



REZUMAT

asupra tezei de doctorat

"Sinteza aluminaților și feritaluminaților alcalino-pământoși prin metoda combustiei"

elaborată de ing. Suba Mariana

Teza elaborată cu titlul "**Sinteza aluminaților și feritaluminaților prin metoda combustiei**" 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. În acest scop s-a pornit de la prezentarea sistematică a specificului reacțiilor în stare solidă și a problemelor legate de metoda combustiei.

Cap.1 "Reacții în stare solidă" tratează aspectele principale privind desfășurarea reacțiilor în stare solidă, care stau la baza sintezei compușilor oxidici de interes practic. Sunt subliniate particularitățile specifice reacțiilor în stare solidă și factorii care influențează desfășurarea acestor reacții, pregătindu-se terenul pentru alegerea metodelor neconvenționale de sinteză. Aceste metode sunt menite să faciliteze mult desfășurarea reacțiilor în stare solidă, care intervin la formarea compușilor doriți.

Cap.2 "Metoda combustiei" cuprinde o sinteză documentară asupra datelor din literatură privind sinteza compușilor oxidici prin combustie, insistându-se asupra factorilor care influențează procesele de combustie. Sunt tratați sistematic acești factori: natura agentului oxidant, natura agentului reducător, stabilirea stoichiometriei reacțiilor, influența adaosurilor cu rol auxiliar, temperatura de inițiere, viteza de încălzire, volumul amestecului de reactanți și presiunea din timpul procesului de combustie.

Cap.3 "Comportarea termică a agenților oxidanți și a agenților reducătorii" utilizați în sintezele realizate, cuprinde rezultatele obținute prin studii sistematice asupra a trei dintre cei mai utilizați agenți reducători (uree, glicină și β -alanină) și asupra agenților oxidanți azotații alcalino-pământoși, azotatul de aluminiu și azotatul de fier.

Analizele termice realizate au urmărit cu atenție domeniul de temperaturi în care se produc procesele de descompunere, care preced inițierea proceselor de combustie. Rezultatele obținute au fost permanent raportate la datele din literatură.

În privința combustibililor studiați s-a demonstrat faptul că ureea este un combustibil cu potențial de a participa la procese de combustie în amestec cu azotații metalici care încep descompunerea la temperaturi joase, sub 200 °C, așa cum sunt azotații de aluminiu și fier. S-a subliniat faptul că deși ureea anhidră începe procesul de descompunere în jur de 150 °C, în prezența apei – așa cum se întâmplă în amestecurile reale supuse combustiei, ureea suferă hidroliza parțială cu eliberare de NH_3 care poate părăsi sistemul sau în cazul favorabil, când azotatul metalic începe și el procesul de descompunere imediat peste 100 °C, poate intra în procese redox. De remarcat este faptul că analizele termice arată că o parte din producția de degradare ai ureei (aproximativ 40%) rămâne în sistem până aproape de 600 °C, sugerând

posibilitatea de a participa la procese de combustie cu azotați care se descompun la temperaturi mai ridicate așa cum este $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Glicina supusă încălzirii suferă un proces de deshidratare intermoleculară, cu formarea unui compus ciclic (dicetopiperazina); esențial este faptul că eliminarea de apă nu este însoțită de demararea proceselor redox, iar produsul ciclic rezultat păstrează integral capacitatea reducătoare a combustibilului. Abia în intervalul 300-700 °C are loc degradarea produșilor de descompunere ai glicinei și eventuala participare a acesteia la procesele redox. Altfel spus, glicina reprezintă un combustibil cu potențial de a participa la procesele de combustie în amestecuri cu azotați metalici care încep procesul de descompunere la temperaturi relativ ridicate, așa cum sunt unii dintre azotații alcalino-pământoși.

În privința β – alaninei, se constată un prim proces endoterm, însoțit de pierdere de masă, care decurge cu viteză maximă la 226 °C; acesta este atribuit eliminării NH_3 – ceea ce înseamnă aptitudinea de a participa la procese de combustie în amestecuri cu azotați metalici potriviți, începând în jur de 200 °C. Descompunerea în trepte a produșilor de degradare ai β – alaninei se prelungește până aproape de 700 °C, ceea ce înseamnă păstrarea caracterului reducător al β -alaninei într-un interval larg de temperatură. Ținând cont de temperatura în jur de 200 °C la care începe acțiunea reducătoare a β – alaninei, se poate afirma că ea prezintă o comportare intermediară între uree și glicină. Este însă important de subliniat că ureea joacă rol de agent reducător la temperaturi în jur de 100 °C, numai pe seama NH_3 rezultat din hidroliza parțială, datorată prezenței apei - situația reală din amestecurile supuse combustiei. În schimb β -alanina furnizează imediat peste 200 °C întreaga cantitate de NH_3 disponibilă, rămânând ca la temperaturi mai ridicate să prezinte caracter reducător numai pe seama carbonului din produșii de degradare.

Agenții oxidanți care prezintă interes pentru sinteza compușilor oxidici care fac obiectul tezei de doctorat, sunt azotații alcalino-pământoși, azotatul de aluminiu, azotatul de fier și azotatul de crom. Analizele termice ale acestor azotați sunt în acord cu datele din literatură privind domeniile de temperatură în care are loc descompunerea lor, dar mai mult oferă informațiile necesare privind valorile concrete ale temperaturilor la care procesele decurg cu viteză maximă și domeniile de temperatură pe care se întind procesele, în aceleași condiții experimentale în care au fost realizate analizele termice ale combustibililor, iar în continuare analizele termice ale amestecurilor de azotați metalici și combustibili.

Referitor la descompunerea azotaților alcalino-pământoși se remarcă diferențele majore între aceștia: azotatul de beriliu se descompune la

temperaturi relativ joase – în jur de 200 °C; descompunerea azotatului de magnziu se produce între 200 °C și 400 °C, descompunerea azotatului de calciu între 500 °C și 700 °C, iar azotații de stronțiu și bariu se descompun peste 600 °C.

Azotații de aluminiu, fier și crom prezintă o comportare asemănătoare între ei dar esențial diferită în raport cu azotații alcalino-pământoși, în sensul că primii se descompun la temperaturi mult mai joase – sub 200 °C.

Analizând comportarea termică a azotaților studiați, în paralel cu cei trei combustibili se poate avansa ipoteza că ureea este de așteptat să funcționeze ca și combustibil optim față de azotații de aluminiu, fier și crom, în timp ce β -alanina sau chiar glicina să funcționeze ca și combustibil acceptabil pentru azotații alcalino-pământoși – cu șanse mai bune pentru azotații de magneziu și calciu și cu șanse foarte mici pentru azotații de stronțiu și bariu.

Cap. 4 " Comportarea termică a amestecurilor binare azotat alcalino-pământos/combustibil" prezintă rezultatele obținute prin analize termice dar și prin inițierea proceselor de combustie prin introducerea amestecurilor direct la 400 °C. Au fost studiate amestecurile binare de $M(\text{NO}_3)_2$ unde $M = \text{Be}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ cu fiecare din cei trei combustibili (uree, glicină, β -alanină) în rapoarte stoechiometrice.

Observațiile asupra procesului de combustie, completate de analiza fazală prin difracție RX asupra pulberilor obținute, precum și analizele termice, arată că procese energice de combustie au loc în amestecurile binare de azotat de magneziu cu β – alanina, respectiv glicină și de azotat de calciu cu aceeași combustibili.

În cazul azotaților de stronțiu respectiv bariu, cu β -alanină respectiv glicină, procesele redox nu asigură temperatura necesară nici pentru descompunerea azotaților respectivi.

Trebuie remarcat faptul că oxidul alcalino-pământos fază unică, rezultă numai în cazul MgO, din amestecul cu β -alanină respectiv cu glicină; MgO rezultat din amestecul cu β -alanina prezintă maxime de difracție mai intense și mai înguste – care reflectă o cristalizare mai bună decât în cazul MgO obținut din amestecul cu glicină. Concluzia este că β -alanina în amestec cu $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ asigură desfășurarea unor procese de combustie mai energice.

În cazul amestecurilor de azotat de calciu cu β -alanină respectiv glicină, deși procesele de combustie decurg energetic, cu caracter exoziv, CaO format suferă imediat o carbonatare pe seama CO_2 din atmosfera de lucru (rezultat de oxidarea combustibilului) cu formare de CaCO_3 . Timpul și temperatura din amestecul de reacție sunt insuficiente pentru decarbonatarea CaCO_3 ; în amestecul cu β -alanină este prezent CaO alături de CaCO_3 , ceea ce conduce la concluzia că β -alanina este combustibilul potrivit în amestecul cu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Mai trebuie precizat că în amestecuri mai complexe, spre exemplu în care alături de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ și β -alanină mai este prezent $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ și uree, în primul rând există premisele ca temperatura din amestecul de reacție să crească rapid și mult, iar în plus CaO rezultat va avea un partener de reacție Al_2O_3 , ceea ce poate conduce la o comportare mult diferită a CaO rezultat din procesele de combustie.

Cap.5 "Sinteza unor compuși oxidici și soluții solide în sistemul $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ " prezintă rezultatele obținute în sinteza C_3A , C_{12}A_7 , CA , C_2F , CF și a unor soluții solide feritaluminatice.

Într-o primă etapă (subcapitolul 5.2) s-a urmărit testarea nevoii/utilității de a folosi combustibili diferiți pentru cei doi azotați: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ și $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ respectiv $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ și $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ așa cum recomandă rezultatele obținute în capitolele 3 și 4. În acest scop s-a ales CA , respectiv CF , adică este vorba de compuși în care CaO și Al_2O_3 respectiv Fe_2O_3 intră în proporții apropiate (molar 1/1) și care este de așteptat să fie mai puțin sensibili în raport cu natura combustibilului.

S-au testat cei doi combustibili: ureea - ca și "partener" pentru Al_2O_3 și Fe_2O_3 , respectiv β - alanină ca și combustibil optim pentru $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Rezultatele obținute au arătat că la utilizarea unui combustibil fie ureea fie β -alanina, atunci când compusul proiectat este CF , acesta nu rezultă, direct din combustie, confirmând necesitatea utilizării amestecului de combustibili optimi, selectați pe baza compatibilității fiecărui cuplu azotat/combustibil. Când compusul proiectat este CA , acesta nu rezultă direct din combustie folosind β -alanina, dar în cazul folosirii ureei se obține CA . Această situație favorabilă poate fi explicată pe seama exotermicității deosebite a reacției dintre uree și $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ asociată cu intervalul de temperatură larg în care ureea își păstrează parțial caracterul reducător. În cazul altor compuși, mai bogați în CaO (cum este C_3A) sau în Al_2O_3 (cum este CA_6) este dovedită însă necesitatea utilizării amestecurilor de combustibili.

În continuare, pentru obținerea aluminaților și feritaluminaților de calciu s-a lucrat cu amestecuri de combustibil și anume: uree dozată în raport stoichiometric față de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ respectiv $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ și β -alanină dozată în raport stoichiometric față de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Rezultatele obținute au arătat că C_3A rezultă direct din reacția de combustie, folosind amestec de uree și β -alanina. Nu s-au obținut soluții solide derivate de la C_3A prin substituția $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$.

Pornind de la C_2F s-au obținut soluțiile solide corespunzătoare formulei $\text{C}_6\text{F}_{3-y}\text{A}_y$, în care $y=0\div 2$. Formarea soluțiilor solide direct din procesul de combustie, inițiat la $400\text{ }^\circ\text{C}$, s-a dovedit prin difracție de RX.

În subsistemul CA-CF, sinteza prin combustie, folosind amestec de uree și β – alanină a confirmat formarea directă a CA, CF și a celor două tipuri de soluții derivate de la CA prin substituția parțială $Al^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$, respectiv derivate de la CF prin substituția parțială $Fe^{3+} \rightarrow Al^{3+}$.

Cap.6 " Concluzii generale" prezintă succint principalele contribuții originale rezultate în urma determinărilor experimentale și interpretarea analizelor efectuate. Dintre acestea se disting următoarele:

- caracterizarea termică a trei dintre cei mai utilizați combustibili (uree, glicină și β – alanină) subliniind diferențele majore dintre aceștia, în urma cărora ureea este recomandată ca și combustibil potrivit pentru azotații metalici care se descompun la temperaturi joase [$Al(NO_3)_3$, $Fe(NO_3)_3$], iar β –alanina este recomandată ca și combustibil potrivit pentru azotații alcalino-pământoși;
- caracterizarea termică a azotaților alcalino-pământoși și a azotaților de fier și aluminiu, stabilindu-se relațiile de compatibilitate azotat/combustibil;
- testarea comportării amestecurilor binare $M(NO_3)_2$ /combustibil în procesele de combustie inițiate la 400 °C și confirmarea relațiilor de compatibilitate;
- sinteza aluminaților de calciu (C_3A , $C_{12}A_7$, CA) și a feriților de calciu (C_2F , CF) și a soluțiilor solide feritaluminatice, cu formarea compușilor proiectați direct din procesele de combustie, în varianta utilizării amestecului de combustibil (uree și β – alanină). Formarea unor compușii ca C_3A direct din procesul de combustie, fără să necesite o calcinare ulterioară la temperaturi ridicate (peste 1300 °C) dovedește superioritatea metodei de sinteză prin combustie, în varianta utilizării amestecului de combustibili aleși pe baza relațiilor de compatibilitate azotat/combustibil.

Tehnicile experimentale folosite pentru investigarea proceselor studiate (difracție RX, analize termice, spectroscopie IR, microscopie electronică SEM) sunt corect alese - adecvate scopurilor urmărite.

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.