

Raport de activitate 2016

privind implementarea proiectului ”Nanopigmenți inteligenți cu reflexie în infraroșu apropiat, obținuți prin metoda combustiei, destinați acoperirilor termoreflctorizante (reci)” (142/01.10.2015) în perioada ianuarie – decembrie 2016, ETAPA II – 2016

Autori: Robert IANOȘ,
 Radu LAZĂU,
 Roxana BĂBUȚĂ,
 Alina MOACĂ,
 Roxana CORNEA,
 Eliza MUNTEAN

Rezultate livrate în etapa 2 (2016)

| | Îndeplinit | Neîndeplinit |
|--|------------|--------------|
| Protocoale de sinteză a pigmentilor și de preparare a acoperirilor | Da | - |
| Set de analize (RX, BET, TG-DSC, DRS etc.) | Da | - |
| Draft abstract | Da | - |
| Draft articol | Da | - |
| 1 articol ISI acceptat spre publicare | Da | - |
| Participare la 2 conferințe internaționale | Da | - |
| Materiale prezentate la conferințe | Da | - |
| Prezentare curs pigmenti termoreflctorizanti | Da | - |
| 1 Lucrare de diplomă | Da | - |
| Actualizarea site-ului proiectului | Da | - |
| Raport de activitate | Da | - |

This work was supported by a grant of the Romanian National Authority for Scientific Research and Innovation, CNCS – UEFISCDI, project number PN-II-RU-TE-2014-4-1587.

Director proiect,
 Conf. dr. ing. IANOȘ Robert Gabriel

Sinteza prin metoda combustiei, caracterizarea și testarea (nano)pigmenților cu reflexie în infraroșu apropiat pe bază de ZnAl_2O_4 (spinel) dopat cu diverși cationi cromofori (Co^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+})

A 2.1.1 Obținerea unor pigmenți termoreflexivi, de diferite culori, prin metoda combustiei: albastru ($\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$), verde ($\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$), maro ($\text{ZnAl}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$), albastru-verzui ($\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$). Influența adaosurilor de TiO_2 și V_2O_5 .

În cadrul acestei activități sau preparat prin metoda combustiei diverse compoziții de pigmenți, cu culori diferite, evitând calcinarea ulterioară a probelor. Materiile prime utilizate au fost:

- azotați ai metalelor dorite ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – Merck, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – Fluka, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – Reactivul, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – Merck, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – Fluka, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – Merck), care funcționează ca agenți de oxidare,
- amestecuri de combustibili ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ – Fluka și uree, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ – Merck)
- adaosuri (TiO_2 – Kronos, NH_4VO_3 – Reactivul)

Pentru obținerea compozițiilor de pigment dorite, prin metoda combustiei, s-a pornit de la un amestec de azotați metalici și combustibili (Tabelul 1). Calculul necesarului de materii prime s-a efectuat pornind de la premiza că glicina reacționează cu azotatul de zinc (și cobalt sau cupru acolo unde a fost cazul) iar ureea s-a dozat în raport cu azotatul de aluminiu (respectiv de fier și crom acolo unde a fost cazul). Producții de reacție sunt soluția solidă oxidică, alături de CO_2 , H_2O și N_2 .

Tabelul 1. Compoziția molară a probelor proiectate pentru a obține diverse compoziții pe bază de ZnAl_2O_4 (spinel) dopat cu Co^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} respectiv Cu^{2+} .

| Materii prime utilizate | Compoziția molară proiectată / indicativ probă | | | | |
|--|--|---|----------------------------|---|--|
| | $\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$ / E34 | $\text{Zn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$ / Cu0.1U | ZnAlCrO_4 / R1 | $\text{Al}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ / E31 | $\text{ZnAl}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ / F4.2 |
| $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 8.1 | 8.1 | 9 | - | 9 |
| $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0.9 | - | - | - | - |
| $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | - | 0.9 | - | - | - |
| $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 18 | 18 | 9 | 1.95 | 13.5 |
| $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | - | - | 9 | 0.05 | - |
| $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | - | - | - | - | 4.5 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ | 10 | 10 | 10 | - | 10 |
| $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ | 45 | 45 | 45 | 5 | 45 |
| $L^* / a^* / b^*$ | 67.9/-3.7/-39.0 | 37.6/-0.6/1.3 | 71.2/-0.6/5.5 | 83.1/4.2/-2.9 | 60.0/7.6/20.9 |
| TSR (%) | 63.2 | - | 57.1 | 69.2 | 30.6 |
| S_{BET} (m^2/g) | 8.8 | - | 16.4 | 1.8 | 59.8 |

L^* -luminozitate, a^* -propoția de roșu (+)/verde(-), b^* -propoția de galben (+)/albastru(-), TSR-reflectanța solară totală, S_{BET} -suprafața specifică BET

După dozare, materiile prime au fost omogenizate și dizolvate în propria apă de cristalizare prin încălzire ($80\text{ }^\circ\text{C}$) și agitare magnetică (300 rpm) timp de 30 minute. Pentru inițierea reacțiilor de combustie, capsula conținând soluția rezultată (Fig. 1) a fost fie așezată pe cuibul electric încălzit în prealabil la $450\text{ }^\circ\text{C}$, fie introdusă în cuptorul de microunde setat la 800 W. Odată cu creșterea temperaturii o parte din apă se evaporă iar vâscozitatea amestecului crește.



Fig. 1. Amestecul precursor (roz) și pigmentul E34m (albastru) obținut prin metoda combustiei.

La un moment dat se produce inițierea reacției de combustie auto-propagată. În timpul acestui proces, care durează mai puțin de un minut, proba ajunge la incandescență și se degajă un volum mare de gaze incolore (CO_2 , H_2O , N_2). Sub acțiunea frontului de combustie materiile prime sunt transformate într-o pulbere voluminoasă (Fig. 1), a cărei culoare depinde de cromoforul utilizat: albastru în cazul cobaltului (E34), negru în cazul cuprului ($\text{Cu}0.1\text{U}$), maro în cazul fierului (F4.2) și gri (R31) sau roz (E31) în cazul cromului (Fig. 2).



Fig. 2. Imagini cu probele de ZnAl_2O_4 dopat cu Co^{2+} (E34), Cu^{2+} ($\text{Cu}0.1\text{U}$), Fe^{3+} (F4.2) respectiv Cr^{3+} (R1), respectiv Al_2O_3 dopat cu Cr^{3+} (E31) obținute prin metoda combustiei.

Probele astfel preparate au fost mojarate umed timp de 30 de minute în moara cu bile Fritsch Pulverisette, spălate cu apă distilată și uscate timp de 3 ore la $110\text{ }^\circ\text{C}$. În unele situații măcinarea în moara cu bile a fost înlocuită cu ultrasonarea energetică timp de 15 minute, efectuată cu ajutorul unui dezintegrator cu ultrasunete QSonica 700.

Dintre toți cromoforii utilizați cobaltul și cromul au fost cei care au condus simultan la obținerea unor culori de interes (albastru, respectiv roz) o reflectanță solară totală mare: 55.7 și respectiv 69.2 %. Pe baza acestor rezultate preliminare, aceste compoziții au fost supuse unor investigații suplimentare, care au presupus inclusiv testare în vopsele.

Compoziții de tipul $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$

Pentru a studia modul în care proporția de cobalt influențează proprietățile optice ale pigmentilor albaștrii, $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$, s-au proiectat trei rețete în care $x = 0.1, 0.2$ și 0.3 (Tabelul 2). Intensitatea reacțiilor de combustie s-a dovedit a fi dependentă de gradul de substituție al Zn^{2+} cu Co^{2+} , în sensul că odată cu creșterea gradului de substituție scade exotermicitatea reacției de combustie.

Tabelul 2. Compoziția molară a probelor proiectate pentru a obține $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$).

| Materii prime utilizate | Compoziția molară proiectată / indicativ probă | | |
|--------------------------|--|---------------------------------|---------------------------------|
| | $Zn_{0.9}Co_{0.1}Al_2O_4$ / E14 | $Zn_{0.8}Co_{0.2}Al_2O_4$ / E18 | $Zn_{0.7}Co_{0.3}Al_2O_4$ / E19 |
| $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ | 8.1 | 7.2 | 6.3 |
| $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | 0.9 | 1.8 | 2.7 |
| $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ | 18 | 18 | 18 |
| $C_2H_5NO_2$ | 10 | 10 | 10 |
| CH_4N_2O | 67.5 | 67.5 | 67.5 |
| $L^* / a^* / b^*$ | 64.7 / -2.8 / -39 | 59.3 / -1.9 / -43.5 | 53.0 / 3.7 / -49.4 |
| TSR (%) | 58 | 54 | 48 |
| S_{BET} (m^2/g) | 6.5 | 7.8 | 6.8 |

L^* -luminozitate, a^* -proporția de roșu (+)/verde(-), b^* -proporția de galben (+)/albastru(-), TSR-reflectanța solară totală, S_{BET} -suprafața specifică BET

În Fig. 3 sunt prezentate imagini cu cele trei probe, care sugerează faptul că odată cu creșterea conținutului de cobalt luminozitatea (L^*) probelor scade iar culoarea devine tot mai albastră, fapt confirmat de valoarea negativă a lui b^* (care este o măsură a componentei de albastru) care scade de la E14 la E18 și apoi la E19.



Fig. 3. Imagini cu probele $Zn_{0.9}Co_{0.1}Al_2O_4$ (E14), $Zn_{0.8}Co_{0.2}Al_2O_4$ (E18) și $Zn_{0.7}Co_{0.3}Al_2O_4$ (E19).

Totodată, creșterea proporției de cobalt determină scăderea reflectanței solare totale (TSR) de la 58 % la 48 % (Tabelul 2), ceea ce sugerează faptul că obținerea unor pigmenti albaștrii de tipul $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ cu reflectanță solară ridicată este limitată de utilizarea unui conținut redus de cobalt.

Compoziții de tipul $Zn_{1-x}Co_xAl_{2-y}Cr_yO_4$

Având în vedere cele prezentate anterior, pentru obținerea pigmentilor cu conținut de cobalt și crom, de tipul $Zn_{1-x}Co_xAl_{2-y}Cr_yO_4$, prin metoda combustiei proporția de cobalt (Co^{2+}) utilizată a fost limitată la $x = 0.1 - 0.2$ în timp ce proporția de crom (Cr^{3+}) a fost $y = 0.5 - 1.0$ (Tabelul 3).

Tabelul 3. Rețete utilizate pentru obținerea $Zn_{1-x}Co_xAl_{2-y}Cr_yO_4$ ($x = 0.1, 0.2$; $y = 0.5, 1.0$).

| Materii prime utilizate | Compoziția molară proiectată / indicativ probă | | |
|--------------------------|--|--|--|
| | $Zn_{0.9}Co_{0.1}AlCrO_4$ / E34-Cr1 m | $Zn_{0.8}Co_{0.2}Al_{1.5}Cr_{0.5}O_4$ / E18-Cr0.5 m | $Zn_{0.8}Co_{0.2}AlCrO_4$ / E18-Cr1 m |
| $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ | 9/10 | 8/10 | 8/10 |
| $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | 1/10 | 2/10 | 2/10 |
| $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ | 1 | 15/10 | 1 |
| $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ | 1 | 5 | 1 |
| $C_2H_5NO_2$ | 10/9 | 10/9 | 10/9 |
| CH_4N_2O | 7.5 | 7.5 | 7.5 |
| $L^* / a^* / b^*$ | 71.6 / -17.58 / -8.2 | 69.2 / -13.1 / -22.5 | 69.2 / -19.4 / -14.0 |
| TSR (%) | 50.7 | 50.8 | 48.0 |
| S_{BET} (m^2/g) | 9.8 | 16.1 | 22.6 |

L^* -luminozitate, a^* -proporția de roșu (+)/verde(-), b^* -proporția de galben (+)/albastru(-), TSR-reflectanța solară totală, S_{BET} -suprafața specifică BET

Introducerea în rețetă a azotatului de crom pe lângă azotatul de cobalt are două consecințe imediate evidente. Prima este creșterea volumului probei rezultate la finalul reacției de combustie odată cu creșterea proporției de crom (Fig. 4,5). Cea de-a doua consecință este modificarea culorii, care devine albastru-verde, cu atât mai verde cu cât conținutul de crom este mai ridicat (Fig. 4,5).



Fig. 4. Amestecul precursor și pigmentul E34-Cr1m obținut prin metoda combustiei.



Fig. 5. Imagini cu diverși pigmenți obținuți prin metoda combustiei. De la stânga la dreapta: E34-Cr0.5 m, E18 m, E18-Cr0.5 m, E18-Cr1 m.

Influența adaosurilor de TiO_2 și V_2O_5 .

Atât în cazul V_2O_5 cât și în cazul TiO_2 proporția de adaos (% masă) s-a calculat în raport cu masa pigmentului. Aceste adaosuri s-au introdus în soluția conținând restul materiilor prime dizolvate, sub formă de NH_4VO_3 , ca sursă de V_2O_5 , respectiv TiO_2 ca atare.

Compozițiile cu adaos de V_2O_5 , ca de exemplu proba E29, având ca și raport molar $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 : \text{CH}_4\text{N}_2\text{O} = 8.1 : 0.9 : 18 : 10 : 45$, care conține un adaos de 10 % masă V_2O_5 prezintă o culoare albastră murdară (Fig. 6), lipsită de interes ($L^* = 62.2$, $a^* = -6.2$, $b^* = -15.6$). Cel mai probabil determină degradarea nuanței de albastru se datorează prezenței V_2O_5 , care are culoarea maro și deci alterează culoarea pigmentului.



Fig. 6. Pigmenți cu adaos de V_2O_5 (E29, albastru murdar) respectiv TiO_2 (E18-T10m albastru, E18-Cr1-T10m albastru verzui) obținuți prin metoda combustiei. Amestecuri precursorare (roz, verde).

Probele pe bază de TiO_2 au condus la rezultate mult mai bune (Fig. 6), motiv pentru care această direcție a fost cea exploatată în continuare (Tabelul 4). Ținând cont că adaosul de TiO_2 (alb) determină deschiderea culorii, compozițiile de pigment de la care s-a pornit au fost unele cu un conținut de cromofor mai ridicat (probele E18m și E18-Cr1m), astfel încât prin diluție să asigure dezvoltarea unor nuanțe interesante din punct de vedere colorimetric și al reflectanței solare totale.

Tabelul 4. Compoziția probelor proiectate pentru a obține compoziții mixte pigment- TiO_2 .

| Materii prime utilizate | Compoziția molară proiectată a pigmentului / indicativ probă | | | |
|--|--|--|---|---|
| | $\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4$ / E18-T10 m | $\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4$ / E18-T30 m | $\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{AlCrO}_4$ / E18-Cr1-T10 m | $\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{AlCrO}_4$ / E18-Cr1-T30 m |
| $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 8/10 | 8/10 | 8/10 | 8/10 |
| $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 2/10 | 2/10 | 2/10 | 2/10 |
| $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 2 | 2 | 1 | 1 |
| $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | - | - | 1 | 1 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ | 10/9 | 10/9 | 10/9 | 10/9 |
| $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 |
| TiO_2 (% masă) | 10 | 30 | 10 | 30 |
| $L^* / a^* / b^*$ | 72.6 / -7.0 / -28.5 | 76.2 / -8.6 / -21.3 | 68.0 / -16.1 / -0.8 | 73.7 / -15.1 / 5.6 |
| TSR (%) | 55.4 | 56.4 | 40.8 | 49.8 |
| S_{BET} (m^2/g) | 8.8 | 10.5 | 23.1 | 21.4 |

L^* -luminozitate, a^* -proporția de roșu (+)/verde(-), b^* -proporția de galben (+)/albastru(-), TSR-reflectanța solară totală, S_{BET} -suprafața specifică BET

După cum se observă din Fig. 7 comparativ cu probele de referință fără adaos de TiO_2 (E18m – albastru și respectiv E18-Cr1m albastru verzui) influența adaosului de TiO_2 asupra culorii este mai pregnantă în cazul compozițiilor cu cobalt și crom (E18-Cr1-T10m și E18-Cr1-T30m), unde variațiile de culoare sunt mult mai semnificative decât în cazul probelor cu cobalt (E18-T10m și E18-T30m).



Fig. 7. Pigmenții albaştrii (E18-T10m și E18-T30m) și albaştrii-verzui cu adaos de TiO_2 (E18-Cr1-T10m și E18-Cr1-T30m) obținuți prin metoda combustiei.

A 2.1.2 Caracterizarea probelor: TG-DTA, XRD, UV-VIS-NIR, CIEL*a*b*, FT-IR, S_{BET}, SEM-EDX, imagistică termică, absorbție de ulei. Studiul relației dintre gradul de dopare – culoare – proprietăți termoreflexive – condiții de sinteză. Interpretarea rezultatelor și optimizarea rețetelor.

Comportarea la încălzire a probelor s-a studiat prin intermediul analizelor termice, utilizând un aparat Netzsch STA 449 C. Curbele TG și DSC au fost înregistrate în atmosferă de aer, folosind creuzete de aluminiă. Domeniul de temperatură investigat a fost 25 – 1000 °C (sau 1200 °C), la o viteză de încălzire de 10 °C/minut.

Analizele termice efectuate pe probele E14, E19, cât și pe E18-T10m și E18-T30m sugerează faptul că procesele de combustie au decurs integral. În toate cele 4 cazuri curbele TG prezintă o variație de masă nesemnificativă (Fig. 8), ceea ce confirmă absența materiilor prime nereacționate (azotați sau combustibili).

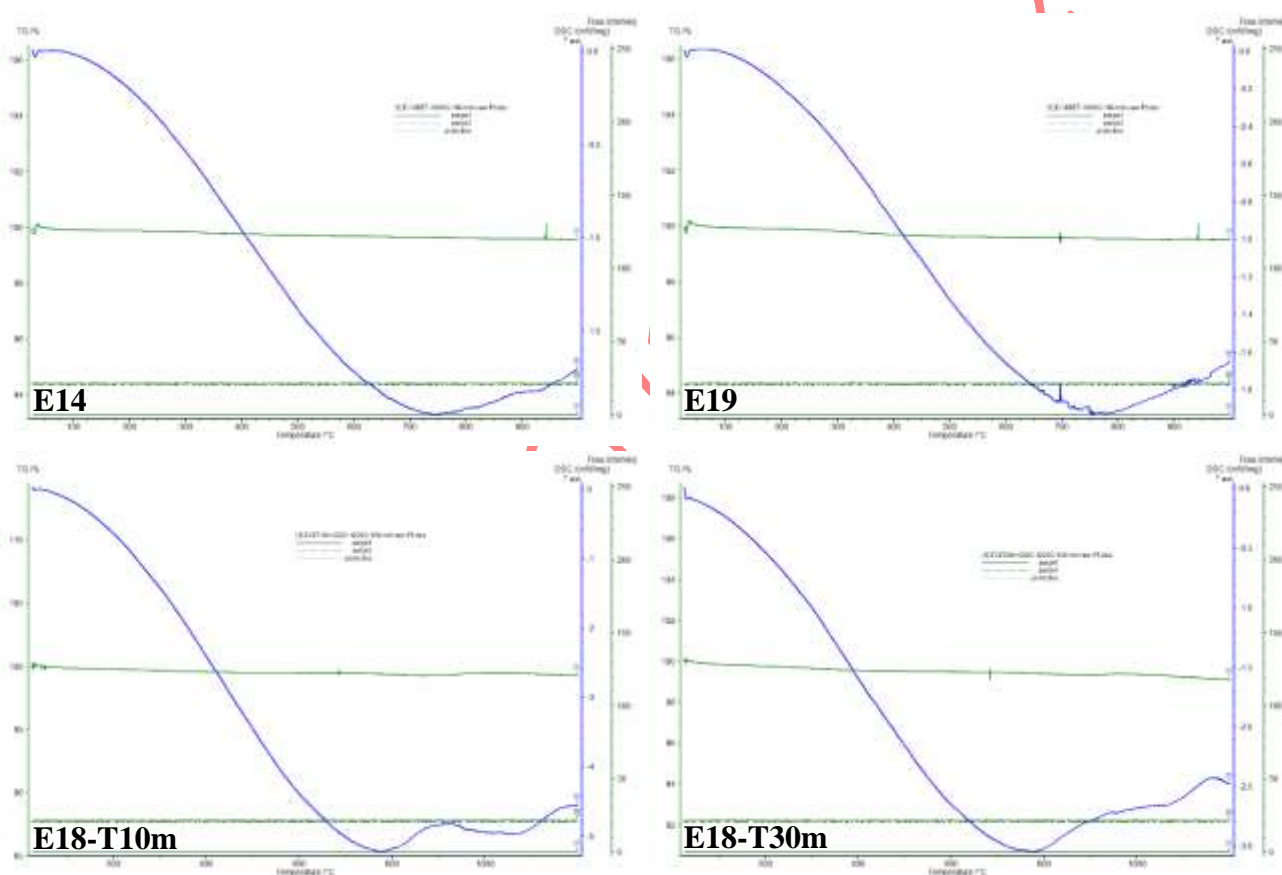


Fig. 8. Curbele TG-DSC ale pigmentilor E14, E19, E18-T10m și E18-T30m.

În plus, curbele DSC nu prezintă nici un efect endoterm sau exoterm pe intervalul de temperatură studiat, ceea ce denotă absența unor transformări de natură fizică și/sau chimică. Aceste rezultate coroborate cu culoarea probelor indică faptul că metoda combustiei poate fi utilizată cu succes în sinteza pigmentilor, eliminând astfel necesitatea unei calcinări suplimentare costisitoare.

Compoziția fazală a pulberilor rezultate s-a determinat pe baza spectrelor de difracție de raze X, înregistrate cu un difractometru Rigaku ULTIMA IV (radiația $\text{CuK}\alpha$). Dimensiunea cristalitelor s-a calculat cu ajutorul relației lui Scherrer.

Din punct de vedere al compoziției fazale, în setul de probe E34m, Cu0.1U, F4.2 și R1 exceptând proba Cu0.1U (pe spectrul căreia se regăsesc și maxime caracteristice CuO) singura fază cristalină prezentă pe spectrele de difracție RX este soluția solidă spinelică, derivată de la gahnit (Fig. 9). În cazul probei E31, soluția solidă nanocrystalină de corindon este fază unică.

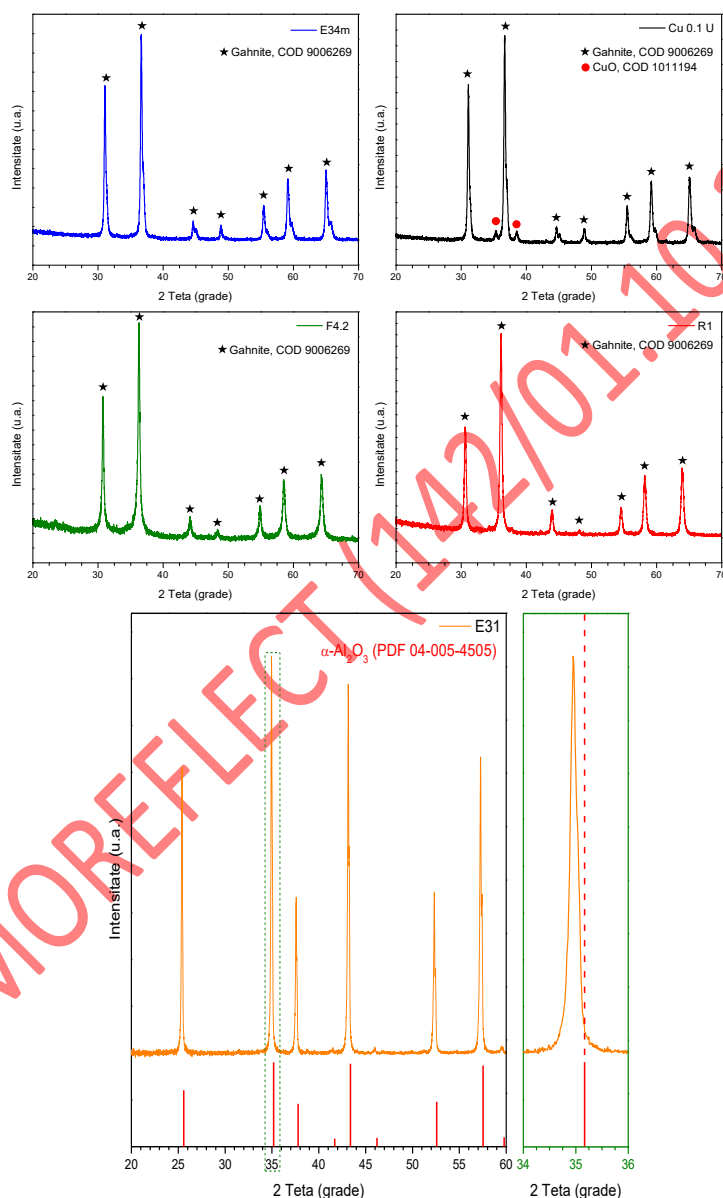


Fig. 9. Spectrele de difracție cu raze X ale pigmentilor E34m, Cu0.1U, F4.2, R1 și E31.

Creșterea proporției de cobalt de la 0.1 la 0.3 (probele E14-E18-E19) se reflectă în scăderea intensității maximelor de difracție (Fig. 10). Pe de altă parte, substituția Al^{3+} (de rază mai mică) cu Cr^{3+} (de rază mai mare) are ca și consecință deplasarea poziției maximelor de difracție spre valori 2Teta mai mici în cazul probelor cu conținut de crom (E34-Cr1m, E18-Cr1m și E18-Cr0.5m).

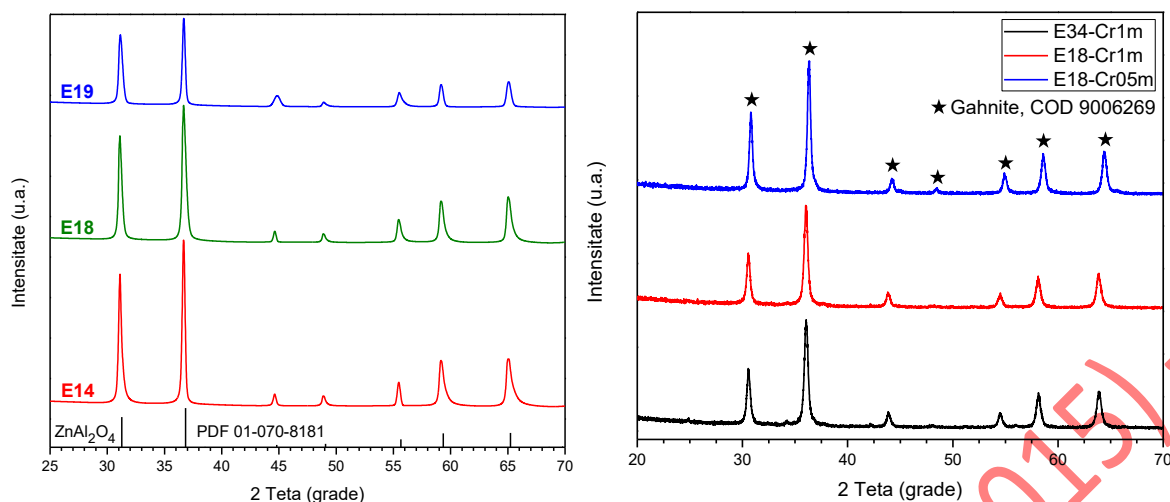


Fig. 10. Spectrele de difracție cu raze X ale pigmentilor E14, E18 și E19 și respectiv E34-Cr1m, E18-Cr1m și E18-Cr0.5m obținuți prin metoda combustiei.

În cazul probelor cu adaos de TiO_2 (E18-T10m, E18-T30m), pe spectrele de difracție alături de soluția solidă de pigment (aluminat de zinc dopat cu cobalt) se pot remarca și maximele aferente rutilului (Fig. 11). Aceste maxime sunt cu atât mai intense cu cât proporția de TiO_2 este mai ridicată. Pe spectrele aluminatului de zinc dopat cu crom (E18-Cr1m, E18-Cr1-T10m și E18-Cr1-T30m) deplasarea maximelor de difracție ale soluției solide spre stânga ca urmare a substituției Al^{3+} de rază mai mică cu Cr^{3+} de rază mai mare maschează unele din maximele caracteristice TiO_2 (Fig. 11).

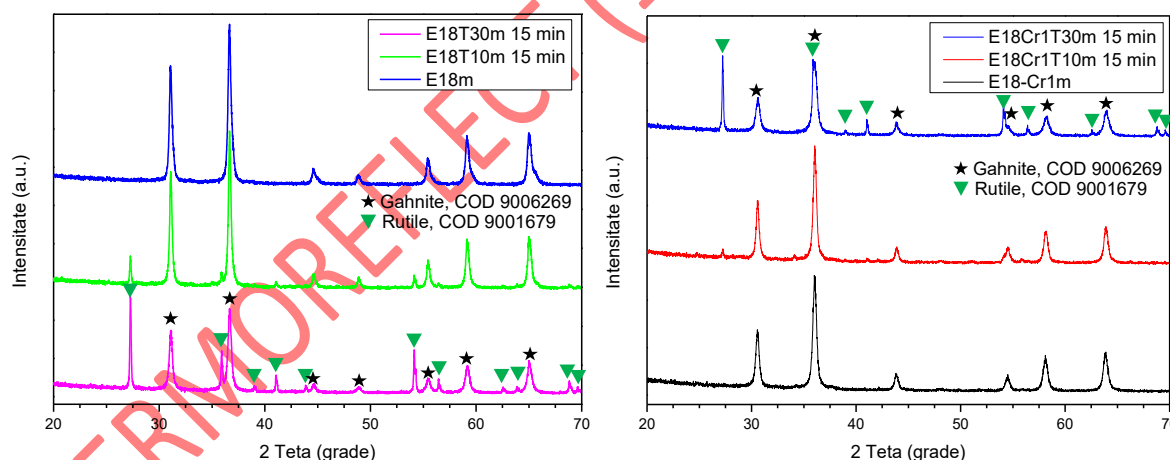


Fig. 11. Spectrele de difracție cu raze X ale pigmentilor E18m, E18-T10m, E18-T30m (stânga) respectiv E18-Cr1m, E18-Cr1-T10m și E18-Cr1-T30m (dreapta) obținuți prin metoda combustiei .

După cum se observă din Tabelul 5, în cazul probelor derivate de la spinelul de zinc, indiferent de compoziția chimică, cristalitele rezultate sunt de dimensiuni nanometrice, diametrul acestora variind între 10 și 30 nm. În cazul probei E31 cristalitele sunt de dimensiuni mult mai mari, ajungând la 63 nm, cel mai probabil datorită caracterului mult mai exoterm al reacției de combustie.

Tabelul 5. Dimensiunea cristalitelor pigmentilor obținuți prin metoda combustiei.

| Proba | Dimensiunea cristalitelor (nm) |
|----------------------|---------------------------------------|
| E18m | 20.8 |
| E18Cr0.5m | 14.8 |
| E18Cr1m | 16.3 |
| E18T10m | 24.2 |
| E18T30m | 17.8 |
| E18Cr1T10m | 20.1 |
| E18Cr1T30m | 14.1 |
| E34m | 22.4 |
| E34m 15min | 27.8 |
| E34Cr0.5m | 18.9 |
| E34Cr1m | 16.2 |
| E34Cr1m 15min | 17.1 |
| E34Cr1T10m | 24.3 |
| R1 | 18.6 |
| F4.2 | 19.8 |
| Cu0.1 | 21.2 |
| E31 | 63.0 |

Culoarea – apreciată prin intermediul coordonatelor CIEL*a*b* – și **reflectanța solară totală** (ASTM E892-87, SPECTRALON standard) a pigmentilor și vopselelor preparate s-au măsurat prin spectrofotometrie de reflexie difuză pe intervalul 300-2500 nm (pas de 5 nm), cu ajutorul unui aparat Perkin Elmer Lambda 950 UV-VIS-NIR echipat cu sferă de integrare. Ca sursă de radiație s-a utilizat iluminantul D₆₅ iar unghiul observatorului a fost setat la 10°.

Spectrul de reflexie difuză al pigmentului E34 (Fig. 12) este caracteristic pigmentilor albaştrii având ca și cromofor ionul Co²⁺ în coordinare tetraedrică, pentru care este tipică prezența unei benzi largi de absorbție pe domeniul 540-650 nm. Această bandă extinsă este rezultatul suprapunerii mai multor benzi (cu maxime de absorbție situate la: 542, 584 și 624 nm) și corespunde tranziției electronice: ⁴T_{1g}(P)←⁴A_{2g}(F). Benzile de intensitate scăzută situate la 405 și 480 nm ar putea fi atribuite tranziției interzise ²T(G)←⁴A_{2g}(F), întâlnită în cazul ionului Co²⁺ în coordinare tetraedrică.

Parametrii CIEL*a*b* indică faptul că pigmentul E34 obținut se situează din punct de vedere al culorii în câmpul albastru-verde. Valoarea lui b* este mult negativă, în timp ce a* este ușor negativ (Tabelul 6). Asigurarea acestor caracteristici de culoare în condițiile utilizării unei proporții reduse de cobalt (3.2 % masă Co) reprezintă un avantaj consistent al utilizării metodei combustiei în sinteza Zn_{0.9}Co_{0.1}Al₂O₄, în condițiile în care un conținut ridicat de cromofor ridică probleme de mediu datorită toxicității cobaltului.

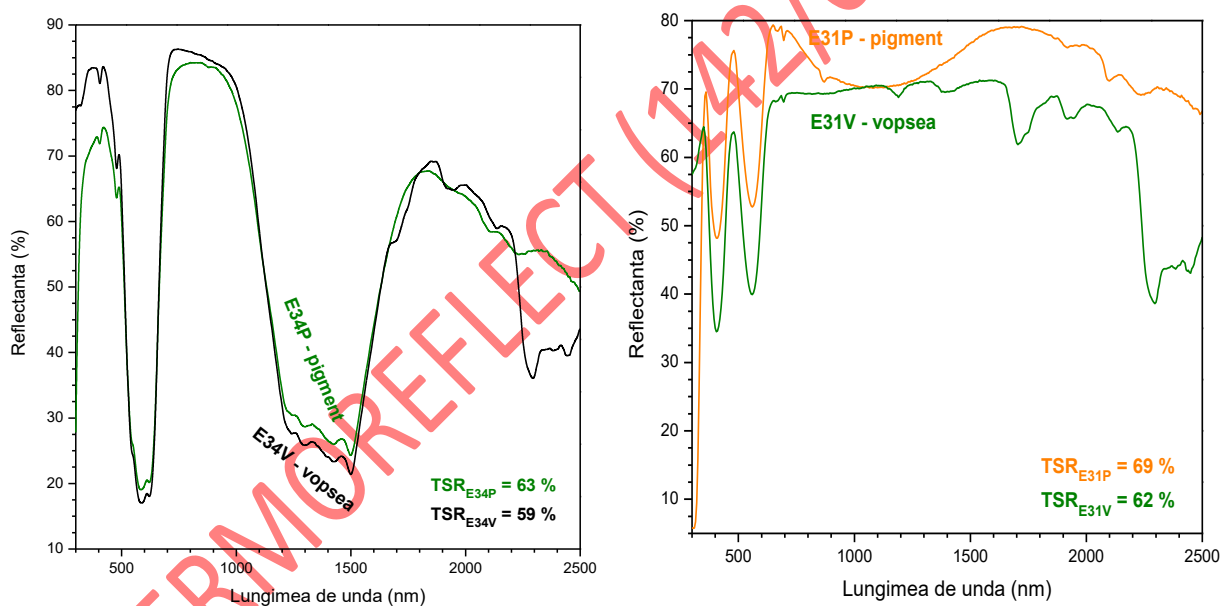


Fig. 12. Spectrele de reflexie difuză ale pigmentilor de culoare albastră (E34P), roz (E31P), respectiv ale vopselelor preparate cu aceștia (E34V), roz (E31V).

Este important de subliniat faptul că pentru obținerea pigmentilor albaştrii (E34) sau roz (E31) nu a fost necesară calcinarea pigmentilor, așa cum se practică uzual în majoritatea metodelor de sinteză. În aceste cazuri, dezvoltarea structurii cristaline și implicit a culorii dorite se datorează exclusiv căldurii degajate în timpul reacției de combustie, proba nefiind ulterior supusă calcinării. Proprietățile optice superioare ale pigmentilor coroborate cu avantajele reacțiilor de combustie auto-propagate justifică utilizarea metodei combustiei în sinteza pigmentilor cu proprietăți termoreflexive.

În cazul pigmentului roz E31, spectrul de reflexie difuză prezintă în domeniul vizibil două benzi intense de absorbție localizate la 410 și 560 nm precum și două benzi slabe de absorbție situate

la 670 și 695 nm (Fig. 12). Aceste benzi pot fi atribuite tranzițiilor electronice ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ (410 nm), ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ (560 nm), ${}^2T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ (670 nm) și ${}^2E_g \leftarrow {}^4A_{2g}$ (695 nm) iar culoarea roz, conform teoriei lui Orgel, este rezultatul creșterii intensității câmpului cristalin ca urmare substituției parțiale a ionilor de Al^{3+} de către ionii de Cr^{3+} , mai voluminoși. Valorile CIEL*a*b* plasează pigmentul E31 și vopseaua preparată cu acesta în câmpul roșu albastru iar reflectanța solară totală (TSR) a pigmentului și vopselei respective recomandă utilizarea acestora pe post de materiale termoreflexive.

Tabelul 6. Caracteristici colorimetrice ale pigmentilor-peliculelor obținute prin metoda combustiei.

| Indicativ probă | Stoichiometrie pigment | L* / a* / b* | TSR (%) |
|-----------------|---|----------------------|---------|
| E34 | $Zn_{0.9}Co_{0.1}Al_2O_4$ | 67.9 / -3.7 / -39.0 | 63.2 |
| E34V | Vopsea obținută cu pigmentul E34 | 64.5 / -1.7 / -45.3 | 59.0 |
| Cu0.1U | $Zn_{0.9}Cu_{0.1}Al_2O_4$ | 37.6 / -0.6 / 1.3 | - |
| R1 | $ZnAlCrO_4$ | 71.2 / -0.6 / 5.5 | 57.1 |
| E31 | $Al_{1.95}Cr_{0.05}O_3$ | 83.1 / 4.2 / -2.9 | 69.2 |
| E31V | Vopsea obținută cu pigmentul E31 | 76.2 / 5.8 / -3.5 | 61.7 |
| F4.2 | $ZnAl_{1.5}Fe_{0.5}O_4$ | 60.0 / 7.6 / 20.9 | 30.6 |
| E14 | $Zn_{0.9}Co_{0.1}Al_2O_4$ | 64.7 / -2.8 / -39 | 58 |
| E18 | $Zn_{0.8}Co_{0.2}Al_2O_4$ | 59.3 / -1.9 / -43.5 | 54 |
| E19 | $Zn_{0.7}Co_{0.3}Al_2O_4$ | 53.0 / 3.7 / -49.4 | 48 |
| E34-Cr1 m | $Zn_{0.9}Co_{0.1}AlCrO_4$ | 71.6 / -17.58 / -8.2 | 50.7 |
| E18-Cr0.5 m | $Zn_{0.8}Co_{0.2}Al_{1.5}Cr_{0.5}O_4$ | 69.2 / -13.1 / -22.5 | 50.8 |
| E18-Cr1 m | $Zn_{0.8}Co_{0.2}AlCrO_4$ | 69.2 / -19.4 / -14.0 | 48.0 |
| E29 | $Zn_{0.9}Co_{0.1}AlCrO_4 + 10\% V_2O_5$ | 62.2 / -6.2 / -15.6 | - |
| E18-T10 m | $Zn_{0.8}Co_{0.2}Al_2O_4 + 10\% TiO_2$ | 72.6 / -7.0 / -28.5 | 55.4 |
| E18-T30 m | $Zn_{0.8}Co_{0.2}Al_2O_4 + 30\% TiO_2$ | 76.2 / -8.6 / -21.3 | 56.4 |
| E18-Cr1-T10 m | $Zn_{0.8}Co_{0.2}AlCrO_4 + 10\% TiO_2$ | 68.0 / -16.1 / -0.8 | 40.8 |
| E18-Cr1-T30 m | $Zn_{0.8}Co_{0.2}AlCrO_4 + 30\% TiO_2$ | 73.7 / -15.1 / 5.6 | 49.8 |

L* – luminozitate, a* – proporția de roșu (+)/verde(-), b* – proporția de galben (+)/albastru(-), TSR – reflectanța solară totală

După uscare, peliculele E34V și E31V aplicate pe suportul metalic din Al au avut o grosime de 140 și respectiv 150 μm . Spectrele de reflexie difuză ale peliculelor E34V și E31V sunt similare cu cele ale pigmentilor de la care derivă (Fig. 12). O diferență notabilă o constituie prezența suplimentară pe spectrele peliculelor a unei benzi de absorbție, situată în intervalul 2200-2500 nm, care se datorează rășinii acrilice utilizată pe post de matrice, a cărei compoziție ar trebui modificată în vederea maximizării proprietăților termo-reflexive.

Din punct de vedere colorimetric, peliculele albastră și roz prezintă caracteristici superioare pigmentilor din care au fost preparate, însă prezintă reflectanțe solare mai mici (Table 6). Valorile mai reduse ale reflectanțelor solare totale ale peliculelor comparativ cu cele ale pigmentilor se poate explica prin faptul că rășina acrilică utilizată nu este una optimizată pentru realizarea unor acoperiri cu proprietăți termoreflexive (a se vedea banda de absorbție situată în intervalul 2200-2500 nm).

Prezența Cr^{3+} alături de Co^{2+} determină suprapunerea spectrelor de reflexie difuză caracteristice celor doi cromofori, după cum se observă din Fig. 13. Reflectanța solară totală scade ușor cu creșterea conținutului de cobalt și crom. Adăosul de TiO_2 contribuie la scăderea în intensitate a benzilor de absorbție, simultan cu creșterea ușoară a reflectanței solare totale (Fig. 13).

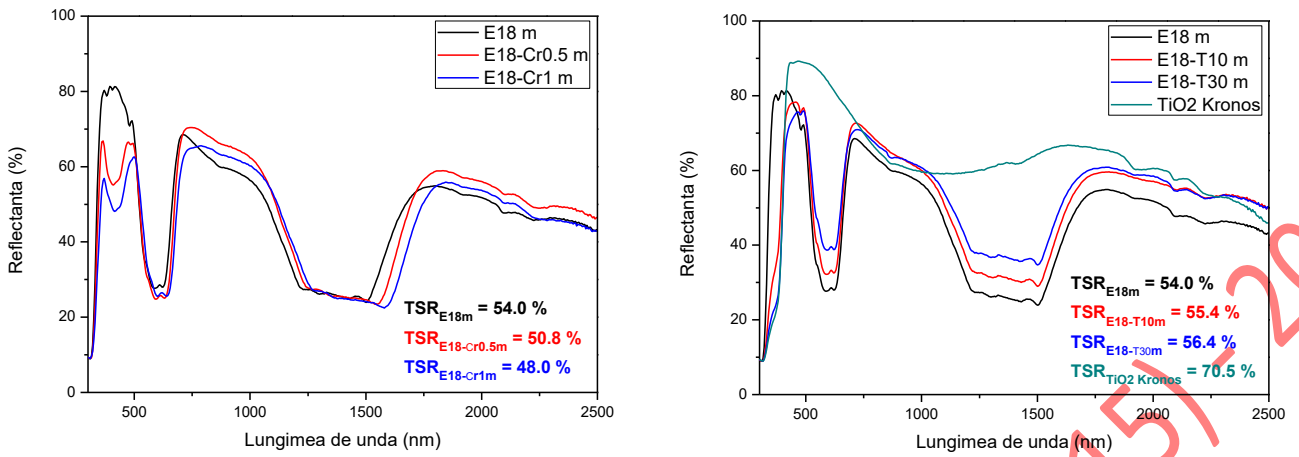


Fig. 13. Spectrele de reflexie difuză ale unor pigmenți albaștrii fără TiO_2 (E18), albaștrii verzui (E18-Cr0.5m și E18-Cr1m), respectiv cu adaos de TiO_2 (E18-T10m și E18-T30m).

Spectrele FT-IR au fost înregistrate pe domeniul $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ cu ajutorul unui spectrometru Shimadzu PRESTIGE-21 (metoda pastilării cu KBr).

Spectrele FTIR caracteristice compușilor studiați rezultați din reacția de combustie sunt prezentate în figura 14. Spectrele FTIR înregistrate pentru probele luate în discuție prezintă o bandă largă în jurul valorii de 3450 cm^{-1} , datorată vibrațiilor de întindere ale grupării -OH , caracteristice moleculei de apă.

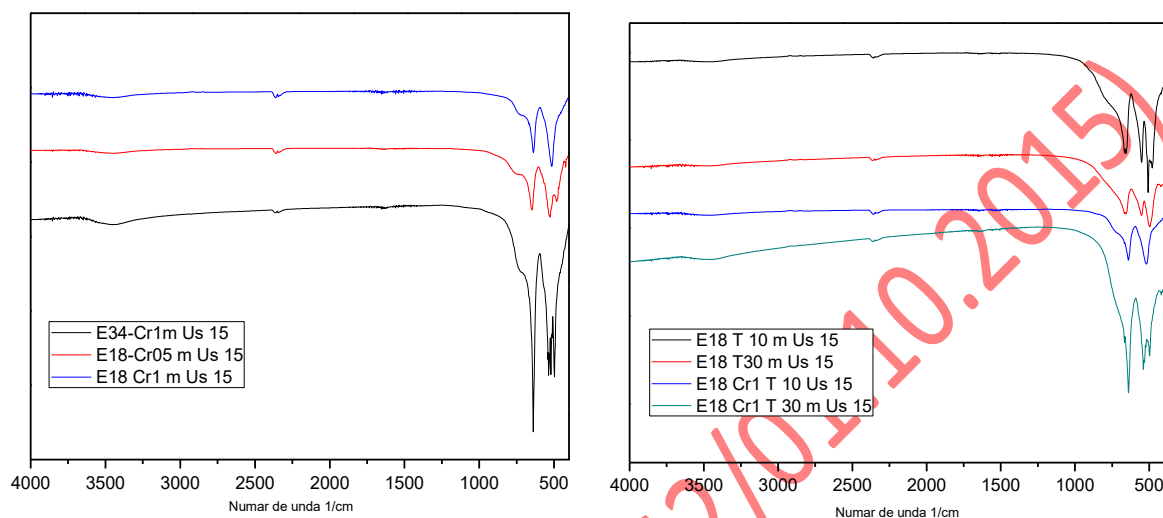


Fig. 14. Spectrele FT-IR ale unor pigmenți obținuți prin metoda combustiei.

Benzile situate în domeniul $400\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ sunt atribuite vibrațiilor de întindere din legăturile de tip metal-oxigen, aluminiu-oxigen și respectiv metal-oxigen-aluminiu prezente în structurile spinelice. Pentru probele studiate s-a constatat că benzile prezente în jurul valorilor de 640 cm^{-1} , 530 cm^{-1} și respectiv 480 cm^{-1} , sunt cele caracteristice legăturilor prezente în structura spinelului de zinc, fapt confirmat și de compoziția fazală prezentată pe spectrele de difracție RX.

Variația temperaturii din timpul procesului de combustie s-a măsurat cu ajutorul unei camere cu termoviziune FLIR T 640, la o viteză de înregistrare de 15 cadre / secundă. Procesul de auto-combustie se desfășoară energetic și rapid, amestecul ajungând la incandescență (Fig. 15 și 16).



Fig. 15. Imagini fotografice înregistrate din timpul reacției de combustie aferente probei E14.

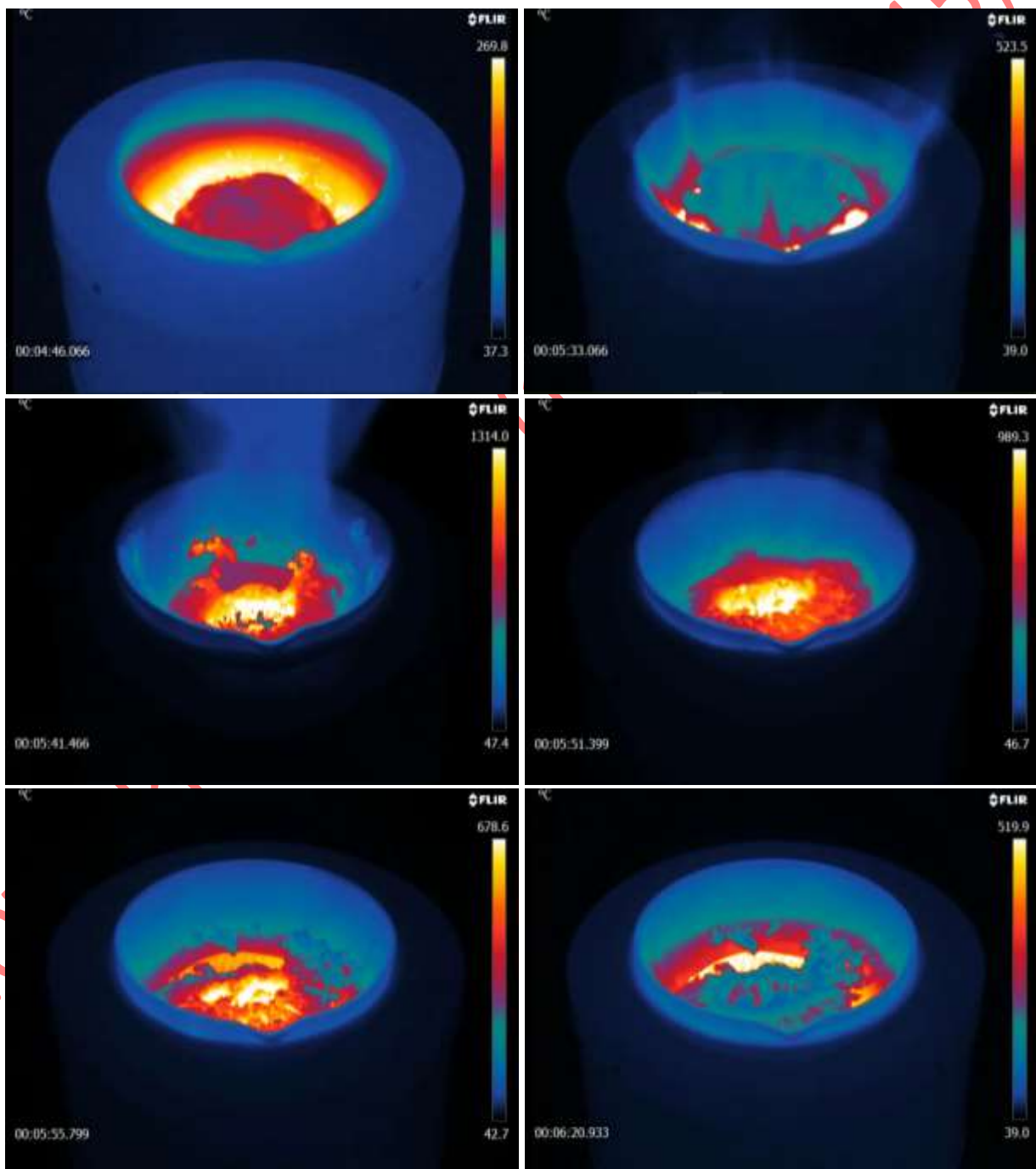


Fig. 16. Imagini înregistrate în IR din timpul reacției de combustie aferente probei E14.

Pentru exemplificare în Fig. 17 este prezentată variația temperaturii probei din timpul reacției de combustie aferente obținerii probei E14. Se observă că inițierea procesului de combustie se realizează la o temperatură destul de scăzută, sub 300 °C.

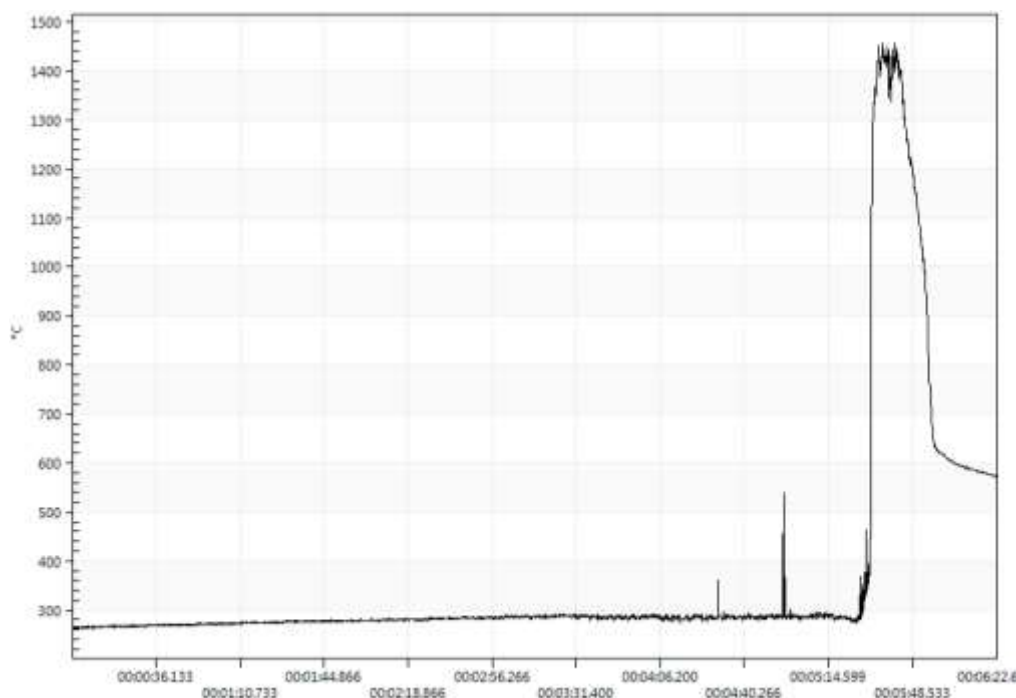


Fig. 17. Variația temperaturii din timpul reacției de combustie aferente obținerii pigmentului E14.

Odată declanșată, reacția redox puternic exotermă dintre azotații metalici și combustibili evoluează în manieră auto-propagată iar temperatura crește rapid până o valoare maximă de aproximativ 1430 °C. În continuare, temperatura scade repede până la aproximativ 650 °C, pentru ca apoi răcirea probei să se realizeze lent. În altă ordine de idei, se observă că procesul de combustie durează mai puțin de 1 minut, ceea ce reprezintă un avantaj consistent, atât din punct de vedere al timpului alocat sintezei cât și din punct de vedere al randamentului energetic al procesului.

Suprafețele specifice ale pigmentilor s-au determinat prin metoda BET (Brunauer, Emmet, Teller) utilizând un aparat Micromeritics ASAP 2020. Înainte de analiză proba a fost supusă degazării timp de 5 ore la temperatura de 300 °C și un vid de 5 μmHg. Gazul de adsorbție utilizat a fost azotul, iar determinările s-au realizat la temperatura azotului lichid.

Pigmenții rezultați prezintă izoterme de tip IV și histereză H3 (Fig. 18), izoterme caracteristice aglomerărilor de particule poroase. Formarea acestor aglomerări sinterizate poate fi corelată cu condițiile de sinteză în general, și temperatura ridicată în special.

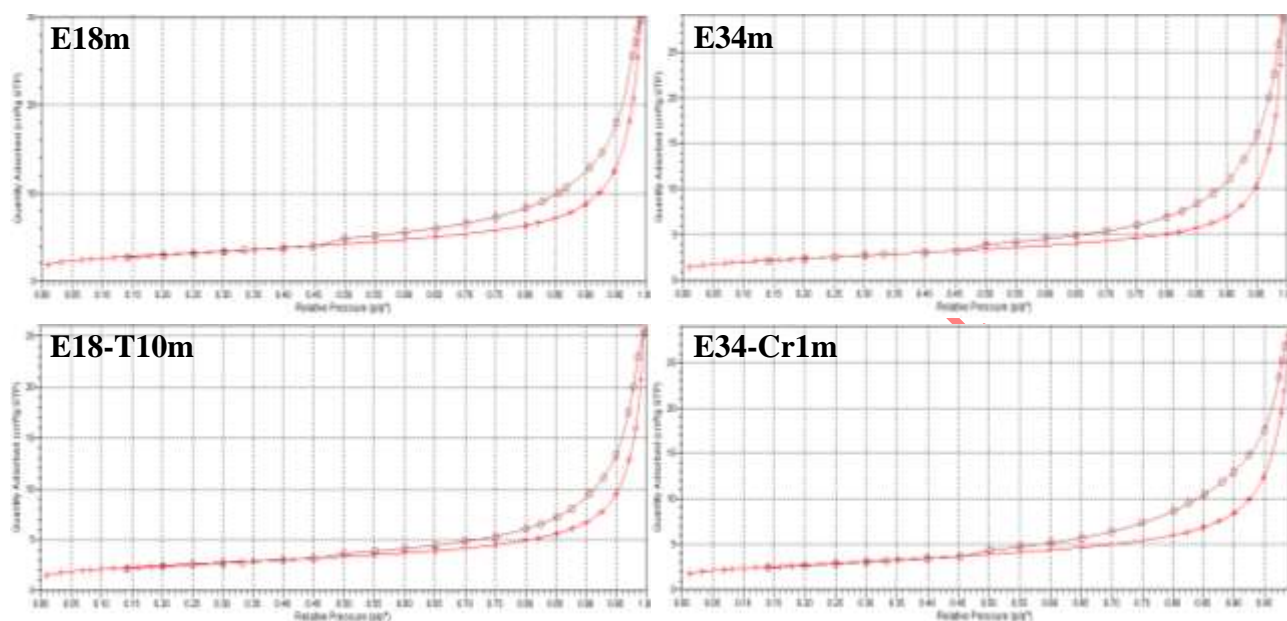


Fig. 18. Izoterme de adsorbție-desorbție ale unor pigmenți obținuți prin metoda combustiei.

După cum se observă Tabelul 7, suprafețele specifice BET ale pigmentilor variază între 1.8 m²/g și 59.8 m²/g, în funcție de cromoforul utilizat, de temperatura dezvoltată în timpul reacției de combustie și de prezența eventualelor adaosuri cu rol moderator.

Tabelul 7. Suprafața specifică BET a pigmentilor obținuți prin metoda combustiei.

| Indicativ probă | S _{BET} (m ² /g) |
|-----------------|--------------------------------------|
| E34 | 8.8 |
| R1 | 16.4 |
| E31 | 1.8 |
| F4.2 | 59.8 |
| E14 | 6.5 |
| E18 | 7.8 |
| E19 | 6.8 |
| E34-Cr1 m | 9.8 |
| E18-Cr0.5 m | 16.1 |
| E18-Cr1 m | 22.6 |
| E18-T10 m | 8.8 |
| E18-T30 m | 10.5 |
| E18-Cr1-T10 m | 23.1 |
| E18-Cr1-T30 m | 21.4 |

Morfologia particulelor s-a observat prin microscopie electronică de transmisie, utilizând un aparat FEI Titan G2 80-200.

Imaginile de microscopie electronică de transmisie indică faptul că particulele primare prezintă o formă rotunjită, dimensiunea acestora variind între 15 și 30 nm (Fig. 19). Este însă evident faptul că particulele primare sunt puternic sinterizate, datorită temperaturii ridicate dezvoltate în timpul procesului de combustie auto-propagată. Dimensiunea acestor agregate sinterizate este de ordinul zecilor de nanometri.

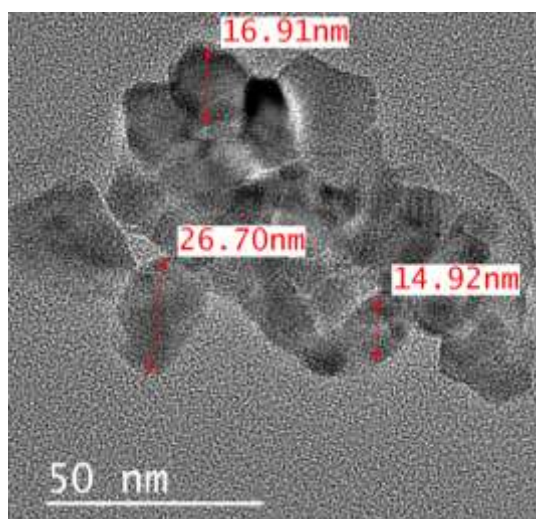


Fig. 19. Imaginea TEM a probei E34.

Hărțile înregistrate relevă o distribuție omogenă a elementelor componente (Zn, Co, Al și O) (Fig. 20). Absența unor neomogenități de natură compozițională și morfologică este în acord cu celelalte rezultate în special cu cele de difracție cu raze X, care au evidențiat faptul că soluția solidă spinelică de $Zn_{0.9}Co_{0.1}Al_2O_4$ este singura fază cristalină prezentă pe spectrul de difracție.

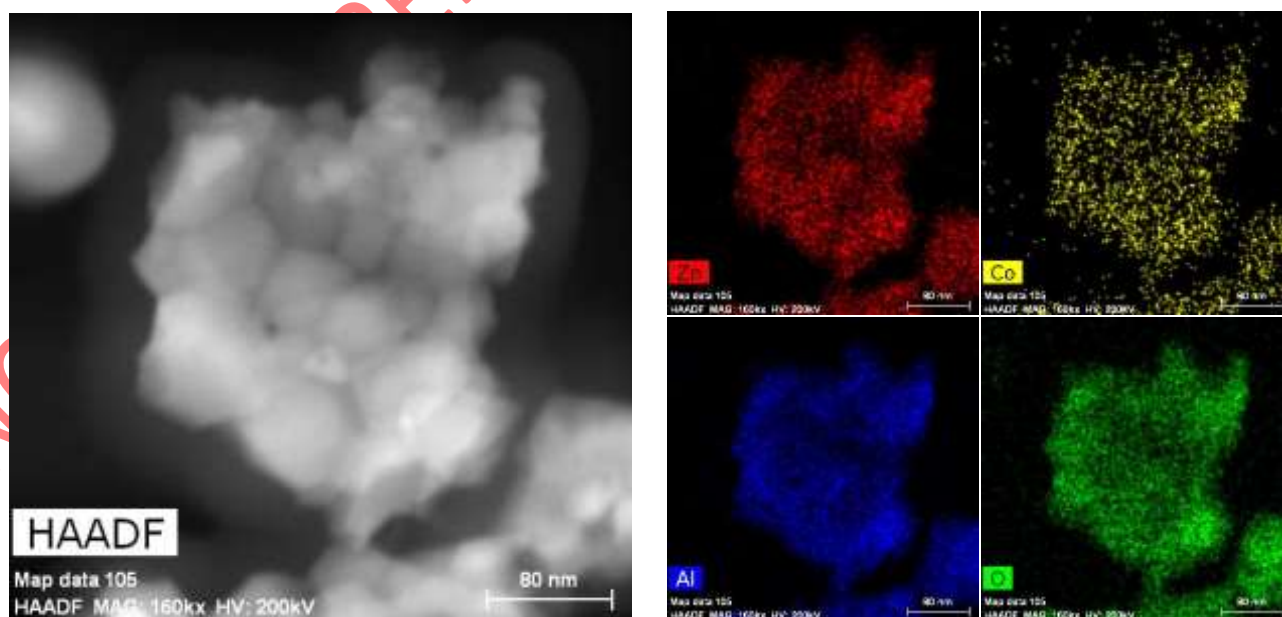


Fig. 20. Distribuția elementelor componente în proba E34.

Indicele de absorbție de ulei (a) se calculează cu relația: $a = 100 \times V_{\text{ulei}} \times \rho_{\text{ulei}, 20} / m_{\text{pigment}}$

În cazul probei E34 m: $V_{\text{ulei}} = 7.9 \text{ mL}$, $\rho_{\text{ulei}, 20} = 0.91278 \text{ g/cm}^3$, $m_{\text{pigment}} = 10.0 \text{ g}$. Din aceste valori rezultă că indicele de absorbție de ulei în cazul probei E34 m (Fig. 21) este de 72.1 g ulei / 100 g pigment.



Fig. 21. Imagini din timpul determinării absorbției de ulei pentru proba E34 m.

Valoarea aceasta este de peste 3 ori mai mare decât cea a TiO_2 KRONOS (20.0 g ulei / 100 g pigment) utilizat ca adaos în compozițiile mixte, ceea ce sugerează o dimensiune mică a particulelor și implicit o suprafață specifică ridicată. Pe de altă parte, o absorbție de ulei atât de ridicată poate ridica probleme la realizarea unor vopsele cu un conținut mai ridicat de pigment.

A 2.1.3 Prepararea vopselelor / acoperirilor și testarea potențialului lor termoreflexiv. Optimizarea rețetelor

Testarea pigmentilor s-a realizat prin dispersarea acestora într-o emulsie acrilică co-polimerică pe bază de apă (Fig. 22). Compoziția vopselelor preparate, exprimată în % masă este prezentată în Tabelul 8. Materiile prime sunt listate în ordinea în care acestea au fost adăugate.

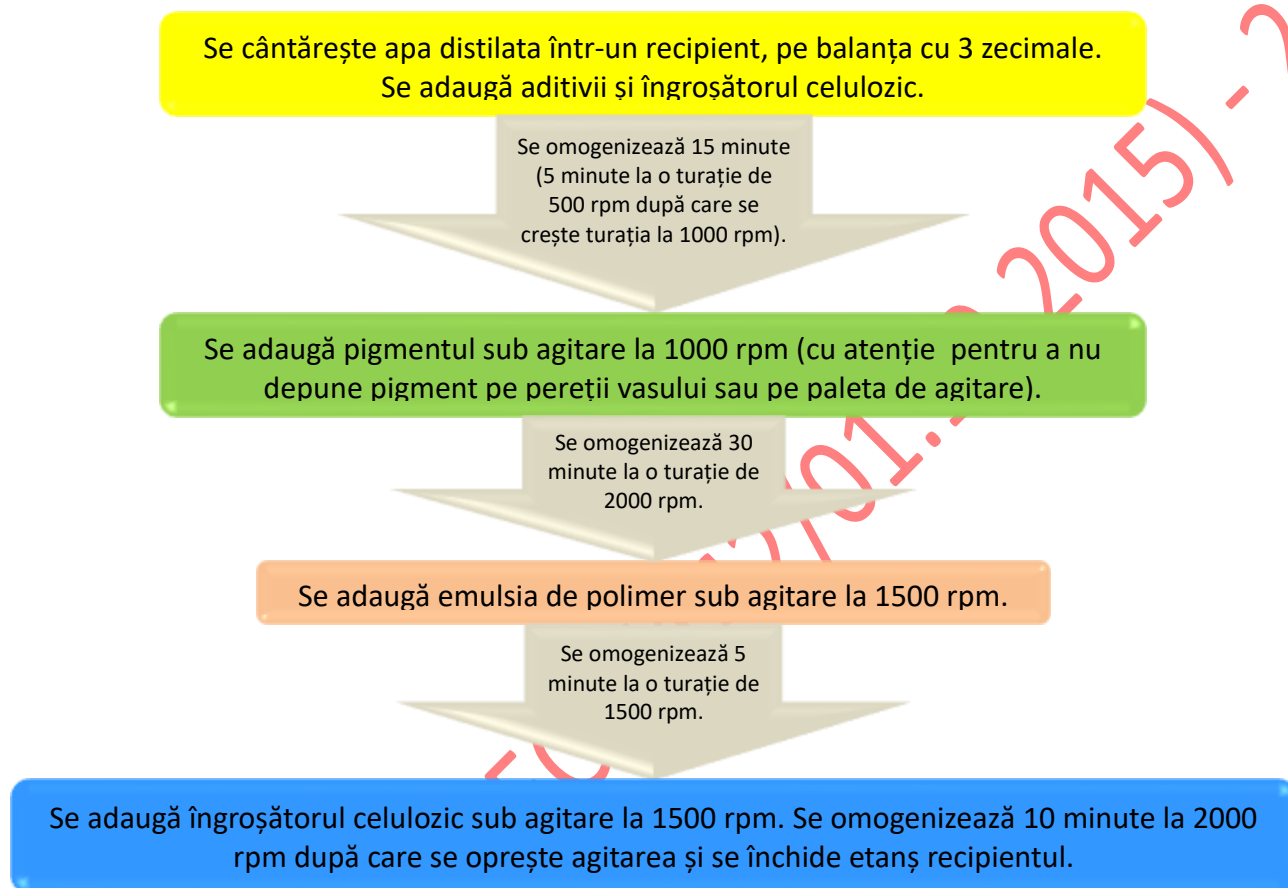


Fig. 22. Schema generală de preparare a vopselelor.

Tabelul 8. Compoziția vopselelor preparate.

| Component | % masă |
|--|--------|
| apă distilată | 30-40 |
| agent de umectare (polifosfat de sodiu) | 0.1 |
| agent de dispersare (poliacrilat de sodiu) | 0.1 |
| antispumant de tip polimeric | 0.25 |
| solvent coalescent | 0.4 |
| îngroșător (hidroxietil metil celuloză) | 0.2 |
| pigment | 20-30 |
| emulsie acrilică co-polimerică | 38.7 |
| co-îngroșător (modificator de reologie uretanic) | 0.25 |

Într-o primă etapă, apa și aditivii s-au amestecat cu îngroșătorul celulozic timp de 15 minute cu ajutorul unui agitator sinusoidal. Ulterior s-a adăugat pigmentul, continuând agitarea timp de 30

de minute. După ce pigmentul s-a dispersat, s-a adăugat emulsia de polimer continuând agitarea 5 minute. La final s-a adăugat co-îngroșătorul uretanic și s-a continuat agitarea pentru încă 10 minute.

În unele cazuri au fost întâmpinate dificultăți la realizarea unor vopsele cu 30 % masă pigment (de exemplu proba E31), compoziția rezultată fiind foarte vâscoasă și cu un conținut mare de aer înglobat care generează înțepături în faza de aplicare. Soluția utilizată pentru remedierea acestui defect a constat în reducerea proporției de pigment de la 30 la 20 %.

Vopselele rezultate (Fig. 23) au fost aplicate pe trei tipuri diferite de suport: tablă de aluminiu, placă de rigips și respectiv sistem termoizolant (polistiren / masă de șpaclu armată cu plasă din fibră de sticlă / tinci / amorsă / vopsea termoreflexivă). În cazul tablei de aluminiu și rigipsului, vopselele s-au aplicat folosind un aplicator bloc cu o dimensiune a fantei de 300 μm. În cazul sistemului termoizolant vopseaua a fost aplicată prin pensulare în 3 straturi (Fig. 23).



Fig. 23. Imagini cu vopselele preparate cu pigmenții E34m (albastru) E34-Cr1m (albastru verzui). Vopselele preparate cu pigmenții E34m (albastru) și E34-Cr1m (albastru verzui) aplicate pe diverse materiale suport: tablă de aluminiu, rigips și sistem termoizolant.

După uscarea peliculei albastre (derivată de la pigmentul E34m) și roz (derivată de la pigmentul E31) aplicate pe suportul metalic, acestea au fost expuse iradierii cu radiații IR (Fig. 24).

În acest scop s-a utilizat un bec cu infraroșu (putere 250 W, lungime de undă dominantă 1100 nm) amplasat la o distanță de 20 cm, deasupra probei.

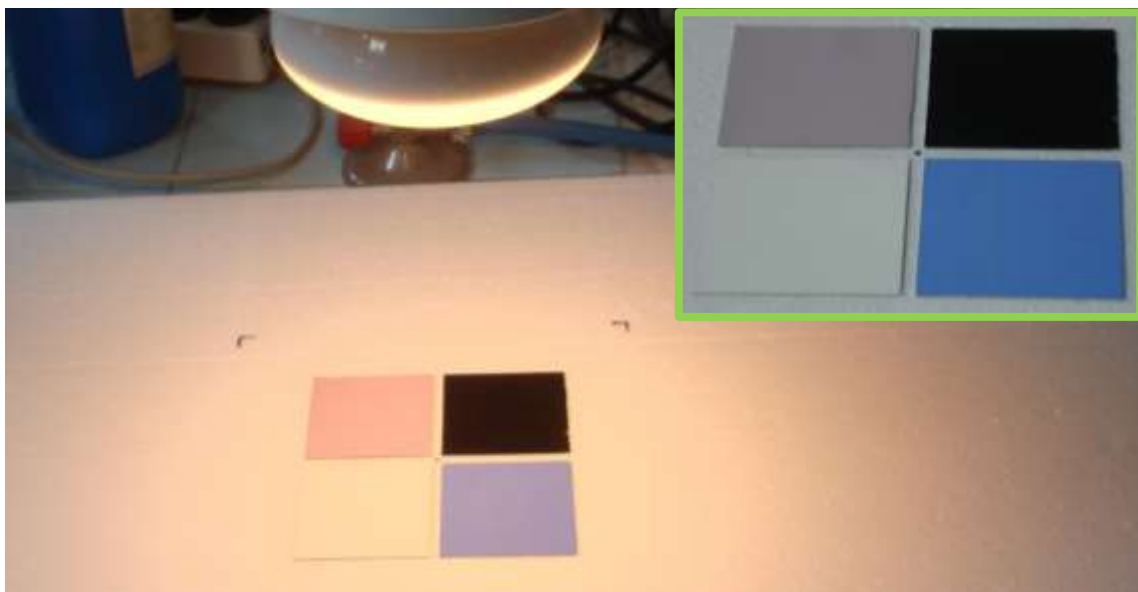


Fig. 24. Imagini surprinse în timpul testării capacității termoreflexive ale vopselele preparate cu pigmentii E34m (albastru) E31 (roz). Alb și negru sunt incluse pentru comparație.

Evoluția temperaturii tablei vopsite a fost înregistrată prin imagistică termică cu ajutorul unui aparat FLIR T640 IR care funcționează la 15 cadre / secundă. Pentru comparație, răspunsul termic al unor bucăți de tablă de aluminiu vopsite cu alb (vopsea pe bază de TiO_2 , dioxid de titan) și respectiv cu negru (vopsea pe bază de C - negru de fum) a fost de asemenea evaluat.

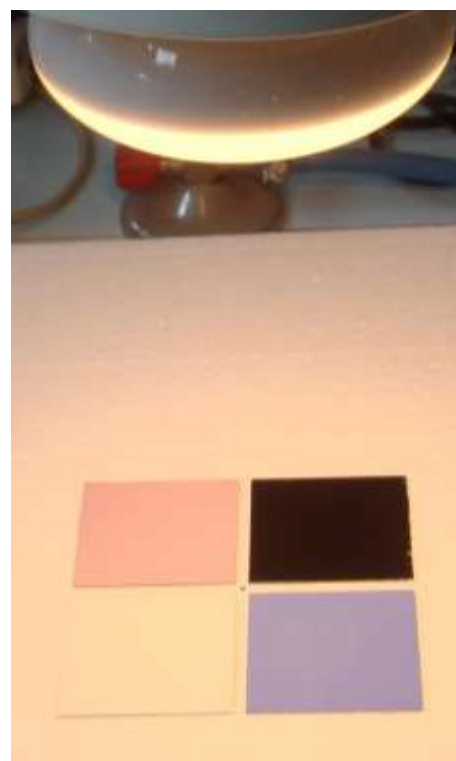
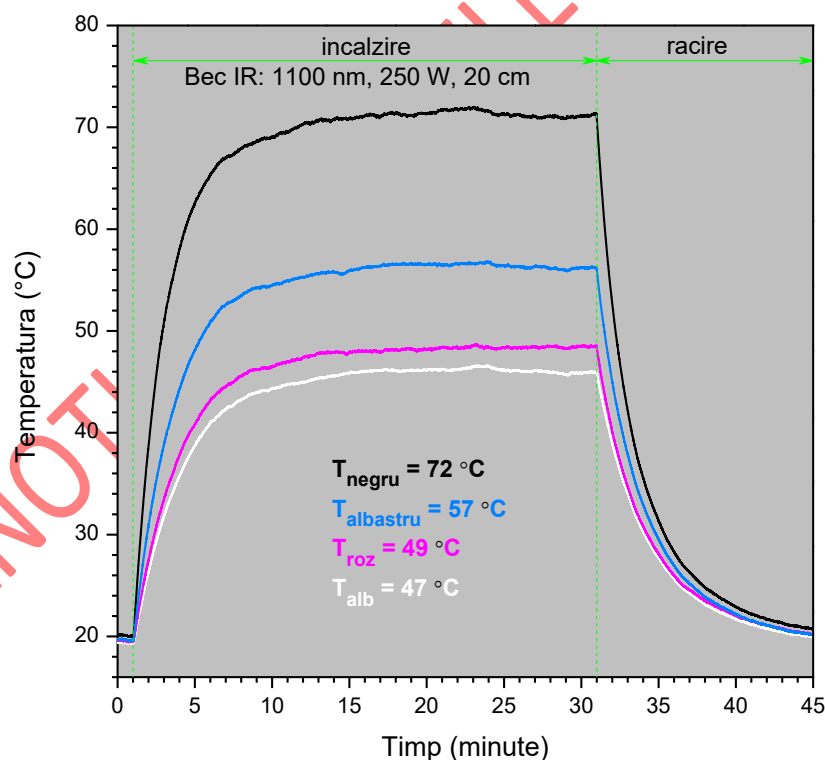


Fig. 25. Variația temperaturii suprafeței probelor în timpul expunerii la radiații IR.

În timpul expunerii la radiații IR (Fig. 25) plăcuța vopsită cu negru (pe bază de negru de fum) s-a încălzit până la 72 °C în timp ce plăcuța vopsită cu alb (pe bază de TiO₂ rutil) s-a încălzit până la 47 °C. De remarcat este faptul că temperatura plăcuței vopsită cu roz ajunge la un maxim de 49 °C, numai cu 2 grade mai caldă decât albul pe bază de rutil, ceea ce demonstrează capacitatea termoreflexivă excelentă a pigmentului E31. Plăcuța albastră, derivată de la pigmentul E34, se încălzește până la un maxim de 57 °C, cu 15 grade mai puțin decât plăcuța neagră și cu 10 grade mai mult decât plăcuța albă, ceea ce justifică utilizarea probei E34 ca pigment termoreflexiv.

CONCLUZII

- prin doparea spinelului de zinc, ZnAl₂O₄, cu diverși cationi cromofori (Co²⁺, Cu²⁺, Cr³⁺, Fe³⁺) s-au obținut o serie de pigmenți direct din reacția de combustie, fără calcinare suplimentară,
- culoarea pigmenților rezultați depinde natura cationului cromofor,
- cele mai bune rezultate s-au înregistrat în cazul dopării ZnAl₂O₄ cu cobalt (albastru), respectiv cu cobalt și crom (albastru verzui),
- dezvoltarea structurii cristaline (confirmată prin analizele de difracție cu raze X) și implicit a culorii dorite (apreciată prin intermediul coordonatelor CIEL*a*b*) se datorează exclusiv căldurii degajate în timpul reacției de combustie, proba nefiind ulterior supusă calcinării,
- temperatura de combustie măsurată în timpul reacției de combustie a fost de peste 1400 °C,
- în cazul probelor derivate de la spinelul de zinc, ZnAl₂O₄, dimensiunea cristalitelor variază între 10 și 30 nm,
- suprafețele specifice BET ale pigmenților variază între 1.8 m²/g și 59.8 m²/g, în funcție de cromoforul utilizat, de temperatura dezvoltată în timpul reacției de combustie și de prezența eventualelor adaosuri cu rol moderator.
- reflectanțele solare totale ale pigmenților pe bază de ZnAl₂O₄ dopat cu cobalt (albastru), respectiv cu cobalt și crom (albastru verzui) variază între 40.8 și 63.2% în funcție de conținutul de cromofor și proporția de TiO₂ prezentă,
- vopsele pe bază de apă, preparate cu pigmentul albastru, respectiv roz, aplicate pe plăcuțe de Al prezintă o reflectanță solară totală de 59 %, respectiv 61.7%, având o abilitate demonstrată de a reflecta radiațiile din domeniul infraroșu apropiat.
- proprietățile optice superioare ale pigmenților coroborate cu avantajele reacțiilor de combustie auto-propagate justifică utilizarea metodei combustiei în sinteza pigmenților cu proprietăți termoreflexive derivați de la spinelul de zinc, ZnAl₂O₄.