHS, cu toate că este o reacție puternic exotermă, având valoarea T_{ad} cu mult peste 1800 K, nu este auto-propagată, în timp ce reacția (2.7) de descompunere a $(NH_4)_2Cr_2O_7$ [95] deși are valoarea T_{ad} cu mult sub 1800 K totuși decurge în variantă auto-propagată.

În pofida acestor excepții notabile, atât în cazul SHS cât și în cazul LCS, valoarea T_{ad} continuă să rămână criteriul utilizat aproape la unison pentru aprecierea teoretică a posibilității de desfășurare a reacțiilor de combustie în varianta auto-propagată. Pentru o reacție chimică dată, temperatura adiabatică se poate calcula cu ajutorul relației (2.21) cunoscând caracteristicile fizice și termodinamice ale reactanților și produșilor de reacție [82, 95]:

$$T_{ad} = T_0 + \frac{\Delta H_{f,r} - \Delta H_{f,p}}{c_p} \quad (2.21)$$

Unde: $T_0 = 298$ K, $\Delta H_{f,r}$ și $\Delta H_{f,p}$ reprezintă entalpiile de formare ale reactanților și produșilor de reacție;

c_p = este suma capacităților calorice la presiune constantă ale produșilor de reacție.

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

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

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

Valoarea temperaturii de combustie este cu adevărat importantă prin prisma faptului că de ea depinde formarea compusului dorit. Dacă se ia în discuție, de exemplu, cazul compușilor oxidici sau cel al soluțiilor solide oxidice, este bine cunoscut faptul că formarea acestora se realizează prin reacții în stare solidă, reacții care la rândul lor sunt puternic influențate de temperatură. Din calculul variației de entalpie liberă se poate determina temperatura minimă la care formarea compusului oxidic dorit devine termodinamic posibilă. În această situație o condiție esențială pentru obținerea compusului dorit este aceea ca temperatura de combustie specifică reacției respective să fie cel puțin egală, dacă nu mai mare decât acea temperatură minimă, la care formarea compusului proiectat este termodinamic posibilă.

Temperatura de inițiere, T_i , este temperatura minimă la care reacția odată declanșată evoluează în manieră auto-propagată. Altfel spus, inițierea unui proces de combustie se produce în momentul în care o cantitate mică, dar semnificativă, de amestec de reactanți este rapid încălzită la o temperatură superioară temperaturii la care viteza reacției chimice este suficient de ridicată pentru a rezulta o cantitate de căldură mai mare decât căldura care se pierde prin transfer termic [117]. Spre deosebire de temperatura adiabatică, T_{ad} , care, după cum s-a arătat deja, poate fi destul de ușor calculată, atât temperatura de combustie, T_c , cât și temperatura de inițiere, T_i , nu pot fi determinate decât pe cale experimentală.

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

Rezultatele experimentale obținute de Civera [81] și colaboratorii săi au demonstrat faptul că, un element care joacă un rol foarte important prin prisma influenței sale asupra suprafeței specifice îl constituie temperatura la care se introduce amestecul de materii prime în cuptor: cu cât temperatura utilizată pentru a declanșa reacția de combustie este mai ridicată (și bineînțeles mai mare decât temperatura de inițiere a reacției respective) cu atât suprafața specifică a pulberii rezultate va fi mai mare. În acest caz, explicația dată de aceiași autori [81] este aceea că, datorită creșterii accentuate a vitezei de reacție, procesele de nucleație sunt favorizate în detrimentul celor de creștere a cristalelor.

Așa se face că Civera [81] și colaboratorii săi, folosind amestecuri formate din azotați ai metalelor dorite și uree în raport molar de 2.5, au obținut pulberi de LaMnO_3 cu suprafețe specifice diferite, în funcție de temperatura la care amestecul reactant a fost introdus în cuptorul preîncălzit, după cum se observă din tabelul 2.5.

Tabelul 2.5. Influența temperaturii inițiale a cuptorului asupra suprafeței specifice.

Temperatura cuptorului [$^{\circ}\text{C}$]	500	600	700	800
Suprafața specifică [m^2/g]	3.5	3.6	3.8	4.8

Chiar dacă, până la ora actuală, temperatura de inițiere a unei reacții de combustie nu se poate calcula, există totuși unele indicii care sugerează existența unei corelații între stabilitatea termică a azotatului sau azotaților metalici utilizați, stabilitatea termică a combustibilului folosit și valoarea temperaturii de inițiere [104].

În cazul majorității sistemelor azotat metalic-combustibil inițierea reacției de combustie se realizează la temperaturi sub 500°C , fiind marcată, de regulă, printr-o degajare intensă de gaze, însoțită sau nu de apariția unui front de combustie reprezentat de o zonă incandescentă, eventual chiar flăcări, care traversează practic întreg amestecul de materii prime, realizând transformarea acestuia în produși de reacție. Finalizarea reacției de combustie se caracterizează la rândul ei prin încheierea aproape bruscă a degajării de gaze, simultan cu scăderea intensității luminoase a frontului de combustie [80, 89].

2.2.6. Viteza de încălzire

Desfășurarea reacțiilor de combustie dar și caracteristicile produsului de reacție sunt puternic influențate de viteza de încălzire a amestecurilor de reactanți. Se disting două situații care sunt în funcție de particularitățile fizice ale sistemului în care se lucrează și de viteza de încălzire:

Când viteza de încălzire este redusă pericolul care există este ca o parte din reactanți să participe la alte procese fizice și chimice concurente, ceea ce conduce la alterarea stoechiometriei reacției de combustie. Un exemplu tipic în această direcție îl constituie comportarea amestecurilor de azotat de magneziu și uree. În urma încălzirii lente, treptate, a unui amestec stoechiometric format din azotat de magneziu, uree și apă distilată, s-a constatat că reacția de combustie mult așteptată

practic nu are loc [27]. Pentru că cea mai mare parte a ureei se consumă în reacția de hidroliză, astfel că la atingerea temperaturii de inițiere a reacției de combustie în amestecul de materii prime există un deficit considerabil de agent reducător. În schimb dacă un amestec identic este supus încălzirii cu viteză mare, o parte din uree hidrolizează și în acest caz, dar într-o cantitate mult mai mică, astfel că reacția de combustie decurge în mod normal.

În literatura de specialitate găsim rezultate similare obținute și de Santiago [118] și colaboratorii săi, care au constatat în sinteza LiCoO_2 , că reacția de combustie apare doar în acele probe în care s-a lucrat cu un exces de uree. Explicația este foarte simplă: datorită acestui exces, chiar și în urma reacției de hidroliză, în amestecul de reacție mai există o cantitate suficientă de combustibil care la atingerea temperaturii de inițiere reacționează cu azotații respectivi.

Este explicabil că în cazul consumului combustibilului înainte de inițierea reacției de combustie, obținerea compusului cu caracteristicile dorite este pusă sub semnul întrebării, azotatul sau azotații metalici prezenți în amestec având o comportare independentă la încălzire.

Când viteza de încălzire este foarte mare, încălzirea locală a probei nu se poate realiza, ea încălzindu-se uniform, în întreg volumul ei, această situație fiind specifică inițierii reacțiilor de combustie prin intermediul microundelor [119-121]. Datorită particularităților încălzirii cu microunde (flux termic ridicat și încălzire uniformă), la un moment dat întreaga cantitate de probă va atinge temperatura de inițiere, astfel că reacția de combustie se va declanșa simultan în întreg volumul probei, frontul de combustie ne-putând fi sesizat. În acest caz, reacția de combustie este practic o explozie, care de cele mai multe ori conduce la pierderea produsului de reacție datorită antrenării acestuia în gazele de ardere, fenomenul fiind cunoscut sub numele de *explozie termică*, sau *combustie în volum*, VCS.

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

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

- ✓ introducerea recipientului conținând amestecul de materii prime într-un cuptor adus în prealabil la temperatura dorită, de regulă sub 500°C [90];
- ✓ amplasarea recipientului respectiv pe o plită sau un cuib electric încălzit în prealabil [108];
- ✓ utilizarea microundelor, care asigură viteze reglabile de încălzire [120-123].

2.2.7. Volumul amestecului de materii prime

Reacțiile redox auto-propagate fiind procese controlate în mare măsură de eficiența transferului termic, sunt semnificativ influențate de cantitatea amestecului de materii prime, sau de volumul ocupat de amestecul reactant. Din acest punct de vedere, Kingsley [84] și Patil au meritul de a fi printre primii care au sesizat importanța pierderilor de căldură din aceste procese.

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

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

Un aspect foarte important, care trebuie avut în vedere, este faptul că unele reacții sunt accelerate până la explozie chiar și atunci când se folosesc cantități mici de amestec de materii prime [27], motiv pentru care atunci când se dorește obținerea unor cantități mai mari de produs finit se impune o atenție sporită și luarea unor măsuri suplimentare de protecție a muncii.

2.2.8. Cantitatea de solvent (apă) din amestecul de materii prime

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

Urmărind modul în care decurg o serie de reacții dintre azotați metalici și diferiți combustibili organici s-a constatat existența unor deosebiri majore. Așa de exemplu, uneori inițierea reacției de combustie se realizează abia după ce marea majoritate a apei s-a evaporat, proba având o consistență vâscoasă, în timp ce, alteori inițierea reacției de combustie apare încă din faza de soluție. Problema care se pune în acest caz este: în ce măsură cantitatea de apă distilată din amestecul

precursor, influențează modul de desfășurare a procesului de combustie și caracteristicile produsului obținut?

Chiar dacă studiile din literatura de specialitate care tratează influența acestui factor asupra reacțiilor de combustie și mai ales asupra particularităților produsului de reacție sunt destul de puține și uneori contradictorii, se poate afirma că, într-adevăr, caracteristicile produsului de reacție sunt influențate de cantitatea de apă existentă în amestecul de materii prime din momentul inițierii procesului de combustie.

În sprijinul acestei afirmații pledează cel puțin două elemente semnificative:

- în primul rând, volumul de gaze care împiedică desfășurarea proceselor de aglomerare și sinterizare este cu atât mai mare cu cât cantitatea de apă din momentul inițierii reacției de combustie este mai mare;
- în al doilea rând, prezența unei anumite cantități de apă în momentul inițierii reacției de combustie va contribui la reducerea temperaturii de combustie datorită consumului de căldură în vederea evaporării apei.

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

Prin analogie cu obținerea prafului de pușcă, care se realizează prin omogenizarea semi-umedă a KNO_3 , C și S având o umiditate de cel mult 3 %, umiditate absolut necesară pentru a împiedica explozia în timpul fazei de omogenizare, Hwang [124] și colaboratorii săi au recurs la obținerea feritelor pe bază de Ni și Zn prin omogenizarea directă a azotaților metalici și glicină, fără adaosul obișnuit de apă distilată. Datorită higroscopicității și apei de cristalizare a azotaților metalici în urma omogenizării rezultă o pastă, care ulterior se supune deshidratării la $\approx 100^\circ\text{C}$. Analiza chimică elementară efectuată în diferite puncte ale precursorului astfel obținut confirmă faptul că gradul de omogenitate atins este unul foarte bun. După inițierea reacției de combustie, temperatura maximă măsurată cu ajutorul unui termocuplu a fost de 1285°C iar suprafața specifică a pulberii rezultate a fost de $\approx 33 \text{ m}^2/\text{g}$.

2.2.9. Presiunea

Cel mai puțin studiat parametru care influențează în mod semnificativ caracteristicile produsului în principal asupra suprafeței specifice și gradului de cristalinitate, îl reprezintă presiunea din momentul inițierii reacției de combustie. Ideea că presiunea ar putea juca un rol important în aceste reacții a pornit de la natura fizică a produșilor secundari de reacție (CO_2 , H_2O și N_2), care se află în stare gazoasă.

În literatura de specialitate după cum s-a arătat deja, dimensiunea redusă a granulelor obținute este explicată de cele mai multe ori prin volumul mare de gaze care se degajă și care provoacă expandarea probei împiedecând desfășurarea

proceselor de sinterizare și creștere a granulelor; Ozuna [87] și colaboratorii săi ținând cont de aceasta au emis ipoteza că, presiunea din amestecul de materii prime cu cât este mai mare, cu atât pulberea rezultată va avea o suprafață specifică mai mare, mizând pe caracterul exploziv al reacției de combustie.

Pentru a demonstra această afirmație, ei au recurs la utilizarea unui reactor, a unei incinte presurizate, cu atmosferă controlabilă și au urmărit influența presiunii asupra caracteristicilor pulberii de Al_2O_3 rezultate în urma reacției de combustie dintre $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ și N_2H_4 . Rezultatele obținute tabelul. 2.6 au arătat că pulberea de Al_2O_3 rezultată în condiții de presiune atmosferică prezintă o suprafață specifică de $7 \text{ m}^2/\text{g}$, este bine cristalizată și conține exclusiv $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. În schimb, utilizarea unei suprapresiuni inițiale de 0.3 MPa a condus la obținerea unei pulberi cu suprafață specifică de $104 \text{ m}^2/\text{g}$, slab cristalizată și care conține exclusiv $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Tabelul 2.6. Influența presiunii asupra reacției de combustie dintre $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ și N_2H_4 [87].

Presiunea inițială (la $\approx 100^\circ\text{C}$) [MPa]	Presiunea în momentul inițierii [MPa]	Presiunea la finalul reacției [MPa]	Faze cristaline rezultate (RX)	Suprafața specifică BET a pulberii [m^2/g]
Presiune atmosferică	Presiune atmosferică	Presiune atmosferică	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	7
0.2	≈ 1.3	≈ 5	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-
0.3	≈ 1.5	≈ 6	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	104

Această schimbare radicală, atât în ceea ce privește natura cristalină a produsului de reacție, cât mai ales creșterea impresionantă a suprafeței specifice de la 7 la $104 \text{ m}^2/\text{g}$ ilustrează rolul decisiv pe care îl joacă presiunea la care are loc o reacție de combustie auto-propagată. Potrivit aceluiași autori, aceasta se explică prin descompunerea azotatului de aluminiu și a hidrazinei (2.22) la temperaturi mai mari de 135°C , cu formarea unor mari cantități de gaze:



În condițiile desfășurării reacției de combustie într-un reactor sau într-o incintă închisă, această descompunere are ca rezultat creșterea presiunii din sistemul reactant, după cum se observă și din tabelul 2.6. La rândul ei, creșterea presiunii din amestecul de reacție forțează pătrunderea componentelor gazoase în porii materialului solid, astfel că, în momentul reacției efective, care are loc în jurul temperaturii de 280°C , gazele combustibile (N_2H_4 , NH_3 și H_2) aflate în porii materialului solid, se oxidează trecând în H_2O și N_2 , care reprezintă gazele de combustie. Cum procesul de oxidare este puternic exoterm iar timpul în care are loc reacția este foarte scurt ($\approx 1 \text{ s}$), fiind practic o explozie (VCS), presiunea din sistem crește și mai mult tabelul 2.6, iar gazele de combustie rezultate pur și simplu dezintegrează structura materialului solid contribuind la reducerea semnificativă a

dimensiunii granulelor și creșterea spectaculoasă a suprafeței specifice. În favoarea acestui mecanism pledează și caracterul slab cristalin al pulberii de Al_2O_3 rezultate.

Presiunea influențează nu numai caracteristicile produsului de reacție, ci și viteza procesului de combustie, în sensul că o presiune mai ridicată contribuie la accelerarea reacției de combustie. Această evoluție constituie un argument suplimentar pentru care comportarea amestecurilor utilizate în metoda combustiei este similară comportării amestecurilor pirotehnice, propelanților și explozibililor. De exemplu, dacă o baghetă de TNT (trinitrotoluen) aflată în aer liber este aprinsă la unul din capete cu un chibrit, aceasta arde mocnit, liniștit, fără explozie până când întreaga cantitate de TNT s-a consumat. Nu același lucru se întâmplă în cazul în care aceeași baghetă se află într-o incintă închisă, într-un tub etanș, de exemplu, când reacția este accelerată până la o explozie violentă, o detonație [125].

În concluzie, cu cât reacția de combustie se desfășoară la o presiune mai ridicată cu atât pulberea rezultată va avea o suprafață specifică mai mare, va fi mai reactivă. Crearea condițiilor de presiune, temperatură și atmosferă controlată presupune însă utilizarea unei incinte adecvate, a unui reactor, deci achiziționarea unui utilaj suplimentar. Deși aceasta reprezintă o investiție în plus, care se regăsește în valoarea mai ridicată a costurilor de producție, nu trebuie pierdute din vedere avantajele semnificative pe care le prezintă desfășurarea unei reacții de combustie într-un reactor [83]:

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

Complexitatea proceselor care au loc în timpul sintezelor prin combustie a unor compuși oxidici de interes practic și multitudinea factorilor care influențează caracteristicile produsului obținut conduc la concluzia că succesul fiecărei sinteze concrete, presupune cunoașterea riguroasă a comportării termice a fiecărui reactant, cât și eventualele efecte secundare.

3. Comportarea termică a agenților oxidanți și a agenților reducători utilizați în sinteza prin combustie a aluminaților și feritaluminaților alcalino-pământoși

Procesele redox care au loc între azotații metalici și combustibili și care stau la baza sintezelor compușilor proiectați sunt strâns legate de reacțiile de descompunere termică ale reactanților. Pentru a permite o mai bună înțelegere a diferențelor de comportare între amestecurile formate din azotați diferiți și combustibili diferiți este justificată caracterizarea compoziției termice a acestora sub forma individuală.

Metodele termice de analiză se bazează pe studierea stării termice a substanțelor și a schimbărilor ce se produc în substanță în funcție de temperatură. Temperatura este una din mărimile care definesc starea, echilibrul și cinetica sistemelor materiale, ea influențând aproape toate constantele fizice și chimice ale materialelor. Stările termodinamice ale materiei sunt determinate de două procese strâns legate între ele: mecanismul de transfer termic, considerat ca un întreg la un moment dat și procesele termocinetice, care determină variațiile proprietăților fizice și chimice ale materiei. Aceste două procese termice și fenomenele de natură fizică sau chimică care iau naștere la încălzirea unei substanțe determină toate aspectele metodelor termice de analiză.

3.1 Condiții experimentale

3.1.1. Reactivi utilizați

În continuare în tabelul 3.1. sunt prezentați reactivii utilizați în cadrul acestei teze la sinteza compușilor oxidici, respectiv a soluțiilor solide obținute prin metoda combustiei.

Tabelul 3.1. Reactivi utilizați.

Tipul reactivului folosit	Formula chimică	Denumirea	Producător
Azotați	Be(NO ₃) ₂ Mg(NO ₃) ₂ ·9H ₂ O Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O Sr(NO ₃) ₂ Ba(NO ₃) ₂ Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	azotat de beriliu azotat de magneziu azotat de calciu azotat de stronțiu azotat de bariu azotat de aluminiu azotat de crom azotat de fier	Merck
Combustibili	CH ₄ N ₂ O C ₂ H ₅ NO ₂ C ₃ H ₇ NO ₂	uree glicină β - alanină	Merck
Halogenuri de calciu	CaF ₂ CaCl ₂	florura de calciu clorura de calciu	Merck

3.1.2. Metode de investigație

- ✓ Comportarea la încălzire a azotaților utilizați individuali respectiv a celor trei combustibili individuali (uree, glicina, β-alanină) a fost studiată prin analize termice, utilizând un aparat Netzsch STA449C. Condițiile în care s-au efectuat analizele termice au fost: creuzete de platină și atmosferă de aer. Probele au fost supuse încălzirii cu o viteză de 10 °C/min în intervalul de temperatură de 25÷1200 °C.
- ✓ Compoziția fazală a probelor obținute după desfășurarea reacțiilor, s-a determinat prin difracție RX – utilizând un difractometru DRON 3, radiația CuK_α.
- ✓ Identificarea fazelor prezente pe spectrele de difracție RX s-a făcut pe baza fișelor JCPDS [126] (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).
- ✓ Studiului prin spectrofotometrie IR s-a efectuat cu spectrofotometrul Shimadzu PRESTIGE-21 FTIR în intervalul 400-4000 cm⁻¹ având precizia de 4 cm⁻¹, metoda pastilării cu KBr.
- ✓ Suprafața specifică a pulberilor obținute s-a determinat prin adsorbție de azot, utilizând un aparat Micromeritics ASAP 2020.
- ✓ Reactivitatea soluțiilor solide ferialeuminatice de calciu obținute, în raport cu apa s-a urmărit prin determinarea apei de consistență normală și a timpului de priză utilizând aparatul Vicat.
- ✓ Urmărirea dimensiunii particulelor pulberilor rezultate s-a realizat prin microscopie electronică de baleaj (SEM), utilizând un microscop electronic cu baleaj cu sistem EDS integrat de tip Inspect S+EDAX GENESIS XM 2i, care utilizează ca sursă: filament de wolfram montat în ansamblul tun electronic tip tetrodă.

3.2. Comportarea termică a agenților reducători: uree, glicină respectiv β-alanină

Transformările fizice și mai ales chimice pe care le prezintă la încălzire combustibilii utilizați în metoda combustiei este de cea mai mare importanță având în vedere utilizarea acestora pe scară largă ca agenți reducători în metoda combustiei. Principalul motiv pentru care ureea este atât de mult folosită ca și combustibil îl reprezintă faptul că este o substanță ușor de procurat și la un preț destul de scăzut [39,45,110, 124].

Alături de uree, aminoacizii reprezintă unii dintre cei mai frecvent utilizați combustibili din metoda combustiei. Dintre aceștia, un loc aparte revine glicinei, care, tocmai datorită numărului mare de cazuri în care s-a folosit a reușit să se impună, astfel că de multe ori, varianta metodei combustiei în care se utilizează un amestec de combustibili organici și azotați metalici este generic denumită "GNP" (glycine-nitrate process) sau "modified GNP" [84, 97, 105, 111,127-132].

Interesul crescut pentru elucidarea fenomenelor și proceselor care au loc la încălzirea ureei și nu numai, se datorează în primul rând utilizării compușilor cu azot de tipul amoniacului, ureei sau acid izo-cianuric ca agenți reducători în vederea reducerii emisiilor de NO_x din industria cimentului la N_2 , utilizând diverse variante tehnologice, cum ar fi: reducerea selectivă necatalitică sau reducerea selectivă catalitică.

Din acest punct de vedere, studiul comportării la încălzirea combustibililor merită întreaga atenție deoarece și în metoda combustiei gazele rezultate sunt formate în principal din: CO_2 , H_2O și, cel mai important, N_2 . Gradul ridicat de asemănare dintre acțiunea compușilor cu azot asupra NO_x din industria cimentului și modul în care aceiași compuși acționează în amestecul de materii prime destinat obținerii prin metoda combustiei a unor oxizi, compuși oxidici sau soluții solide oxidice – în ambele cazuri compușii cu azot jucând rolul componentei reducătoare – sugerează ideea că la baza metodei combustiei ar putea sta același mecanism de reacție prin care oxizii de azot sunt reduși la azot atmosferic [135-138].

Din analiza termică a ureei prezentată în figura 3.1 pe curbele DTA respectiv TG ale ureei se poate observa că în cazul ureei, un prim proces endoterm $149,92^\circ\text{C}$, fără variație de masă este datorat topirii acesteia. Urmează o serie de procese endoterme, însoțite de o pierdere de masă (cca 52%), în intervalul de temperatură $170\div 260^\circ\text{C}$. Aceste procese corespund descompunerii ureei cu trecerea prin biuret, acid cianuric, amelidă, amelină și eliminare de NH_3 și H_2O [136, 143].

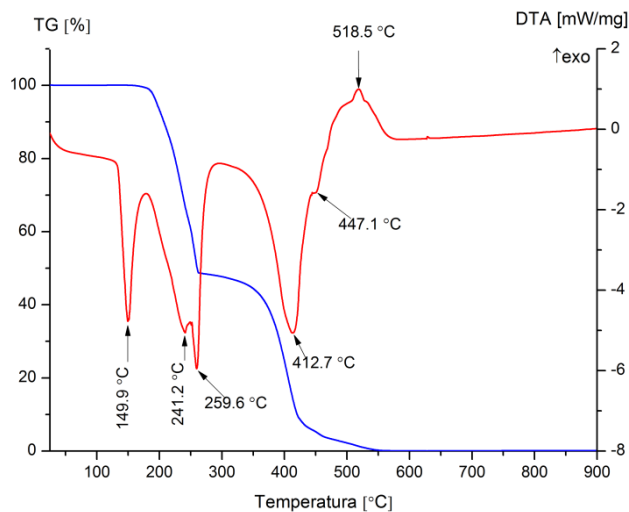


Fig. 3.1. Analiza termică a ureei.

În intervalul de temperatură $350\div 500^\circ\text{C}$ au loc o serie de procese endoterme de degradare a produșilor de descompunere a ureei (amelină, amelidă eventual și melamina).

3.1.- Comportarea termică a agenților reductori: uree, glicină respectiv β-alanină 53

Această comportare termică a ureei sugerează aptitudinea de a funcționa ca și combustibil la temperaturi între 200 °C și 300°C, când peste 50 % din uree suferă procese de descompunere și părăsește sistemul dacă nu are ca partener un azotat care să intre în reacție la aceste temperaturi. Trebuie remarcat însă faptul că o bună parte din uree ($\approx 40\%$) rămâne în sistem sub forma unor produși de degradare, până aproape la 600 °C, putând participa la procese de combustie cu azotații care se descompun la temperaturi mai ridicate așa cum este $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Mai trebuie precizat că această comportare termică a ureei este valabilă doar în cazul probei anhidre. În cazul unei soluții apoase de uree, prin încălzire peste 80 °C are loc hidroliza conform ecuației 3.1:



Se înțelege că în cazul amestecurilor de uree și diverși azotați metalici, supuse procesului de combustie se impun măsuri care să diminueze cât mai mult posibil pierderea de uree prin hidroliză.

Aminoacizii sunt substanțe solide cristaline, de culoare albă sau incoloră, care se topesc la temperaturi mai mari de 200°C, cu descompunere, astfel că nu pot fi distilați nici măcar în vid. Sunt solubili în apă și insolubili în solvenți organici, iar aminoacizii naturali, α -aminoacizii, au gust dulce sau dulce-amăruș [134].

După Lide [104] și alți autori [101, 139, 140], tabelul 3.2, glicina se topește cu descompunere la 262°C, α -alanina se topește cu descompunere la 300°C dar la 250°C sublimează iar β -alanina se topește cu descompunere la 200°C.

Tabelul 3.2. Caracteristici fizice ale agenților reductori [104].

Combustibilul utilizat	Temperatura de descompunere a combustibilului [°C], după Lide
Uree	132.7
Glicină	262
β -alanină	200
α -alanina	300 (sublimează la 250)

Se poate spune despre comportarea aminoacizilor la încălzire, că acestea, sub acțiunea căldurii suferă transformări care diferă mult de la un caz la altul, iar aceste transformări caracteristice pot servi pentru stabilirea poziției grupei $-\text{NH}_2$ în raport cu gruparea $-\text{COOH}$ [141, 142].

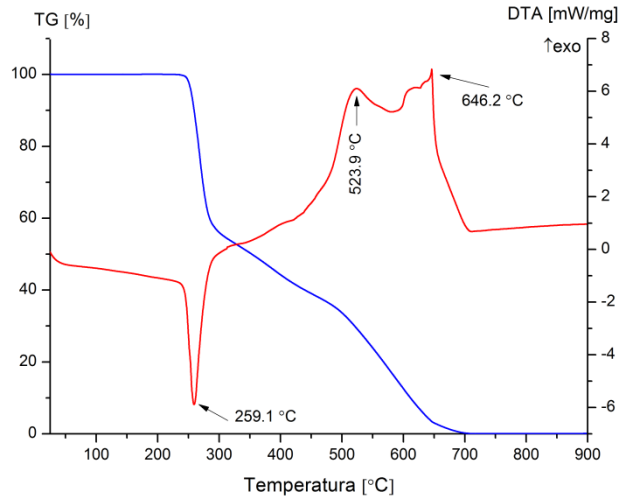


Fig. 3.2. Analiza termică a glicinei.

Din figura 3.2 se poate observa că în cazul glicinei, procesul endoterm, însoțit de pierdere semnificativă de masă (cca 45%) decurge cu viteză maximă la temperatura de 259,9 C. Acest proces poate fi atribuit topirii glicinei, urmată de eliminarea H₂O, între două molecule de glicină cu formarea de 2,5 -dicetopiperazină [138,143]. Acest proces încă nu asigură participarea glicinei la procese redox, în amestecuri cu azotați.

În intervalul de temperatură 300÷700 °C are loc degradarea produșilor de descompunere a glicinei și eventuala participare a glicinei la procesele redox. Efectele exoterme cu maxime la 523,9 °C și 646 °C pot fi atribuite unor procese de oxidare ale carbonului rezidual organic format la descompunerea dicetopiperazinei.

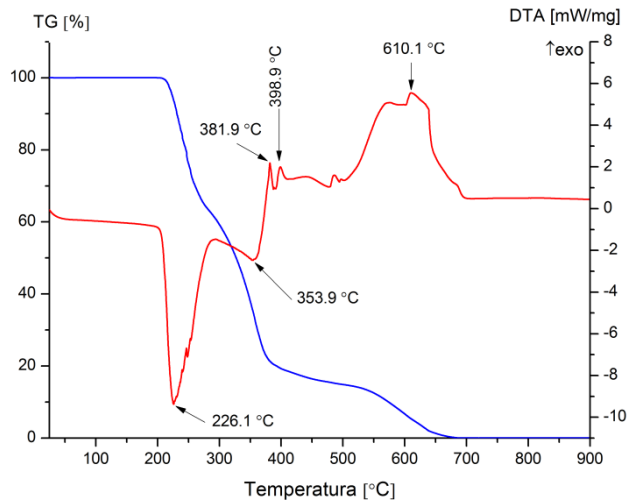


Fig. 3.3. Analiza termică a β-alaninei.

În cazul β -alaninei figura 3.3, procesul endoterm însoțit de pierdere de masă (cca 30%) și viteză maximă la 226,10 °C poate fi atribuit descompunerii cu eliminare de NH_3 și formare de acid acrilic [138, 143]. Acest proces asigură începerea participării β -alaninei la procese redox, în amestecuri cu azotați. Este foarte important de remarcat faptul că β -alanina, deși are catena mai lungă decât glicina, începe procesul de descompunere și este așteptat să funcționeze ca și combustibil la temperatură mai joasă decât glicina. Procesele de degradare termică a produșilor de descompunere ai β -alaninei continuă în intervalul de temperatură 300÷650 °C [139]. Efectele exoterme pot fi atribuite unor procese de oxidare ale acestor produși.

Aceasta înseamnă că β -alanina funcționează ca și combustibil potrivit pentru azotați care se descompun între 200 °C și 300 °C, dar numai pe seama N^{3-} din moleculă; aceasta asigură însă numai 20 % din capacitatea reducătoare a β -alaninei. Restul de 80 % din capacitatea reducătoare a β -alaninei este datorată carbonului din moleculă și aceasta se manifestă la temperaturi mai ridicate, ajungând până la 700 °C.

O comparație între comportarea termică a celor trei combustibili studiați, figurile 3.4 și 3.5 arată că ureea poate funcționa ca și combustibil la temperaturile cele mai joase, începând sub 200 °C, glicina poate funcționa ca și combustibil numai peste 300°C, iar β -alanina poate începe să funcționeze ca și combustibil peste 200°C și procesul se prelungește până în jur de 650 °C.

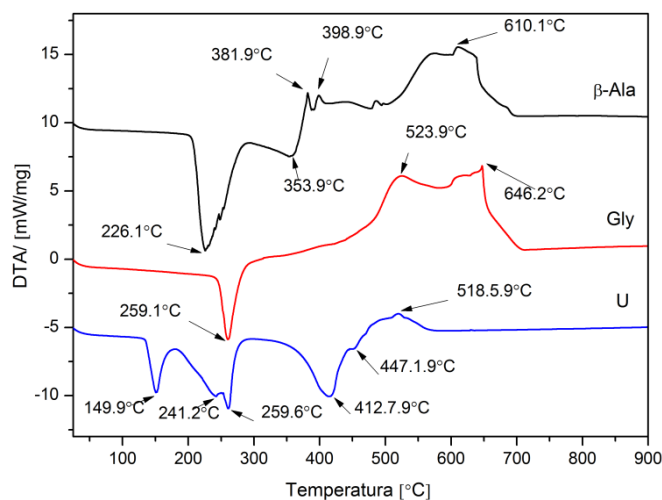


Fig. 3.4. Curbele DTA ale combustibililor: uree, glicina respectiv β -alanina.

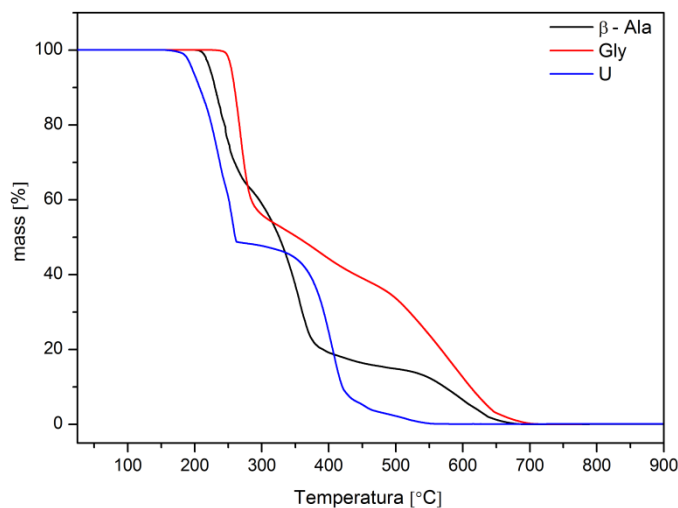


Fig. 3.5. Curbele TG ale combustibililor: uree, glicina și β -alanina.

Dacă se analizează și ponderea celor două elemente N și C care participă la procesele redox, admitând că în amestecurile cu azotați rezultă N_2 și CO_2 , atunci situația este următoarea: în uree N^{3-} asigură 100% caracterul reducător; în glicină N^{3-} asigură 33%, iar C^{+1} asigură 66% caracterul reducător; în β -alanină N^{3-} asigură 20% iar C^0 asigură 80% caracterul reducător.

3. 3. Comportarea termică a agenților oxidanți

Interesul pentru comportarea azotaților alcalino-pământoși respectiv a azotaților de fier, aluminiu respectiv crom în procesele care intervin în sinteza prin combustie este justificat pe de o parte de faptul că aceștia intră în compoziția unor amestecuri destinate obținerii unor compuși oxidici de mare interes practic cum sunt aluminați și feritaluminații de calciu. Iar pe de altă parte de faptul că acești azotați prezintă o comportare care variază mult de la azotatul de beriliu la cel de bariu sau dimpotrivă pot prezenta o mare asemanare în privința temperaturilor de descompunere așa cum sunt azotații de fier, aluminiu și crom.

În aceste condiții este clar că nu va fi potrivit/compatibil același combustibil cu azotatul de beriliu, magneziu, calciu, stronțiu, bariu, și cu atât mai puțin cu azotați de aluminiu, crom sau fier.

În plus, dacă se iau în considerare și alte criterii cum ar fi: solubilitatea în apă, temperatura de descompunere și nu în ultimul rând natura chimică a produșilor secundari de reacție – în special a gazelor care rezultă în urma combustiei – se constată că singura clasă de compuși care răspunde favorabil acestor cerințe este cea a azotaților

Spre deosebire de clorați, perclorați și sulfați, care prin descompunere generează diverși compuși ai clorului (HCl, compuși clorurați) sau ai sulfului (S, H₂S, SO_x), contribuind pe de-o parte la impurificarea produsului de reacție iar pe de altă parte la eliminarea în atmosferă a unor gaze toxice, utilizarea azotaților metalici în amestec cu un combustibil adecvat are marele avantaj de a produce gaze fără risc mare de toxicitate: CO₂, H₂O și N₂ [144]. Cu toate acestea, clorații, perclorații și peroxizii se utilizează frecvent ca agenți oxidanți în domeniul amestecurilor pirotehnice, propelanților și explozibililor. La fel ca și azotații metalici, prin încălzire aceștia eliberează oxigen, care este utilizat în procesele redox ce au loc [141].

Ținând cont de toate aceste criterii, care vizează pe de-o parte latura chimică a procesului iar pe de altă parte impactul asupra mediului înconjurător, se poate afirma că, în principiu, agentul oxidant este impus de compoziția chimică a produsului de reacție, cei mai frecvent utilizați compuși fiind azotații metalelor corespunzătoare.

De exemplu, obținerea Al₂O₃ prin metoda combustiei presupune utilizarea ca sursă de Al³⁺ a Al(NO₃)₃ în amestec cu diverși combustibili. La fel se procedează și în cazul în care se urmărește sinteza unor compuși oxidici sau a unor soluții solide, punctul de plecare fiind reprezentat de azotații metalici care aduc în sistemul reactant cationii doriți.

Motivul pentru care azotații metalici sunt cei mai des folosiți agenți oxidanți este legat în primul rând de faptul că, datorită prezenței azotului la cifra de oxidare +5, aceștia au un caracter puternic oxidant, prin încălzire punând în libertate oxigen. Pe de altă parte, stabilitatea și comportarea la încălzire a azotaților depinde în foarte mare măsură de natura cationului metalic. Astfel, stabilitatea termică a azotaților metalici scade în ordinea: azotați alcalini, alcalino-pământoși, azotați ai metalelor tranzitionale.

În timp ce la încălzire, azotații metalelor grele se descompun în oxidul metalului respectiv, dioxid de azot și oxigen, azotații metalelor alcaline se descompun în azotiți și oxigen conform ecuațiilor 3.2 respectiv 3.3.



Cel puțin teoretic, la descompunerea termică a azotaților metalici se pot obține diverși compuși ai azotului, în funcție de gradul de reducere a N⁺⁵: NO₂, NO, N₂O, N₂ [92].

Azotați studiați prin analize termice sunt: Be(NO₃)₂, Mg(NO₃)₂·6H₂O, Ca(NO₃)₂·4H₂O și Sr(NO₃)₃·Ba(NO₃)₃, Al(NO₃)₃·9H₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂O și Cr(NO₃)₃·9H₂O.

Chiar dacă în bună măsură este cunoscută comportarea termică a acestor azotați, s-a considerat că realizarea analizelor termice a acestora, în aceleași condiții experimentale care vor fi utilizate și în urmărirea proceselor de combustie este intrutotul justificată. Prin compararea temperaturilor corespunzătoare efectelor

termice care însoțesc procesele care au loc în cazul azotaților și a combustibililor individuali respectiv a amestecurilor de azotați și combustibili se crează premisele interpretării corecte a observațiilor experimentale, respectiv predicția privind alegerea cuplurilor potrivite. Nu trebuie uitat însă că între condițiile de realizare a analizelor termice și regimul termic al amestecurilor supuse proceselor de combustie – introducere direct la temperatura de inițiere – există diferențe esențiale, care impun și precauții în interpretarea rezultatelor [144].

3.3.1. Comportarea termică a $M(NO_3)_2$ ($M^{2+} = Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$)

Analiza termică a $Be(NO_3)_2$ prezentată în figura 3.6, arată că procesele de descompunere se desfășoară la temperaturi relativ scăzute. Un prim efect enoterm este la 185.38 °C urmat de un al doilea la 230.91 °C cu o variație de masă semnificativă, care poate fi pusă pe seama utilizării acestuia sub forma de soluție. Altfel spus putem afirma că azotatul de beriliu va reacționa cu combustibili care se descompun la temperaturi mai scăzute.

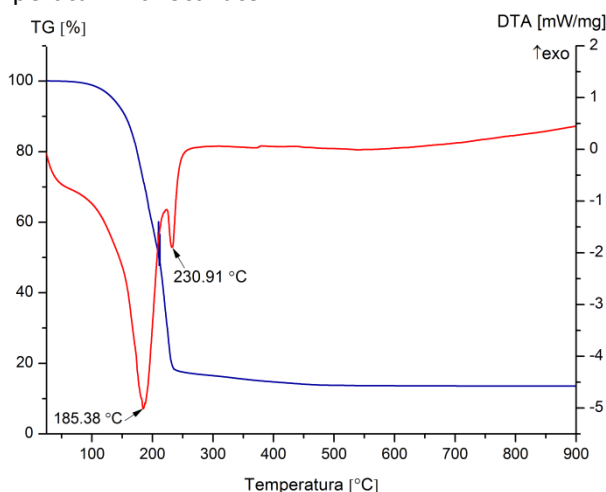
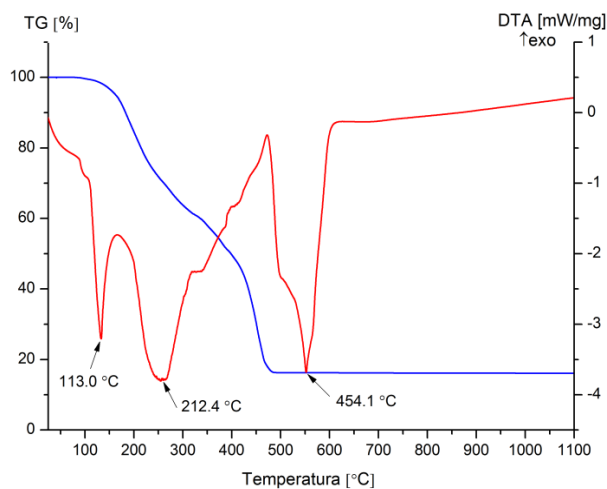
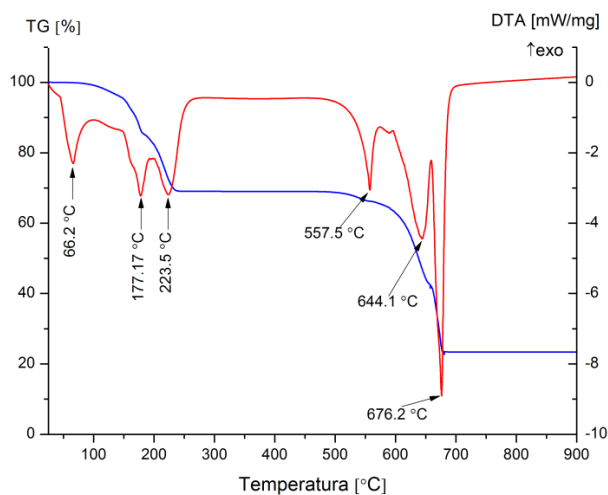


Fig. 3.6. Analiza termică a $Be(NO_3)_2$.

Analiza termică a $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ este prezentată în figura 3.7, arată că descompunerea acestuia parcurge o serie de procese endoterme, un prim proces endoterm este la 113.0 °C fără variație de masă care corespunde topirii/dizolvării în apa de cristalizare. La 212,4 °C respectiv la 454,1 °C pe curba DTA se regăsesc următoarele efecte endoterme care sunt atribuite descompunerii acestuia și posibilitatea de a reacționa cu combustibili care se descompun în acest interval cuprins între 200÷450 °C.

Fig. 3.7. Analiza termică a $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.Fig. 3.8. Analiza termică a $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$.

Analiza termică a $Ca(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ figura 3.8, arată că procesele de descompunere a $Ca(NO_3)_2$ decurg la temperaturi mult mai ridicate (între 500 °C și 700 °C) sugerând necesitatea utilizării unor combustibili care prezintă aptitudinea de a reacționa la astfel de temperaturi. Primul efect care decurge fără variație de masă de la 66,2 °C corespunde topirii/dizolvării în apa de cristalizare. Eliminarea apei de cristalizare a $Ca(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ se realizează succesiv la 177,7 °C și 223,5 °C, mult înainte de descompunerea $Ca(NO_3)_2$ care stă la baza intrării în procesul de combustie.

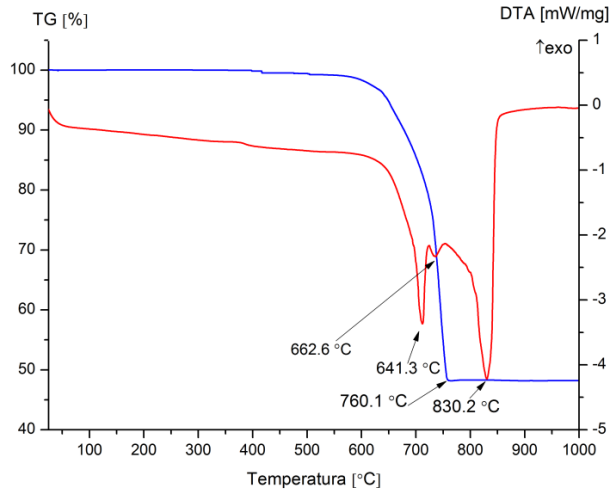


Fig. 3.9. Analiza termică a $Sr(NO_3)_2$.

Descompunerea azotatul de stronțiu figura 3.9, respectiv azotatului de bariu figura 3.10, are loc la temperaturi mult mai ridicate față azotații de beriliu, magneziu respectiv calciu, un prim efect endoterm se semnalează abia la temperatura de 641,3 °C, in cazul $Sr(NO_3)_2$ respectiv la 559,9°C pentru $Ba(NO_3)_2$ care sunt însoțite de pierdere de masă după cu reiese din curba TG. Această comportare sugerează aptitudinea de a reacționa eventual cu combustibili care se decompun la aceste temperaturi.

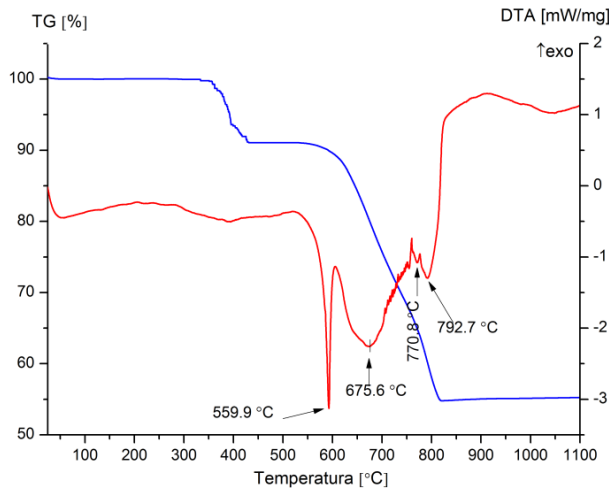


Fig. 3.10. Analiza termică a $Ba(NO_3)_2$.

Comparând comportarea termică a celor cinci agenți oxidanți după cum se poate observa în figura 3.11, unde sunt reprezentate curbele DTA, respectiv în figura 3.12 unde sunt curbele TG se remarcă faptul că descompunerea acestor

azotați parcurge o succesiune de procese endoterme. În cazul azotaților cristlohidrați primul proces endoterm fără variație de masă corespunde topirii/dizolvării în apa de cristalizare (113 °C pentru $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ respectiv 66,2 °C pentru $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Lipsa unui proces similar în cazul azotatului de beriliu se datorează utilizării acestuia sub formă de soluție. Pierderea apei de cristalizare/soluție, proces endoterm însoțit de scăderea de masă are loc la 185,38 °C pentru azotatul de beriliu, la 212,4 °C pentru azotatul de magneziu și succesiv la 177,17 °C și 223,5 °C pentru azotatul de calciu.

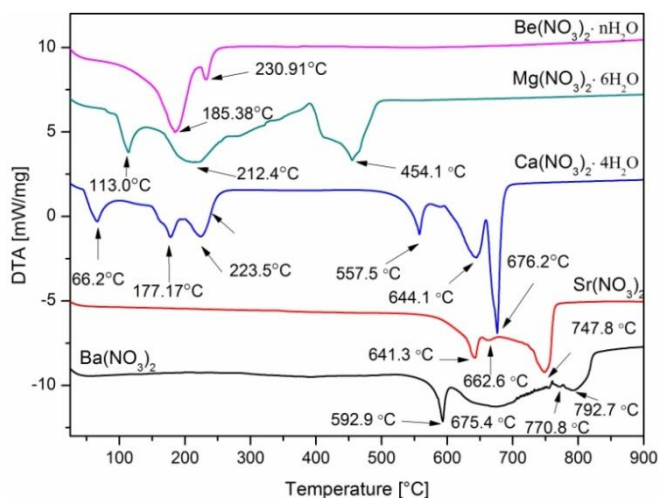


Fig. 3.11. Curbele DTA ale azotaților alcalino-pământoși.

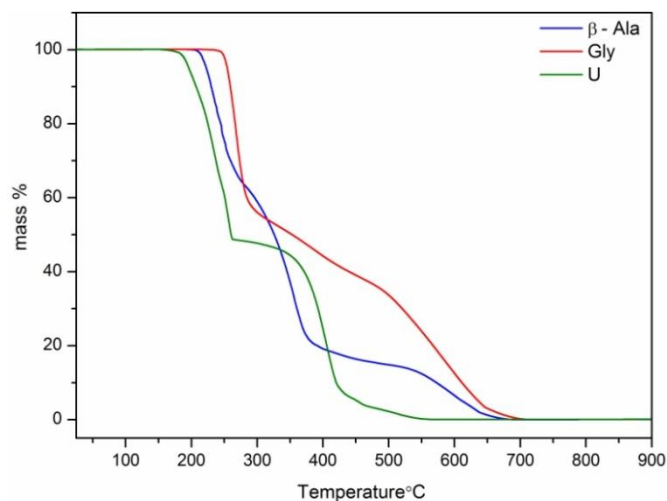


Fig. 3.12. Curbele TG ale azotaților alcalino-pământoși.

Aceste diferențe majore între temperaturile de descompunere ale azotaților alcalino-pământoși vor genera diferențe pe măsură în comportarea în procesele de combustie cu diferiți combustibili.

3.3.2. Comportarea termică a $M(NO_3)_3$ ($M^{3+} = Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}$)

Atunci când se urmărește sinteza unor compuși oxidici sau soluții solide ferit aluminatice de calciu sau a unor pigmenți cu structura spinelică azotații metalici sunt cei care aduc în sistem cationi doriți. Utilizarea amestecurilor de azotați și a unor combustibili potriviți permite sinteza prin combustie a unor soluții solide feritaluminatice bazate pe substituția $Al^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$ [145, 146]. Ținând cont de aceste rezultate o cunoaștere cât mai riguroasă a comportării la încălzire a acestor azotați prezintă o importanță deosebită.

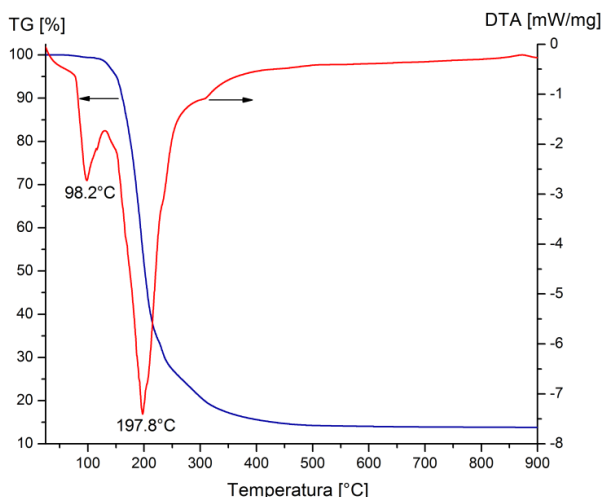


Fig. 3.13. Analiza termică a $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$.

Analizele termice ale $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ figura 3.13 și $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ figura 3.14 arată o mare asemănare între cei doi azotați, în special în privința temperaturilor de descompunere: 197,8 °C pentru $Al(NO_3)_3$ respectiv 196,6 °C pentru $Fe(NO_3)_3$. Există totuși o anumită diferență de comportare în privința topirii la 98,2 °C pentru $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ respectiv la 75,4 °C pentru $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Această diferență poate genera o comportare destul de diferită a acestor azotați în amestecuri cu ureea, în sensul favorizării procesului de hidroliză al ureei în cazul amestecului cu $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$.

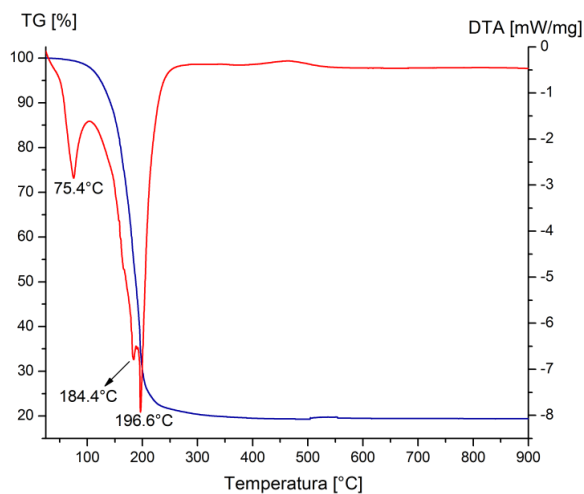


Fig. 3.14. Analiza termică a $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

În cazul $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ figura 3.15, se poate observa că și acesta se descompune la temperatură scăzută 177,0 °C, puțin mai scăzută decât a azotaților de fier respectiv de aluminiu, iar temperatura de topire 90,4 °C, este mai apropiată de cea a $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ care este la 98,2 °C. Se poate spune că și $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ va putea da reacții de combustie în amestec cu ureea având temperaturi de descompunere compatibile.

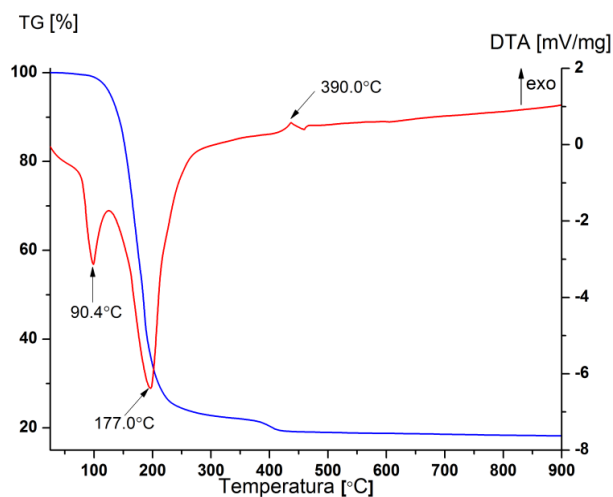


Fig. 3.15. Analiza termică a $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

3.4. Concluzii

- ✓ Se remarcă faptul că descompunerea acestor azotați parcurge o succesiune de procese endoterme. În cazul azotaților cristlohidrați primul proces endoterm fără variație de masă corespunde topirii/dizolvării în apa de cristalizare:
113 °C pentru $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ respectiv 66,2 °C pentru $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. Lipsa unui proces similar în cazul azotatului de beriliu se datorează utilizării acestuia sub formă de soluție.
- ✓ Pierderea apei de cristalizare/soluție, proces endoterm însoțit de scăderea de masă are loc la 185,38 °C pentru azotatul de beriliu, la 212,4 °C pentru azotatul de magneziu și succesiv la 177,17 °C și 223,5 °C pentru azotatul de calciu.
- ✓ Descompunerea azotaților cu formarea oxizilor alcalino-pământoși și emisia de NO_x decurge la temperaturi care cresc semnificativ de la $Be(NO_3)_2$ la $Sr(NO_3)_2$, adică o dată cu creșterea bazicității oxidului alcalino-pământos format. În plus se observă că începând cu $Ca(NO_3)_2$ descompunerea decurge în trepte. Se constată diferențe majore ce vor genera diferențe pe măsură în comportarea în procesele de combustie cu diferiți combustibili.
- ✓ Analizele termice ale $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ respectiv $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ arată o mare asemănare ceea ce sugerează ca aceștea vor reacționa cu combustibili care se descompun la temperaturi sub 200 °C .
- ✓ Cunoașterea riguroasă a comportării termice a fiecărui azotat și a fiecărui combustibil este esențială pentru alegerea cuplurilor azotat/combustibil care să asigure compatibilitatea necesară maximizării efectelor exoterme, încât compușii oxidici proiectați să se formeze direct din reacția de combustie.

4. Comportarea termică a amestecurilor binare azotat alcalino-pământos/combustibil

4.1. Elaborarea amestecurilor zotat/combustibil

În mod uzual compușii oxidici ai metalelor alcalino-pământoase și nu numai se obțin pornind de la amestecuri mecanice de oxizi sau săruri ale metalelor respective, care se supun omogenizării în stare uscată sau umedă și apoi calcinării. Această metodă este cunoscută ca și **metoda clasică sau ceramică**.

Sinteza compușilor oxidici proiectați necesită temperaturi ridicate, frecvent peste 1200 °C și deseori chiar 1500 °C, ceea ce înseamnă consumuri mari de energie, iar din punct de vedere al impactului asupra mediului- cantități mari de CO₂ emis.

Atunci când se folosesc săruri solubile cum sunt azotații de magneziu, calciu, aluminiu sau fier, la calcinare situația este mult mai gravă deoarece se degajă oxizi de azot, NO_x.

O nouă direcție în sinteza compușilor oxidici este cea bazată pe utilizarea metodelor neconvenționale de sinteză (sol-gel, sinteza prin combustie, calcinarea precursorilor polimerici, calcinarea combinațiilor complexe, etc.). Aceste metode permit reduceri semnificative ale temperaturilor de sinteză și implicit reducerea emisiilor de CO₂ [147,148]. Și mai important este faptul că metodele neconvenționale permit obținerea unor compuși oxidici cu stoechiometrie riguros controlată, suprafețe specifice mari și reactivitate ridicată.

În mod frecvent metodele neconvenționale folosesc azotați alcalino-pământoși ca furnizori pentru acești cationi, respectiv azotați de aluminiu, cobalt, crom, etc. Prin urmare intervin frecvent emisiile de NO_x, cu efecte extrem de nocive asupra mediului.

Metoda sintezei prin combustie cu combustibil organic se distinge prin aceea că pornește de la amestecuri de azotați metalici și combustibili de tipul ureei, glicinei, alaninei, etanolamine, etc, care participă la procese redox puternic exoterme din care rezultă compușii oxidici proiectați sub forma unor pulberi fine, iar ca produși secundari gazeși rezultă N₂, CO₂ și H₂O.

Sinteza prin combustie utilizând combustibil organic a fost aplicată cu succes la obținerea mai multor materiale ceramice avansate, a catalizatorilor, a materialelor compozite, a unor materiale care prezintă fosforescență cât și a unor compuși care intră în compoziția unor materiale cu proprietăți valoroase ce le conferă aplicații multiple în tehnologia avansată, figura 4.1.

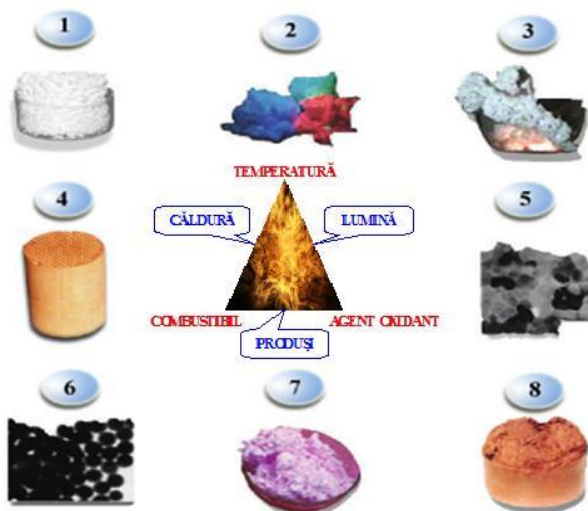


Fig. 4.1. Nano-compuși obținuți prin metoda combustiei:

- 1) $MgAl_2O_4$ [149, 150].
- 2) Materiale cu proprietăți fosforescente din pamânturi rare [151].
- 3) Oxid de zirconiu-spuma [116].
- 4) Pd/CeO_2 Monolit cu structura "Fagure de miere"- film [152, 153].
- 5) TEM din oxid de zirconiu [116].
- 6) TEM și PZT [116].
- 7) Pigmenți roz- $Co/Mg_2B_2O_5$ [91].
- 8) $NiFe_2O_4$ [154].

Impactul pozitiv al sintezei prin combustie asupra mediului este dublu: pe de o parte se evită emisia de NO_x , iar pe de altă parte, temperatura necesară inițierii proceselor redox este relativ joasă $300 \div 400$ °C, și ca urmare emisia de CO_2 aferent consumului de energie termică este mult diminuată.

Temperatura în amestecul de reacție atinge valorile necesare sintezei compușilor oxidici proiectați (peste 1000 °C), ca rezultat al proceselor redox puternic exoterme.

Trebuie precizat însă că lucrurile stau în acest mod numai dacă în procesele redox între azotați metalici și combustibilii utilizați au loc conform reacțiilor presupuse. Îndeplinirea acestei condiții este delicată și presupune alegerea rațională a combustibilului în funcție de natura azotatului metalic, astfel încât să se asigure o compatibilitate a acestora. Această compatibilitate înseamnă o cât mai bună suprapunere a domeniului de temperatură în care azotatul metalic și combustibilul se descompun, în caz contrar azotatul se descompune în mare măsură independent, cu emisie de NO_x , iar combustibilul se degradează la rândul lui independent, cu emisie de NH_3 , CO_2 , H_2O sau chiar compuși organici volatili.

Altfel spus utilizarea unui singur combustibil, spre exemplu ureea, pentru obținerea unor compuși oxidici, este rareori o soluție corespunzătoare.

Interesul pentru comportarea agenților reducători respectiv a agenților oxidanți în procesele care intervin în sinteza prin combustie este justificat pe de o parte de faptul că aceștia intră în compoziția unor amestecuri destinate obținerii unor compuși oxidici de mare interes practic, iar pe de altă parte de faptul că aceștia prezintă o comportare care variază mult de la azotatul de beriliu la cel de bariu sau de la azotatul de aluminiu la cel de crom, precum și comportarea agenților reducători de la uree la β -alanina [147].

În aceste condiții este clar că nu va fi potrivit/compatibil același combustibil cu azotatul de beriliu, magneziu, calciu, stronțiu, bariu, și cu atât mai puțin cu azotați de aluminiu, crom sau fier.

Alegerea combustibilului potrivit în funcție de natura azotatului este cheia succesului privind obținerea compusului oxidic proiectat, dar și privind reducerea la minim a emisiilor de NO_x și CO_2 .

În încercarea de a explica comportarea mai mult sau mai puțin diferită a azotaților alcalino-pământoși $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ unde $\text{M}^{2+} = \text{Be}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ respectiv a azotaților metalici $\text{M}(\text{NO}_3)_3$ unde $\text{M}^{3+} = \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ în reacția de combustie, în raport cu diferiți combustibili folosind în cazul nostru uree, β -alanină și glicină, în scopul alegerii combustibilului optim în vederea obținerii unor oxizi ai acestor metale s-a realizat o caracterizare sistematică a acestora individual care a fost prezentată în capitolul 3, și ulterior în amestecuri binare azotat/combustibil [144].

Dozarea reactanților s-a realizat cu respectarea raportului stoichiometric, bazat pe puterea reducătoare a combustibililor, deoarece energia eliberată în timpul unui proces de combustie este maximă pentru un raport molar agent oxidant/agent reducător este egală cu cel stoichiometric [155]. În toate cazurile s-a lucrat cu rapoarte molare combustibil/ azotat stoichiometrice, conform schemei generale de obținere a pulberilor, figura 4.1.

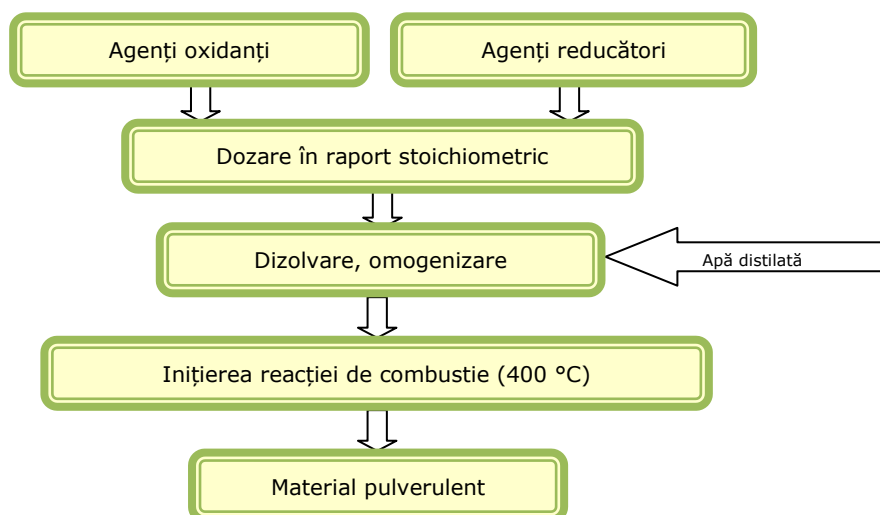


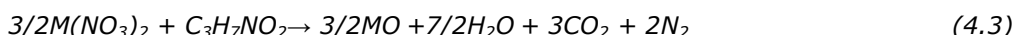
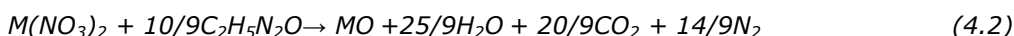
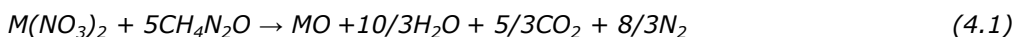
Fig. 4.2. Digrama de flux pentru prepararea de materiale oxidice prin metoda combustiei.

Egalarea reacțiilor redox dintre azotații metalici și combustibili utilizați se poate face atât prin metoda clasică prin scrierea proceselor redox care au loc în sistemul reactant, echilibrarea bilanțului electronic și ulterior al celui de masă, cât și prin metoda valențelor propusă de Jain și colaboratorii săi [106] rezultatul este același.

Puterea reducătoare exprimă de fapt rezultanta sau contribuția însumată a speciilor cu caracter reducător, susceptibile la oxidare, N și C, admitându-se că

procesele de oxido-reducere se desfășoară integral iar produșii secundari de reacție sunt: $\text{CO}_{2(g)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ și $\text{N}_{2(g)}$. Ceea ce înseamnă că în cazul combustibililor care conțin carbon la o cifră de oxidare diferită de +4, așa cum este cazul glicinei (C^{+1}), β -alaninei (C^0) la caracterul reducător participă și carbonul alături de N^{3-} .

Reacțiile teoretic posibile dintre azotați metalici și cei trei combustibili sunt prezentate în ecuațiile (4.1÷4.3):



unde $\text{M}^{2+} = \text{Be}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$

După dozarea cantităților necesare de materii prime, acestea au fost dizolvate cu o cantitate minimă de apă distilată obținându-se astfel o soluție limpede și omogenă. În toate probele s-au dozat materiile prime pentru obținerea aceleiași cantități de oxid alcalino-pământos, 0,05 moli. Probele astfel obținute au fost ținute 24h în etuvă la temperatura de 50 °C pentru evaporarea parțială a apei, după care au fost introduse într-un cuptor electric cu mufă, preîncălzit la 400°C, în vederea inițierii reacției de combustie. Durata reacției de combustie a fost atent cronometrată. Compozițiile probelor studiate sunt prezentate în tabelul 4.1 [144].

Table 4.1 Compozițiile amestecurilor studiate.

Nr. probă	Cantitatea teoretică de oxid [moli]	Agent oxidant	Agent reducător	Durata reacției [s]	Compoziția fazală a pulberilor rezultate după combustie
P1.Be	0,05	$\text{Be}(\text{NO}_3)_2$	urea	-	BeO - slab cristalizat
P2.Be			glicina	-	BeO - slab cristalizat
P3.Be			β - alanina	21,5	BeO - cristalizat
P1.Mg	0,05	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	urea	-	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2, \text{MgO}, \text{Mg}(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$
P2.Mg			glicina	4	MgO ,
P3.Mg			β - alanina	< 1	MgO
P1.Ca	0,05	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	urea	-	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n=0,2,4$,
P2.Ca			glicina	< 1	CaCO_3
P3.Ca			β - alanina	< 1	$\text{CaCO}_3, \text{CaO}$
P1.Sr	0,05	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	urea	-	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2,$
P2.Sr			glicina	< 1	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2, \text{SrCO}_3, \text{SrO}$
P3.Sr			β - alanina	-	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2, \text{SrCO}_3,$
P1.Ba	0,05	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	urea	-	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
P2.Ba			glicina	25	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2, \text{BaCO}_3, \text{BaO}$
P3.Ba			β - alanina	26	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2, \text{BaCO}_3, \text{BaO}$

Pe baza observațiilor experimentale se poate spune că procesele redox care au loc între azotații metalici și combustibili și care stau la baza sintezelor compușilor proiectați sunt strâns legate de reacțiile de descompunere termică ale reactanților.

4.2. Rezultate și discuții

O primă apreciere a reactivității azotaților alcalino-pământoși în raport cu diverși combustibili poate fi făcută prin prisma timpului în care are loc transformarea efectivă a reactanților în produși de reacție (tabelul 4.1). Pentru a putea compara între ele valorile măsurate, o condiție fundamentală o reprezintă menținerea constantă a cantității de combustibil cu care s-a lucrat sau raportarea timpului măsurat la aceeași cantitate teoretică de oxid, în raport cu care s-a făcut dozajul. Acest parametru reprezintă intervalul de timp care se scurge de la inițierea reacției de combustie până la finalizarea acesteia.

Sigur că această apreciere este subiectivă, dar rolul orientativ și caracterul practic al acesteia nu pot fi neglijate deoarece în cazul majorității reacțiilor de combustie auto-propagate, atât inițierea cât și finalizarea reacțiilor chimice sunt etape ușor de delimitat. Astfel inițierea reacției de combustie este marcată, de regulă printr-o degajare intensă de gaze, însoțită sau nu de apariția unui front de combustie reprezentat de o zonă incandescentă care traversează practic întreg amestecul de materii prime, realizând transformarea acestuia în produși de reacție. Finalizarea reacției se caracterizează prin încheierea aproape bruscă a degajării de gaze, simultan cu scăderea intensității luminoase a frontului de combustie, figura 4.3.

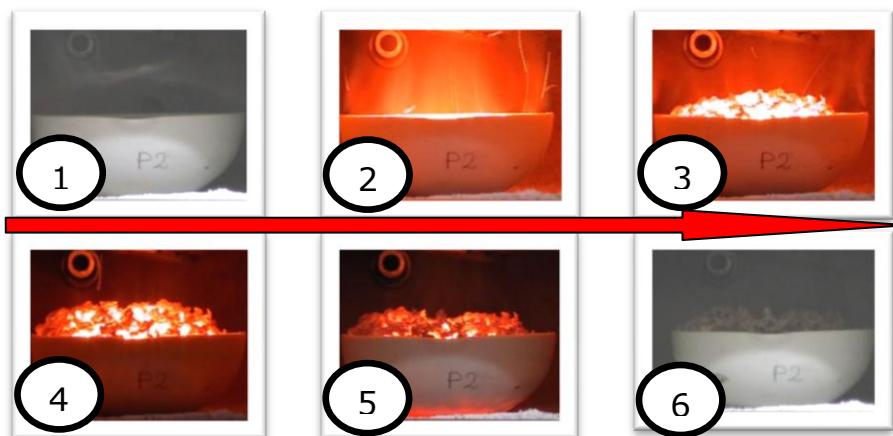


Fig. 4.3. Evoluția reacției de combustie inițiate, într-un cuptor electric cu mufă, preîncălzit la 400 °C pentru proba P2.Mg.

Rezultatele prezentate sintetic în tabelul 4.1, privind comportarea termică a amestecurilor studiate și compoziția fazală a pulberilor arată că:

- ✓ urea nu reprezintă un combustibil eficient pentru azotații alcalino-pământoși, deoarece nu există compatibilitate între temperaturile de descompunere ale azotaților și ureei.
- ✓ glicina funcționează ca și combustibil față de azotații alcalino-pământoși, cu excepția $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$.
- ✓ β -Alanina funcționează ca și combustibil față de toți azotații alcalino-pământoși.

Astfel pentru a permite o mai bună înțelegere a diferențelor de comportare între amestecurile formate din azotați diferiți și combustibili diferiți este justificată caracterizarea compoziției termice a fiecărui azotat cu toți cei trei combustibili utilizați (urea, glicina respectiv β -alanina).

În figurile 4.4, 4.5, 4.6 sunt prezentate analizele termice ale azotatului de beriliu în amestec cu cei trei combustibili [144].

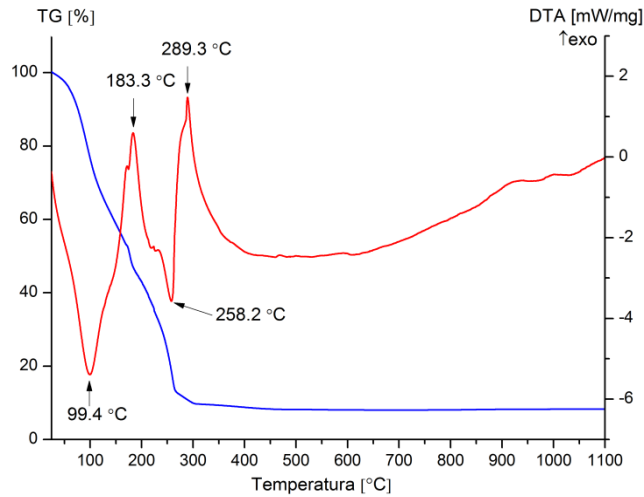


Fig. 4.4. Analiza termică a amestecului de $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ și uree.

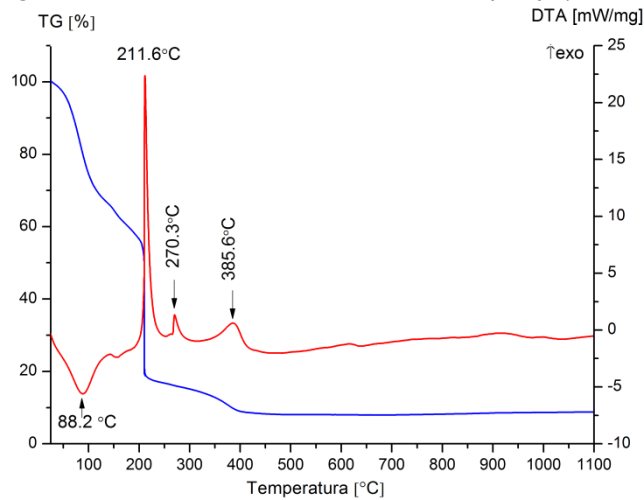
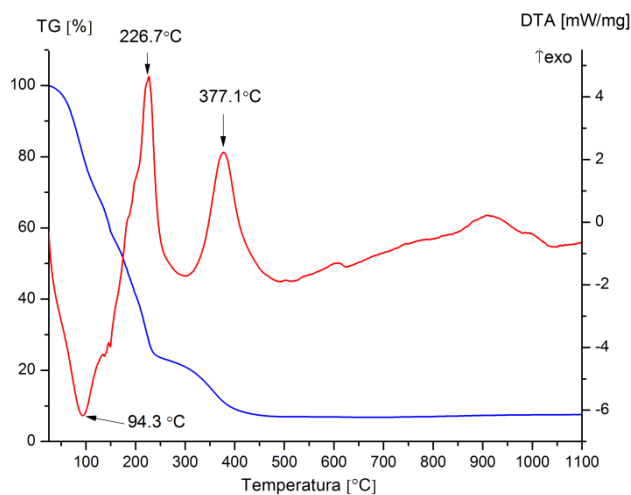


Fig. 4.5. Analiza termică a amestecului de $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ și glicina.Fig. 4.6. Analiza termică a amestecului de $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ și β -alanina.

În continuare sunt prezentate spectrele de difracție RX ale probelor de BeO rezultate din combustie (fig. 4.7), respectiv spectrele de difracție RX ale probelor după calcinare la 1000 °C (fig. 4.8).

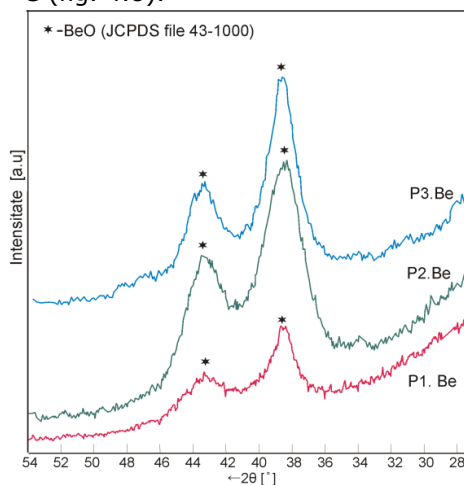


Fig. 4.7. Spectrele de difracție RX ale probelor P1.Be ÷ P3.Be rezultate după combustie.

Este evident caracterul slab cristalin al probelor înainte de calcinare, ceea ce reflectă lipsa unor procese redox puternic exoterme în cele trei amestecuri de $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ cu fiecare din cei trei combustibili; uree, glicină, β -alanină, rezultă BeO slab cristalin.

Formarea BeO poate fi pusă pe seama descompunerii azotatului de beriliu, cu degajare de NO_x , fără să se producă procesul de combustie propriu-zis, conform reacțiilor (4.1), (4.2) și (4.3).

După calcinarea probelor P2.Be și P3.Be la 1000 °C este evident procesul de cristalizare avansată, reflectat prin prezența maximelor de difracție RX intense (fig. 4.8).

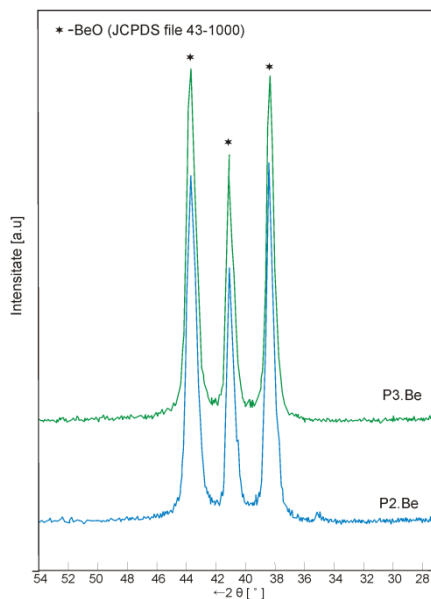


Fig. 4.8. Spectrele de difracție RX ale probelor P2.Be și P3.Be după calcinare la 1000 °C timp de o oră.

În figura 4.9 este prezentată analiza termică (curbele DTA și TG) pentru amestecul de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ cu uree, în figura 4.10 este prezentată analiza termică a amestecului de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ cu glicina iar în figura 4.11 a amestecului de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ cu β -alanina.

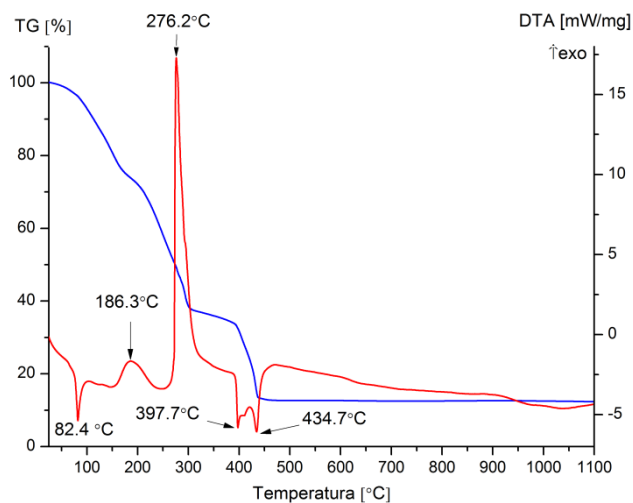


Fig. 4.9. Analiza termică a amestecului de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ și uree.

Curba DTA ale amestecului $Mg(NO_3)_2$ cu ureea figura 4.9 reflectă clar existența unui efect exoterm, cu maxim la 276,2 °C, atribuit procesului redox descris de ecuația 4.1. Temperatura relativ ridicată la care se declanșază procesul de combustie face ca o parte din uree să fi părăsit sistemul. Ca urmare procesul redox este însoțit de o slabă degajare de căldură și nu asigură desfășurarea completă a reacției conform ecuației 4.1. O parte din azotatul de magneziu suferă descompunerea termică confirmată de efectele endoterme de la 397,7 °C și 434,7 °C.

Comportarea amestecului de $Mg(NO_3)_2$ cu uree arată că ureea nu este un combustibil potrivit în raport cu azotatul de magneziu.

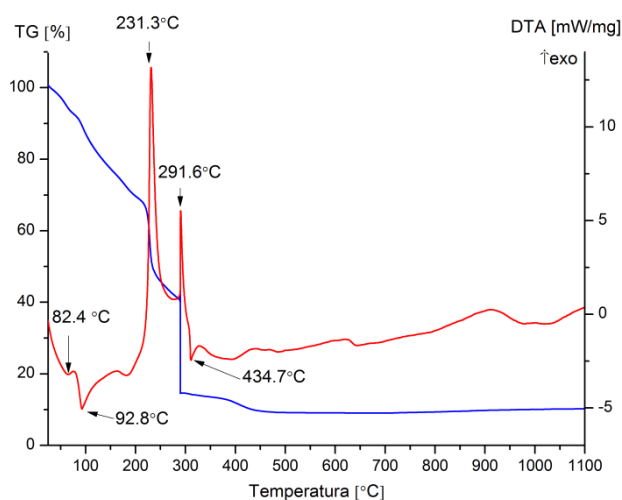


Fig. 4.10. Analiza termică a amestecului de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ și glicina.

Curba DTA a amestecului de $Mg(NO_3)_2$ cu glicina evidențiază efectul exoterm, cu maxim la 231,3 °C atribuit procesului redox descris de ecuația 4.2.

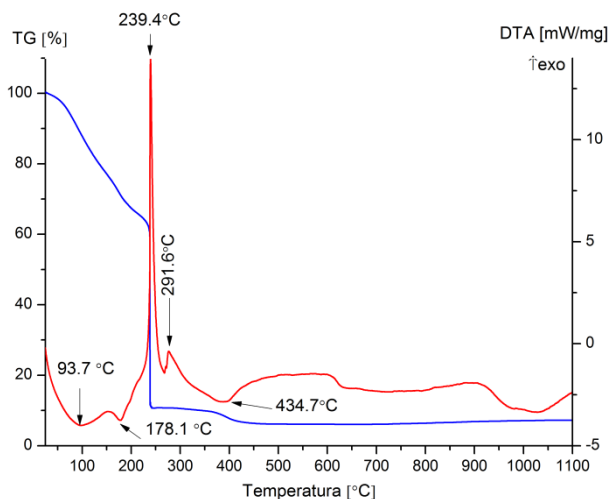


Fig. 4.11. Analiza termică a amestecului de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ și β -alanina.

Curba DTA a amestecului de $Mg(NO_3)_2$ cu β -alanina evidențiază efectul exoterm, cu maxim la 239,4 °C atribuit procesului redox descris de ecuația 4.3. Un al doilea efect exoterm, cu maxim la 291,6 °C, fără variație de masă poate fi eventual explicat prin reacții secundare în fază gazoasă, între produși de descompunere ai amestecului. Important este faptul că în acest amestec practic lipsesc procese endoterme, cu scădere de masă la temperaturi peste 400 °C, ceea ce înseamnă că participarea $Mg(NO_3)_2$ la procesele de combustie a fost practic completă, altfel spus β -alanina este un combustibil potrivit față de $Mg(NO_3)_2$.

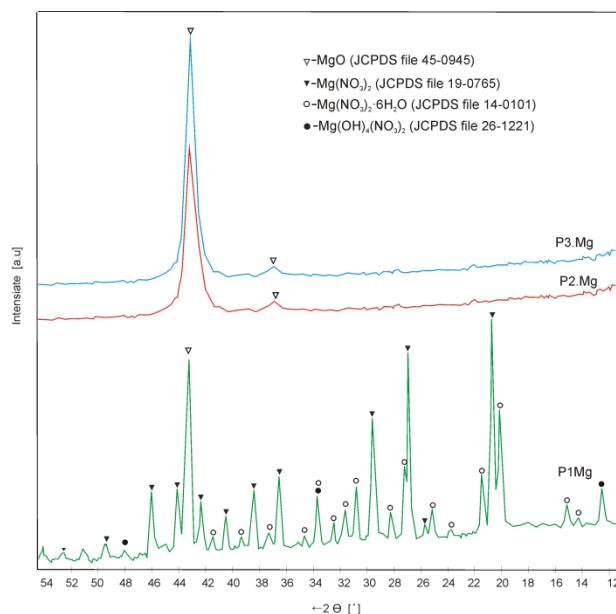


Fig. 4.12. Spectrele de difracție RX ale probelor P1.Mg÷P3.Mg. rezultate după combustie

În cazul amestecurilor de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ cu fiecare din cei trei combustibili, se observă diferențe nete în funcție de natura combustibilului. În cazul amestecului de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ cu uree, deși are loc un proces exoterm așa cum confirmă analiza termică din figura 4.9, formarea MgO conform ecuației (4.1) este departe de a fi completă; o parte din $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ rămîne nedescompus, iar o altă parte se transformă într-un azotat bazic de magneziu. Parțial acest MgO reacționează cu CO_2 din atmosfera de lucru, cu formare $\text{Mg}_3\text{O}(\text{CO}_3)_2$.

În amestecul de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ cu glicina, deși procesul de combustie este destul de energetic, temperatura atinsă este mai scăzută decât în amestecul cu β -alanina și MgO format este slab cristalizat, figura 4.12.

În amestecul de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ cu β -alanina are loc un proces de combustie puternic exoterm exploziv a cărui rezultat este MgO bine cristalizat.

Analizele termice ale amestecurilor de azotat de calciu cu fiecare dintre cei trei combustibili studiați sunt prezentate în figurile 4.13, 4.14 și 4.15.

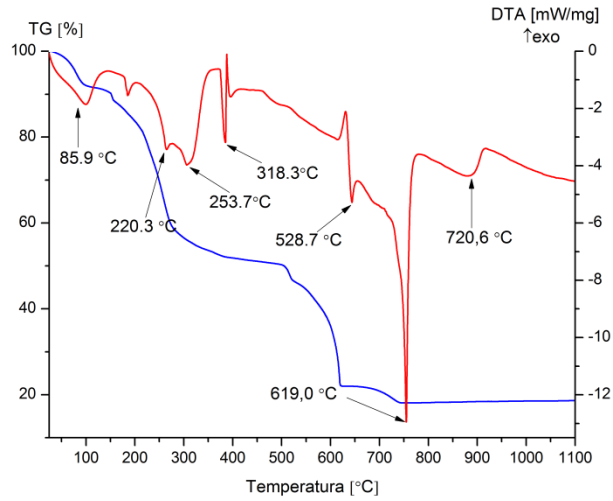


Fig. 4.13. Analiza termică a amestecului de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ și uree.

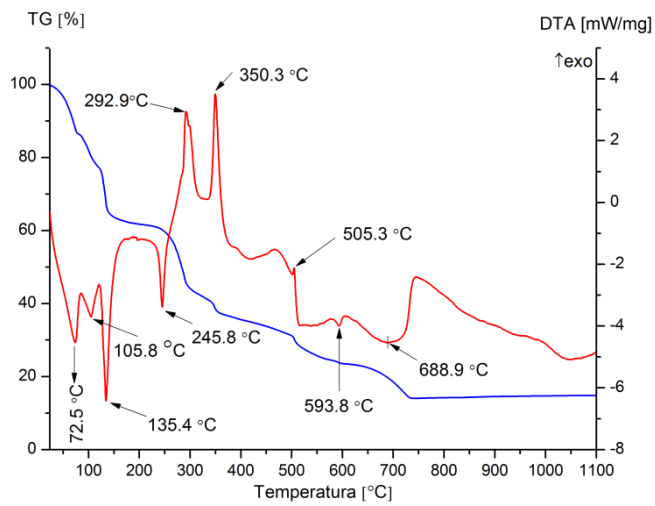


Fig. 4.14. Analiza termică a amestecului de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ și glicina.

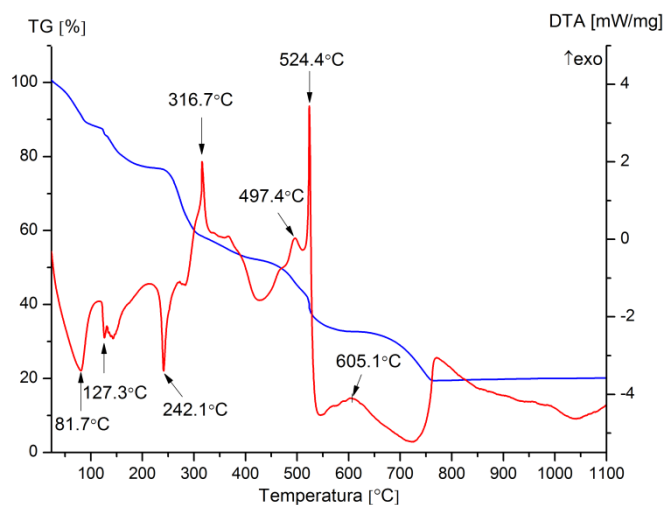


Fig. 4.15. Analiza termică a amestecului de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ și β -alanina.

Se observă că în cazul amestecului de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ și uree (fig. 4.13) practic lipsesc efectele exoterme, în deplin acord cu observațiile asupra amestecului după introducerea în cuptorul preîncălzit la 400 °C. Successiunea de efecte endoterme care au loc până la 500 °C reprezintă o suprapunere a proceselor de descompunere termică a ureei (fig. 3.1) și a topirii, urmată de eliminarea apei de cristalizare a azotatului de calciu. Procesele endoterme care au loc în intervalul 500÷700 °C sunt în deplin acord cu cele prezentate în cazul azotatului de calciu (fig. 3.8) și corespund descompunerii termice a acestuia.

În cazul amestecului azotat de calciu și glicină (fig. 4.14) și de asemenea în cazul amestecului cu β -alanină (fig. 4.15) curbele DTA reflectă prezența unor efecte exoterme clare, asociată proceselor de combustie - în acord cu observațiile experimentale. În plus în intervalul 500÷700 °C lipsesc efectele endoterme de tipul celor caracteristice descompunerii azotatului de calciu.

Analizele termice prezentate sunt în acord cu observațiile experimentale asupra probelor supuse combustiei și rezultatele analizei fazale a pulberilor obținute (fig. 4.16)[145].

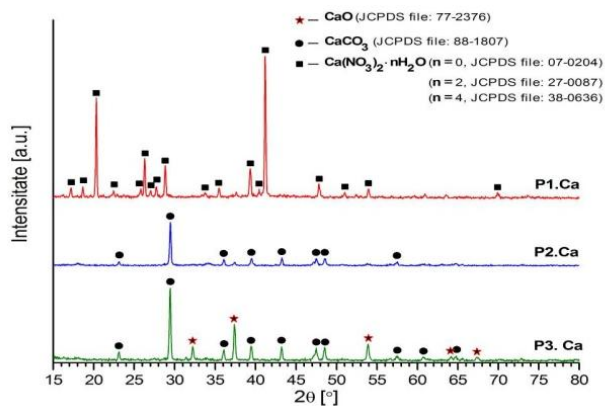


Fig.4.16. Spectrele de difracție RX ale probelor P1.Ca÷P3.Ca rezultate după combustie.

Se observă că în amestecul de azotat de calciu cu uree nu are loc un proces de combustie, azotatul de calciu rămâne nedescompus. În amestecul cu glicină are loc un proces de combustie, dar CaO rezultat se carbonatează, ceea ce reflectă temperatura relativ joasă (sub 900 °C) din probă.

Aceasta înseamnă că în cazul azotatului de calciu, β -alanina și chiar glicina, reprezintă combustibili potențial convenabili; în schimb ureea este total nepotrivită fiindcă se descompune practic total înainte ca azotatul de calciu să intre într-o reacție redox.

Faptul că în urma combustiei amestecurilor de azotat de calciu și β -alanină, respectiv glicina nu rezultă CaO deși reacția este energetică (explozivă) se poate explica tocmai prin timpul foarte scurt în care proba se păstrează la temperaturi ridicate, și nu în ultimul rând prin bazicitatea ridicată a CaO respectiv tendinței acestuia de carbonatare.

Este de așteptat însă ca atunci când azotatul de calciu și β -alanina se găsesc în amestecuri mai complexe, care suferă procese de combustie un timp mai lung, iar CaO are un partener de reacție de tip Al_2O_3 , Fe_2O_3 , etc., comportarea acestui cuplu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\beta$ -alanină să fie foarte favorabilă.

În amestecul cu β -alanina procesul de combustie este puțin mai energetic decât în amestecul cu glicina, dar CaO format suferă parțial procesul de carbonatare.

Analizele termice ale amestecurilor de azotat de stronțiu cu fiecare din cei trei combustibili studiați sunt prezentate în figurile 4.17, 4.18 și 4.19 [145].

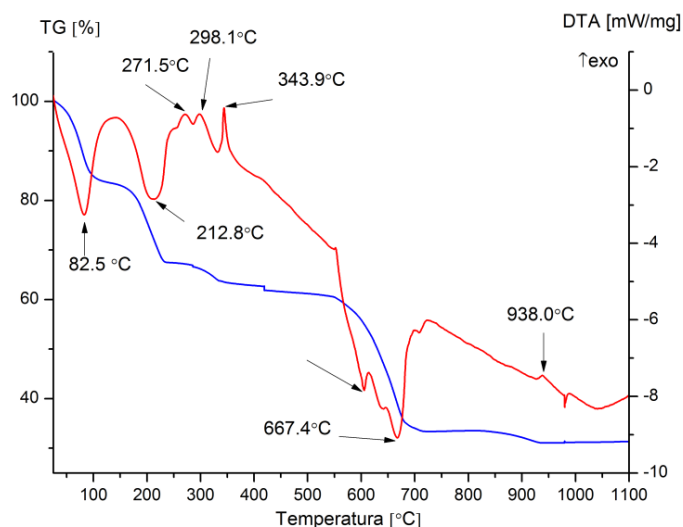


Fig. 4.17. Analiza termică a amestecului de $Sr(NO_3)_2$ și uree.

Se observă că în amestecul $Sr(NO_3)_2$ și uree (fig. 4.17) lipsesc efectele exoterme specifice proceselor de combustie; efectele endoterme prezente peste 600 °C sunt datorate descompunerii azotatului de stronțiu (fig. 3.9) la temperaturi relativ ridicate când urea a părăsit deja sistemul prin descompunere.

În cazul amestecului de $Sr(NO_3)_2$ și glicină (fig. 4.18) pe curbele DTA se observă succesiunea de efecte exoterme în intervalul 300÷600 °C, în acord cu observațiile experimentale sin timpul procesului de combustie- care decurge violent, de tip explozie. În plus, peste 600 °C este prezent doar un slab efect endoterm, care poate fi asociat unei proporții reduse de azotat de stronțiu.

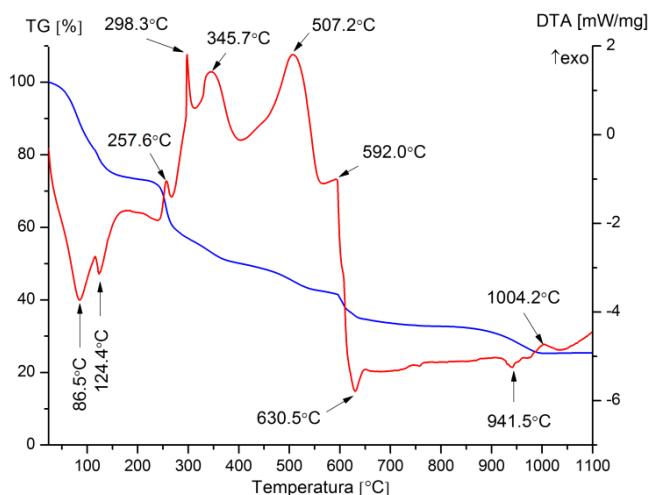


Fig. 4.18. Analiza termică a amestecului de $Sr(NO_3)_2$ și glicina.

În cazul amestecului de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ și β -alanină (fig. 4.19) pe curbele DTA se observă o succesiune de efecte exoterme, relativ slabe, în intervalul $300 \div 550$ °C. Se remarcă prezența efectelor endoterme clare peste 600 °C, care reflectă prezența azotatului de stronțiu. Aceasta se poate explica prin descompunerea parțială a β -alaninei sub 300 °C, cu pierderea NH_3 înainte ca azotatul de stronțiu să poată participa la procese redox. Aceasta înseamnă că în cazul β -alaninei, practic participă la procesele redox doar carbonul, acestea decurg mochnit și sunt incomplete. Astfel spus, dintre cei trei combustibili utilizați, glicina este cea mai potrivită în raport cu azotatul de stronțiu, chiar dacă și în acest caz procesul de combustie este departe de a fi complet.

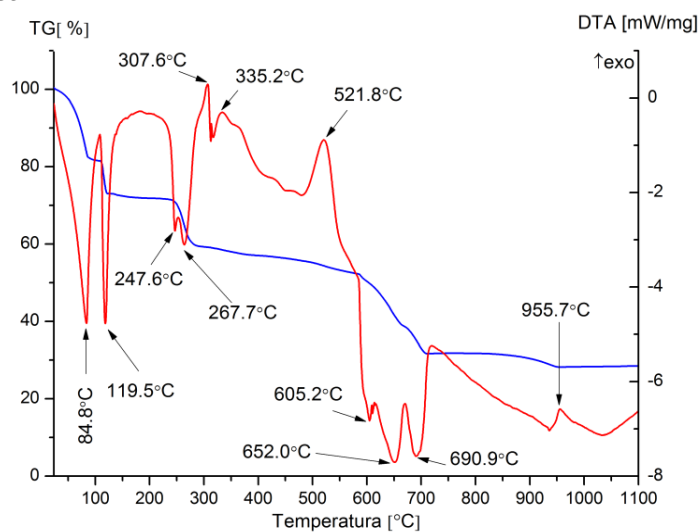


Fig. 4.19. Analiza termică a amestecului de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ și β -alanina.

Analiza fazală a pulberilor rezultate în urma combustiei, realizată prin difracție RX (fig. 4.20) este în acord cu observațiile pe baza analizelor termice: în amestecul cu ureea rămâne practic numai $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, în timp ce în amestecurile cu β -alanină și mai ales cu glicină, proporția de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ este mult mai mică, alături de acesta fiind prezent SrO și produsul carbonatării acestuia (SrCO_3).

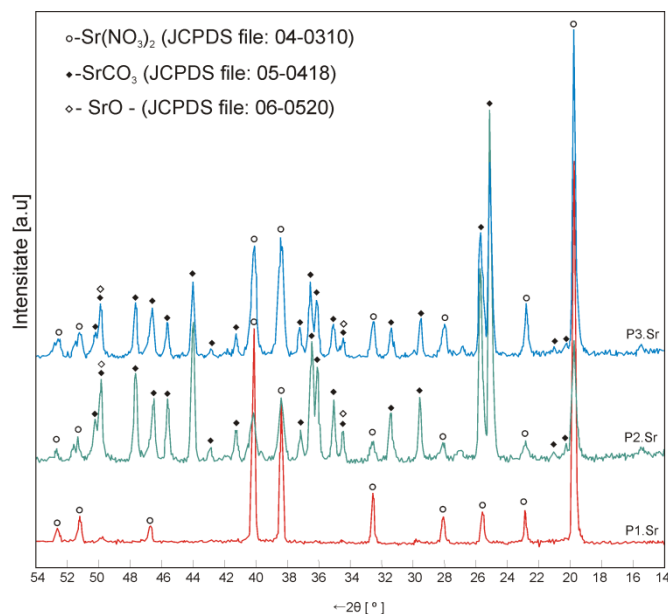


Fig.4.20. Spectrele de difracție RX ale probelor P1.Sr÷P3.Sr rezultate după combustie.

Analizele termice ale amestecurilor Ba(NO₃)₂ cu fiecare din combustibilii studiați sunt prezentate în figurile 4.21, 4.22 și 4.23.

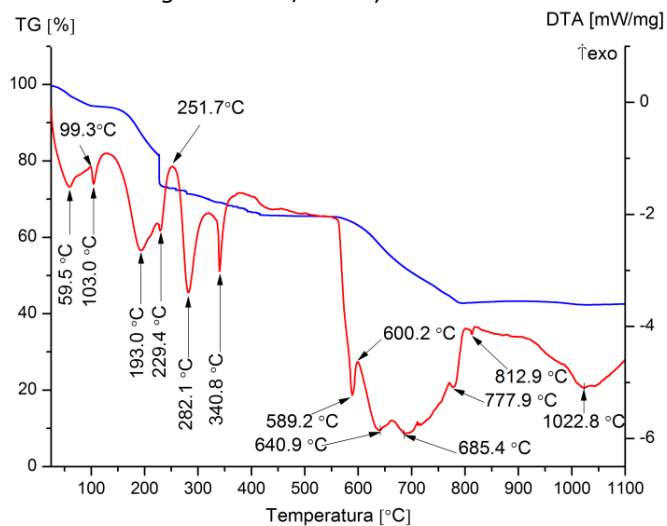


Fig. 4.21. Analiza termică a amestecului de Ba(NO₃)₂ și uree.

În cazul amestecului format Ba(NO₃)₂ și uree, figura 4.21, se poate remarca lipsa efectelor exoterme, ceea ce sugerează lipsa unei compatibilități între

temperaturile de descompunere a acestui cuplu azotat de bariu/uree. Astfel se poate trage concluzia că reacția de combustie nu poate avea loc.

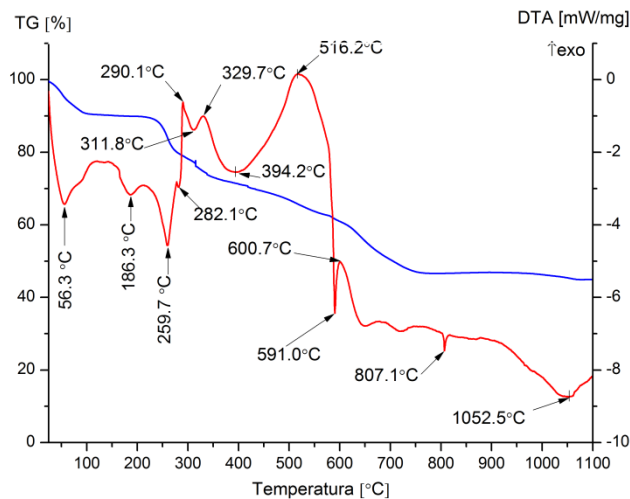


Fig. 4.22. Analiza termică a amestecului de $Ba(NO_3)_2$ și glicina.

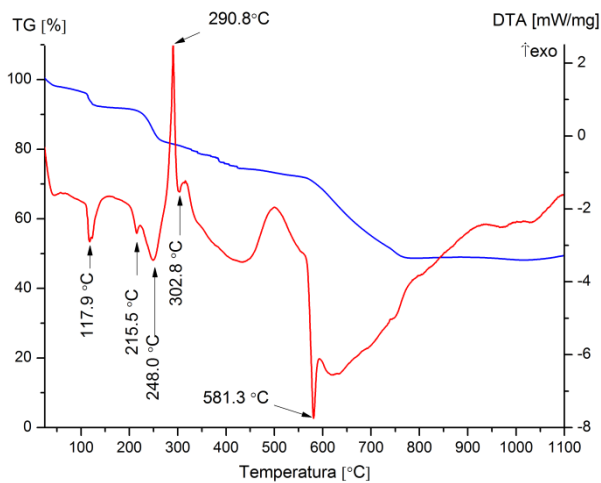


Fig. 4.23. Analiza termică a amestecului de $Ba(NO_3)_2$ și β -alanina.

În cazul amestecurilor de $Ba(NO_3)_2$ și glicină respectiv $Ba(NO_3)_2$ și β -alanina se observă o comportare asemănătoare cu amestecurile similare ale azotatului se stronțiu, în sensul că: sunt prezente o serie de efecte exoteme în intervalul $250 \div 600$ °C, în acord cu observațiile experimentale privind desfășurarea unor procese de combustie în aceste amestecuri, dar de slabă intensitate cu aspect de ardere mocnită. Se distinge și în acest caz amestecul cu glicina, în care procesele

exoterme sunt mai intense și implicit procesele endoterme peste 550 °C, care pot fi atribuite descompunerii azotatului de bariu (fig. 3.10), sunt mai puțin intense.

Analiza termică a pulberilor rezultate după combustie (fig. 4.24) confirmă că din amestecul de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ și uree rezultă numai azotatul de bariu, în timp ce din amestecurile de azotat de bariu și glicină respectiv β -alanină, se formează BaO care în mare măsură se carbonatează; în plus azotatul de bariu participă doar parțial la procesele de combustie.

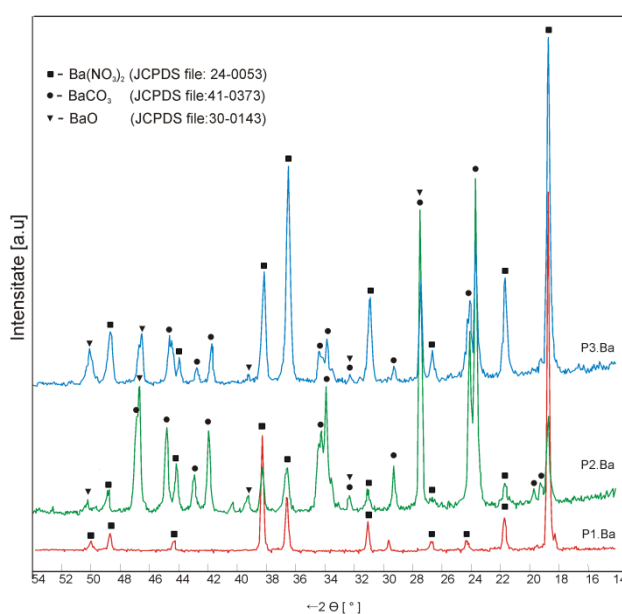


Fig. 4.24. Spectrele de difracție RX ale probelor P1.Ba÷P3.Ba rezultate după combustie.

Analizând comportarea tuturor azotaților alcalino- pământoși în amestec cu fiecare dintre cei trei combustibili se poate spune că odată cu creșterea temperaturii la care azotatul suferă descompunerea termică se confirmă o ipoteză privind comportarea cea mai bună a combustibililor care la rândul lor se descompun la temperaturi mai ridicate, cum sunt β -alanina și glicina. Odată însă cu creșterea bazicității oxidului metalic format crește și tendința de carbonatare a acestuia, prin reacția cu CO_2 prezent în atmosfera de lucru - ca produs secundar al proceselor redox.

O observație suplimentară care poate fi făcută în cazul tuturor amestecurilor cu uree, este prezența pe curba DTA a unui efect endoterm însoțit de o pierdere de masă, la temperaturi între 80-90 °C, care lipsește în cazul ureei pure (fig. 3.1) precum și în cazul azotaților alcalino-pământoși. Acest efect endoterm este asociat unui proces de hidroliză parțială a ureei pe seama apei prezente în amestecul supus analizei, cu eliminarea NH_3 și implicit pierderea parțială a combustibilului.

4.3. Concluzii

Corelarea informațiilor obținute din observarea proceselor de combustie, cu analizele termice ale amestecurilor de azotat cu combustibil și cu compoziția fazală a probelor rezultate conduce la următoarele observații:

- ✓ Dintre cei trei combustibili studiați ureea nu asigură un proces de combustie tipic cu formarea unui oxid bine cristalizat, în cazul nici unuia dintre azotații alcalino - pământoși.
- ✓ Glicina asigură desfășurarea unor procese de combustie în amestec cu azotații alcalino-pământoși, cu excepția celui de beriliu, produsul de reacție este diferit în funcție de natura azotatului. În amestecul cu azotatul de magneziu rezultă oxidul, în timp ce în cazul azotaților de calciu, stronțiu și bariu, care se descompun la temperatură mai ridicată și formează oxizi mai bazici, aceștia se carbonatează. În plus pentru azotați de stronțiu și bariu condițiile termice din amestec nu asigură descompunerea completă a acestora.
- ✓ β -alanina asigură desfășurarea unor procese de combustie puternic exoterme, chiar explozie în amestec cu azotatul de magneziu și cel de calciu. Produsul de reacție este MgO bine cristalizat în cazul amestecului cu azotat de magneziu; maximele de difracție din spectru RX reflectă o temperatură mai ridicată în amestec decât în amestecul de azotat de magneziu cu glicina. Prin urmare se poate spune că β -alanina este un combustibil mai bun decât glicina, față de azotatul de magneziu.
- ✓ În amestecul de azotat de calciu și β -alanina deși reacția este puternic exotermă, alături de CaO rezultă și CaCO₃. Explicația acestei comportări este pusă pe seama bazicității ridicate a CaO și a conținutului ridicat de CO₂ în atmosfera de lucru. Aceasta este rezultatul ponderii ridicate (80 %) cu care carbonul participă la caracterul reducător în cazul β -alaninei.
- ✓ Trebuie precizat că rezultatele obținute în cazul unor amestecuri mai complexe, destinate obținerii unor aluminați de calciu [146, 156-160] au arătat că nu se mai formează CaCO₃, ci compuși oxidici proiectați. Ca urmare se poate afirma că β -alanina reprezintă un combustibil potrivit față de Ca(NO₃)₂.
- ✓ În cazul azotaților de stronțiu și bariu care se descompun la temperaturi mai ridicate și rezultă oxizi mai bazici amestecurile cu β -alanina suferă procese de combustie mai puțin energice, descompunerea azotaților este incompletă, iar în locul oxidului rezultă carbonatul respectiv.
- ✓ Azotații alcalino-pământoși prezintă diferențe mari privind comportarea termică și bazicitatea oxidului rezultat în timpul proceselor de combustie. Temperatura relativ ridicată de descompunere a acestor azotați face ca ureea să nu funcționeze ca un combustibil potrivit față de acești azotați, iar odată cu creșterea bazicității oxidului crește și tendința de formare a carbonatului alcalino-pământos.

- ✓ Dintre combustibili studiați, β -alanina este combustibilul cel mai potrivit față de azotatul de magneziu și cel de calciu; ceilalți azotați alcalino-pământoși nu prezintă o comportare convenabilă față de nici unul dintre acești combustibili.

5. Sinteza unor compuși oxidici și soluții solide în sistemul $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ prin metoda combustiei

Sistemul $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ prezintă interes deosebit pentru chimia cimentului. Compușii cei mai studiați din acest sistem sunt C_3A , C_{12}A_7 , CA , C_2F , unde $\text{C}=\text{CaO}$, $\text{A}=\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{F}=\text{Fe}_2\text{O}_3$ (fig. 5.1).

Pentru chimia cimentului o importanță majoră o reprezintă aluminații și ferițialuminații de calciu. Unele rezultate proprii dar și datele din literatură au dovedit formarea unor soluții solide feritaluminate de calciu derivate de la C_2F prin substituția parțială a $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ [146, 147].

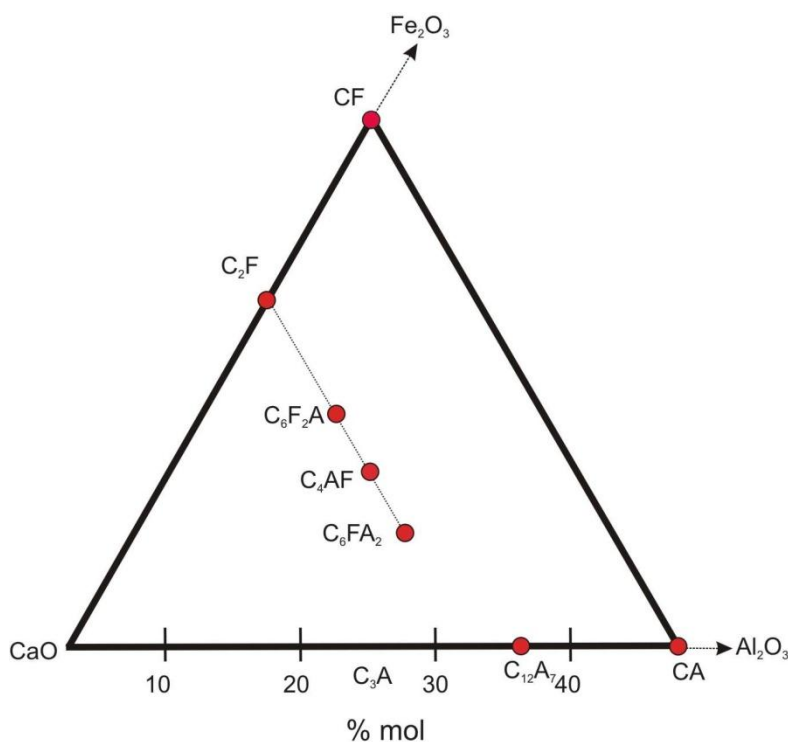


Fig. 5.1. Compușii din subsistemul C-CA-CF.

Aluminatul tricalcic, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) sau $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ este unul din cei patru constituenți de bază ai cimentului portland. C_3A pur cristalizează în sistemul cubic fără să prezinte forme polimorfe. Structura sa este formată din ioni de Ca^{2+} și

tetraedre [AlO₄]⁵⁻, legate în inele de câte șase. Aceste inele sunt deformate, astfel încât atomii de Al sunt situați foarte aproape de cele șase colțuri ale unui cub.

C₃A poate încorpora Na⁺ care substituie Ca²⁺, cu includerea unui al doilea ion Na⁺, într-o poziție altfel vacantă, rezultând soluții solide Na_{2x}Ca_{3-x}Al₂O₆ [162]. Până la o concentrație de 1% Na₂O, această substituție nu implică modificarea structurii. Limita maximă de substituție este de 5,7%; peste 3,7% Na₂O structura cubică trece în simetrie ortorombică, iar peste 4,6% Na₂O - în simetrie monoclină [163].

În clincherele industriale, C₃A apare sub formă cubică și/sau ortorombică, ambele puternic impurificate cu oxizi străini, care pot substitui atât Ca²⁺ cât și Al³⁺. Conținutul de oxizi străini poate ajunge la 13% în modifiția cubică și chiar 20% în cea ortorombică [162-166]. Conținutul de Na₂O echivalent (Na₂O + 0,66 K₂O) poate fi de aproximativ 1% în C₃A cubic și 2-4% în cel ortorombic.

Hepataaluminatul de calciu, 12CaO·Al₂O₃ (C₁₂A₇) sau Ca₁₂Al₁₄O₃₃ cristalizează în sistem cubic; păstrat în aer preia vapori de apă din atmosferă, rezultând o fază Ca₁₂Al₁₄O₃₂(OH)₂ [163]. C₁₂A₇ și mai ales modifițiile lui halogenate, C₁₁A₇CaX₂ unde X=F, Cl, prezintă interes pentru chimia cimenturilor cu temperatură joasă de ardere și întărire rapidă [166].

Aluminatul monocalic, CaO·Al₂O₃ (CA) sau CaAl₂O₄ este constituintul de bază al cimentului aluminos. CA cristalizează în sistemul rombic și prezintă izomorfie parțială cu CF.

Feritul dicalcic, 2CaO·Fe₂O₃ (C₂F) sau Ca₂Fe₂O₅ cristalizează în sistemul rombic. C₂F este constituintul cimenturilor fero-portland (bogate în Fe₂O₃, respectiv cu modul de alumină M_{Al} > 0,64). În cimenturile portland normale (M_{Al} > 0,64), faza feritică este reprezentată de soluții solide derivate de la C₂F prin substituția parțială Fe³⁺→Al³⁺. Aceste soluții solide pot fi descrise prin formula Ca₂(Fe_{1-x}Al_x)₂O₅ sau 2CaO·(1-x)Fe₂O₃·xAl₂O₃, simplificat C₂F_{1-x}A_x, în care C=CaO, A=Al₂O₃ și F=Fe₂O₃. Domeniul de existență al soluțiilor solide corespunde pentru x = 0÷0,7, iar ca termeni individuali frecvent nominalizați în chimia cimentului sunt C₆AF₂, C₄AF, și C₆A₂F

Un compus derivat de la C₂F prin substituția completă a Fe³⁺→Al³⁺, corespunzător stoichiometriei C₂A nu este semnalat în literatură.

Pe lângă interesul pentru chimia cimentului, unii dintre acești compuși, în mod speciali aluminații de calciu prezintă interes pentru obținerea unor materiale cu destinații foarte interesante; spre exemplu C₃A respectiv soluții solide derivate de la acesta prin dopare cu Cr³⁺ prezintă proprietăți fosforescente [167].

C₃A a fost de asemenea studiat pentru influența asupra biocompatibilității implanturilor de țesut osos [168].

C₃A se distinge prin dificultățile privind sinteza sa prin metoda clasică-bazăată pe calcinarea unor amestecuri mecanice, când necesită temperaturi foarte ridicate (peste 1300 °C) [169]. Tocmai din acest motiv utilizarea metodelor neconvenționale în general și în mod particular metoda combustiei, reprezintă soluții de mare interes practic privind sinteza C₃A.

Pe de altă parte obținerea unor soluții solide bazate pe substituția Al³⁺→Fe³⁺ sau alte substituții de interes practic, poate fi mult facilitată atunci când se pornește

de la sisteme omogene de reactanți (soluții) așa cum este cazul metodelor neconvenționale.

Rezultatele experimentale obținute în sinteza unor pigmenți termorezistenți bazați pe substituția $Al^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$, în diverse rețele cristaline, utilizând metode neconvenționale de sinteză, au dovedit avantajele nete în raport cu metoda clasică [170].

Referitor la sinteza aluminaților de calciu prin metoda combustiei s-a dovedit [146] că se pot obține rezultate foarte bune atunci când alegerea combustibililor utilizați se face pe baza relațiilor de compatibilitate dintre acestea și azotații metalici folosiți.

S-a constatat că metoda de sinteză prin combustie utilizând combustibili organici favorizează substituția $Al^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$ respectiv $Fe^{3+} \rightarrow Al^{3+}$ [146] atunci când combustibili sunt aleși pe baza relațiilor de compatibilitate azotat/combustibil obținându-se compuși proiectați direct din reacția de combustie, nemaifiind necesar un tratament termic ulterior [147, 148, 171].

Formarea soluțiilor solide feritaluminatice se bazează pe substituția $Al^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$, respectiv relațiile de izomorfie în sistemul $Al_2O_3-Fe_2O_3$. Această substituție este pe larg exploatată în chimia pigmenților termorezistenți, la obținerea pigmenților cu structură de corindon-hematit și a pigmenților cu structură de spinel [102]. În sinteza pigmenților cu structură spinelică, pe lângă izomorfia $Al_2O_3-Fe_2O_3$, este valorificată frecvent și izomorfia $Al_2O_3-Cr_2O_3$ (pigmenți roz) și $Fe_2O_3-Cr_2O_3$ (pigmenți bruni).

Pe de altă parte s-a dovedit că utilizarea metodelor neconvenționale de sinteză, care pornesc de la sisteme omogene (soluții apoase) ale reactanților favorizează mult realizarea substituțiilor proiectate, respectiv sinteza soluțiilor solide $Al_{1,90}Cr_{0,10}O_3$ (roz), $ZnAl_{1,90}Cr_{0,10}O_4$ (roz) [170].

Obținerea unor soluții solide derivate de la C_3A , $C_{12}A_7$ și CA prin substituția parțială a $Al^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$ respectiv de la C_2F prin substituția parțială a $Fe^{3+} \rightarrow Al^{3+}$ reprezintă scopul acestui studiu, deoarece substituțiile izomorfe influențează în mare măsură reactivitatea compușilor mineralogici ai cimenturilor și în mod particular a aluminaților de calciu.

5.1. Alegerea combustibililor utilizați

Rezultatele prezentate în capitolul 4 arată că, dintre cei trei combustibili studiați (uree, glicină și β -alanina) cea mai bună compatibilitate față de azotatul de calciu este asigurată de β -alanină: amestecurile de azotat de calciu și β -alanină supuse inițierii la 400 °C, dau procese de combustie puternic exoterme, de manieră explozivă.

Ca urmare, în continuare în amestecurile de azotați de calciu, aluminiu și/sau fier destinate obținerii aluminaților, feriților sau soluțiilor solide feritaluminatice, se va folosi ca și combustibil aferent azotatului de calciu β -alanina.

În privința azotaților de aluminiu și fier, rezultatele prezentate în literatură [171] arată că cel mai potrivit combustibil este ureea. Aceste rezultate confirmă observațiile prezentate în capitolul 3 privind comportarea termică individuală a ureei (fig. 3.1) și a azotului de aluminiu (fig. 3.13) respectiv de fier (fig. 3.14) privind un bun acord între domeniile de temperatură în care are loc descompunerea combustibilului și cea a azotaților. Pentru confirmare în figura 5.2. este prezentată analiza termică a amestecului de azotat de aluminiu și uree.

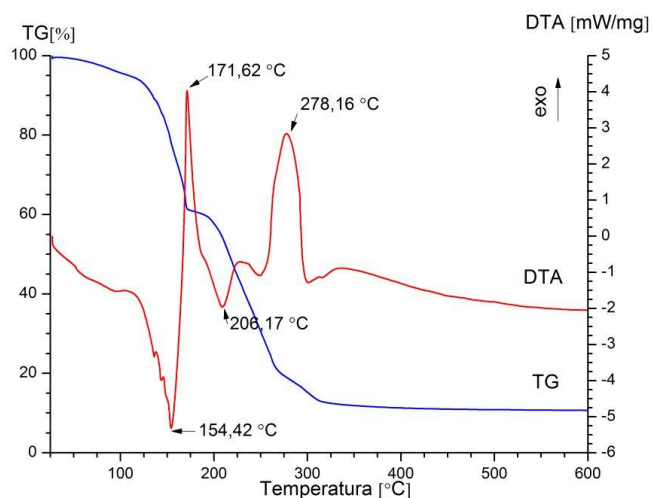


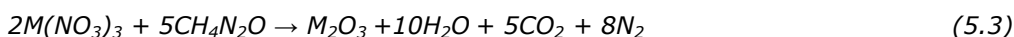
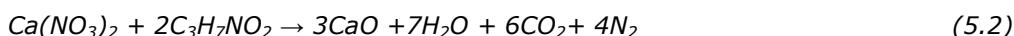
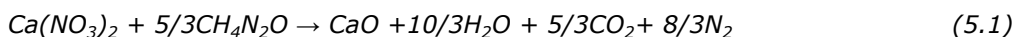
Fig.5.2. Analiza termică a amestecului de $\text{Al}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ și uree

Se observă succesiunea de procese endoterme însoțite de scădere de masă, la temperaturi sub 160 °C. Aceste procese sunt datorate începerii procesului de descompunere a azotatului de aluminiu și unei hidrolize parțiale a ureei, cu formare de NH_3 . Urmează un efect puternic exoterm, care poate fi atribuit reacției dintre NH_3 și NO_x rezultat la descompunerea azotatului de aluminiu. Procesele exoterme confirmă între 200 °C și 300 °C și pot fi atribuite reacțiilor redox între NO_x și produșii de descompunere ai ureei.

Important este faptul că începerea proceselor redox la temperaturi joase, sub 200 °C, evită pierderea parțială de NO_x rezultat din descompunerea azotatului de aluminiu; în plus continuarea proceselor redox până la aproape 350 °C asigură un interval de timp relativ lung, în care amestecul de reacție se va găsi la temperaturi ridicate.

Trebuie precizat că în cazul amestecurilor utilizate în sinteza prin combustie, când procesele redox se inițiază prin introducerea amestecului direct la 400 °C, derularea proceselor se petrece esențial diferit față de cele din timpul analizei termice: temperatura crește rapid în masa amestecului de reacție, iar în cazurile amestecurilor cu mai mulți azotați și mai mulți combustibili procesele termice se suprapun și se potențiază sau incomodează reciproc.

Pornind de la aceste rezultate privind compatibilitatea dintre azotatul de calciu și β-alanina, iar pe de altă parte între azotatul de aluminiu respectiv de fier și uree, acești doi combustibili au fost utilizați în continuare pentru sinteza aluminaților, feriților și feritaluminaților de calciu. Fiindcă nu putem exclude interacțiunea între fiecare dintre azotați și oricare dintre cei doi combustibili, reacțiile teoretic posibile sunt prezentate în ecuațiile 5.1÷5.4.



unde: $M = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$

În toate sintezele dozarea reactanților s-a realizat cu respectarea raportului stoichiometric, bazat pe puterea reductoare a combustibililor. Cantitățile de reactanți s-au calculat pentru obținerea unui număr prestabilit de moli, admitându-se că procesele de oxido-reducere se desfășoară integral iar produșii secundari de reacție sunt: CO_{2(g)}, H₂O_(g) și N_{2(g)}.

După dozarea cantităților necesare de Ca(NO₃)₂·4H₂O, Al(NO₃)₃·9H₂O cât și a ureei respectiv β-alaninei, acestea au fost dizolvate cu o cantitate minimă de apă distilată obținându-se astfel o soluție limpede. Probele astfel obținute au fost ținute 24h în etuvă la temperatura de 50 °C pentru evaporarea parțială a apei, după care au fost introduse într-un cuptor electric cu mufă, preîncălzit la 400°C.

5.2. Sinteza CaO·Al₂O₃ și CaO·Fe₂O₃ prin metoda combustiei utilizând un singur combustibil

Scopul determinărilor experimentale prezentate în acest capitol este tocmai de a verifica posibilitățile de sinteză a unui aluminat de calciu (CA) și a unui ferit de calciu (CF) utilizând un singur combustibil, fie ureea, fie β-alanina. Trebuie precizat că soluția sintezei diversilor compuși oxidici prin metoda combustiei, utilizând un singur combustibil, este frecvent utilizată în literatură.

Aluminatul monocalic (CA) respectiv feritul monocalic (CF) au fost aleși tocmai pentru raportul molar oxid alcalinopământos/oxid de aluminiu respectiv fier=1/1, pornind de la premiza că cei doi azotați (de calciu și aluminiu, respectiv de calciu și fier) să aibe ponderi comparabile în ansamblul proceselor redox teoretic posibile cu fiecare dintre combustibili testați: ureea și β-alanina.

Altfel spus s-a urmărit demonstrarea faptului dacă este sau nu necesar să se utilizeze un combustibil pentru azotatul de calciu și alt combustibil pentru azotatul de aluminiu și cel de fier, lucrând cu amestec de combustibili, ceea ce complică puțin lucrurile.

În sinteza CA respectiv CF, cantitățile de amestecuri au fost astfel calculate încât să rezulte o cantitate de 0,05 moli CA și CF. Compozițiile probelor studiate

sunt prezentate în tabelul 5.1. Durata reacției de combustie a fost atent cronometrată.

Tabelul 5.1. Compoziția amestecurilor studiate.

Nr. probă	Compoziție	Agent oxidant [g]			Agent reducător [g]		Timp de reacție [s]	Compoziție fazală	
		Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	CH ₄ N ₂ O	C ₃ H ₇ NO ₂		După combustie	După calcinare 1000 °C/1h
P1	CA	11,8	37,5	-	20	-	40	CA	CA
P2	CA	11,8	37,5	-	-	11,8	-	amorf	CA
P3	CF	11,8	-	40,4			16	CF, α - Fe ₂ O ₃	CF
P4	CF	11,8	-	40,4	20	11,8	-	amorf	CF

Pulberile obținute în urma reacțiilor de combustie au fost supuse unui tratament termic la temperatura de 1000 °C cu palier de o oră.

În reacția de combustie dintre Ca(NO₃)₂, Al(NO₃)₃ și uree (P1), într-o primă fază are loc degajare de gaze concomitent cu creșterea în volum fiind urmată de flăcări puternice și incandescență timp de 40 de secunde, rezultând o pulbere de culoare albă foarte ușor de mojarat, figura 5.3. Utilizând azotatul de calciu, azotatul de aluminiu și β-alanină (P2) reacția decurge mochnit cu o puternică mărire de volum, rezultând o pulbere de culoare gri-închis, figura 5.3.

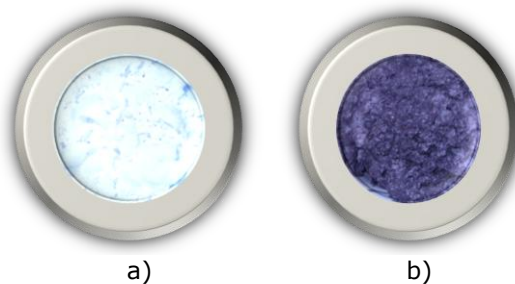


Fig. 5.3. Imagini fotografice ale pulberilor rezultate în urma reacției de combustie a) P1 respectiv b) P2.

În reacțiile dintre Ca(NO₃)₂, Fe(NO₃)₃ și uree (P3), respectiv β-alanina (P4) se poate observa că folosind ureea rezultă o pulbere de culoare brun-roscat ușor cleioasă. Totuși la sinteza cu ureea reacția decurge mai energic, timp de 16 secunde, amestecul înroșindu-se. În aceste caz pulberile rezultate sunt de culoare brun roscat, figura 5.4.

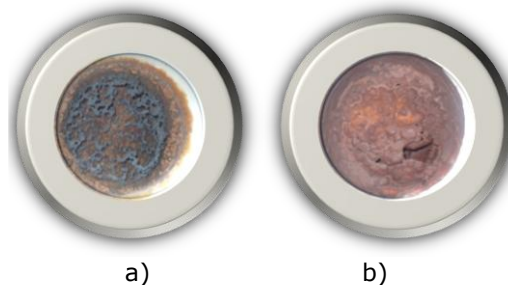


Fig. 5.4. Imagini fotografice ale pulberilor rezultate în urma reacției de combustie
a) P3 respectiv b) P4.

Evoluția celor patru amestecuri după introducerea în cuptorul preîncălzit la 400°C este prezentată comparativ în figura 5.5 se poate remarca faptul că P2 și P4 practic nu suferă procese tipice de combustie.



Fig. 5.5. Imagini fotografice din timpul reacțiilor de combustie.

Pentru a urmări comportarea termică a amestecurilor supuse combustiei s-au realizat analizele termice ale amestecurilor precursore destinate obținerii acestor doi compuși, care aduc totodată explicații suplimentare privind comportarea amestecurilor de azotat metalic și combustibil.

Trebuie precizat însă că procesele care au loc în amestecuri complexe de azotați și combustibili supuse proceselor de combustie, pot diferi în mod esențial de comportarea termică individuală a reactanților: în primul rând temperatura în interiorul amestecului crește rapid după inițierea primului proces redox, iar pe de altă parte părăsirea sistemului de către produșii de descompunere este îngreunată de partenerii din amestecul pulverulent.

Folosind uree figura 5.6 [148] se observă clar efectul puternic exoterm de la $170,4^\circ\text{C}$ care este atribuit reacției dintre uree și $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Acest efect este precedat de un efect endoterm la $140,0^\circ\text{C}$ atribuit începerii proceselor de descompunere ale ureei și azotatului de aluminiu.

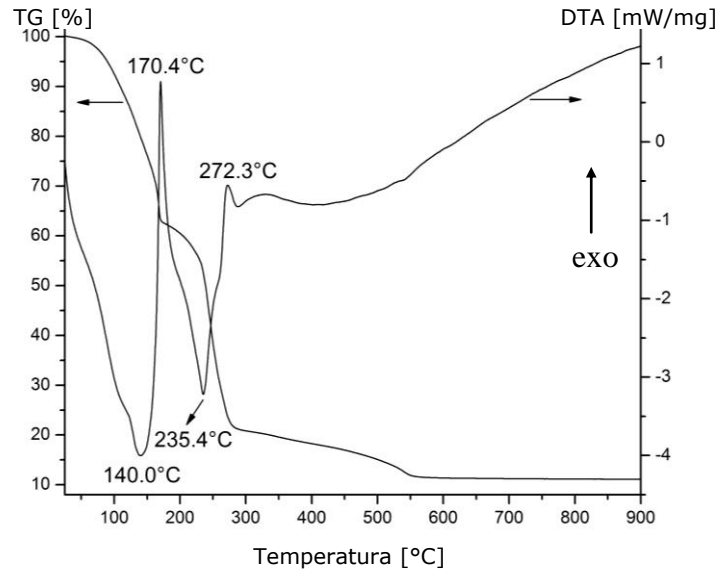


Fig. 5.6. Analiza termică a amestecului precursor (P1) destinat obținerii CA.

Important de remarcat este faptul că se observă și un al doilea efect exoterm la 272,3 °C care sugerează intrarea în reacția de combustie a $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ cu produși de degradare parțială a ureei (fără ca N^{3-} să părăsească sistemul). Acest proces de combustie cu participarea $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ se poate aprecia că este cu atât mai avansat cu cât masa amestecului este mai mare și temperatura din amestec crește mai rapid. Numai așa se poate explica formarea CA bine cristalizat, în amestecul de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ și uree.

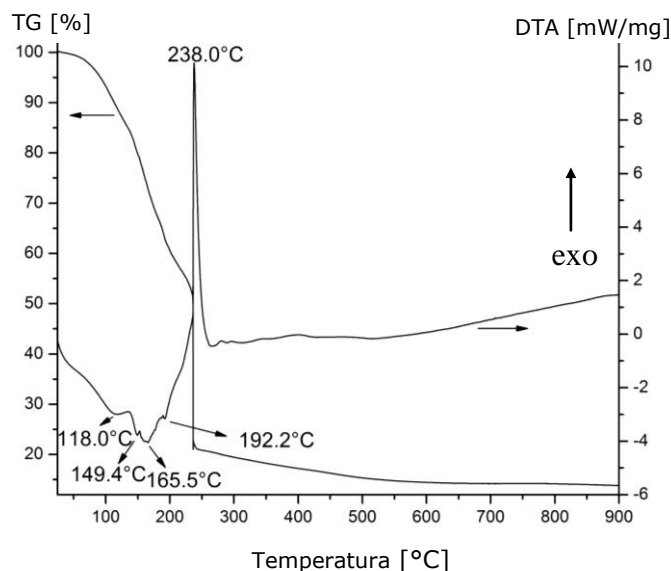


Fig. 5.7. Analiza termică a amestecului precursor (P2) destinat obținerii CA.

Folosind β -alanină figura 5.7, se observă că sub 200 °C sunt prezente doar efecte endoterme datorate descompunerii azotatului de aluminiu. Efectul exoterm de la 238 °C este atribuit clar reacției dintre $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ și β -alanină – moderată de prezența unui oxid de aluminiu fin dispersat care s-a format la descompunerea azotatului. Efectul exoterm se desfășoară într-un interval îngust de temperatură și timp ceea ce justifică starea amorfă a probei rezultate.

Rezultatele analizei fazale prezentate în figura 5.8 ne arată că în cazul sintezei aluminatului monocalic (CA) folosind uree (P1) are loc reacția de combustie, din care rezultă direct CA; utilizând β - alanina (P2) reacția decurge mocnit fără formarea CA, rezultă pulbere amorfă așa cum se poate observa pe spectrul de difracție RX.

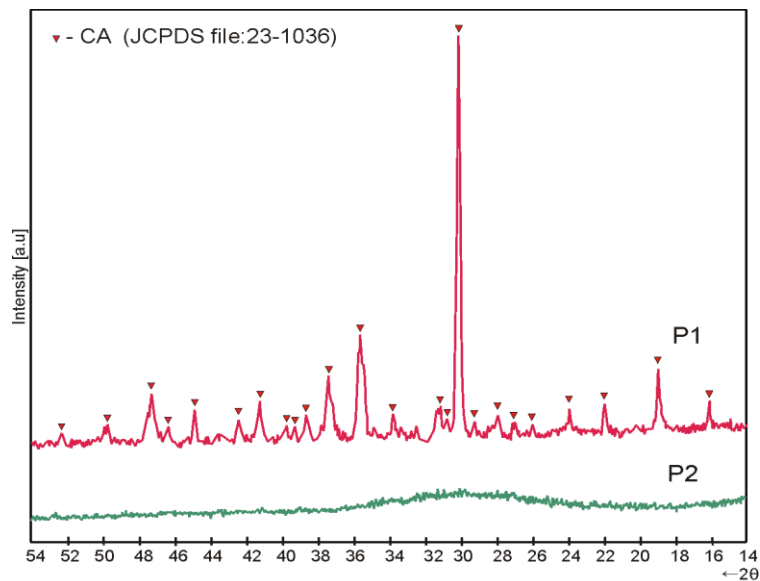


Fig. 5.8. Spectrele de difracție RX ale pulberilor obținute din $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ și uree (P1) respectiv β - alanina (P2) direct din combustie.

După calcinare la 1000°C , cu palier de o oră a celor două probe se poate observa în figura 5.9 că în cazul probei P1 spectrul de difracție RX este identic cu cel al probei rezultate direct din combustie; aceasta reflectă faptul că în timpul combustiei temperatura din probă a fost cel puțin 1000°C . Și în cazul P2 în urma calcinării la 1000°C timp de o oră se formează CA.

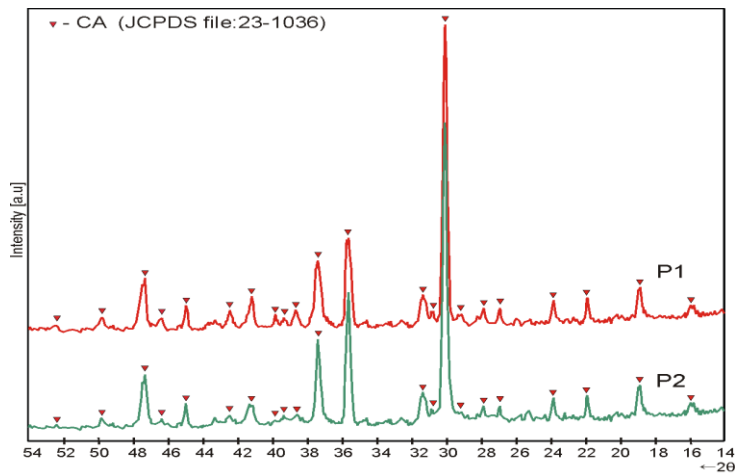


Fig. 5.9. Spectrul de difracție RX ale pulberilor P1 și P2 calcinate la 1000°C timp de o oră.

Analiza termică a amestecului format din azotat de calciu, azotat de fier și uree figura 5.10, prezintă o curbă DTA care în intervalul 100 °C și 300 °C se aseamănă mult cu cea corespunzătoare amestecului de azotat de calciu, azotat de aluminiu și uree. În aceste condiții pare anormal faptul că CF nu s-a format în urma combustiei, în timp ce CA s-a format.

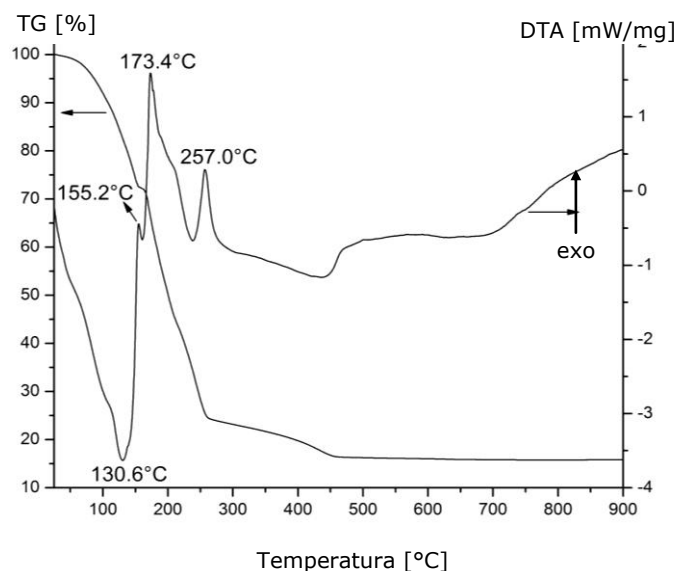


Fig. 5.10. Analiza termică a amestecului precursor (P3) destinat obținerii CF.

Din analiza termică a amestecului precursor destinat obținerii CF (P3) avem o primă explicație pentru defavorizarea formării CF care poate fi pusă pe seama unei pierderi de uree prin hidroliză, mai pronunțată în amestecul cu $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ decât în cel cu $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Cauza ar fi eliberarea apei de cristalizare din $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ la o temperatură mai joasă la 75,4 °C decât din $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ la 98,2 °C și implicit o durată mai lungă în care ureea poate hidroliza.

Dar o explicație mai probabilă ar fi caracteristicile reacției de descompunere a $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ și procesele redox cu ureea, rezultând un Fe_2O_3 mai puțin reactiv față de CaO decât Al_2O_3 . Un argument pentru această explicație este intervalul de temperatură mai îngust în care are loc descompunerea $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ față de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Pe curba TG se observă că practic la 240 °C procesul de descompunere a $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ este practic terminat, în timp ce în cazul $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ nici la 400 °C procesul nu este terminat.

O reactivitate mai redusă a Fe_2O_3 decât Al_2O_3 format în aceste condiții, asociată cu temperatura relativ joasă din timpul combustiei în amestec cu uree, poate explica faptul că nu are loc formarea CF.

Totuși în urma combustiei proba conține CF slab cristalin, alături de α - Fe_2O_3 . Efectul larg exoterm, între 600 °C și 1100 °C, poate fi asociat cu formarea CF. Aceasta afirmație este în concordanță cu rezultatul analizei RX pe

probele supuse unei calcinări suplimentare la 1000 °C, timp de o oră, în care CF este fază unică.

Analiza termică a amestecului de azotat de calciu, azotat de fier și β -alanina figura 5.11, diferă esențial față de amestecul similar cu azotat de aluminiu: efectul exoterm de la 190,7 °C este asociat reacției între azotatul de fier și β -alanină, iar efectul exoterm de la 270 °C este asociat reacției între azotatul de calciu și β -alanină. Aceasta a doua reacție este moderată de Fe_2O_3 format anterior și este prea puțin exotermă pentru a asigura ridicarea temperaturii din amestec necesară formării complete a CF. În amestec rămâne carbon neurs, care se oxidează la temperaturii între 400 °C și 500 °C.

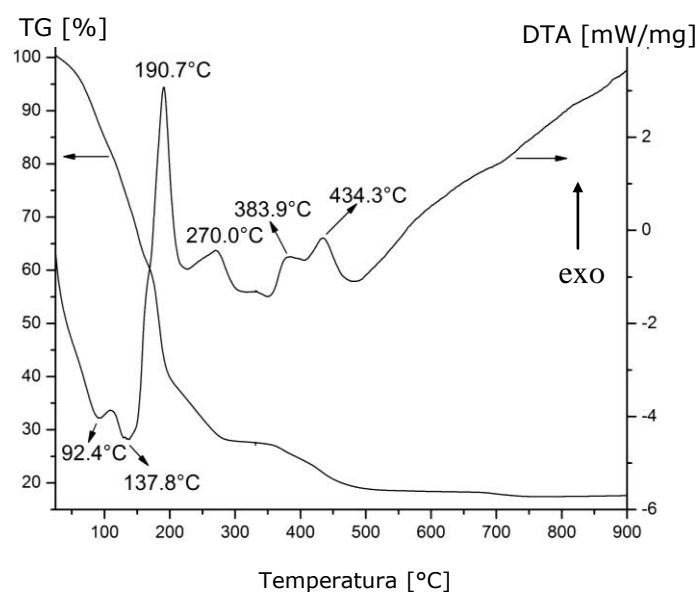


Fig. 5.11. Analiza termică a amestecului precursor (P4) destinat obținerii CF.

Aceste rezultate reflectă o comportare destul de diferită între formarea CA respectiv CF, care poate fi pusă în parte pe diferența între azotatul de aluminiu și cel de fier privind comportarea în reacțiile de combustie cu ureea și β - alanina.

În sinteza feritului monocalcic (CF) pe spectrele de difracție RX, figura 5.12, se poate observa că folosind uree (P3) dar și folosind β - alanină (P4) nu rezultă compusul proiectat fiindcă nu au loc reacții tipice de combustie. Totuși la sinteză cu uree reacția decurge puțin mai energetic și în probă se formează parțial CF alături de α - Fe_2O_3 .

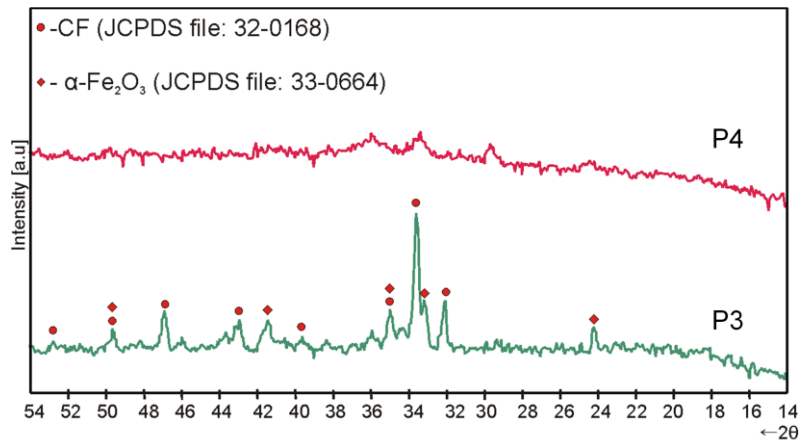


Fig. 5.12. Spectrul de difracție RX ale pulberilor obținute din $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ și uree (P3) respectiv β - alanina (P4) direct din combustie.

Spectrele de difracție RX ale probelor (P3) și (P4) calcinate la 1000 °C timp de o oră prezentate în figura 5.13, evidențiază prezența CF bine cristalizat ca fază unică.

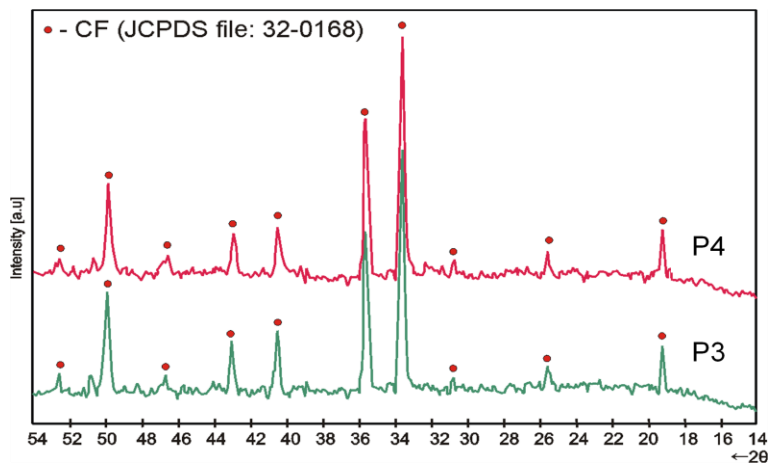


Fig. 5.13. Spectrul de difracție RX ale pulberilor P3 și P4 calcinate la 1000°C timp de o oră.

Aceste rezultate reflectă o comportare destul de diferită între formarea CA respectiv CF, care poate fi pusă în parte pe diferența între azotatul de aluminiu și cel de fier privind comportarea în reacțiile de combustie cu ureea și β - alanina.

Mult mai important de observat însă, este faptul că folosind un singur combustibil, fie uree, fie β -alanina compusul proiectat, CA respectiv CF nu se formează direct din procesul de combustie a trei din cele patru probe. Excepție face sinteza CA folosind uree; această situație favorabilă poate fi pusă pe seama caracterului puternic exoterm al reacției dintre azotatul de aluminiu și uree precum

și raportul molar $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}(\text{NO}_3)_3=1/2$ (în favoarea azotatului de aluminiu). Ca urmare temperatura în amestecul de reacție crește rapid, atingându-se condițiile termice pentru descompunerea azotatului de calciu și participarea acestuia la procesele redox. Nu este de neglijat nici faptul că ureea, prin produșii săi de descompunere termică păstrează caracterul reducător până în jur de 500 °C (fig.3.1).

Este de așteptat însă ca în cazul sintezei unor compuși cu conținut mai redus de Al_2O_3 (cum este C_3A) și care se formează mai dificil decât CA , chiar ureea să nu mai asigure condițiile termice necesare formării compusului proiectat, direct din procesul de combustie.

În cazul β -alaninei ca unic combustibil în amestecul de azotați de calciu și aluminiu respectiv fier, $\text{R}(\text{NO}_3)_3$ este practic descompus înainte ca β -alanina să participe la reacțiile redox; R_2O_3 format acționează ca moderator asupra proceselor redox dintre azotatul de calciu și β -alanină și ca urmare condițiile termice din amestecul de reacție sunt departe de a asigura formarea compusului proiectat.

5.3. Sinteza aluminaților și feritaluminaților de calciu prin metoda combustiei folosind amestecuri de combustibili

Amestecul de combustibili, format din uree pentru azotatul de aluminiu respectiv fier și β -alanina pentru azotatul de calciu, a fost utilizat pentru sinteza aluminaților, feritilor și feritaluminaților de calciu prezenți în figura 5.14.

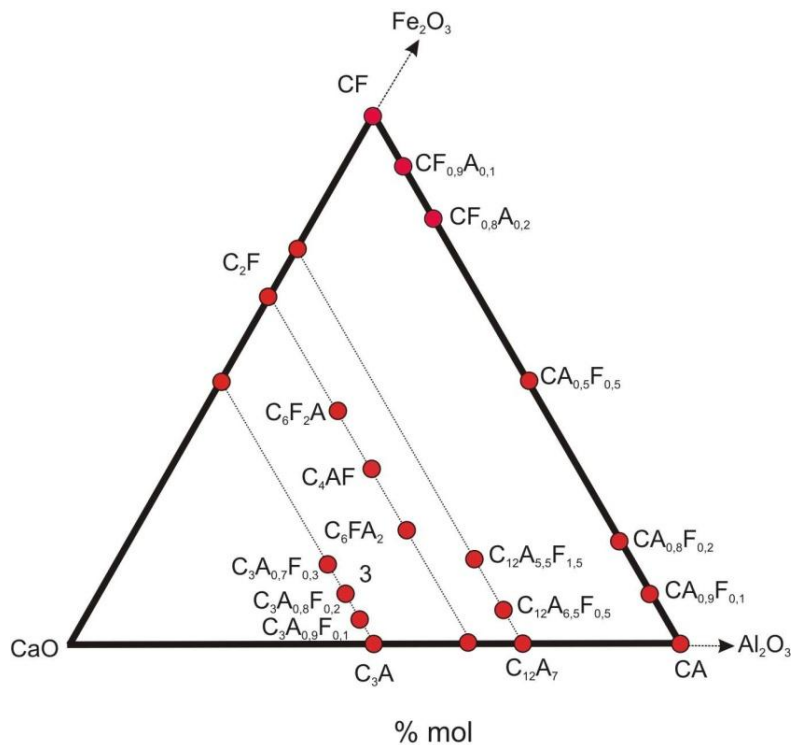
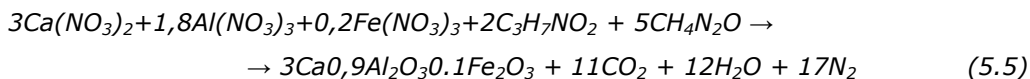


Fig. 5.14. Poziționarea amestecurilor studiate în diagrama compozițiilor ternare $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$, subsistemul C-CF-CA (unde C=CaO, F= Fe_2O_3 , A= Al_2O_3).

5.3.1. Sinteza C_3A

Compozițiile amestecurilor studiate în vederea obținerii unor soluții solide prin substituția $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ derivate de la C_3A prin metoda combustiei utilizând amestec de combustibil, uree respectiv β -alanina sunt prezentate în tabelul 5.2. Rețetele au fost astfel elaborate încât să rezulte 0,04 moli de produs final [146].

Pentru exemplificare în ecuația 5.5. este redată reacția globală care stă la baza dozării reactanților pentru obținerea uneia din soluțiile solide feritaluminatice corespunzătoare stoichiometriei $3\text{CaO} \cdot 0,9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,1\text{Fe}_2\text{O}_3$:



Tabelul 5.2. Compoziția amestecurilor studiate.

Nr. probă	Compoziția	Agenți oxidanți [g]			Agenți reducători [g]		Durata procesului de combustie [s]	Compoziția fazală
		Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	CH ₄ N ₂ O	C ₃ H ₇ NO ₂		
P1	C₃A	28,32	30	-	12	7.12	34	C ₃ A ₁
P2	C ₃ A _{0,9} F _{0,1}	28,32	27	3,23	12	7.12	32	C ₃ A ; C ₂ (F _{1-x} A _x);
P3	C ₃ A _{0,8} F _{0,2}	28,32	24	6,46	12	7.12	36	C ₃ A; C ₂ (F _{1-x} A _x);
P4	C ₃ A _{0,7} F _{0,3}	28,32	21	9,69	12	7.12	30	C ₃ A ; C ₂ (F _{1-x} A _x); CaO

În toate probele desfășurarea procesului de combustie decurge energetic, cu flăcări puternice și incandescență. În urma cronometrării duratei procesului de combustie se poate constata că acesta nu variază semnificativ prin substituția azotatului de aluminiu cu azotatul de fier conform tabelul 5.2, ceea ce este în deplină concordanță cu observațiile anterioare care au arătat că cei doi azotați de fier respectiv de aluminiu, reacționează asemănător cu ureea.

Culoarea pulberilor rezultate în urma reacțiilor de combustie variază de la alb (P1) → mustar deschis → mustar închis (P4), în funcție de gradul de substituție al Al³⁺ → Fe³⁺ după cum se poate observa și în figura 5.15.

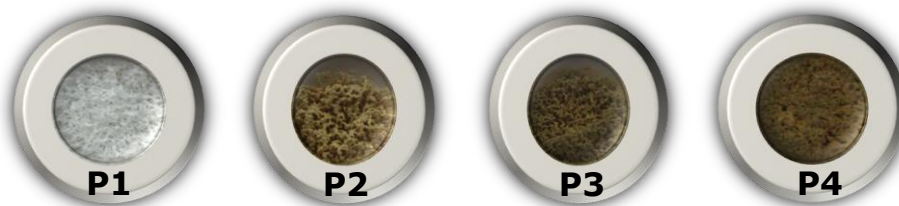


Fig. 5.15. Imagini fotografice ale pulberilor P1÷P4 rezultate în urma reacțiilor de combustie.

Analiza fazală prin difracție de raze X din figura 5.16, arată că proba P1 cu stoechiometria C₃A conține o singură fază și anume C₃A în concordanță cu poziția maximelor de difracție ale C₃A cubic, fișa JCPDS: 38 – 1429.

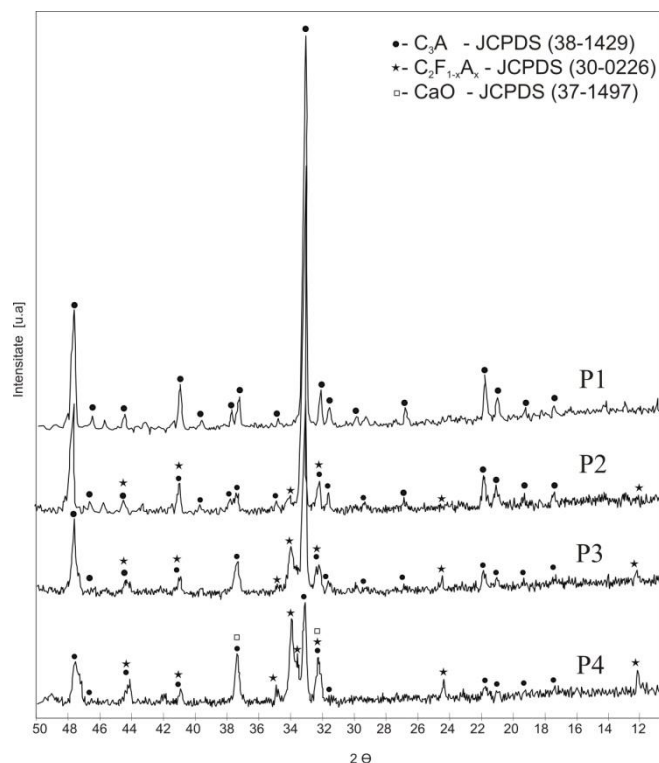


Fig. 5.16. Spectrul de difracție RX ale probelor P1 ÷ P4.

Pe spectrul de difracție RX cu stoechiometria $C_3A_{0,9}F_{0,1}$ se poate observa că alături de C_3A în proporție foarte redusă este prezentă și faza feritaluminică de calciu ($C_2F_{1-x}A_x$), maximele de difracție caracteristice acestei faze sunt foarte slabe (la limita decelabilului pentru $2\theta = 33,875^\circ$). Totodată pe spectrul de difracție RX se mai poate distinge clar maximul de la $2\theta = 53,856^\circ$ caracteristic CaO liber ceea ce dovedește că substituția Al^{3+} cu Fe^{3+} chiar pentru această probă cu conținut redus de Fe_2O_3 nu asigură legarea completă a Fe_2O_3 într-o soluție solidă de tipul $C_3A_{1-x}F_x$. Prezența CaO liber, este nedorită în clincherele, deoarece prezent în proporție prea mare el poate imprima cimentului inconstanță în volum, ducând la umflare locală, care induce tensiuni mecanice cu efecte negative asupra structurii de rezistență.

În probele cu conținut mai ridicat de Fe_2O_3 cum sunt probelor P3 și P4, faza feritaluminică dar și CaO este în proporție mai ridicată, crescând odată cu scăderea conținutului de C_3A . Aceste rezultate arată că, în condițiile de lucru utilizate substituția Al^{3+} cu Fe^{3+} pornind de la stoechiometria C_3A se poate eventual produce doar în proporție foarte redusă. Chiar pentru stoechiometria $C_3A_{0,9}F_{0,1}$ cel puțin o parte din Fe_2O_3 este prezent sub forma fazei feritaluminice. Acest lucru poate fi eventual explicat prin faptul că în stoechiometria C_3A , Al^{3+} este coordonat tetraedric iar Fe^{3+} cu raza ionică mai mare decât Al^{3+} acceptă mai greu coordonarea

tetraedrică.

Pentru probele P1 și P2 s-a urmărit compararea reactivității față de apă încercând să se determine apa de consistență normală și timpul de priză, ambele probe au prezentat o interacțiune rapidă cu apa. Procesul fiind însoțit de încălzirea puternică a capsulei asemănător cu stingerea varului având un puternic caracter exoterm. Timpuri de priză fiind astfel nedeterminabili. Probele nu au dezvoltat rezistențe mecanice măsurabile.

Pentru stabilirea rezultatului reacției C_3A cu apa hidratat timp de o zi a fost supus analizei fazale prin difracție RX. Spectrul de difracție obținut este prezentat în figura 5.17.

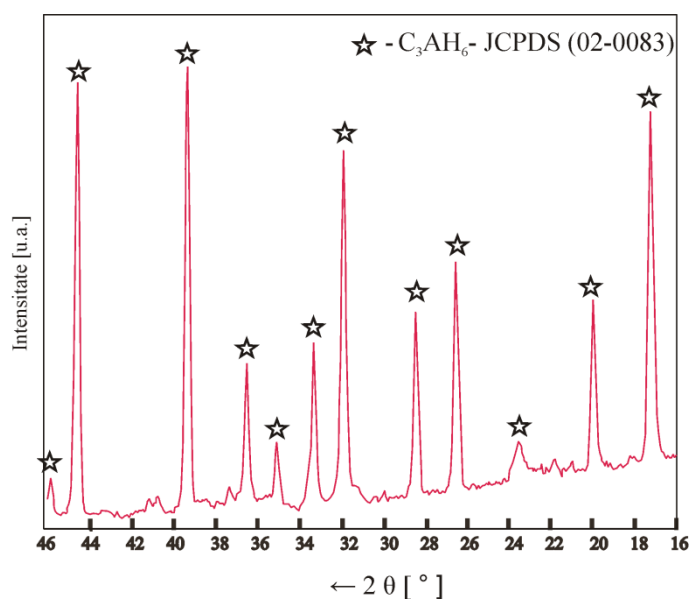


Fig. 5.17. Spectrul de difracție RX a probei P1 după hidratare 24 h.

Rezultatul este interesant, pe spectru se evidențiază o singură fază și anume hidroaluminatul de calciu cubic C_3AH_6 în cazul hidratării C_3A obținut prin metoda clasică este cunoscut faptul că se formează hidroalumiinații hexagonali (CAH_{10} , C_2AH_8), abia în timp acești hidroalumiinați de calciu se transformă în hidroaluminat cubic C_3AH_6 procesul fiind însoțit de o scădere a rezistenței mecanice.

Altfel spus C_3A obținut prin combustie este foarte reactiv în contact cu apa formând direct C_3AH_6 , dar nu dezvoltă rezistențe mecanice măsurabile.

5.3.2. Sinteza C₂F și a soluțiilor solide rezultate prin substituția Fe³⁺ → Al³⁺

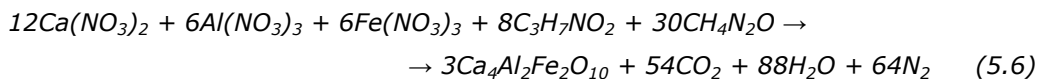
Compozițiile amestecurilor studiate în vederea obținerii unor soluții solide prin substituția Al³⁺ → Fe³⁺ derivate de la C₂F prin metoda combustiei utilizând amestec de combustibil, uree și β-alanina, iar pentru a sublinia importanța utilizării amestecurilor de combustibili s-au proiectat și două probe (P14 respectiv P15) unde s-a utilizat un singur combustibil conform tabelului 5.3. Rețetele au fost astfel elaborate încât să rezulte 0,02 moli C₆F_{3-y}A_y [147].

Tabelul 5.3. Compoziția amestecurilor studiate.

Nr. probă	Compoziția	Agenți oxidanți [g]			Agenți reducători [g]		Durata procesului de combustie [s]	Compoziția fazală
		Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	CH ₄ N ₂ O	C ₃ H ₇ NO ₂		
P1	C₆F₃ (C₂F)	28,32	-	24,24	18,00	7,12	34	C ₂ (F _{1-x} A _x)O ₅
P2	C ₆ F _{2,75} A _{0,25}	28,32	3,75	44,44	18,00	7,12	32	C ₂ (F _{1-x} A _x)O ₅
P3	C ₆ F _{2,50} A _{0,50}	28,32	7,50	40,40	18,00	7,12	36	C ₂ (F _{1-x} A _x)O ₅
P4	C ₆ F _{2,25} A _{0,75}	28,32	11,25	36,36	18,00	7,12	30	C ₂ (F _{1-x} A _x)O ₅
P5	C ₆ F ₂ A	28,32	15,00	32,32	18,00	7,12	30	C ₂ (F _{1-x} A _x)O ₅
P6	C ₆ F _{1,75} A _{1,25}	28,32	18,75	28,28	18,00	7,12	31	C ₂ (F _{1-x} A _x)O ₅
P7	C₆F_{1,50}A_{1,50} (C₄AF)	28,32	22,50	24,24	18,00	7,12	35	C ₂ (F _{1-x} A _x)O ₅
P8	C ₆ F _{1,25} A _{1,75}	28,32	26,25	20,12	18,00	7,12	36	C ₂ (F _{1-x} A _x)O ₅
P9	C ₆ FA ₂	28,32	30,00	16,16	18,00	7,12	33	C ₂ (F _{1-x} A _x)O ₅
P10	C ₆ F _{0,75} A _{2,25}	28,32	33,75	12,12	18,00	7,12	34	C ₂ (F _{1-x} A _x)O ₅ ; C ₁₂ A ₇ ; C ₃ A
P11	C ₆ F _{0,50} A _{2,50}	28,32	37,50	8,08	18,00	7,12	32	C ₂ (F _{1-x} A _x)O ₅ ; C ₁₂ A ₇ ; C ₃ A
P12	C ₆ F _{0,25} A _{2,75}	28,32	41,25	4,04	18,00	7,12	33	C ₂ (F _{1-x} A _x)O ₅ ; C ₁₂ A ₇ ; C ₃ A
P13	C₆A₃	28,32	45,00	-	18,00	7,12	31	C ₁₂ A ₇ ; C ₃ A
P14	C ₆ F ₃ (C ₂ F)	28,32	-	48,48	30,00	-	27	C ₂ F; CaCO ₃
P15	C ₆ F ₃ (C ₂ F)	28,32	-	24,24	-	38,02	45	C ₂ F; CaCO ₃

Dozajul s-a făcut în ideea că azotatul de calciu va reacționa exclusiv cu β-alanina (reacția 5.1) iar azotatul de aluminiu și azotatul de fier vor reacționa exclusiv cu ureea, (reacțiile 5.2, 5.3), comportare susținută de rezultatele anterioare [146,173-175].

Pentru exemplificare este prezentată reacția globală (5.6) care stă la baza dozării reactanților pentru obținerea uneia dintre soluțiile solide feritaluminatice de calciu, proba P7, cu stoichiometria C_4AF , folosind amestecul de combustibili.



Desfășurarea procesului de combustie în toate probele cu amestec de combustibili (P1÷P13) decurge energic, cu flăcări puternice și incandescență. Durata procesului de combustie a fost cronometrată și se poate spune că ea nu variază semnificativ prin substituția azotatului de fier cu cel de aluminiu (Tabelul 5.3).

Caracterul exoterm al reacțiilor de combustie este ilustrat de analiza termică figura 5.18, a amestecului precursor destinat obținerii C_4AF (proba P7). Inițierea procesului de combustie – ce se desfășoară cu viteză maximă la 250 °C – este precedată de descompunerea parțială a amestecului de materii prime, fapt confirmat de efectul endoterm (145°C) însoțit de pierdere de masă pe curba TG.

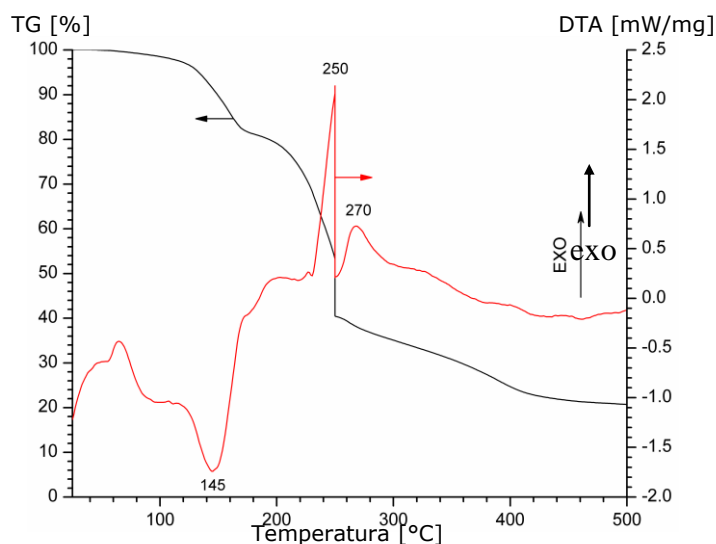


Fig. 5.18. Analiza termică a amestecului precursor destinat obținerii C_4AF (proba P7).

În timpul procesului de combustie proba suferă o puternică mărire de volum, rezultând un material spongios și foarte ușor friabil cu formarea unei puveri. În masa probei rezultată în urma combustiei se observă și mici picături de topitură, ceea ce indică faptul că local a fost atinsă sau chiar depășită temperatura de topire a soluției solide feritaluminatice de calciu. Proporția picăturilor de topitură scade odată cu creșterea gradului de substituție al Fe^{3+} cu Al^{3+} . Culoarea pulberilor rezultate prin ușoară mojarare manuală, în mojar de porțelan, variază de la

brun-roșcat (P1) spre muștar odată cu scăderea conținutului de Fe³⁺, iar proba P13 este albă, figura 5.19.



Fig. 5.19. Imagini ale probelor P1, P9 și P13 rezultate în urma reacției de combustie.

Suprafața specifică BET a pulberilor obținute variază între 0,64 m²/g pentru P1 și 1,21 m²/g pentru P9. Trebuie precizat însă că metoda de determinare utilizată (adsorbție de N₂) nu este cea recomandată pentru astfel de valori ale suprafeței specifice relativ mici. Din punct de vedere al suprafețelor specifice ale cimenturilor portland aceste valori pot fi considerate însă foarte mari (6.400 cm²/g până la 12.100 cm²/g). Ele pot fi puse pe seama unor particule neregulate și poroase.

Rezultatele analizei fazale RX arată că probele P1÷P9 conțin o singură fază cristalină: soluția solidă feritaluminică de calciu C₂F_{1-x}A_x sau C₆F_{3-y}A_y figura 5.20 [147]. Odată cu creșterea lui x (respectiv y) se remarcă o ușoară deplasare a maximelor de difracție spre unghiuri mai mari ceea ce reflectă valori pentru echidistanțele *d* similare mai mici. Se poate aprecia că această variație este practic continuă ceea ce sugerează izomorfia continuă fără un statut preferențial pentru compozițiile frecvent citate în literatură: C₂F → C₆F₂A → C₄AF → C₆FA₂.

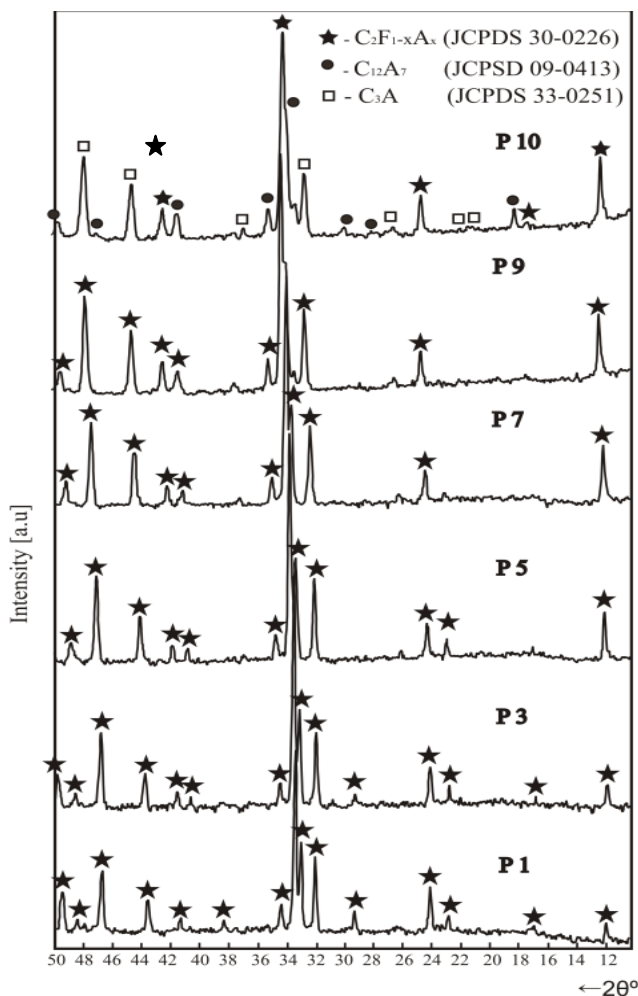


Fig. 5.20. Spectrele de difracție RX ale probelor P1÷P10.

În cazul probei P10, caracterizată printr-un grad de substituție $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ mai mare decât cel corespunzător stoichiometriei C_6FA_2 ($x = 0,75$) pe spectrul de difracție RX se distinge clar maximum de la $2\theta^\circ = 18,2^\circ$ caracteristic pentru C_{12}A_7 . Acesta dovedește că proba P10 se plasează în afara limitelor de izomorfie a soluțiilor solide feritaluminatice de calciu.

Probele P10, P11 și P12 conțin alături de faza feritaluminatică limită (C_6FA_2) și C_3A și C_{12}A_7 , în timp ce în proba P13 (lipsită de Fe_2O_3) sunt prezenți doar C_3A și C_{12}A_7 în locul ipoteticului C_2A figura 5.21 [147].

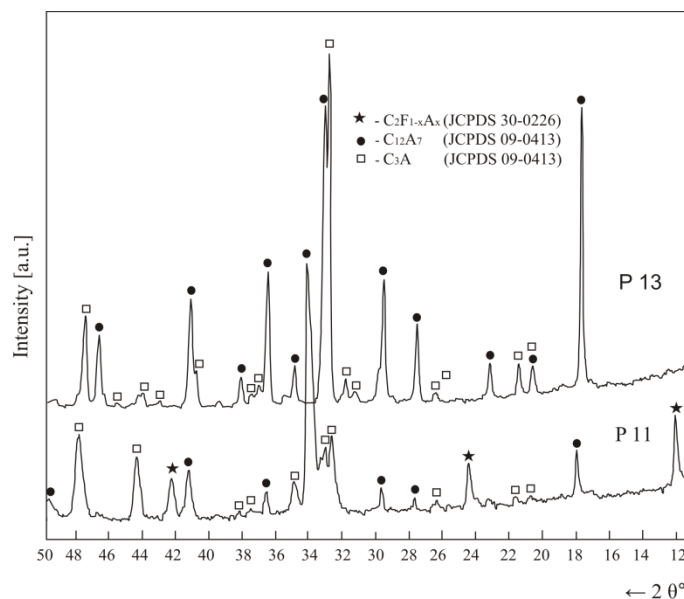


Fig. 5.21. Spectrele de difracție RX ale probelor P11 și P13.

Proporția de C_{12}A_7 și C_3A crește de la P10 la P12 (adică o dată cu creșterea proporției de Al_2O_3) și implicit proporția de soluție solidă feritaluminică de calciu scade.

Probele P14 și P15 (cu un singur combustibil), se diferențiază net în raport cu proba P1 care are aceeași stoichiometrie. În primul rând procesul de combustie e mai puțin energetic; în cazul probei P14 se simte miros puternic de amoniac, care reflectă descompunerea parțială a ureei, iar în momentul când azotatul de calciu se descompune, devenind apt pentru a participa la o reacție de combustie nu mai are partenerul reducător (ureea). Însăși reacția dintre azotaților de fier și aluminiu cu ureea este defavorizată de prezența azotatului de calciu, care funcționează ca un moderator în aceste condiții. În cazul probei P15 în locul unui proces clar de combustie se produce o ardere mocnită, cu degajare de mult fum negricios.

Analiza fazală a probelor P14 și P15 figura 5.22, arată că soluția solidă proiectată nu mai este fază unică. Alături de C_2F este prezent CaCO_3 a cărei formare este rezultatul reacției dintre CaO rezultat prin descompunerea termică a azotatului și CO_2 din atmosfera cuptorului rezultat în urma degradării combustibilului. O parte din Fe_2O_3 se află într-o stare amorfă, temperatura în aceste probe fiind mult inferioară față de proba P1.

O diferență se poate reamrca și între probele P14 și P15 respectiv între modul de desfășurare a proceselor în amestecul cu ureea (combustibil unic). Proporția de fază proiectată (C_2F), formată în urma combustiei este clar mai ridicată în cazul utilizării ureei decât în cazul utilizării β -alaninei. Această observație este logică dacă ținem cont că ureea este combustibil potrivit pentru azotatul de aluminiu, cu care începe procesul redox, temperatura crește rapid, realizându-se condițiile termice ca

și azotatul de calciu să participe parțial la procesele redox cu producții de degradare a ureei- care rămâne parțial în sistem până în jur de 500 °C.

În cazul amestecului cu β -alanina, azotatul de aluminiu se descompune aproape complet, cu formare de Al_2O_3 , înainte ca temperatura să atingă valorile necesare pentru ca β -alanina să participe la procesele redox; în timpul proceselor redox între azotatul de calciu și β -alanină, Al_2O_3 funcționează ca un moderator al procesului de combustie, ceea ce face ca temperatura să fie insuficientă pentru a asigura formarea C_2F , iar faza principală în această pulbere este CaCO_3 .

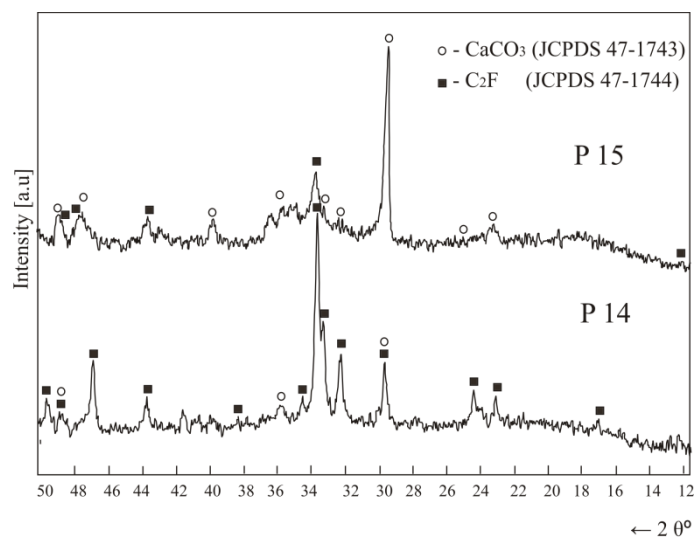


Fig. 5.22. Spectrele de difracție RX ale pulberilor obținute cu un singur combustibil (P14 și P15).

Pentru a încerca o corelație între caracteristicile particulelor obținute și combustibilul folosit s-au realizat imagini de microscopie electronică (SEM). În figura 5.23 sunt prezentate imaginile SEM ale pulberilor obținute prin utilizarea amestecurilor de combustibil, în cazul nostru ureea respectiv β -alanina alese pe baza relațiilor de compatibilitate dintre agenți reducători și agenți oxidanți, studiate în capitolele anterioare.

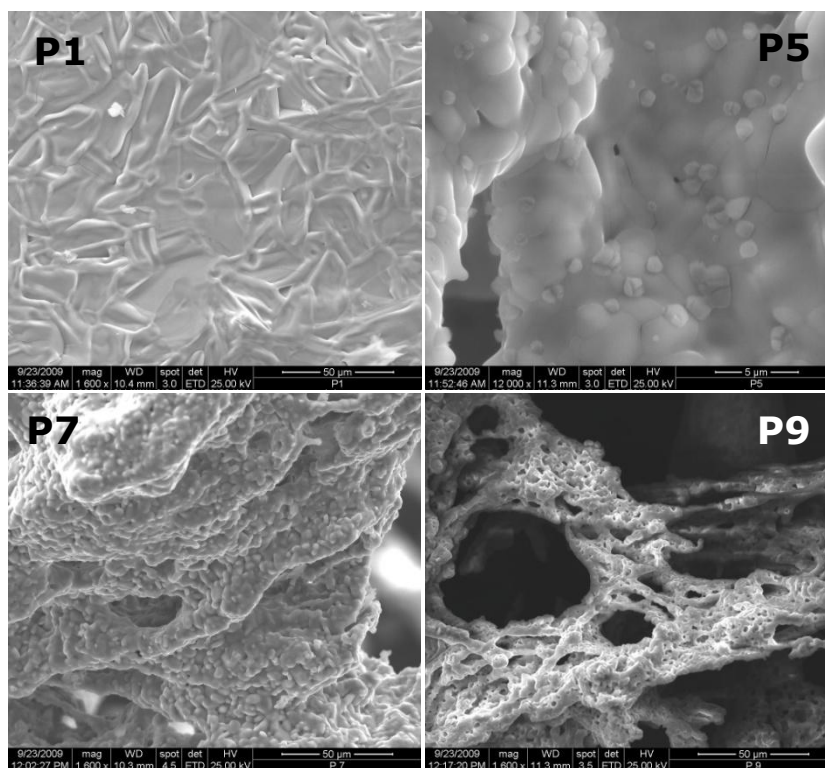


Fig. 5.23 Imagini SEM ale pulberilor P1, P5, P7 și P9 rezultate în urma reacțiilor de combustie.

Imaginile de microscopie electronică au pus în evidență existența unor particule cu suprafețe rotunjite, care reflectă prezența fazei topite în procesul de combustie- deci temperaturi locale peste 1300 °C. Astfel de particule au fost observate în probele bogate în Fe_2O_3 , cum este P1. În spărtura acestor particule s-au observat cristale lamelare ale fazei feritice.

Pe măsură ce gradul de substituție al Fe^{3+} cu Al^{3+} crește zonele care au fost topite se imputinează, pulberea este mai ușor friabilă, iar granulele au marginile neregulate și poroase (P5, P7 și P9).

Pentru interpretarea corectă a spectrelor FTIR ale probelor sintetizate, s-au înregistrat și spectrele FTIR ale oxizilor simpli: CaO , Al_2O_3 și Fe_2O_3 în stare pură figura 5.24 .

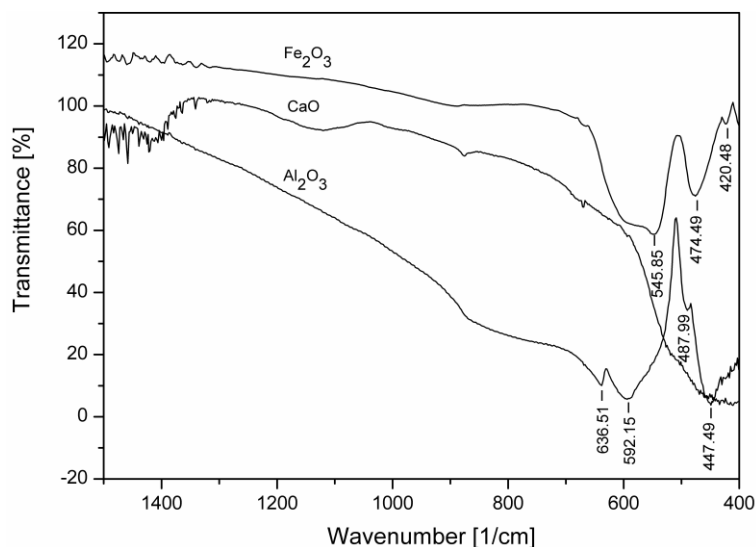


Fig. 5.24. Spectrele FTIR ale CaO, Al₂O₃ și Fe₂O₃.

Se observă că spectrul FTIR al Fe₂O₃ prezintă o bandă largă de absorbție situată între 525-635 cm⁻¹ cu un maxim de absorbție la 545.85 cm⁻¹ și o bandă situată la 474.49 cm⁻¹ caracteristic vibrației de alungire νFe-O-Fe (în coordinare octaedrică).

Spectrul FTIR al Al₂O₃ este caracterizat prin trei benzi intense situate la 447.49, 592.15 și 636.51 cm⁻¹ precum și o bandă slabă situată la 487.99 cm⁻¹, atribuite vibrației de alungire νAl-O-Al (în coordinare octaedrică).

Se observă că spectrul FTIR al CaO prezintă o singură bandă largă și intensă situată între 400-580 cm⁻¹ atribuită vibrației de alungire νCa-O.

Spectrele FTIR ale probelor P1(C₂F) -fără conținut de aluminiu și P13 (C₂A) -fără conținut de fier sunt prezentate în figura 5.25 [147].

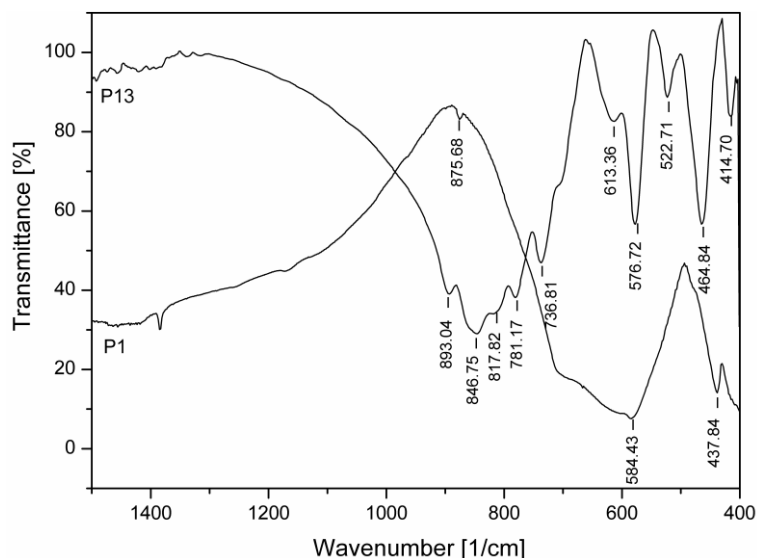


Fig. 5.25. Spectrele FTIR ale probelor P1 (C_2F) și P13 (C_2A).

Comparând spectrul IR al probei P13 (cu stoichiometria C_2A și compoziția fazală $\text{C}_{12}\text{A}_7 + \text{C}_3\text{A}$) figura 5.25, cu spectrele IR ale CaO și Al_2O_3 în stare pură, se constată prezența în spectrul IR al probei P13 a unor benzi caracteristice, diferite de cele prezente în spectrele IR ale celor doi oxizi, ce pot fi atribuite vibrațiilor $\nu\text{Ca-O-Al}$ din aluminații de calciu. De asemenea, apariția benzilor situate între 700 și 900 cm^{-1} demonstrează prezența în proba P13 a $[\text{AlO}_4]$ – tetracoordinat [175,176].

Comparând spectrul IR al probei P1 (C_2F) cu spectrele IR ale CaO și Fe_2O_3 în stare pură se constată că banda largă situată între 525-635 cm^{-1} caracteristică pentru Fe_2O_3 , este deplasată în cazul probei P1 în domeniul 540-750 cm^{-1} cu un maxim situat la 584.43 cm^{-1} . Deasemenea, banda situată la 474.49 cm^{-1} în cazul Fe_2O_3 apare ca un umăr în cazul probei C_2F ; în plus apare o bandă de intensitate medie situată la 437.84 cm^{-1} . Prin urmare, aceste benzi pot fi atribuite vibrațiilor de alungire $\nu\text{Fe-O-Ca}$ din C_2F .

Din figura 5.23 se observă că dintre toate benzile caracteristice probei P13, doar cele situate la 781.17 (slab), 817.82 (umăr), 846.75 (intens) și 893.04 (slab) cm^{-1} apar ca benzi distincte față de cele două benzi largi caracteristice probei P1.

În figura 5.26 sunt prezentate spectrele FTIR ale probelor P1 și P9. Prezența benzilor de absorbție peste 700 cm^{-1} reflectă prezența $[\text{AlO}_4]$ – tetracoordinat. Aceasta afirmație este în concordanță cu datele din literatura [177] în care se precizează că în structura soluției solide feritaluminatice de calciu ($\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$), cationii trivalenți (Al^{3+} și Fe^{3+}) sunt coordinați atât tetraedric $[(\text{Al,Fe})\text{O}_4]$ cât și octaedric $[(\text{Al,Fe})\text{O}_6]$.

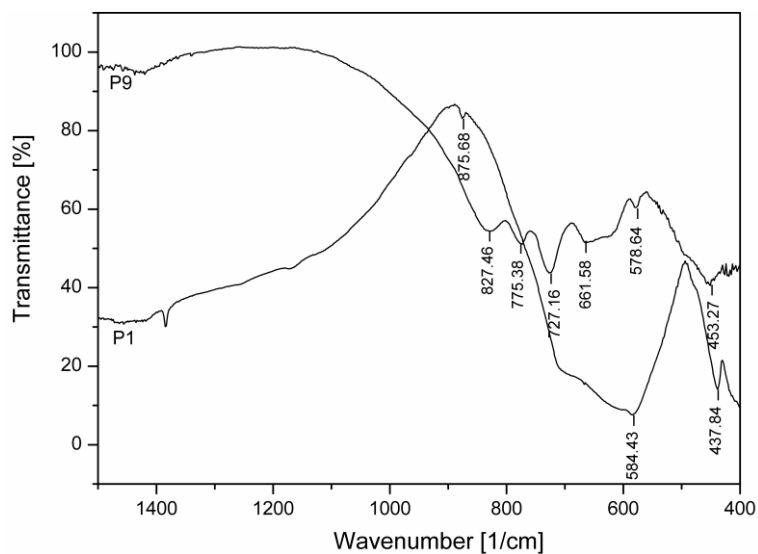


Fig. 5.26. Spectrele FTIR ale probelor P1 și P9.

Întrucât în proba P1, lipsită de Al_2O_3 , nu prezintă benzi de absorbție peste 700 cm^{-1} , putem afirma ca benzile situate la peste 700 cm^{-1} în cazul probelor P2÷P9 sunt datorate vibrațiilor de alungire $\nu\text{Al-O}$ în coordinare tetraedrică. S-a constatat ca aceste benzi, aflate la valori peste 700 cm^{-1} și atribuite vibrațiilor de alungire $\nu\text{Al-O}$ în coordinare tetraedrică se deplasează spre numere de undă mai mari odată cu creșterea gradului de substituție a Fe^{3+} cu Al^{3+} (adică odată cu creșterea valorii lui x). Această deplasare se poate explica prin creșterea proporției legăturilor Al-O în detrimentul legăturilor Fe-O; caracterul mai puțin electronegativ al Al^{3+} în raport cu Fe^{3+} determină creșterea constantei de forță a legăturii Al-O și prin urmare determină deplasarea benzilor de absorbție spre numere de undă mai mari [177].

În tabelul 5.4 sunt prezentate rezultatele obținute privind determinarea apei de consistență normală și timpul de priză pentru patru dintre pulberile obținute.

Tabelul 5.4. Apa de consistență normală și timpul de priză.

Nr. probă.	Compoziție	Cantitate probă [g]	Apa de consistență normală [ml]	Timp de priză	
				Început [min]	Sfârșit [min]
P1	C_2F	22	7	40	90
P5	$\text{C}_6\text{F}_2\text{A}$	22	11,5	30	60
P7	$\text{C}_6\text{F}_{1,5}\text{A}_{1,5}$	22	12,5	25	50
P9	C_6FA_2	22	13,5	15	35

Se poate remarca faptul că odată cu creșterea gradului de substituție a Fe^{3+} cu Al^{3+} (creșterea lui x) crește cantitatea de apă pentru consistență normală și se

scurtează timpul de priză, ceea ce reflectă o creștere a reactivității soluțiilor solide feritaluminatice de calciu.

Se poate spune că reactivitatea fazei feritaluminatice este în general mare (dar mai mică decât a C₃A), fiind influențată de raportul A/F, în sensul creșterii ei cu creșterea acestui raport.

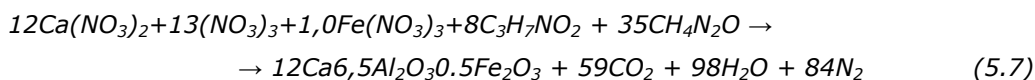
5.3.3. Sinteza C₁₂A₇

Compozițiile amestecurilor studiate în vederea obținerii unor soluții solide prin substituția Al³⁺ → Fe³⁺ derivate de la C₁₂A₇ prin metoda combustiei utilizând amestec de combustibil, uree respectiv β-alanina. Calculul s-a făcut astfel încât să obținem 0,01 moli C₁₂A₇ respectiv C₁₂A_{7-x}F_x.

Tabelul 5.5. Compoziția amestecurilor studiate.

Nr. probă	Compoziția	Agenți oxidanți [g]			Agenți reducători [g]		Halogenuri [g]		Durata procesului de combustie [s]	Compoziția fazală
		Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	CH ₄ N ₂ O	C ₃ H ₇ NO ₂	CaF ₂	CaCl ₂		
P1	C ₁₂ A ₇	28,32	52,5	-	21	7,12	-	-	38,57	C ₁₂ A ₇
P2	C ₁₂ A _{6,5} F _{0,5}	28,32	48,75	4,04	21	7,12	-	-	49,00	C ₁₂ A ₇ ; C ₄ AF
P3	C ₁₂ A _{5,5} F _{1,5}	28,32	41,25	12,12	21	7,12	-	-	42,31	C ₁₂ A ₇ ; C ₄ AF
P4	C ₁₁ A ₇ CaF ₂	25,96	52,5	-	21	6,53	0,78	-	40,00	C ₁₁ A ₇ ·CaX ₂
P5	C ₁₁ A ₇ CaCl ₂	25,96	52,5	-	21	6,53	-	1,11	31,00	C ₁₁ A ₇ ·CaX ₂
P6	C ₁₁ A _{6,5} F _{0,5} CaF ₂	25,96	48,75	4,04	21	6,53	0,78	-	45,00	C ₁₁ A ₇ ·CaX ₂
P7	C ₁₁ A _{6,5} F _{0,5} CaCl ₂	25,96	48,75	4,04	21	6,53	-	1,11	50,00	C ₁₁ A ₇ ·CaX ₂

Pentru exemplificare este prezentată reacția globală (5.7) care stă la baza dozării reactanților pentru obținerea uneia dintre soluțiile solide feritaluminatice de calciu, proba P2, cu stoichiometria C₁₂A_{6,5}F_{0,5}, folosind amestecul de combustibili:



În primele trei amestecuri P1÷P3, s-au urmărit posibilitățile de obținere a unor soluții solide derivate de la C₁₂A₇ prin substituția Al³⁺ → Fe³⁺, iar în amestecurile P4÷P7 s-au urmărit posibilitățile de realizare a unor soluții solide derivate de la C₁₁A₇CaX₂ unde X=F, Cl prin substituția parțială Al³⁺ → Fe³⁺ și introducerea în amestecurile de materii prime a halogenurilor de calciu, CaX₂, unde X= F respectiv Cl.

Din tabelul 5.5. se poate remarca ca toate amestecurile proiectare au dat reacții de combustie, iar durata proceselor nu variază semnificativ, în figura 5.27, se poate remarca faptul că culoarea pulberilor rezultate este albă pentru probele P1, P4 și P5, așa cum este și firesc deoarece acestea nu conțin Fe_2O_3 . Culoarea este în nuanțe de mustar în P2, P3, care sunt mai intense față de P6 respectiv P7 unde intensitatea acestora din urmă scade, cel mai probabil datorită halogenurilor de calciu prezente în probe, figura 5.28.



Fig. 5.27. Imagini fotografice ale probelor P1, P4 și P5.

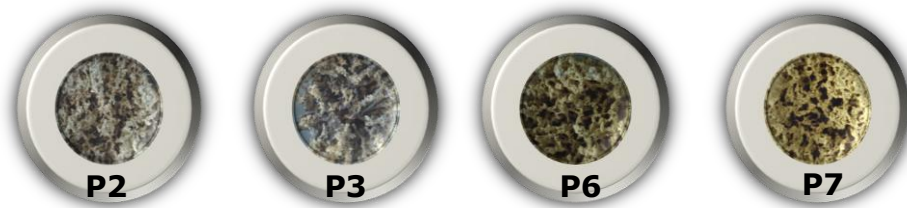


Fig. 5.28. Imagini fotografice ale probelor P2, P3, P6 și P7.

În figura 5.29 sunt prezentate spectrele de difracție RX ale probelor P1, P2 și P3 unde se poate observa ca pe spectrul de difracție RX al probei P1 faza proiectată C_{12}A_7 este prezentă ca fază unică iar în proba P3 corespunzătoare stoichiometriei $\text{C}_{12}\text{A}_{5,5}\text{F}_{1,5}$, conține pe lângă C_{12}A_7 mai există și fază feritică C_4AF , ceea ce dovedește că proporția în care a fost substituit $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ în proba P3 este prea ridicată.

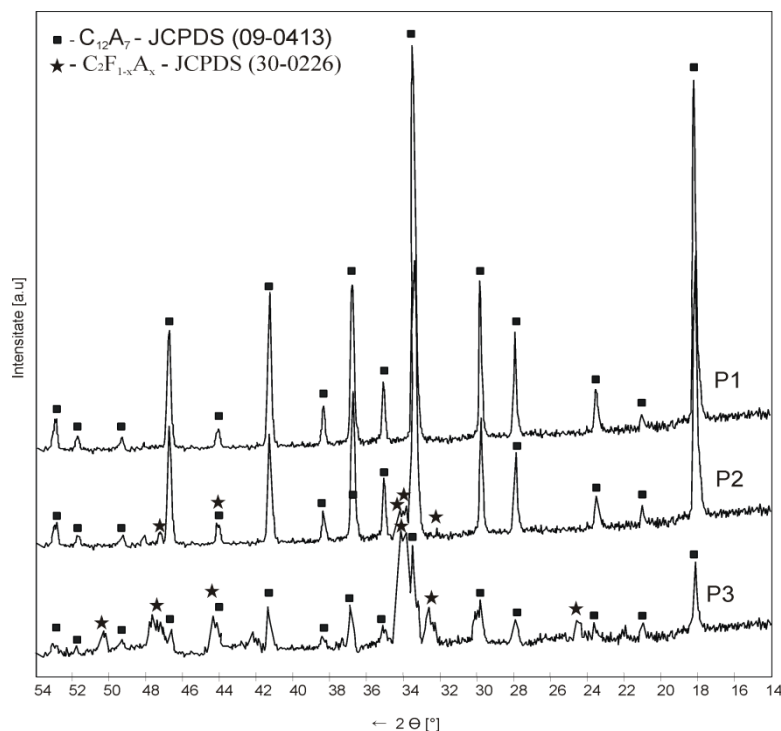


Fig. 5.29. Spectrul de difracție RX ale probelor P1÷P3.

În continuare s-a urmărit substituția în proporții mai reduse așa cum este cazul probei P2 cu stoichiometria $C_{12}A_{6,5}F_{0,5}$; urmărindu-se de asemenea sinteza unei faze floro-aluminatice, cum este în proba P6 ($C_{11}A_{6,5}CaF_2$) și a unei faze cloro-aluminatice proba P7 ($C_{11}A_{6,5}CaCl_2$) în cazul acestor probe studiindu-se și posibilitatea substituției parțiale $Al^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$ în probele P6- $C_{11}A_{6,5}F_{0,5}CaF_2$ și proba P7- $C_{11}A_{6,5}F_{0,5}CaCl_2$.

În proba P2 cu stoichiometria $C_{12}A_{6,5}F_{0,5}$, alături de $C_{12}A_7$ apare și C_4AF (cu maxime de difracție foarte slabe, proporție redusă). Maximele de difracție ale $C_{12}A_7$ sunt mai puțin intense decât în proba P1. Aceasta înseamnă că proporția în care Al^{3+} poate fi substituit cu Fe^{3+} este foarte mică (sub 0,05 moli).

În figura 5.30 sunt prezentate spectrele de difracție RX ale probelor P1, P4 și P5 unde se poate observa că pe spectrul de difracție RX al probei P1 faza proiectată $C_{12}A_7$ este prezentă ca fază unică.

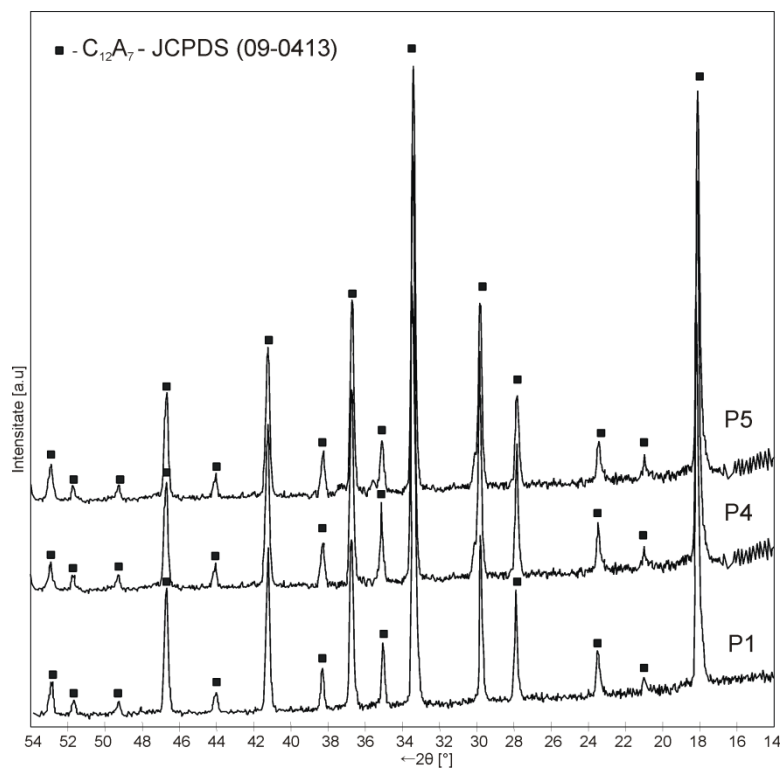


Fig. 5.30. Spectrul de difracție RX ale probelor P1, P4 și P5.

Comparând spectrele probelor P6 și P7 cu cel al probei P2 figura 5.31 unde raportul $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ este același (6,5/0,5) se poate afirma ca absența fazei feritice (C_4AF) în cele două probe P6 și P7 poate fi pusă pe seama halogenurilor (CaF_2 respectiv CaCl_2). Acțiunea lor poate fi explicată în două moduri: și anume că printr-un efect mineralizator pot favoriza substituția $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ și includerea cationilor Fe^{3+} în faza aluminică $\text{C}_{11}\text{A}_{7-x}\text{F}_x \cdot \text{CaX}_2$ ($X = \text{F}, \text{Cl}$) sau printr-un efect de scădere a concentrației ionilor de Fe^{3+} prin volatilizarea lor sub forma de halogeni (FeF_3 și $\text{FeCl}_3\uparrow$); conținutul real de Fe^{3+} în probe rămâne mai mic decât în proba P2 și se află sub limită până la care substituția izomorfă este posibilă. Cea de a doua ipoteză este mai plauzibilă dacă ținem cont de culoarea probelor P6 și P7 mai puțin intensă decât în proba P2 care nu conține CaX_2 .

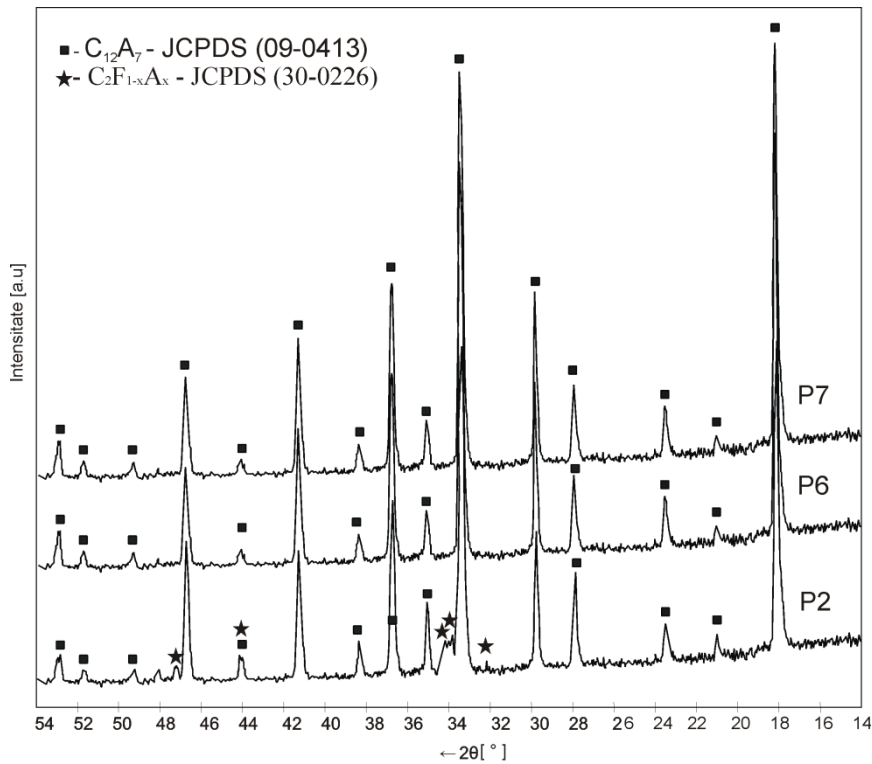
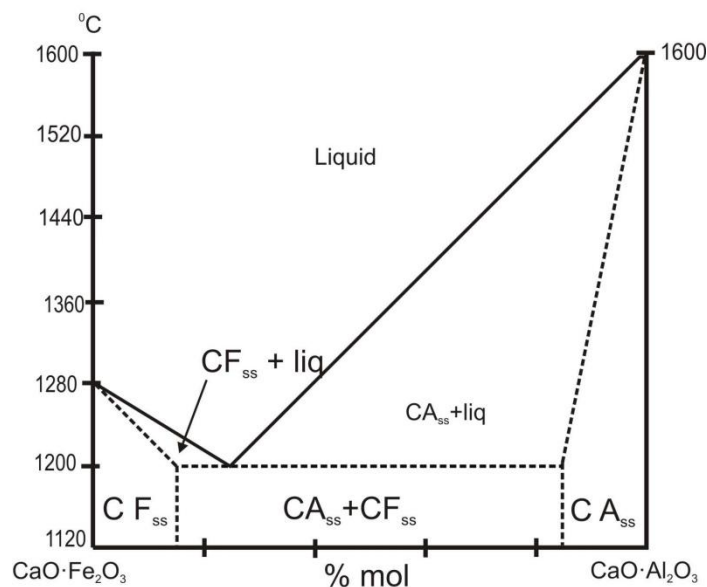


Fig. 5.31. Spectrul de difracție RX ale probelor P2, P6 și P7.

5.3.4. Sinteza CA și a soluțiilor solide rezultate prin substituția $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$

Conform diagramei de echilibru fazal CA-CF (fig.5.32) aluminatul monocalic prezintă izomorfie parțială cu feritul monocalic, rezultând două tipuri de soluții solide:

- CA_{SS} derivate de la CA cristalizat în sistemul monoclinic (JCPDS: 23-1036);
- CF_{SS} derivate de la CF cristalizat în sistemul rombic (JCPDS: 32-0168).

Fig. 5.32. Diagrama sistemului $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ [178].

Compozițiile amestecurilor studiate în vederea obținerii unor soluții solide derivate de la CA respectiv prin substituția $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ derivate de la CF, prin metoda combustiei utilizând amestec de combustibil, uree respectiv β -alanina. În tabelul 5.6 [148], sunt prezentate compozițiile amestecurilor studiate. Și în acest caz dozarea reactanților s-a realizat ținând cont de puterea reductoare a combustibililor.

Tabelul 5.6. Compoziția amestecurilor studiate.

Nr. probă	Compoziția	Agenți oxidanți [g]			Agenți reductori [g]		Durata procesului de combustie [s]	Compoziția fazală
		$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$		
P1	CA	11,8	37,5	-	15	2,7	40	CA
P2	$\text{CA}_{0,9}\text{F}_{0,1}$	11,8	33,75	4,04	15	2,7	26	CA_{ss}
P3	$\text{CA}_{0,8}\text{F}_{0,2}$	11,8	30,0	8,08	15	2,7	27	CA_{ss}
P4	$\text{CA}_{0,5}\text{F}_{0,5}$	11,8	18,75	20,2	15	2,7	24	$\text{CA}_{\text{ss}}, \text{CF}_{\text{ss}}$
P5	$\text{C F}_{0,8}\text{A}_{0,2}$	11,8	7,5	32,32	15	2,7	25	CF_{ss}
P6	$\text{C F}_{0,9}\text{A}_{0,1}$	11,8	3,75	36,36	15	2,7	18	CF_{ss}
P7	CF	11,8	-	40,4	15	2,7	19	CF

În toate probele desfășurarea procesului de combustie decurge energetic, cu

flăcări puternice și incandescență. În urma cronometrării duratei procesului de combustie se poate constata că acesta nu variază semnificativ prin substituția azotatului de aluminiu cu azotatul de fier respectiv a azotatului de fier cu cel de aluminiu, conform tabelului 5.6, ceea ce este în deplină concordanță cu observațiile anterioare care au arătat că cei doi azotați de fier respectiv de aluminiu, reacționează la fel cu ureea.

Pe parcursul desfășurării procesului de combustie toate probele suferă o considerabilă mărire de volum, rezultând un material spongios și foarte ușor friabil cu formarea unei pulberi. În masa probelor cu conținut de fier se observă picături de topitură, ceea ce indică faptul că local s-a atins sau chiar depășit temperatura de topire a soluțiilor solide ferit aluminatice de calciu.

În figura 5.33 respectiv 5.34 sunt prezentate imaginile fotografice ale probelor rezultate în urma reacțiilor de combustie.



Fig. 5.33. Imagini fotografice ale probelor P1÷P3.



Fig. 5.34. Imagini fotografice ale probelor P5÷P7.

Și în aceste sinteze s-a ținut cont în dozarea reactanților de relațiile de compatibilitate azotat/combustibil.

Rezultatele analizei fazale RX arată că probele P1÷P3 conțin o singură fază cristalină: soluția solidă aluminatică de calciu CA figura 5.35. Iar pe spectrele de difracție RX ale probelor P5÷P6 se remarcă o singură fază cristalină CF sesizându-se o ușoară deplasare a maximelor de difracție spre unghiuri mai mari figura 5.36.

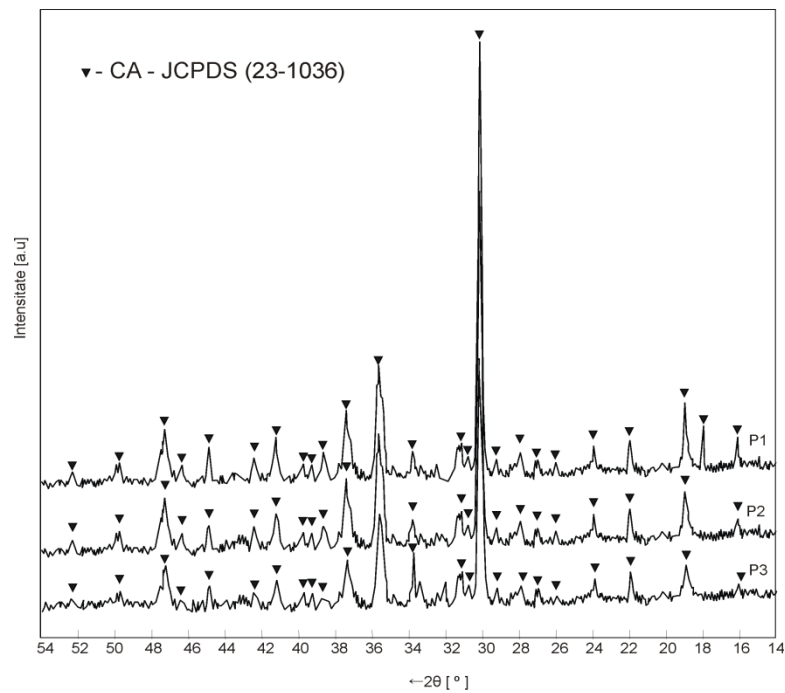


Fig. 5.35. Spectrul de difracție RX ale probelor P1 ÷ P3.

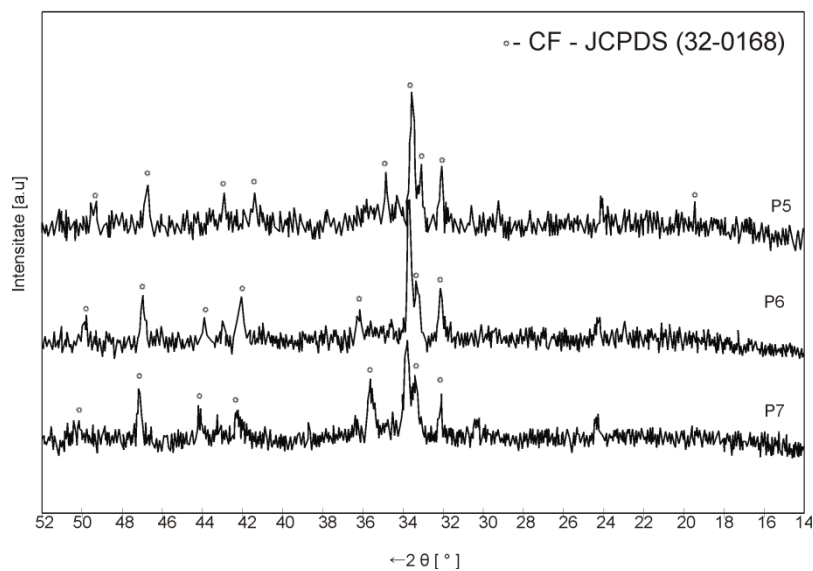


Fig. 5.36. Spectrul de difracție RX ale probelor P5 ÷ P7.

Comparând spectrele de difracție ale probelor corespunzătoare stoichiometriilor CA, CF respectiv $CA_{0,5}AF_{0,5}$ din figura 5.37, se poate observa faptul

că ambele faze CA respectiv CF se regasesc pe spectrul probei unde raportul Al/Fe este 1/1, rezultat direct din reacția de combustie.

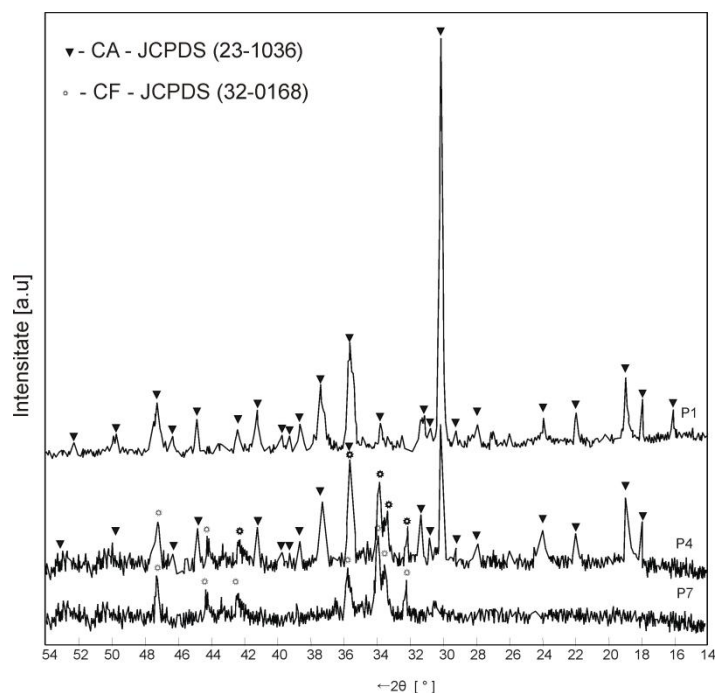


Fig. 5.37. Spectrul de difracție RX ale probelor P1, P4 respectiv P7.

5.4. Concluzii

Folosind un singur combustibil, urea respectiv β -alanina, în amestec cu doi azotați diferiți [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ și $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ sau $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$] sinteza compusului proiectat este defavorizată de comportarea esențial diferită a celor doi azotați în raport cu același combustibil. Ca urmare CF nu rezultă direct din combustie nici prin utilizarea ureei și nici a β -alaninei. CA nu rezultă direct din combustie la utilizarea β -alaninei, dar se formează prin combustia cu uree – sugerând un efect preponderent al azotatului de aluminiu (numar dublu de moli față de azotatul de calciu) dar și păstrarea caracterului reducător al ureei într-un interval de temperatură suficient de larg.

Prin utilizarea amestecului de combustibili: uree – aferentă azotatului de aluminiu respectiv de fier și β -alanina – aferentă azotatului de calciu, procesele de combustie decurg energetic cu formarea compusului proiectat (C_3A , C_2F , C_{12}A_7 , CA și CF) bine cristalizat, direct din procesul de combustie.

În cazul compușilor care prin metoda clasică se formează greu, cum este C_3A – care necesită temperaturi peste 1300 °C, avantajul sintezei prin combustie, în variantă cu amestec de combustibili, este mai mult decât evident.

Sinteza unor soluții solide feritaluminatice de calciu, derivate de la aluminații de calciu prin substituția parțială $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ respectiv derivate de la C_2F prin substituția $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ a arătat că deși s-a pornit de la sisteme omogene (soluții) conținând azotați de calciu, aluminiu respectiv fier și amestecul de combustibili (uree și β -alanina), practic domeniile de izomorfie sunt aceleași ca și în cazul sintezei clasice. Soluții solide adevărate sunt cele corespunzătoare formulei $\text{C}_2\text{F}_{1-x}\text{A}_x$, iar în cazul subsistemului CA-CF se formează două tipuri de soluții solide (CA_{ss} și CF_{ss}) în acord cu datele din literatură.

Reactivitatea față de apă a soluțiilor solide $\text{C}_2\text{F}_{1-x}\text{A}_x$ obținute prin metoda combustiei crește odată cu creșterea conținutului de Al_2O_3 .

6. Concluzii generale

- ❖ Metodele neconvenționale în general și în mod particular metoda combustiei reprezintă soluții pentru evitarea dezavantajelor pe care le prezintă sinteza compușilor oxidici prin metoda clasică – bazată pe calcinarea unor amestecuri mecanice de oxizi sau săruri, când sunt necesare temperaturi foarte ridicate (frecvent peste 1200 °C) și durate lungi de menținere la temperaturi ridicate.
- ❖ Sinteza prin combustie se distinge prin faptul că amestecul de reacție format din agenți oxidanți și agenți reducători, este supus inițieri la temperaturi joase (300 – 400 °C) când demarează procesele redox puternic exoterme – care asigură creșterea rapidă a temperaturii în amestecul de reacție, până la valori suficient de ridicate încât oxizii, prezenți într-o formă născândă, să reacționeze formând produsul proiectat.
- ❖ Rezultatele semnalate în literatură privind sinteza compușilor oxidici arată diferențe mari privind formarea compușilor proiectați, în funcție de natura acestora și mai ales de natura agenților oxidanți și a agenților reducători folosiți. Aceste diferențe justifică necesitatea unor studii sistematice, care să ne permită alegerea rațională a agenților reducători și oxidanți în funcție de compoziții oxidice care urmează să fie obținuți.
- ❖ Pentru sinteza aluminaților, feritelor și feritaluminaților alcalino-pământoși au fost parcurse următoarele etape:
 - ✓ caracterizarea termică a combustibililor utilizați: uree, glicină, β-alanină;
 - ✓ caracterizarea termică a azotaților utilizați: $M(\text{NO}_3)_2$ unde $M^{2+} = \text{Be}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ și $M(\text{NO}_3)_3$ unde $M^{3+} = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$;
 - ✓ studiul comportării termice a unor amestecuri binare formate din fiecare azotat metalic cu fiecare din cei trei combustibili;
 - ✓ studiul comportării termice a unor amestecuri de azotat de calciu și azotat de aluminiu respectiv de fier destinate sintezei CA respectiv CF cu un singur combustibil: uree respectiv β-alanină;
 - ✓ studiul comportării termice a unor amestecuri de azotați (de calciu, aluminiu respectiv fier) cu amestec de combustibili (uree respectiv β-alanină) aleși pe baza relațiilor de compatibilitate cu azotații, destinate obținerii aluminaților de calciu ($C_3A, C_{12}A_7, CA$) respectiv soluțiilor solide feritaluminatice de calciu.

În urma studiilor interpretate se desprind următoarele:

- comportarea termică a celor trei combustibili (uree, glicină, β-alanină) diferă mult: ureea începe procesele de descompunere la temperatura cea mai joasă, urmată de β-alanină și apoi glicină; în

cazul ureei prezența apei în amestec (cazul real al amestecurilor supuse combustiei) schimbă mult situația, în sensul că eliberarea/pierderea NH_3 începe la aproximativ 80 °C. Această comportare face ca ureea să funcționeze ca agent reducător eficient numai în raport cu azotații metalici care se descompun la temperaturi joase;

- azotații alcalino-pământoși diferă mult în raport cu azotații de aluminiu și fier, în sensul că primii se descompun la temperaturi mai ridicate, sugerând că ureea nu va fi un combustibil eficient față de aceștia. Și în cadrul azotaților alcalino-pământoși temperatura de descompunere crește mult de la azotatul de beriliu la cel de bariu;
- comportarea termică a amestecurilor formate din fiecare azotat alcalino-pământos cu fiecare din cei trei combustibili, reflectă diferențe subliniate pentru fiecare reactant în parte, confirmând că ureea nu este un combustibil eficient față de acești azotați. Azotații de magneziu și calciu prezintă procese redox puternic exoterme în amestec cu β -alanina, dar chiar și în cazul acestui combustibil odată cu creșterea bazicității oxidului metalic, acesta reacționează cu CO_2 din atmosfera de lucru formând carbonatul. Se poate considera că pentru azotații alcalino-pământoși combustibilul cel mai potrivit, dintre cei studiați, este β -alanina;
- sinteza CA și CF folosind un singur combustibil (ureea respectiv β -alanina) confirmă faptul că aceasta nu reprezintă soluția optimă pentru formarea compusului proiectat: β -alanina nu asigură formarea direct din combustie nici pentru CA nici pentru CF; ureea are o comportare mai bună, asigurând formarea CA, dar nu și formarea CF;
- utilizarea amestecurilor de combustibili: uree aferentă azotatului de aluminiu respectiv fier și β -alanină aferentă azotatului de calciu asigură formarea compușilor proiectați C_3A , C_{12}A_7 , CA, CF, C_2F și soluții solide feritaluminatice direct din procesul de combustie inițiat la 400 °C;
- soluțiile solide feritaluminatice formate prin metoda combustiei, utilizând amestec de uree și β -alanină, sunt aceleași cu cele semnalate în literatură pentru sistemul $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Rezultatele cercetărilor efectuate în cadrul tezei de doctorat fac obiectul a opt lucrări științifice, dintre care două articole în reviste cotate ISI, o lucrare publicată în volumele conferințelor (BDI) și cinci lucrări prezentate la manifestări științifice internaționale și naționale.

Bibliografie

1. Lazău I., Păcurariu C., Ecsedi Z., Ianoș R. – Metode neconvenționale utilizate în sinteza compușilor oxidici, Ed. Politehnica, Timișoara, 2006.
2. Binner J.G.P. – Advanced ceramic processing and technology, vol. 1, Noyes Publications, New Jersey, 1990.
3. Valenzuela R. – Magnetic Ceramics, Cambridge University Press, 1994.
4. Segal D. - Chemical synthesis of advanced ceramic materials, Cambridge University Press, New York-Port Chester-Melbourne-Sydney, 1989.
5. Mușat V. - Ceramică avansată, Ed. Tehnică, București, 2001.
6. Sōmiya S., Aldinger F., Claussen N., Spriggs R.M., Uchino K., Koumoto K., Kaneno M. – Handbook of Advanced Ceramics, Academic Press, London-New York-San Diego, 2003.
7. Cahn R.W. – The Coming of Materials Science, Elsevier, Amsterdam, 2001.
8. Wachtman J.B., Haber R.A. – Ceramic films and coatings, Noyes Publications, New Jersey, 1993.
9. Lazău I., Păcurariu C., Ecsesi Z., Ianoș R.,- Peculiarities of ceramic powders synthesis using the combustion method, Revue Roumaine de Chimie, vol. 50 (11-12), p.919, 2005.
10. Ghosh S.N., Cement and concrete science & Technology, Thomas Telford Ltd, vol.1. part.1, 1992.
11. Hewlett P.C. (Ed) Lea's Chemistry of Cement and concrete: 4th Ed., Butterworth-Heinmann, 2003.
12. Evans O. R., Bell A.t., Tilley T.D., Oxidative dehydrogenation of propane over vanadia-based catalysts supported on high-surface-area mesoporous MgAl₂O₄. J. Catal., vol. 226, p. 292, 2004.
13. Uvarova I.V., Vynnyk I. B., Zenkov V.S., Syrotyuk M.M. - The ceramic humidity sensors on the base of MgAl₂O₄, Key Eng. Mater., vol. 132-136, p.240, 1997.
14. Gusmano G., Montesperelli G., Traversa E.- Microstructure and electrical properties of MgAl₂O₄ thin films for humidity sensing, J. Am. Ceram. Soc., vol. 76, p. 743, 1993.
15. Cambaz G., Timucin M. – Compositional Modifications in humidity sensing MgAl₂O₄ ceramics, Key Eng. Mater., vol. 264 – 268, p. 1265, 2003.
16. Yano T. – Effects of neutron radiation on the mechanical properties of magnesium aluminate spinel single crystals and polycrystals, J. Am. Ceram., vol. 82, p. 3355. 1999.
17. Saiz M.A., Caballeero A.- Aluminium oxycarbide formation on carboncoated Al₂O₃·MgO spinel, Key Eng. Mater., vol. 132-136, p.864, 1997.

18. Gabis V., Ildefonse J.P., Depussay B., Richard M., Stuky M., Corrosion of MgO and $MgAl_2O_4$ by aluminium alloys, *Key Eng. Mater.*, vol. 132-136, p.1653, 1997.
19. Denry I.L.- Recent Advances in Ceramics for Dentistry, *Crit. Rev. Oral Biol. Med.*, vol. 7, p.134, 1996.
20. Ohta M., Maruyama M., Hayakawa T., Nishijo T.-Role dopant on Long -lasting Phosfor of Stontium Aluminate, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 108 (3), p. 284, 2000.
21. Emblem H.G., Davides T.J., PCT published Patent Application WO 94/29220 to Alcan International Limited, 0994.
22. Davies T. J., Al-Douri W.A., Bidermann M., Chen Q. G., Emblem H.G. - Refractory oxides containing barium, *Journal of Materials Sciences Letters*, vol. 15, p. 482. 1996.
23. Davies T. J., Emblem H.G., Bidermann M., Chen Q. G., Al-Douri W.A.- Preparation and Properties of Barium Mono-and Hexaaluminate, *Journal of Materials Science Letters*, vol. 17, nr 21, p. 1845, 1998.
24. Taylor H.F.W.- *Cement Chemistry*, 2th Edition, Thomas Telford, p. 24, 1997.
25. Patil K.C., Aruna S.T., Mimani T. - Combustion synthesis: an update, *Current Opinion in solid State and Materials Science*, vol.6. p. 507, 2002.
26. Lazău I., Păcurariu C., Ecsedi Z., Ianoș R. - Peculiarities of ceramic powders synthesis using the combustion method, *Roumanian Journal of Chemistry*, vol. 50, no. 11-12, p. 919, 2005.
27. Ianoș R., Lazău I., Păcurariu C. - The synthesis of some oxides using the combustion method. Study if the reactivity of different matal nitrates-fuels mixtures, *Roumanian Journal of Materials*, vol. 36, no. 2, p. 102, 2006.
28. Becherescu D., Cristea V., Marx F., Menessy I., Winter F. - *Chimia stării solide*, vol.I, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1983.
29. Valenzuela R., *Magnetics Ceramics*, Cambridge University Prees, 1994.
30. Chan R.W., Haasen P., Kramer E.J. - "Materials Science and Technology", Edited by Cahn R.W., Haasen P., Kramer E.J., vol.11 - Structure and Properties of Ceramics, Volume Editor M. Swain, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1994.
31. Davidescu C.M. - *Introducere în termodinamica chimică*, Ed. Politehnica, Timișoara, 2002.
32. Galwey A.K. - Mechanisms of selected solid-solid decompositions: Aspects of the interpretation and theoretical explanation of experimental observations, *Pure Appl. Chem.*, vol. 67, no.11, p.1809, 1995.
33. Jancar B., Valant M., Suvorov D. - Solid-State Reactions Occurring during the Synthesis of $CaTiO_3$ - $NdAlO_3$ Perovskite Solid Solutions, *Chem. Mater.*, vol.16, p.1075, 2004.
34. Stefani R., Longo E., Escribano P., Cordoncillo E., Carda J.B. - Study of malayaite synthesis $CaSnSiO_5$, *Key Engineering Materials*, vol.132-136, p.277, 1997.

35. Ganesh I., Teja K.A., Thiyaagarajan N., Johnson R. – Formation and Densification Behavior of Magnesium Aluminate Spinel: The Influence of CaO and Moisture in the Precursors, *Journal of the American Ceramic Society*, vol.88, no.10, p.2752, 2005.
36. Monrós G. – Recent Advances in the Research for New Ceramic Pigments, *Advances in science and technology*, vol.34, p.255, 2003.
37. Baldi G., Dolen N., Barzanti A., Fasco V. – Study of malayaite synthesis CaSnSiO_5 , *Key Engineering Materials*, vol. 264-268, p.1545, 2004.
38. Matteuci F., Dondi M., Cruciani G., Baldi G., Barzanti A. – Colouring Mechanism of Red Ceramic Pigments Based on Perovskite Structure, *Key Engineering Materials*, vol. 264-268,, p.1549, 2004.
39. Fumo D.A., Morelli M.R., Segadaes A.M. – Combustion Synthesis of Calcium Aluminates, *Materials Research Bulletin*, vol.31, no.10, p.1243, 1996.
40. Karagedov G.R., Lyakhov N.Z. – Mechanochemical Grinding of Inorganic Oxides, *KONA*, vol.21, p.76, 2003.
41. Marinkovic B.A., Zakula Z.V., Tomasevic M., Ristic M.M. – The Influence of Tribophysical Activation on Solid-State Reaction during Thermal Treatment of $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$, *Cryst. Res. Technol.*, vol.34, no.7, p.881, 1999.
42. Ivanov E., Suryanarayana C. – Materials and Process Design through Mechanochemical Routes, *Journal of Materials Synthesis and Processing*, vol.8, no.3/4, p.235, 2000.
43. Constantinescu G.C., Negoiu M., Constantinescu C. – *Chimie Anorganică*, vol.I, Ed. Tehnică, București, 1986.
44. Teoreanu I., Nicolescu L., Ciocea N., Moldovan V. – *Introducere în știința materialelor anorganice*, vol.I, Ed. Tehnică, București, 1987.
45. Kakade M.B., Ramanathan S., Kalekar B.B. – Thermal Decomposition and Phase Evolution Behavior of Precursors for YAG Prepared by Solution Combustion Technique, *BARC Newsletter, Founders Day Special Issue*, p.71, 2002.
46. Kizilyalli M., Corish J., Metselaar R. – Definitions of Terms for Diffusion in the Solid State, *Pure Appl. Chem.*, vol.71, no.7, p.1307, 1999.
47. Shriver D.F., Atkins P.W., Langford C.H. – *Chimie anorganică*, Ed. Tehnică, București, 1998.
48. Papin E., Grosseau P., Guilhor B., Benabdesselam M., Iacconi P.– Point defects effect on the sintering of alumina, *Key Engineering Materials*, vol.132-136, p.232, 1997.
49. Maximenko A.L., Olevsky E.A. – Effective diffusion coefficients in solid-state sintering, *Acta Materialia*, vol.52, p.2953, 2004.
50. Aksel C. – Spinel Formation, Reaction Conditions and Densification Properties of Magnesia-Spinel Composites, *Key Engineering Materials*, vol.264-268, p.1071, 2004.
51. Carter R.E. – Mechanism and solid state reaction between magnesium oxide and aluminium oxide and between magnesium oxide and ferric oxide, *Journal of the American Ceramic Society*, vol.44, p.116, 1991.

52. Ricerson W.D. – Modern Ceramic Engineering, Marcel Dekker Inc., New York, 1992.
53. Cheetham A.K., Day P. – Solid State Chemistry Techniques, Clarendon Press, Oxford, 1988.
54. Schmalzried H. – Chemical kinetics at solid-solid interfaces, Pure Appl. Chem., vol.72, no.11, p.2137, 2000.
55. Knake O., Kubastances O., Hasselmann K., Thermochemical Properties of Inorganic Substances, vo. I și II, 2nd Edition, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1991.
56. Lazău I., Chimia fizică a stării solide- silicați, vol I.Ib, Timișoara, 1993.
57. Marcovici D., Hegeduș Z., Popovici E.J., Aneculăese M., Reacții chimice în stare solidă, Editura Tehnică, 1985.
58. Norton F.H. – Fine Ceramics. Technology and Applications, Ed. McGraw-Hill Book Company, New York, St. Louis, San Francisco, Dusseldorf, London, Mexico, Panama, Sydney, Toronto, 1970.
59. Enache M. – Tehnologia ceramicii și refractarelor, vol.II, Timișoara, 1984.
60. Solacolu Ș., Paul F. – Chimia fizică a solidelor silicatică și oxidice, vol.II, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1984.
61. Drăgoi I. – Curs de tehnologia lianților și betoanelor, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1963.
62. Murgulescu I.G., Vîlcu R., Introducere În chimia fizică, vol III- Termodinamică chimică, Editura Academiei, București, 1982.
63. Teoreanu I., Nicolescu I., Ciocea N., Moldovan V. – Introducere în știința materialelor anorganice, vol. II, Ed. Tehnică, București, 1987.
64. López-Navarrete E., Caballero A., González-Elipe A.R., Ocana M. – Low-temperature preparation and structural characterization of Pr-doped ceria solid solutions, J. Mater. Res., vol.17, no.4, p. 797, 2002.
65. Păcurariu C., Cor D., Lazău I., Lazău R.I. – Thermoresistent pigments containing vanadium. Composition-Synthesis Conditions-Structure-Color Correlations, Advances in science and technology, vol.34, p.69. 2003.
66. Păcurariu C., Lazău I., Jurca M., Becherescu D. – Comparative Study Concerning the Synthesis of Certain Oxide Compounds in the Systems MoO-TiO₂ and MoO-SiO₂ by Different Methods, Materials Engineering, vol.10, no.2, p.139, 1999.
67. Merzhanov A.G., Shkiro V.M., Borovinskaya I.P. – Certif.N. 255221,1967, App1.N 1170735; France Pat.N 2088668, 1972; US Pat.N 3726643, UK Pat.N 1321084, 1973.
68. Merzhanov A.G. – The chemistry of self-propagating high-temperature synthesis, J. Mater. Chem., vol. 14, no. 12, p.1779, 2004.
69. Merzhanov, AG and Borovinskaya, IP, Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Refractory Inorganic Compounds, Dokl. Akad. Nauk SSSR, vol. 204, p. 429, 1972.

70. Merzhanov, AG, SHS Process: Combustion Theory and Practice, Arch. combust, vol. 1, p. 23–48, 1981.
71. Merzhanov, AG, Self-Propagating High-Temperature Synthesis: Twenty Years of Search and Findings, in Combustion and Plasma Synthesis of High Temperature Materials , Munir, ZA and Holt, JB, Eds., VCH Publishers, p. 1, 1990.
72. Merzhanov, AG, Theory and Practice of SHS: World- wide State of the Art and the Newest Results, Int. J. SHS , vol. 2, nr. 2, p. 113, 1993.
73. Borovinskaya, IP and Loryan, VE, Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Titanium Nitrides under High Nitrogen Pressures, Poroshk. Metall., vol. 11, no. 191, p. 42, 1978.
74. Borovinskaya, IP, Combustion Processes and Chemical Synthesis, Arch. Combust. , vol. 5, no. 2, pp. 145, 1974.
75. Aldushin, AP, Merzhanov, AG, and Seplyarskii, BS, Theory of Filtration Combustion in Metals, Fiz. Goreniya Vzryva , vol. 12, no. 3, p. 323, 1976.
76. Aldushin, AP, Martem'yanova, TM, Merzhanov, AG, Khaikin, BI, and Shkadinsky, KG, Autovibrational Propagation of the Combustion Front in Heterogeneous Condensed Media, Fiz. Goreniya Vzryva , vol. 9, p. 613. 1973.
77. Yukhvid V.I. – Modifications of SHS processes, Pure&Appl. Chem., vol. 64, no.7, p.977, 1992. Ekambaram S., Patil K.C., Maaza M. – Synthesis of lamp phosphors: facile combustion approach, Journal of Alloys and Compounds, vol. 393, p.81, 2005.
78. Ekambaram S., Patil K.C., Maaza M. – Synthesis of lamp phosphors: facile combustion approach, Journal of Alloys and Compounds, vol. 393, p.81, 2005.
79. Patil K.C., Aruna S.T., Ekambaram S. – Combustion synthesis, Current Opinion in Solid State and Materials Science, vol. 2, p.158, 1997.
80. Patil K.C., Aruna S.T., Mimani T. – Combustion synthesis: an update, Current Opinion in Solid State and Materials Science, vol. 6, p. 507, 2002.
81. Civera A., Pavese M., Saracco G., Specchia V. – Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion, Catalysis Today, vol. 83, p.199, 2003.
82. McKittrick J., Shea L.E., Bacalski C.F., Bosze E.J. – The influence of processing parameters on luminescent oxides produced by combustion synthesis, Displays, vol.19, p.169, 1999.
83. Garcia R., Hirata G.A. – New combustion synthesis technique for the production of $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ powders: Hydrazine/metal nitrate method, J. Mater. Res., vol.16, no.4, p.1059, 2001.
84. Kingsley J.J., Patil K.C. – A novel combustion process for the synthesis of fine particle α -alumina and related oxide materials, Materials Letters, vol.6, no.11-12, p. 427, 1988.
85. Mukasyan A.S., Costello C., Sherlock K.P., Lafarga D., Varma A. – Perovskite membranes by aqueous combustion synthesis: synthesis and properties, Separation and Purification Technology, vol.25, p.117, 2001.

86. Ekambaram S., Patil K.C. – Combustion synthesis of yttria, *Journal of Materials Chemistry*, vol.5, p.905, 1995.
87. Ozuna O., Hirata G.A., McKittrick J. – Pressure influenced combustion synthesis of γ - and α - Al_2O_3 nanocrystalline powders, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol.16, p.2585, 2004.
88. Jung C.H. – Sintering characterization of Li_2TiO_3 ceramic breeder powders prepared by the solution combustion synthesis process, *Journal of Nuclear Materials*, vol.341, p.148, 2005.
89. Berger B. – Military Pyrotechnics, *Chimia*, vol.58, no.6, p.363, 2004.
90. Mimani T. – Fire Synthesis. Preparation of Alumina Products, *Resonance*, p.50, February, 2000.
91. Mimani T., Ghosh S. – Combustion synthesis of cobalt pigments: Blue and pink, *Current Science*, vol.78, no.7, p. 892, 2000.
92. Malecki A., Malecka B., Formation of N_2O during thermal decomposition of d-metal hydrates nitrates, *Thermochim. Acta*, vol. 444, p. 35, 2006.
93. Beral E., Zapan M. – *Chimie anorganică*, p.449, Ediția a treia, Ed. Tehnică, București, 1968.
94. Fumo D.A., Jurado J.R., Segadaes A.M., Frade J.R. – Combustion Synthesis of Iron-Substituted Titanate Perovskites, *Materials Research Bulletin*, vol.32, no.10, p.1459, 1997.
95. Lima M.D., Bonadimann R., de Andrade M.J., Toniolo J.C., Bergmann C.P.– Nanocrystalline Cr_2O_3 and amorphous CrO_3 produced by solution combustion synthesis, *Journal of the European Ceramic Society*, vol.26, p.1213, 2006.
96. Cruz D., Pfeoffer H., Bulbulian S. – Synthesis of Li_2MO_3 (M = Ti or Zr) by combustion method, *Solid State Science*, vol.8, p.470, 2006.
97. Kim J.Y., Kang J.H., Lee D.C., Jeon D.Y. – Preparation and characterization of ZnGa_2O_4 phosphor synthesized with an optimized combustion process, *J. Vac. Sci. Technol.*, vol.B21(1), p.532, 2003.
98. Fey Fey G.T., Cho Y., Kumar T.P.– A TEA-starch combustion method for the synthesis of fine-particulate LiMn_2O_4 , *Materials Chemistry and Physics*, vol.87, p.275, 2004.
99. Zhang Y., Shin H.C., Dong J., Liu M. – Nanostructured LiMn_2O_4 prepared by a glycine-nitrate process for lithium-ion batteries, *Solid State Ionics*, vol.171, p.25, 2004.
100. Carp O., Patron L., Reller A. – Thermal Behavior of the Coordination Compound $[\text{Co}(\text{urea})_6](\text{NO}_3)_2$, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol 73, p.867, 2003.
101. NOSB Materials Database – Amino Acids. Crops, p.1, 1999.
102. Eppler R.A. – *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth Edition, Electronic Release, 1998.
103. Li F., Hu K., Li J., Zhang D., Chen G. – Combustion synthesis of γ -lithium aluminate by using various fuels, *Journal of Nuclear Materials*, vol.300, p.82, 2002.

104. Lide D.R. – Handbook of Chemistry and Physics. 75th Edition” CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo, 1994.
105. Zimmer A., Toniolo J.C., Bergmann C.P – Sintering of Alumina Nano-sized Powders Produced by Combustion Synthesis Process, Applied Mineralogy, p.97, 2004.
106. Jain S.R., Adiga K.C., Verneker V.R.P.– A New Approach to Thermochemical Calculations of Condensed Fuel-Oxidizer Mixtures, Combustion and Flame, vol.40, p.71, 1981.
107. Segadaes A.M. – Oxide powder synthesis by the Combustion route, Euroceram News, no. 9, p.1.
108. Aruna S.T., Rajam K.S. – Mixture of fuels approach for the solution combustion synthesis of Al₂O₃-ZrO₂ nanocomposite, Materials Research Bulletin, vol.39, p.157, 2004.
109. Jayalakshmi M., Rao M. M., Scholz F. – Electrochemical Behaviour of Solid Lithium Manganate (LiMn₂O₄) in Aqueous Neutral Electrolyte Solutions, Langmuir, vol.19, p.8403, 2003.
110. Richards G.A., McMillian M.M., Gemmen R.S., Rogers W.A. – Issues for low-emission, fuel-flexible power systems, Progress in Energy and Combustion Science, vol.27, p.141, 2001.
111. Jung C.H., Park J.Y., Oh S.J., Park H.K., Kim Y.S., Kim D.K., Kim J.H. – Synthesis of Li₂TiO₃ ceramic breeder powders by the combustion process, Journal of Nuclear Materials, vol.253, p.203, 1998.
112. Biamino S., Fino P., Pavese M., Badini C. – Alumina-zirconia-yttria nanocomposites prepared by solution combustion synthesis, Ceramics International, vol.32, p.509, 2006.
113. Ramanathan S., Kakade M.B., Roy S.K., Kutty K.K. – Processing and characterization of combustion synthesized YAG powders, Ceramics International, vol.29, 2003, p.477.
114. Karadimitra K., Lorentzou S., Agrafiotis C., Konstandopoulos A.G. – Novel Routes for Catalyst Particle Synthesis, Workshop of CPERI, Materials Synthesis and Characterization, p.75, 2002.
115. Segadaes A.M., Morelli M.R., Kiminami R.G.A. – Combustion synthesis of Aluminium Titanate, Journal of the European Ceramic Society, vol.18, p.771, 1998.
116. Mimani T., Patil K.C. – Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Oxides and Their Composites, Mater. Phys. Mech., vol.4, p.134, 2001.
117. Tamburini U.A., Maglia F., Spinolo G., Munir Z.A. – Combustion Synthesis: an Effective Tool for the Synthesis of Advanced Materials, Chimica & Industria, Dicembre, 2000.
118. Santiago E.I., Andrade A.V.C., Paiva-Santos C.O., Bulhoes L.O.S. – Structural and electrochemical properties of LiCoO₂ prepared by combustion synthesis, Solid State Ionics, vol.158, p.91, 2003.

119. Jung C.H., Jalota S., Bhaduri S.B. – Quantitative effects of fuel on the synthesis of Ni/NiO particles using microwave-induced solution combustion synthesis in air atmosphere, *Materials Letters*, vol.59, p.2426, 2005.
120. Fu Y. – Preparation of $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ powders by microwave-induced combustion process and their luminescent properties, *Journal of Alloys and Compounds*, vol.414, p.181, 2006.
121. Fu Y. – Preparation of $Y_3Al_5O_{12}:Eu$ powders by microwave-induced combustion process and their luminescent properties, *Journal of Alloys and Compounds*, vol.402, p.233, 2005.
122. Fu Y. – Microwave-induced combustion synthesis of $Li_{0.5}Fe_{25-x}Cr_xO_4$ powder and their characterization, *Materials Research Bulletin*, vol.41, p.809, 2006.
123. Fu Y., Su Y., Lin C. – $LiMn_{2-x}Co_xO_4$ Powders Synthesized by the Microwave-Induced Combustion Method and its Electrochemical Properties, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol.5, p.455, 2003.
124. Hwang C., Tsai J., Huang T. – Combustion synthesis of Ni-Zn ferrite by using glycine and metal nitrates-investigations of precursor homogeneity, product reproducibility, and reaction mechanism, *Materials Chemistry and Physics*, vol.93, p.330, 2005.
125. Bircher H. – Explosive Substances and Their Applications: An Overview, *Chimia*, vol.58, no.6, p. 355, 2004.
126. ***The Powder Diffraction File, JCPDS-Joint Committee on Powder Diffraction Standards International Centre for Diffraction Data, 1997.
127. Bircher H. – Explosive Substances and Their Applications: An Overview, *Chimia*, vol.58, no.6, p.355, 2004.
128. Wenshen C., Yi L., Chuanpei Z., Songsheng Q. – Coordination Reaction of Alanine with Neodymium(III) and Erbium(III) Nitrate. Thermochemical study, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol.66, p.463, 2001.
129. Bacalski C.F., Cherry M.A., Hirata G.A., McKittrick J.M., Mourant J. – The effects of fuel-to-oxidizer ratio on luminescence properties and particle morphology of combustion-synthesized europium-activated barium magnesium aluminate, *Journal of the SID, Supplement-1*, p.93, 2000.
130. Ji Y., Liu J., He T., Cong L., Wang J., Su W. – Single intermedium-temperature SOFC prepared by glycine-nitrate process, *Journal of Alloys and Compounds*, vol.353, p.257, 2003.
131. Peng T., Yang H., Pu X., Hu B., Jiang Z., Yan C. – Combustion synthesis and photoluminescence of $SrAl_2O_4:Eu, Dy$ phosphor nanoparticles, *Materials Letters*, vol.58, 2004, p.352.
132. Berger D., Jitaru I., Fruth V. – Studii privind sinteza feritei de lantan pure și dopate, *Materiale de construcții*, vol.31, no.3, p.186, 2001.
133. Zhong Z., Gallagher P.K. – Combustion syntheses for $BaTi_4O_9$ and $Pb_xBa_{1-x}Ti_4O_9$, *Journal of Materials Research*, vol.11, no.1, p.162, 1996.
134. Garban Z. – Biochimie. *Tratat Comprehensiv*, vol.I, p.284-308, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1999.

135. Park Y.S., Caton J.A. – A Study of Urea Decomposition and a Comparison between Urea and Ammonia as NO_x Reducing Agents, Regional Proceedings of ASME International Southwest Region X Technical Conference, Houston, March 28-29, p.1, 2001.
136. Fang H.L., DaCosta H.F. – Thermolysis Characterization of Urea-SCR, DEER Workshop, San Diego, August 25-29, p.1. 2002.
137. Itaya Y., Deguchi S., Takei M., Yoshino M., Matsuda H., Hasatani M. – NO Reduction Behavior by Urea Solution Injection in the Tubular Reactor, 4th International Conference on Technologies and Combustion for a Clean Environment, Lisbon, vol.II, p.7, 1997.
138. Schaber P.M., Colson J., Higgins S., Dietz E., Thielen D., Anspach B., Brauer J. Study of the urea thermal decomposition (pyrolysis) reaction and importance to cyanuric production, www.iscpubs.com/articles/al/a9908sch.pdf, 1999.
139. Clarke H.T., Behr L.D. – β-Alanine, Organic Syntheses, Coll. vol.2, 1943, p.19.
140. Ford J.H. – β-Alanine, Organic Syntheses, Coll. vol.3, p.34, 1995.
141. Nenişescu C.D. – Chimie Organică, vol.II, p.339-367, Ed. Didactică și Pedagogică, Bucureşti, 1968.
142. Avram M. – Chimie Organică, vol.II, p.455-474, Ed. Zecasin, Bucureşti, 1995.
143. Tokmakov I.V., Alavi S., Thompson D.L., Urea and Urea Nitrate Decomposition Pathways: A Quantum Chemistry Study, Journal of Physical Chemistry A, vol.110, no. 8, p. 2759, 2006.
144. **Suba M.**, Lazău I., Păcurariu C., Ianoş R., The behaviour of alkaline-earth metal nitrate – fuel binary mixtures in solution combustion synthesis, 6th International Conference Environmental Engineering and Management – Green Future, 1-4 Balatonalmady, Hungary, 2011- *în curs de publicare EEMJ*.
145. **Suba M.**, Lazău I, Păcurariu C., Ianoş R, The interaction study of alkaline-earth metal nitrate – fuel binary mixtures in solution combustion synthesis, 1st Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, 7-10 September, Craiova Romania, 2011.
146. **M. Suba**, I. Lazău, C. Păcurariu, R. Băbuţă, Synthesis of solid solutions based on Al³⁺→Fe³⁺ substitution in the CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ system, using combustion method, 2nd International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, 27-29 May, Timișoara, 2010.
147. Lazău I., **Suba M.**, Păcurariu C., Ianoş. R., Băbuţă R., Combustion synthesis of Ca₂(Fe_{1-x}Al_x)₂O₅ solid solutions, Romanian Journal of Materials, vol.39, p.324, 2009.
148. **Suba M.**, Lazău I., Păcurariu C, The use of the combustion method in the synthesis of CaO·Al₂O₃ and CaO·Fe₂O₃, Proceedings of the 7th International Conference of Chemical Societies from South East European Countries on "Chemistry- Beauty and Application", Bucharest, Romania, Politehnica Press, p.278, 2010.

149. Ianoş R., Lazău I., Păcurariu C., Barvinschi P., - Application of New Organic Fuels in the Direct $MgAl_2O_4$ Combustion Synthesis, *Eur. J. Chem.*, p. 931, 2008.
150. Ianoş R., Lazău R., - Combustion synthesis, characterization and sintering behavior of magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) powders, *Materials Chemistry and Physics*, vol.11, p. 645, 2009.
151. Tianyou P., Huanping Y., Xuli P., Bin H., Zucheng J., Chunhua Y., - Combustion synthesis and photoluminescence of $SrAl_2O_4$: Eu, Dy phosphor nanoparticles, *Materials Letters*, vol. 58, p.352, 2004.
152. Priolkar K. R.,[‡] Parthasarathi Bera, P. R. Sarode,[‡] M. S. Hegde, S. Emura,[§] R. Kumashiro, and N. P. Lalla- Formation of $Ce_{1-x}Pd_xO_{2-\delta}$ Solid Solution in Combustion-Synthesized Pd/CeO₂ Catalyst: XRD, XPS, and EXAFS Investigation, *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 5, p. 2120, 2002.
153. Bera P., Patil K.C, Jayaram V., Subbanna G.N., Hegde M.S.- Ionic Dispersion of Pt and Pd on CeO₂ by Combustion Method: Effect of Metal–Ceria Interaction on Catalytic Activities for NO Reduction and CO and Hydrocarbon Oxidation- *Journal of Catalysis*, vol. 196, no. 2, p.293, 2000.
154. Costa A.C., Lula R.T., Kiminami R.H., Gama L.V., DeJesus A.A., Andrade H.M.C., - Preparation of nanostructured catalysis by combustion reaction, *J.Mater Sci.*, vol. 41, p. 4871, 2006.
155. Ianoş R., Lazău I., Păcurariu C.,- Sinteza compușilor oxidici prin metoda combustiei, Ed. Politehnica, 2008.
156. Vanpeteghem C.B., Angel R. J., Zhao J., Ross N.L., Redhammer G.J., Seifert F., - The effect of oxygen vacancies and aluminium substitution on the high-pressure propriete of Brownmillerite-structured $Ca_2Fe_{2-x}A_xO_5$, *Physics and Chemistry of Minerals*, vol.35, p.493, 2008.
157. Ianoş R., An efficient solution for the single-step synthesis of $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ powders, *Journal of Materials Research*, vol. 24, no. 1, p.245, 2009.
158. Rivas Mercury J.M., De Aza A.H., Pena P - Synthesis of $CaAl_2O_4$ from powder-. Particle size effect, *Journal on the European Ceramic Society*, vol.25, p. 3269, 2005.
159. Malveiro J., Ramos T., Ferreira L.P., Warenborgh J.C., Nunes M.R, Godinho M.and. Carvalho M.D: Magnesium doping on brownmillerite Ca_2FeAlO_5 , *Solid State Chemistry*, vol.180, p.1863, 2007.
160. Maki I., M. Ichikawa M., Yoshida H., Yoshida T., - Anisotropic light absorption of the ferrite solid solution $Ca_2(Fe_{1-x}A_x)O_5$, *Cement and Concrete Research*, vol. 26, p. 1801, 1996.
161. Lazău I., Păcurariu C., Ianoş R., Z. Ecsedi, S.Ianoşev - Particular aspects of oxide powders synthesis using unconventional methods, *Romanian Journal of Materials*, vol. 37, nr.3, p.185, 2007.

162. Regourd M., Guinier A. – Kristalohimija componentov portlandtEMENTUOGO klinkera, 6ⁱⁱ Mejdun.Kongr.Him.Ĵementa, Moscova, vol. I, p.25, 1974.
163. Taylor H.F.W., – Cement Chemistry. Acad.Press, London, 1997.
164. Teoreanu I., – Bazele Tehnologiei LianĴilor Anorganici, Edit.Didactică ŝi Pedagogică, Bucureŝti, 1993.
165. Belov N.V., Boikova A.I., Structural and crystallochemical features of cement minerals, Ĵement, Vol. 77, nr.9, p.10, 1978.
166. Hornain H., – Sur la répartition des éléments de transition et leur influence sur quelques propriétés du clinker et du ciment, Rev.Mater.Cons., no. 671/672, p.203, 1971.
167. Benarchid M.Y., Diouri A., Boukhari A., Aride J., Castanet J., Rogez J., Thermal study of chromium-phophorus doped tricalcium aluminate, Cem Concr. Res., vol.31, p.449, 2001.
168. 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 aluminate bone cement, J.Mater. Res., vol.19, p.1062, 2004.
169. Ghoroi C., Suresh K., Solid-solid reaction kinetics- Formation Kinetics of tricalcium aluminate, AIChE J., vol.53, p.502, 2007.
170. Ianoŝev S., Lazău R., **Suba M.**, Păcurariu C., Lazău I., - Synthesis and Characterization of Some Thermoresistant pigments Based on $Al^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$ Substitution, Studia Universitatis Babes-Bolyai, Chemia, LIV, 1, p.189, 2009.
171. Ianoŝ R., An efficient solution for the single-step synthesis of $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ powders, Journal of Materials Reserch, vol. 24, no.1, p.245, 2009.
172. **Suba M.**, Lazău I., Păcurariu C., Synthesis of calcium aluminates and calciumferrites, using combustion method, 12th Edition of Timisoara's Academic Days, Chemistry, 26-27 May, 2011.
173. **Suba M.**, Lazău I., Păcurariu C., Study of alkaline-earth nitrates behavior in combustion reactions with different fuels, 2nd International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, 27-29 May, Timiŝoara, 2010.
174. Ianoŝ R., Lazău I., Păcurariu C., Barvinschi P., J. Mater. Sci., no.39, p. 566. 2009.
175. Tarte P., Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO_4 tetrahedra and AlO_6 octahedra, Spectrochimica Acta Part A, vol.23, no. 7, p. 2127, 1967.
176. Schroeder R.A., Lyons L.L., Infra-red spectra of the crystalline inorganic aluminates, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 28, (5), p.1155, 1966.
177. Nakanishi K., Solomon P.H., Infrared Absorption Spectroscopy, Holden-Day Inc., San Francisco, Sec. ed., 1977.
178. Levin E.M., Robbins C.R. and MCMurdie H.F., Phase Diagrams for Ceramist. , Amer. Ceramic, Soc., Columbus, OH, p.218, 1964.