***Rezumat***

asupra tezei de doctorat intitulată

***„Utilizarea precursorilor polimerici în sinteza compușilor oxidici”***

elaborată de ing. Băbuță Roxana Marcela

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

 Ca o soluție la această metodă de obținere au apărut metodele neconvenționale de sinteză. Scopul utilizării metodelor neconvenţionale în sinteza compuşilor oxidici este acela de a oferi soluţii alternative, viabile la metoda clasică/ceramică, astfel încât să permită obţinerea compuşilor proiectaţi la temperaturi mai scăzute, cu puritate avansată şi reactivitate ridicată.

 Teza urmărește sinteza compușilor oxidici prin metoda precursorilor polimerici. Pornind de la metoda Pechini sau metoda „citrat” semnalată în literatură ca aducând o serie de avantaje în sinteza unor compuși oxidici, s-a urmărit aplicarea acestei metode în sinteza unor aluminați de calciu de interes practic (C3A, CA2 și CA6) care se disting prin formarea dificilă prin metoda ceramică, clasică, necesitând temperaturi ridicate (peste 1400 °C) și deseori fără a atinge stadiul de produs monofazic.

 Teza de doctorat este structurată în 6 capitole, după cum urmează:

 ***Capitolul 1*** intitulat „*Particularități ale reacțiilor în stare solidă ce intervin la sinteza compușilor oxidici”* prezintă particularitățile reacțiilor în stare solidă, insistând asupra factorilor care influențează desfășurarea reacțiilor în stare solidă.

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

 ***Capitolul 2*** denumit *„Metode neconvenționale de sinteză”* prezintă caracteristicile metodelor neconvenționale, cu evidenţierea pentru fiecare metodă în parte a avantajelor şi dezavantajelor specifice. Metodele neconvenționale abordate sunt: metoda sol-gel, metoda precursorilor hidrosilicatici, hidrotermală, metoda calcinării unor combinaţii complexe, metoda combustiei şi metoda precursorilor polimerici.

 În ***capitolul 3*** – *„Metode de investigație a proceselor care au loc în sinteza compușilor oxidici”* sunt prezentate pe scurt metodele de investigație specifice pentru urmărirea proceselor care au loc în timpul tratamentelor termice desfășurate în vederea sintezei compușilor studiați. Sunt prezentate: difracția RX, analizele termice, spectroscopia IR și UV-VIS, determinarea suprafeței specifice prin metoda BET.

 ***Capitolul 4*** intitulat *„Sinteza aluminaților de calciu prin metoda precursorilor polimerici”* tratează sinteza aluminaților de calciu prin metoda precursorilor polimerici.

 ***Subcapitolul 4.1*** începe prin prezentarea compușilor din sistemul CaO-Al2O3, insistându-se asupra proprietăților specifice ale acestora. O atenție ridicată este acordată dificultăților întâmpinate în sinteza prin metoda clasică a unora dintre acești compuși. S-a insistat asupra sintezei următorilor compuși: 3CaO·Al2O3 (C3A), CaO·2Al2O3 (CA2), și CaO·6Al2O3 (CA6). Acești aluminați de calciu prezintă mare interes practic și în plus necesită temperaturi de sinteză ridicate, ceea ce justifică abordarea metodelor neconvenționale, în vederea favorizării sintezei compușilor proiectați.

 ***Subcapitolul 4.2*** prezintă rezultatele obținute în sinteza 3CaO·Al2O3 (C3A). S-a constatat că formarea C3A ca fază unică după calcinare la 1050 °C/ 1h este condiționată pe lângă reactivitatea maximă a celor doi oxizi și de o omogenitate ridicată a amestecului, ce este oferită doar de prezența ambilor cationi Ca2+ și Al3+ în momentul sintezei precursorului. Metodele de obținere utilizate au fost:

 **a. Varianta citrat** (denumită și metoda Pechini) se bazează pe sinteza unor rășini poliesterice pornind de la azotați de calciu şi aluminiu, acid citric şi etilenglicol. Cantitatea de acid citric stoechiometric necesară pentru chelatizarea cationilor Ca2+ şi Al3+ s-a calculat ţinând cont de stoechiometria compusului proiectat, Ca3Al2O6, ceea ce înseamnă 4 moli acid citric pentru a obţine 1 mol aluminat tricalcic. Raportul molar acid citric/ etilenglicol a fost stabilit astfel încât să asigure esterificarea tuturor grupărilor –COOH furnizate de excesul de acid citric.

 **b. Varianta acrilat** se bazează pe obținerea acrilaților de aluminiu şi calciu, pornind de la o soluție apoasă de azotați de calciu şi aluminiu, la care s-a adăugat acidul acrilic în exces faţă de cantitatea stoechiometric necesară formării acrilaților.

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

 **c**. **Varianta doar cu etilenglicol** constă în oxidarea etilenglicolului cu azotații metalelor dorite. Stoechiometria amestecului a fost realizată admițând că oxidarea etilenglicolului cu anionul azotat decurge cu formarea anionului glioxilat.

 ***Subcapitolul 4.3*** cuprinde rezultatele obținute în sinteza CaO·2Al2O3 (CA2). Studiile s-au concentrat asupra celor două variante ale metodei polimerice: „citrat” respectiv „acrilat” urmărindu-se testarea acestora în sinteza CA2 și în mod special, urmărindu-se verificarea valabilității observațiilor făcute în cazul sintezei C3A, privind rolul etilenglicolului în varianta „citrat” cât și rolul/ necesitatea excesului de acid (citric respectiv acrilic). CA2 se formează la temperatura cea mai scăzută și anume 800 °C timp de 1h prin varianta „acrilat”, folosind pentru amestecul precursor acid acrilic și azotați de calciu și aluminiu.

 ***Subcapitolul 4.4*** cuprinde rezultatele obținute în sinteza CaO·6Al2O3 (CA6); au fost studiate cele două variante: „citrat” cu și fără prezența etilenglicolului, respectiv „acrilat”. Rezultatele obținute arată că cele două variante ale metodei bazate pe calcinarea unor precursori polimerici (varianta „citrat” și varianta „acrilat”) permit obținerea CA6 ca fază principală, prin calcinare la 1200 °C, temperatură cu aproximativ 300 °C mai joasă decât cea necesară în sinteza clasică.

 ***Capitolul 5*** este dedicat sintezei unor pigmenți cu structură de hibonit, derivați de la CA6 prin includerea unui cromofor (Ni2+) în rețeaua cristalină a acestuia – recent semnalată în literatură ca un nou tip de pigmenți.

 Justificarea acestor studii derivă pe de o parte din dorința de a oferi noi utilizări unor compuși oxidici rezultați din sinteze neconvenționale, iar pe de altă parte din nevoia de a verifica în ce măsură observațiile făcute în sintezele C3A, CA2 și CA6 privind lipsa efectului pozitiv al etilenglicolului se mai confirmă și în cazul în care este vorba de compoziții care conțin și cationi tranziționali.

 Pe baza unor rezultate anterioare, s-a optat ca soluție pentru a favoriza includerea cromoforului în rețeaua cristalină a hibonitului, aplicarea substituției cuplate:

 2Al3+ → (Ni2+ + Ti4+).

 În privința proporției în care s-a introdus cromoforul (Ni2+) s-au realizat două serii de probe, corespunzătoare stoechiometriilor: CaAl11.8Ni0.1Ti0.1O19 respectiv CaAl11.4Ni0.3Ti0.3O19. Ambele serii de probe au fost realizate aplicând atât varianta „citrat” cât și „acrilat”.

 ***Capitolul 6*** prezintă principalele concluzii rezultate în urma studiilor efectuate în cadrul tezei de doctorat. S-a constatat că de-a lungul determinărilor experimentale și al formării compușilor utilizarea etilenglicolului și a acidului citric în exces nu este justificată, iar utilizarea variantei „acrilat” ca metodă nouă de sinteză a dus la obținerea de rezultate cel puțin echivalente cu cele obținute prin varianta „citrat”.

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

***Contribuții originale:***

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