

Raport Științific Etapa I – 2018

Proiect PCCDI Nr. 30/2018

***Proiect 2: Materiale utilizate pentru  
degradarea substanțelor poluante din aer și  
absorbția redusă/reflexia radiației  
UV-VIS-IR***

***Activitatea 2.5. Caracterizarea fizică, chimică, morfologică și  
structurală a materialelor, a proprietăților fotocatalitice a  
materialelor pe bază de  $TiO_2$  și  $WO_3$***

Echipă implementare UPT:

1. Prof.Dr.Ing. Petru NEGREA
2. Prof.Dr.Ing. Ioana IONEL
3. Prof.Dr.Ing. Corneliu DAVIDESCU
4. Conf.Dr.Ing. Catalin BADEA
5. S.l.dr.ing. Cosmin VANCEA
6. S.l.dr.ing. Marius JURCA
7. S.l.dr.ing. Mihaela CIOPEC
8. S.l.dr.ing. Lavinia LUPA
9. CSIII.dr.ing. Iosif HULKA
10. Drd.ing. Vasile MINZATU
11. Drd.ing. Maria MIHAILESCU

Echipă implementare INCDEMC:

1. CSI Dr.fiz. Ștefan NOVACONI
2. CSII.Dr. Ing. Marius MIRICA
3. CSII.Dr.Ing. Radu BĂNICĂ
4. CSIII.Dr.Fiz. Stefania RUS
5. CS Dr.Ing. Cristina MOȘOARCĂ
6. IDTI Dr.Ing. Paulina VLĂZAN
7. CSIII Dr.Ing. Firuta FIȚIGĂU
8. CSIII Dr.Ing. Mirela IORGA
9. CSIII Dr.Ing. Bogdan ȚĂRANU
10. CSIII Drd.Ing. Paula SVERA
11. CSIII Dr.Ing. Alexandra BUCUR
12. CSI Dr.Chim. Zoltan SZABADAI

Echipă implementare Universitatea Tehnică de Construcții București:

1. S.l.dr.ing. Cristiana CROITORU
2. Conf.dr.ing. Ilinca NĂSTASE
3. Drd.ing. Andrei BEJAN

## Introducere

În cadrul acestei etape, s-a urmărit caracterizarea fizică, chimică, morfologică și structurală a materialelor obținute în etapa anterioară. S-au urmărit proprietățile fotocatalitice a materialelor pe bază de  $\text{TiO}_2$  și  $\text{WO}_3$  și lărgirea potențialului aplicativ al materialelor celulare prin funcționalizarea acestora cu substanțe care prezintă proprietăți fotocatalitice în vederea degradării unor poluanți. În acest sens, materialele au fost activate cu  $\text{TiO}_2$  și  $\text{WO}_3$ , doi fotocatalizatori activi în domeniul ultraviolet, respectiv vizibil. Materialele activate, au fost supuse studiilor fotocatalitice și a fost evaluată capacitatea acestora de a degrada poluanți sub acțiunea radiației solare simulate. Ca substanțe de referință supuse degradării s-au selectat doi coloranți: Rodamina B (RhB) și Albastru de Metilen (MB).

### – Caracterizarea sticlelor celulare obținute din deșeuri de sticlă și carbură de siliciu

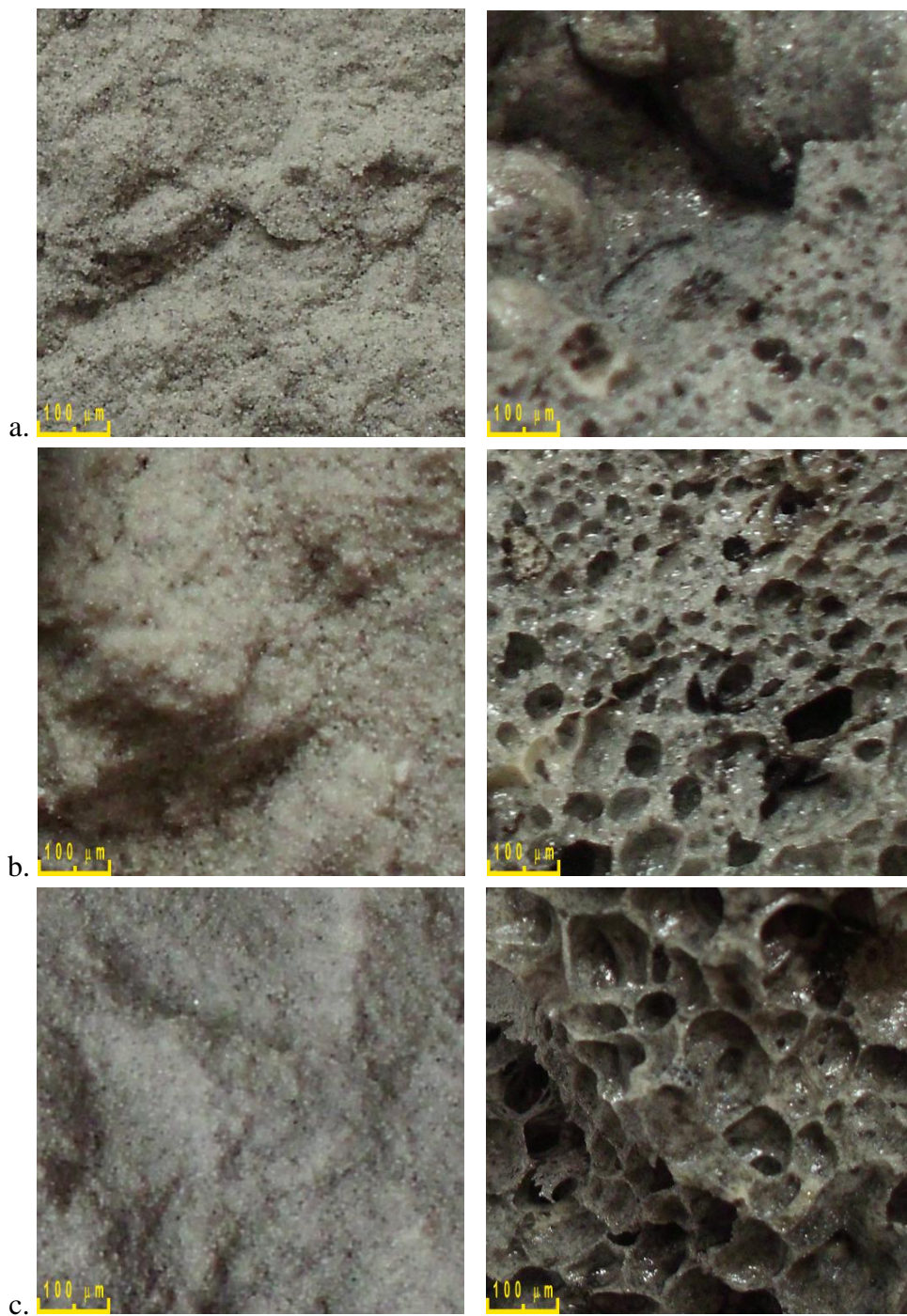
Rețetele de obținere a sticlelor spongioase realizate sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1. Rețete de obținere a sticlelor celulare cu SiC (% gravimetrice).

Proba				Deșeu sticlă [%]	SiC [%]
Ambalaj	Geam	Con CRT	Ecran CRT		
A1	G1	C1	E1	96,67	3,33
A2	G2	C2	E2	93,33	6,67
A3	G3	C3	E3	90,00	10,00
A4	G4	C4	E4	86,67	13,33
A5	G5	C5	E5	83,33	16,67

### *Analiza microscopică*

Forma, dimensiunea și distribuția porilor în probele sintetizate plecând de la deșeuri de sticlă și SiC ca agent de spongiere, în urma tratamentului termic efectuat timp de 10 minute la diferite temperaturi, au fost analizate prin microscopie optică în lumină reflectată, rezultatele obținute fiind ilustrate în figurile 1-3.



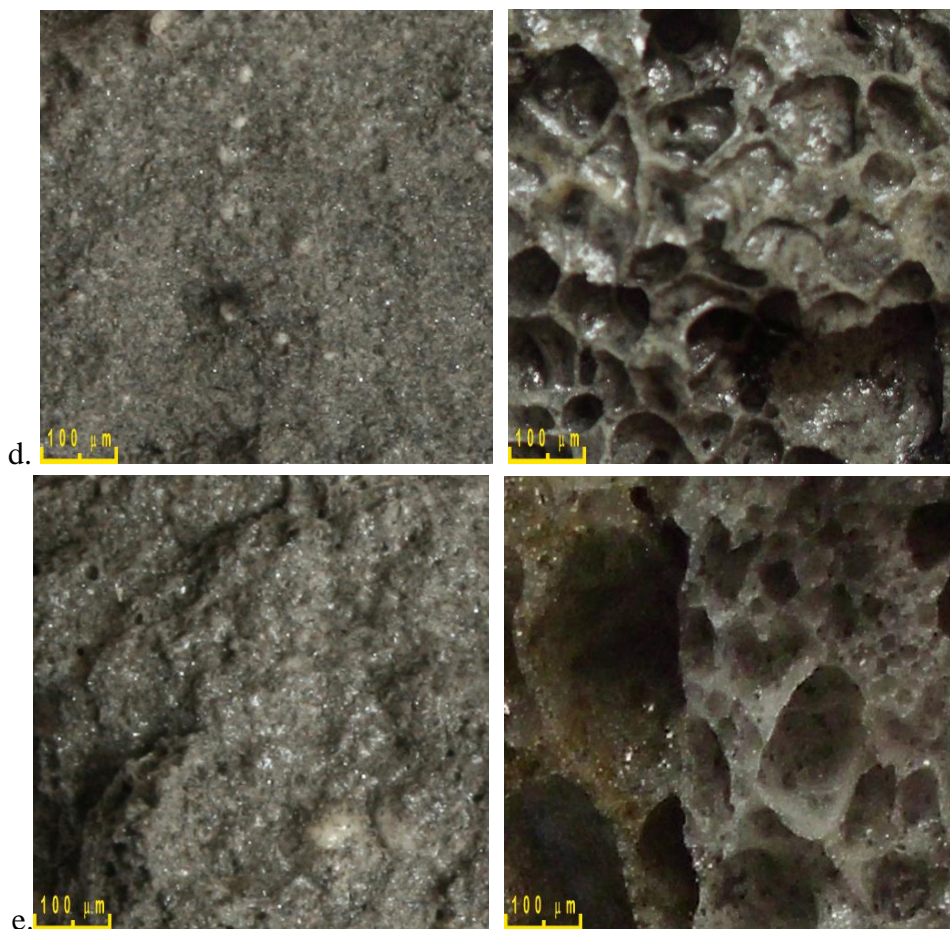
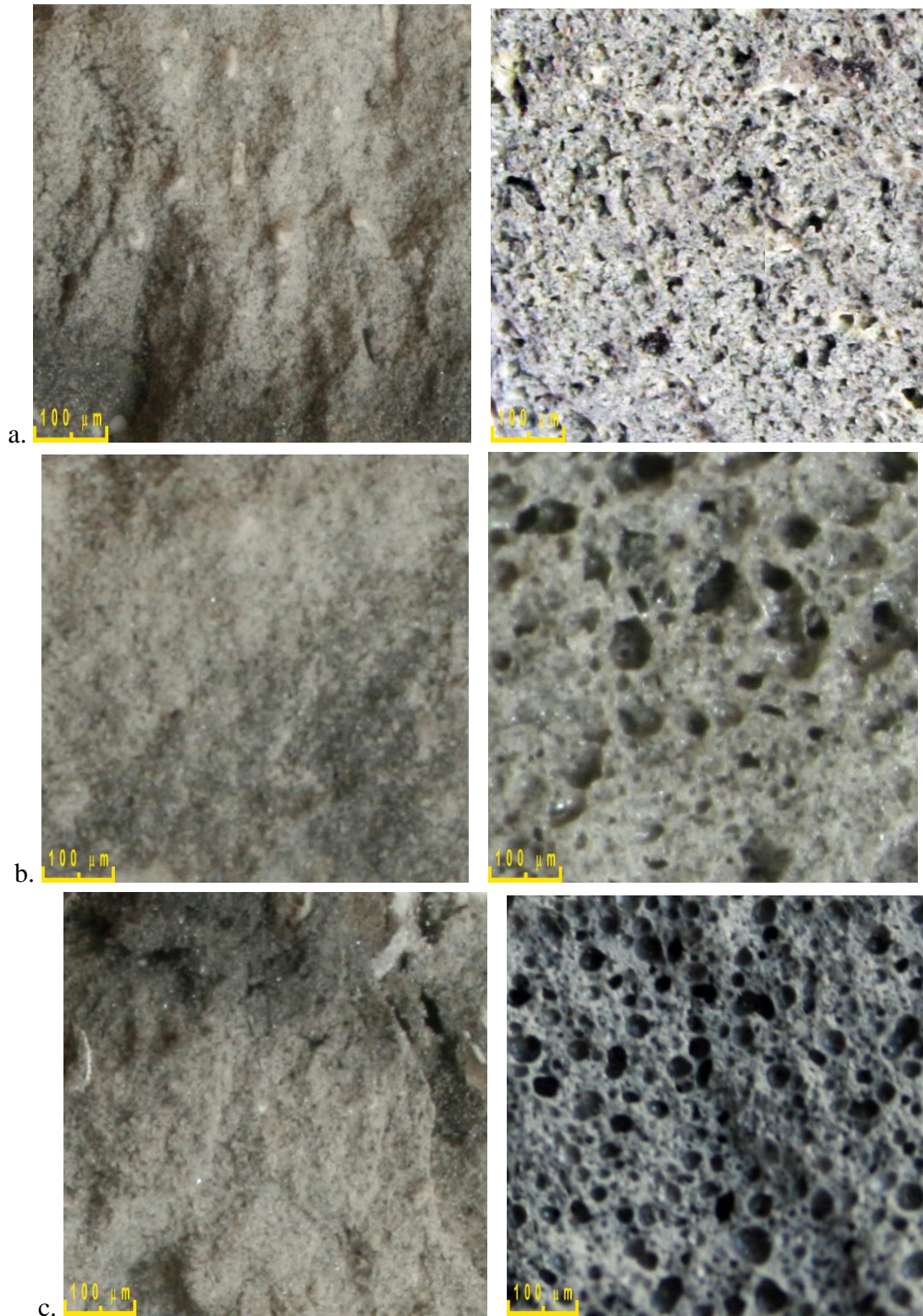


Figura 1. Imagini microscopice (mărire 50x) ale sticlelor celulare obținute la 800°C și 900°C pentru probele: a - A1; b - A2; c - A3; d - A4; e - A5.

Toate cele 5 probe obținute plecând de la deșeurile de sticlă de ambalaj (A1-A5), la temperatura de 800°C, sunt sinterizate și nu prezintă o structură poroasă vizibilă. Ridicarea temperaturii de sinterizare la 900°C duce la dezvoltarea porilor consecutiv cu generarea gazelor prin oxidarea agentului de sinterizare.

Proba A1, cu cea mai redusă cantitate de agent porogen în compoziție (3.33% gravimetric) prezintă, așa cum era de așteptat, cel mai redus grad de sinterizare. Dublarea cantității de SiC duce la o dezvoltare a unei structuri poroase alcătuită din pori mici (50-100 μm), cu dimensiuni apropiate și uniform distribuite în masa sticlei pentru proba A2. Creșterea în continuare a adaosului de agent de sinterizare (probele A3-A5) duce la formarea unor pori relativ mari (~100 μm în cazul probelor A3 și A4 și peste 100 μm pentru proba A5), relativ apropiați dimensional în probele A3 și A4 și respectiv având o distribuție dimensională largă în cazul probei A5.



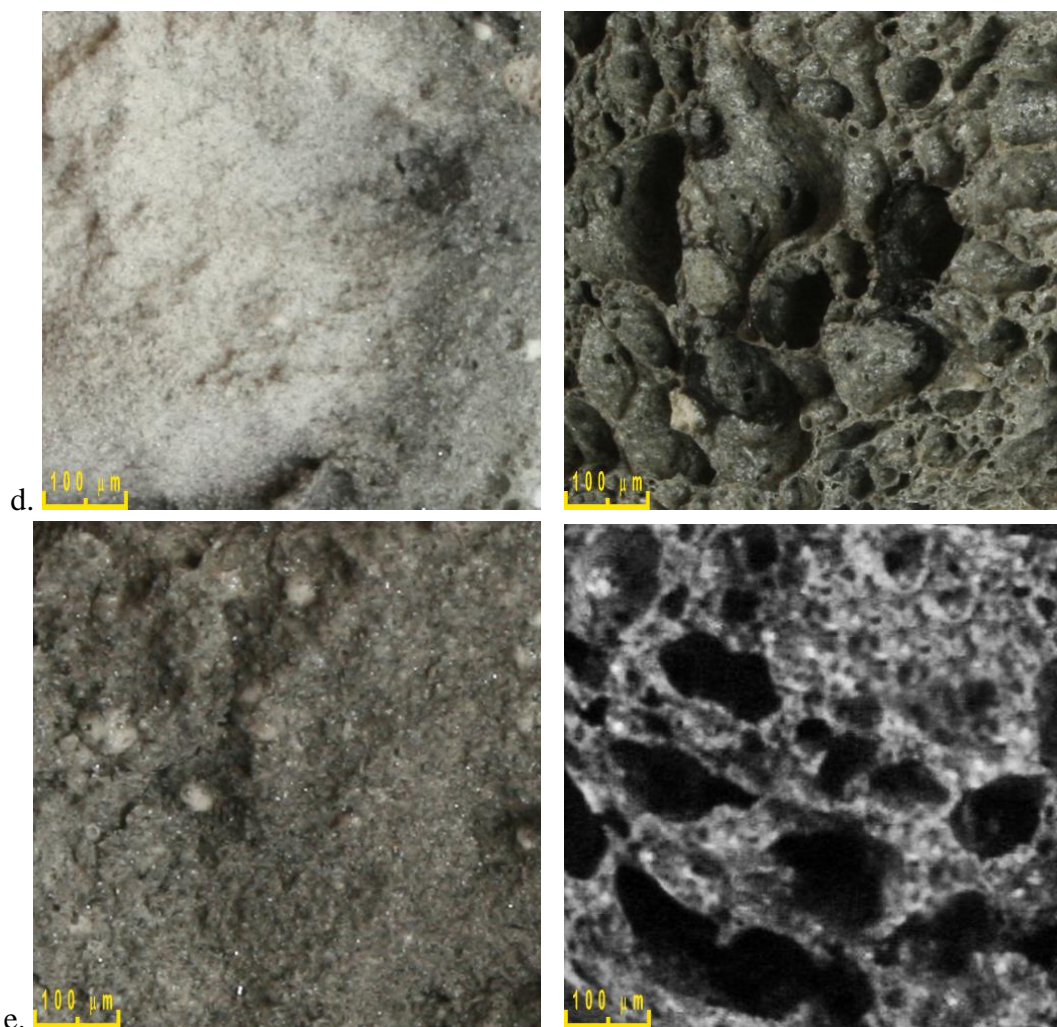
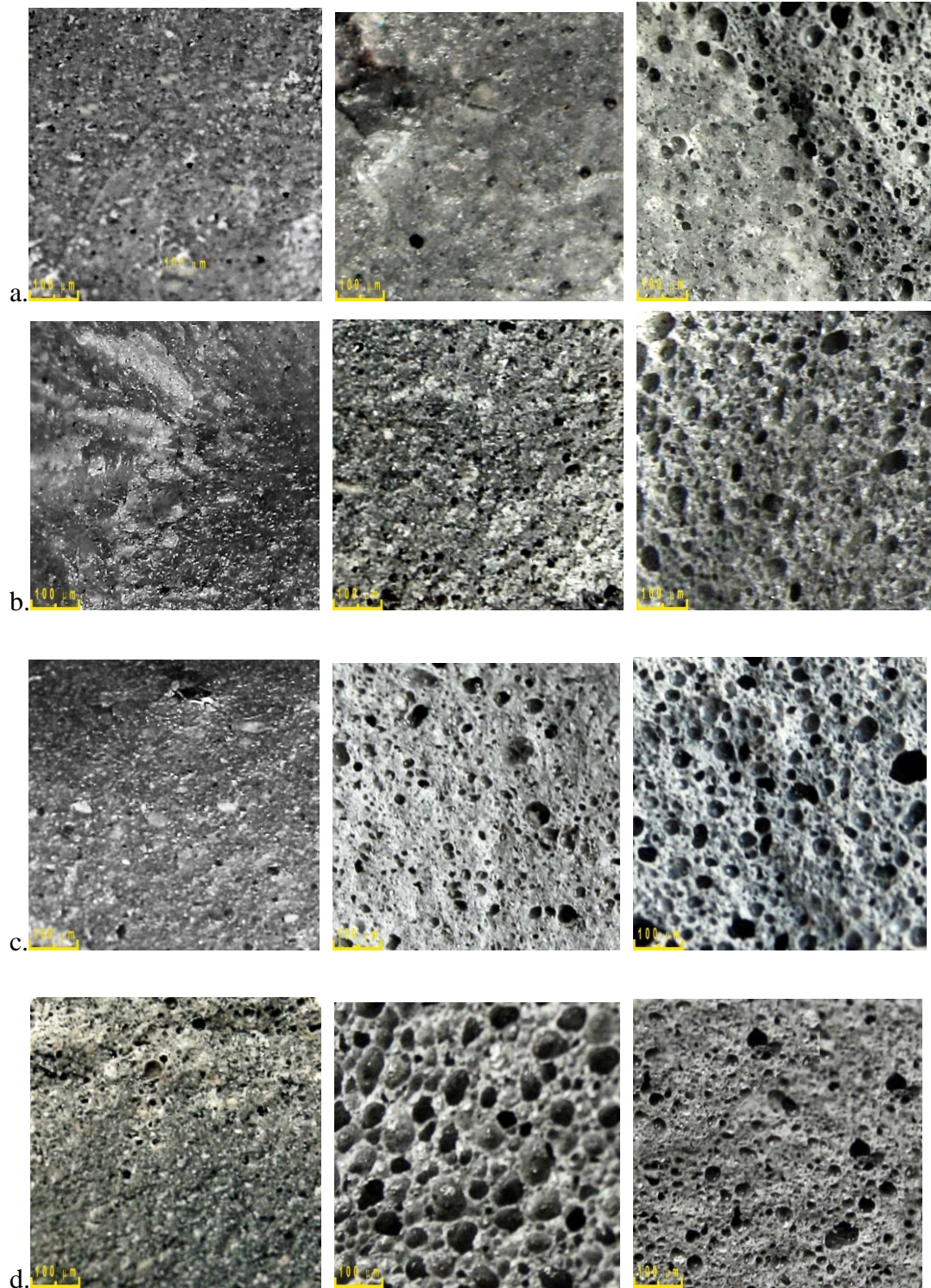


Figura 2. Imagini microscopice (mărire 50x) ale sticlelor celulare obținute la 800°C și 900°C pentru probele: a - G1; b - G2; c - G3; d - G4; e - G5.

Similar probelor anterioare, și în cazul utilizării deșeurilor de sticlă de geam (G1-G5), probele obținute la temperatura de 800°C, sunt sinterizate și nu prezintă o structură poroasă vizibilă. Ridicarea temperaturii de spongiere la 900°C duce la dezvoltarea porilor ca urmare a generării gazelor prin oxidarea agentului de spongiere.

Se observă o creștere a dimensiunilor porilor odată cu mărirea adaosului de agent porogen, de la valori sub 50 μm în cazul probei G1 la peste 100 μm pentru proba G5. Cea mai uniformă distribuție dimensională se regăsește în proba G3, în probele G4 și G5 manifestându-se fenomenul de coalescență a porilor mici în pori mai mari, concomitent cu scăderea energiei superficiale.





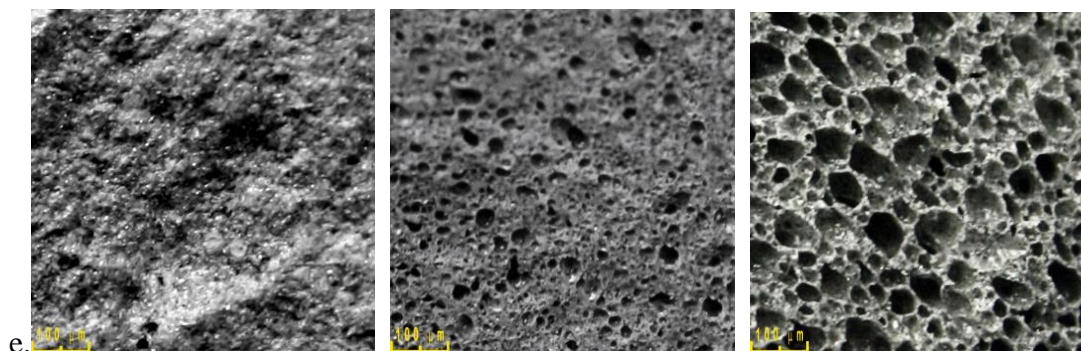
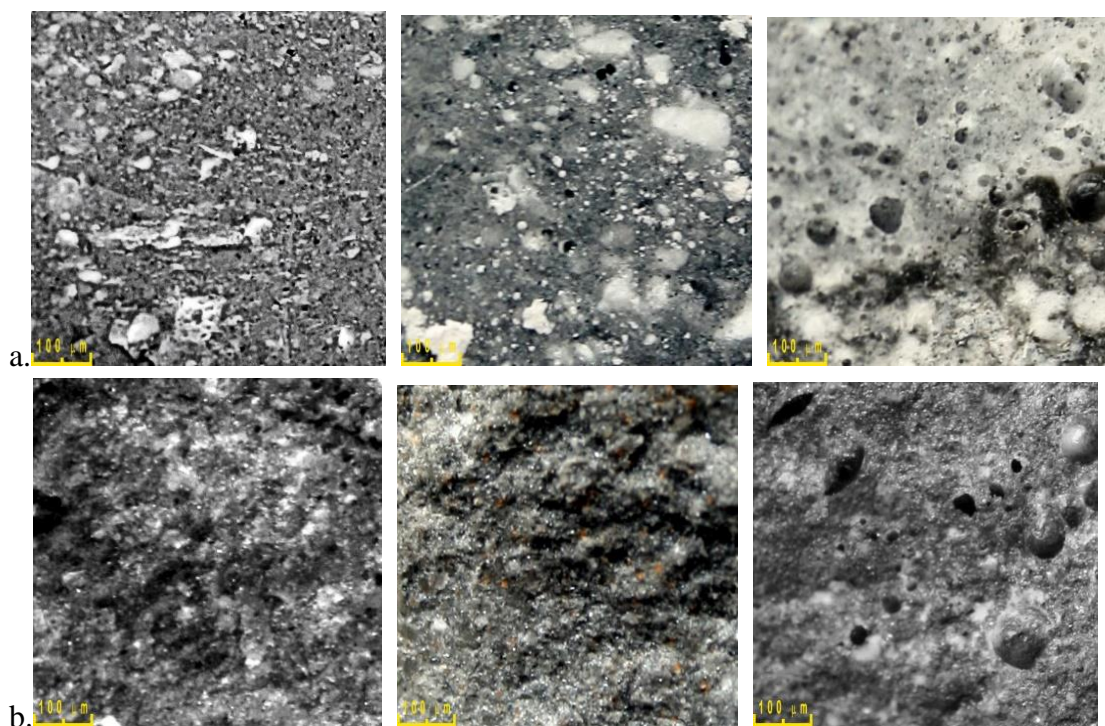


Figura 3. Imagini microscopice (mărire 50x) ale sticlelor celulare obținute la 700°C, 750°C și respectiv 800°C pentru probele: a - C1; b - C2; c - C3; d - C4; e - C5.

În cazul probelor C1-C5 în care s-a folosit ca deșeu partea conică a tubului cinescop, se observă că la 700°C nu apare o structură poroasă vizibilă, probele fiind sinterizate. Reținerea în masa vitroasă a gazelor formate prin descompunerea agentului porogen este vizibilă începând cu temperatura de 750°C când, în probele C3-C5 se observă o distribuție dimensională neuniformă a porilor, în probele C1 și C2 efectul de spongierie fiind mai puțin vizibil. La o temperatură de tratament termic de 800°C se observă dezvoltarea unei structuri poroase uniformă din punct de vedere al dimensiunii (~100 μm) și modului de distribuție al porilor în probele C4 și C5 și respectiv neuniformă, cu pori mici (50-100 μm) pentru probele C1-C3.



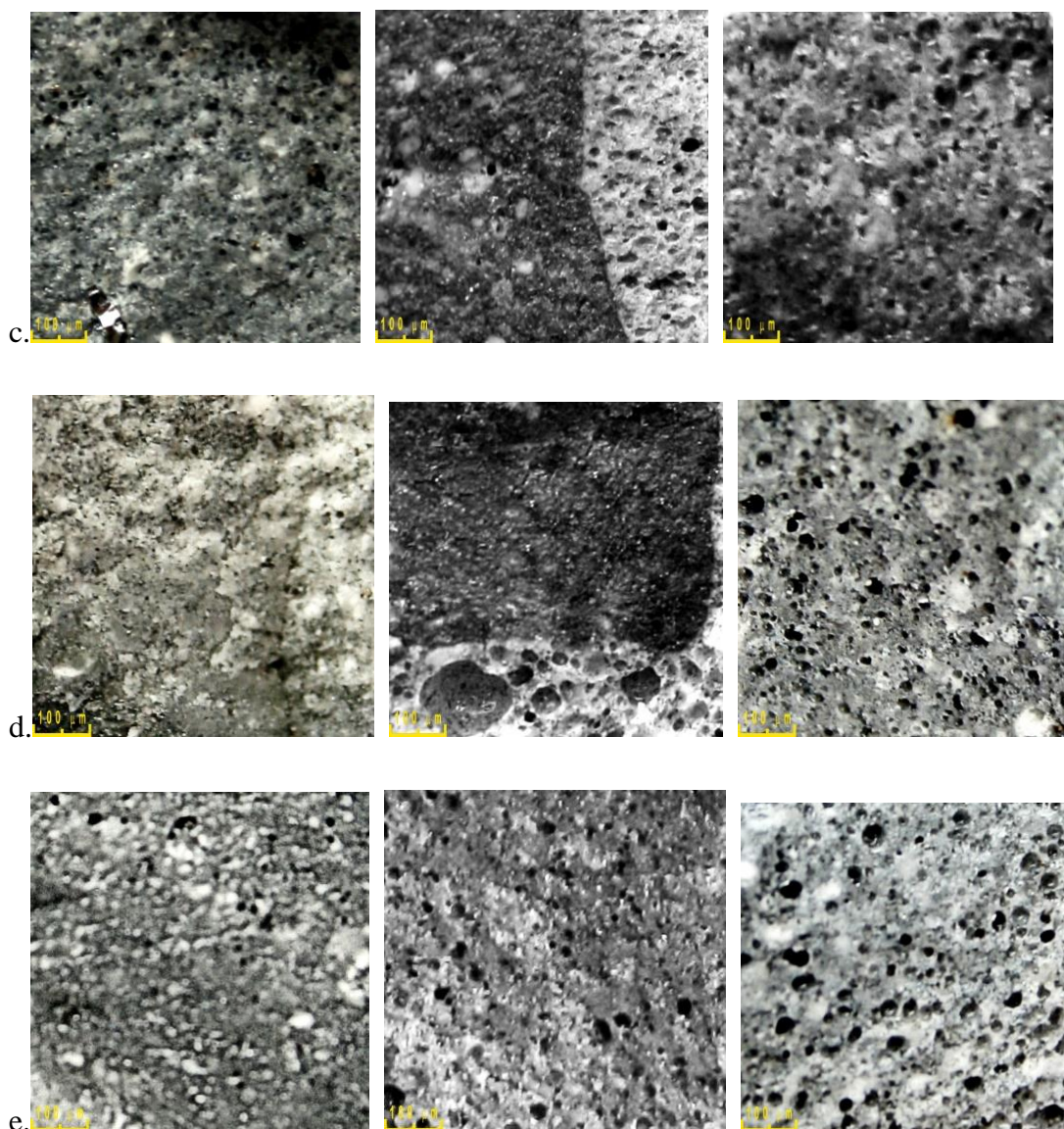


Figura 4. Imagini microscopice (mărire 50x) ale sticlelor celulare obținute la 700°C, 750°C și 800°C pentru probele: a - E1; b - E2; c - E3; d - E4; e - E5.

Similar celor prezentate în cazul probelor realizate folosind partea conică a tubului cinescop, și cele în care s-a folosit partea frontală a acestuia (E1-E5), în urma tratamentului termic la 700°C, nu formează o structură poroasă vizibilă, probele fiind sinterizate. La temperatura de 750°C, efectul de spongierie este vizibil doar în E3-E5, în care se observă o distribuție dimensională neuniformă a porilor. Imaginile microscopice corespunzătoare probelor E3 și E4 pun în evidență o limită distinctă de separație între zona periferică, deschisă la culoare, în care a avut loc oxidarea SiC și miezul, închis la culoare, în care această oxidare a fost incompletă. La o temperatură de spongierie de 800°C se observă dezvoltarea unei structuri poroase neuniformă din

punct de vedere al dimensiunii (mai mici de 50  $\mu\text{m}$ ) și modului de distribuție al porilor în toate probele sintetizate.

### ***Caracteristicile de compactitate a probelor***

Pentru sticlele spongioase sintetizate au fost determinate caracteristicile de compactitate și anume porozitatea aparentă și densitatea aparentă.

*Densitatea aparentă* reprezintă raportul între masa și volumul aparent al probei, exprimată în  $\text{g/cm}^3$ .

$$\rho_a = \frac{m}{V_a}$$

unde: -  $m$  reprezintă masa epruvetei în stare uscată, exprimată în grame;

-  $V_a$  este volumul aparent al epruvetei, exprimat în  $\text{cm}^3$ .

*Porozitatea aparentă* este reprezentată de raportul între volumul porilor deschiși și volumul aparent al unui material și se exprimă în % în raport cu acesta din urmă:

$$P_{ap} = \frac{\rho_a \cdot a}{\rho_0}$$

unde: -  $\rho_a$  este densitatea aparentă a materialului, exprimată în  $\text{g/cm}^3$ ;

-  $\rho_0$  este densitatea lichidului utilizat, exprimată în  $\text{g/cm}^3$ ;

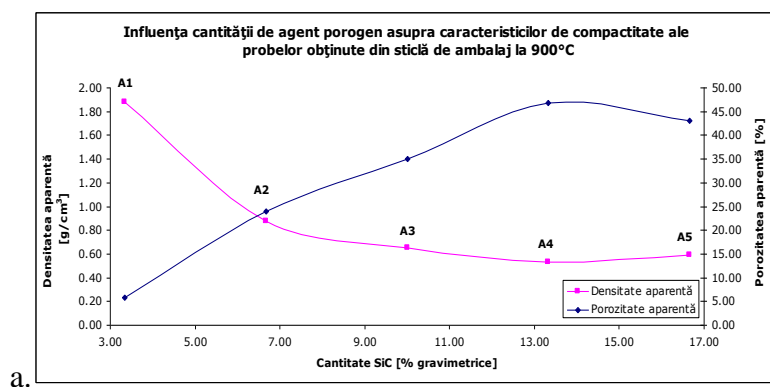
În determinarea caracteristicilor de compactitate pentru probele realizate s-a utilizat metoda saturării cu lichid sub vid, folosind apa sau xilenul ca lichide de lucru.

Valorile caracteristicilor de compactitate măsurate pentru probele sintetizate la  $900^\circ\text{C}$  în cazul în care au fost utilizate deșeurile de sticlă de ambalaj și de geam, respectiv  $800^\circ\text{C}$  atunci când au fost valorificate deșeurile de tub cinescop (ecran și con) sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2. Caracteristicile de compactitate ale sticlelor celulare cu SiC obținute la 900°C (A1-A5 și G1-G5), respectiv 800°C (C1-C5 și E1-E5).

Probă	Porozitate aparentă	
	[%]	[g/cm <sup>3</sup> ]
A1	5,749	1,877
A2	24,023	0,880
A3	35,037	0,653
A4	46,854	0,531
A5	43,007	0,592
G1	14,023	1,253
G2	28,163	0,827
G3	62,707	0,457
G4	54,993	0,515
G5	49,854	0,524
C1	18,255	1,365
C2	26,433	1,195
C3	39,545	0,935
C4	56,976	0,721
C5	68,333	0,522
E1	7,105	2,225
E2	10,333	2,049
E3	15,064	1,906
E4	25,455	1,571
E5	29.794	1.559

Dependența acestor caracteristici de cantitatea de agent porogen utilizată este prezentată în figura 5.



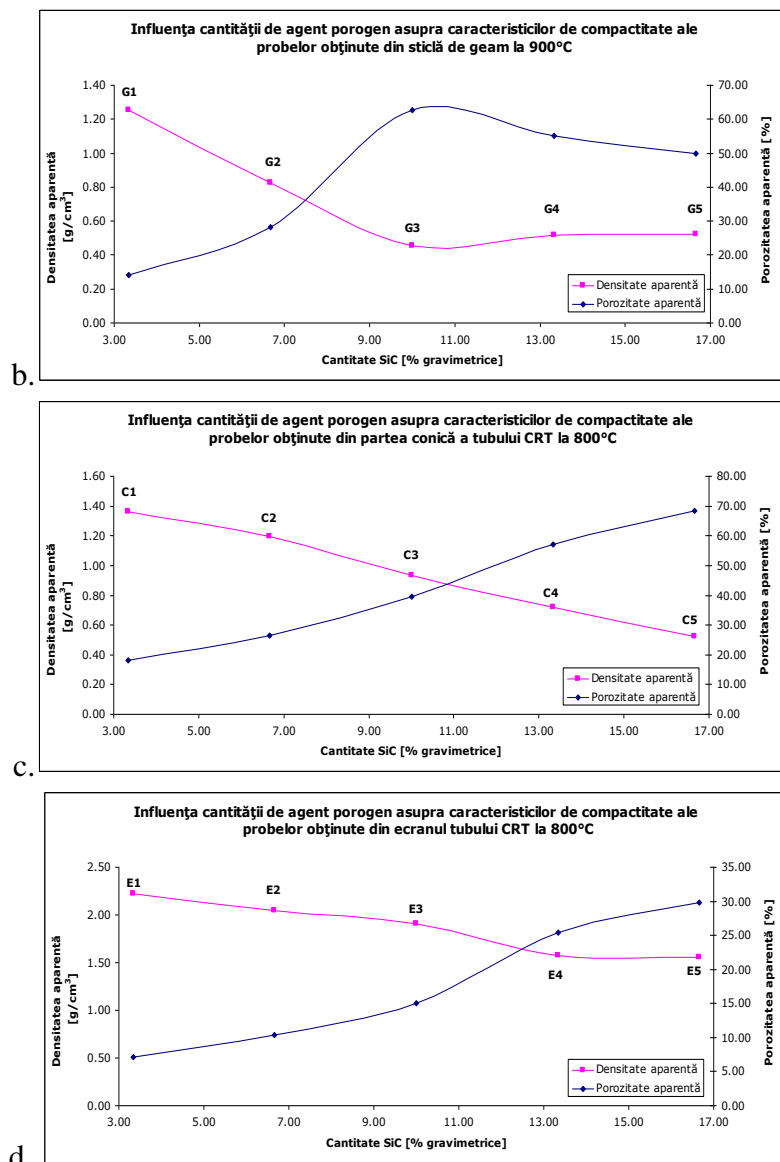


Figura 5. Influența cantității de SiC asupra caracteristicilor de compactitate ale probelor obținute folosind deșuri de:

- sticlă de ambalaj (A1-A5),
- sticlă de geam (G1-G5),
- partea conică a tubului cinescop (C1-C5),
- ecranul tubului cinescop (E1-E5).

Se disting două moduri diferite de evoluție a indicilor de compactitate în funcție de cantitatea de agent porogen utilizată:

- probele în care s-au utilizat deșuri de sticlă de ambalaj și de geam prezintă o scădere a densității aparente și respectiv o creștere a porozității aparente până la o cantitate de 10% respectiv 13,33% SiC pentru sticla de geam și de ambalaj

datorate intensificării volumului de gaze generate odată cu creșterea cantității de agent porogen. Peste această valoare optimă se înregistrează o ușoară creștere a densității aparente, respectiv scădere a porozității aparente a probelor datorită creșterii grosimii pereților porilor în urma procesului de coalescență.

- probele sintetizate folosind deșeurile de tub cinescop prezintă o scădere continuă a densității, respectiv o creștere a porozității cu cantitatea de agent porogen introdusă, fapt datorat absenței fenomenului de coalescență al porilor în domeniul compozițional investigat.

### ***Stabilitatea hidrolitică a probelor***

Stabilitatea hidrolitică a sticlelor sintetizate, determinată în conformitate cu standardul ISO 719-1985, este prezentată în tabelul 3.

Tabelul 3. Cantitățile echivalente de Na<sub>2</sub>O extrase și clasele de stabilitate hidrolitică pentru sticlele celulare cu SiC obținute la 900°C (A1-A5 și G1-G5), respectiv 800°C (C1-C5 și E1-E5).

<b>Probă</b>	<b>Pierdere de alcalii (Na<sub>2</sub>O/gram sticlă) [μg/g]</b>	<b>Clasa de stabilitate</b>
A1	18,455	HGB1
A2	26,942	HGB1
A3	40,125	HGB2
A4	64,233	HGB3
A5	53,955	HGB2
G1	22,333	HGB1
G2	29,450	HGB1
G3	91,145	HGB3
G4	75,643	HGB3
G5	66,784	HGB3
C1	25,114	HGB1
C2	28,447	HGB1
C3	46,445	HGB2
C4	77,155	HGB3
C5	108,997	HGB3
E1	21,625	HGB1
E2	23,322	HGB1
E3	25,455	HGB1
E4	27,815	HGB1
E5	29,783	HGB1

Sensibilitatea acestor sticle la acțiunea apei poate fi explicată prin suprafața mare expusă atacului, datorată porozității acestora. Se poate stabili o bună corelație între cantitățile de Na<sub>2</sub>O echivalent solubilizat și porozitatea probelor, așa cum se observă în figura 6.

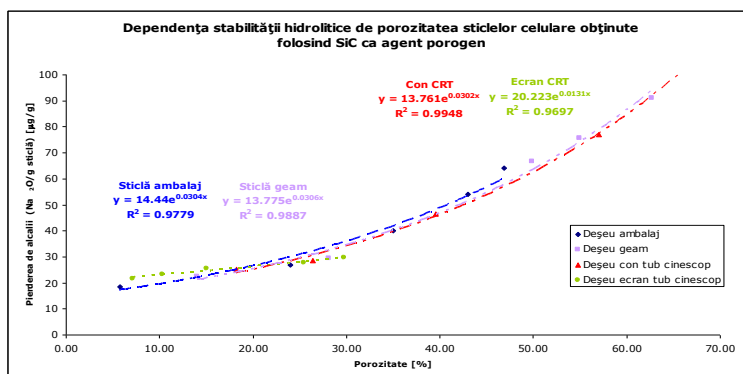


Figura 6. Influența porozității asupra stabilității hidrolitice a probelor obținute obținute la 900°C (deșeurile de sticlă de ambalaj și geam), respectiv 800°C (deșeurile CRT:ecran și con).

Modul de evoluție al stabilității hidrolitice cu porozitatea poate fi explicat prin acțiunea simultană a doi factori concurenți:

- creșterea porozității și deci a suprafeței expuse atacului agresiv al apei,
- scăderea cantității de oxizi alcalini prin substituirea deșeurilor de sticlă cu agent porifer.

Caracterul exponențial al curbelor sugerează influența preponderentă a suprafeței supuse agresiunii chimice asupra stabilității sticlelor celulare obținute.

### **Stabilitatea chimică a sticlelor**

Rezistența sticlelor celulare obținute la atac chimic a fost determinată în conformitate cu American Extraction Procedure Toxicity Test. Ca mediu de atac chimic s-a utilizat apa distilată pH = 7.0, raportul apă:probă fiind de 16:1. Determinările extracției ionice prin solubilizare au fost realizate după 14 și respectiv 28 de zile, utilizând un spectrofotometru de absorbție atomică Varian SpectrAA 110.

În tabelul 4 sunt prezentate cantitățile solubilizate din principalii ioni prezenți în structura sticlelor sintetizate.

Nu au fost înregistrate pierderi prin solubilizare pentru ionii de Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> și Fe<sup>3+</sup> după termenul de 28 de zile.



Tabelul 4. Solubilizarea principalilor ioni din sticlele celulare obținute [%].

Proba	Na <sup>+</sup>		K <sup>+</sup>		Ca <sup>2+</sup>		Mg <sup>2+</sup>		Pb <sup>2+</sup>	
	14 zile	28 zile	14 zile	28 zile	14 zile	28 zile	14 zile	28 zile	14 zile	28 zile
A1	0.014	0.014	SLD	SLD	0.017	0.017	SLD	SLD	SLD	SLD
A2	0.015	0.016	SLD	SLD	0.019	0.020	SLD	SLD	SLD	SLD
A3	0.016	0.016	SLD	SLD	0.022	0.022	SLD	SLD	SLD	SLD
A4	0.019	0.019	SLD	SLD	0.025	0.025	SLD	SLD	SLD	SLD
A5	0.017	0.017	SLD	SLD	0.023	0.024	SLD	SLD	SLD	SLD
G1	0.015	0.015	SLD	SLD	0.011	0.012	SLD	0.011	SLD	SLD
G2	0.016	0.016	SLD	SLD	0.012	0.012	SLD	0.013	SLD	SLD
G3	0.022	0.022	SLD	SLD	0.025	0.024	SLD	0.020	SLD	SLD
G4	0.022	0.022	SLD	SLD	0.020	0.021	SLD	0.017	SLD	SLD
G5	0.019	0.019	SLD	SLD	0.018	0.018	SLD	0.016	SLD	SLD
C1	0.010	0.012	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	0.059	0.059
C2	0.011	0.012	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	0.061	0.062
C3	0.014	0.014	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	0.066	0.067
C4	0.014	0.014	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	0.067	0.068
C5	0.015	0.015	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	0.069	0.070
E1	0.010	0.011	0.012	0.012	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD
E2	0.011	0.012	0.013	0.015	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD
E3	0.013	0.013	0.014	0.015	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD
E4	0.013	0.013	0.017	0.017	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD
E5	0.014	0.014	0.019	0.019	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD

Așa cum s-a aratat anterior pentru cazul stabilității hidrolitice, rezistența la agresiune chimică este în directă corelație cu porozitatea acestor probe care mărește foarte mult suprafața expusă agresiunii chimice. Se observă apariția fenomenului de pasivizare superficială a sticlelor, pierderile ionice după 14 și respectiv 28 de zile având valori apropiate.

Solubilizarea ionilor de Pb<sup>2+</sup> din probele în care s-a utilizat ca deșeu de sticlă partea conică a tubului cinescop se datorează atacului mediului agresiv asupra plumbului, separat prin reducerea Pb<sup>2+</sup> conform reacției:



Prezența acestuia în compoziția probelor C1-C5 a fost confirmată prin difracție RX, fapt ilustrat în figura 7.

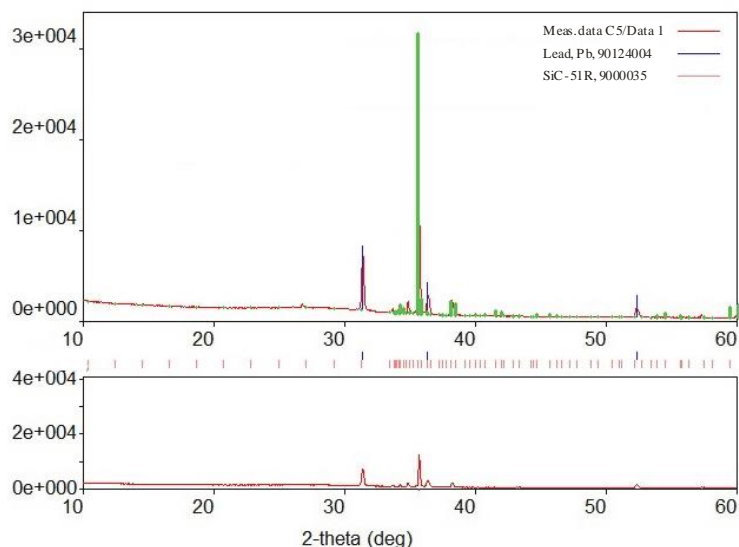


Figura 7. Spectrul de difracție RX pentru proba C5.

Fazele cristaline identificate în setul de probe C1-C5 sunt plumbul și SiC rămas nedescompus.

Pentru a putea fi comparate cu limitele impuse asupra pierderilor maxime admise, valorile pierderilor de  $Pb^{2+}$  prin solubilizare la cele două termene au fost raportate la cantitatea de sticlă rezultatele fiind prezentate în tabelul 5.

Tabelul 5. Pierderile de  $Pb^{2+}$  prin solubilizare raportate la cantitatea de sticlă în probele C1-C5

Proba	$Pb^{2+}$ total solubilizat [mg/kg sticla]	
	14 zile	28 zile
C1	70,961	71,287
C2	74,084	74,458
C3	80,137	80,897
C4	81,355	81,813
C5	83,333	83,875

Pentru toate cele 5 probe, la ambele termene, cantitatea de  $Pb^{2+}$  solubilizată este mai mare decât limita maximă stipulată pentru sticlele celulare de 0,05 mg/kg sticlă, ceea ce limitează utilizările acestor sticle prin prisma caracterului ecologic.

– **Obținerea sticlei celulare din diverse deșuri de sticlă și cenușă de termocentrală**

Deșeurile de sticlă utilizate au provenit de la sticla de ambalaj, menaj și geam. Cantitatea de agent porogen a fost de 10%, valoare pentru care au fost obținute cele mai ridicate valori ale porozității probelor obținute din deșeu de sticlă și SiC. Rețelele de obținere a sticlelor celulare sintetizate sunt prezentate în tabelul 6.

Tabelul 6. Compoziția sticlelor spongioase sintetizate [%]

Proba	Deșeu de sticlă			SiC	Cenușă tip fly ash
	Ambalaj	Menaj	Geam		
S1	80	-	-	10	10
S2	-	80	-	10	10
S3	-	-	80	10	10
S4	70	-	-	10	20
S5	-	70	-	10	20
S6	-	-	70	10	20
S7	60	-	-	10	30
S8	-	60	-	10	30
S9	-	-	60	10	30

Cilindrii obținuți într-un mod similar celui prezentat anterior au fost supuși unui tratament termic de spongiere la o temperatură de 900°C timp de 5 și respectiv 10 minute. Răcirea s-a realizat rapid ( $> 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) de la temperatura de spongiere la 600°C pentru a conserva structura poroasă formată și apoi lent ( $\sim 1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) pe intervalul 600°C-400°C pentru eliminarea tensiunilor din pereții porilor, în final, probele fiind lăsate să se răcească liber până la temperatura camerei.

***Analiza microscopică***

Forma, dimensiunea și distribuția porilor în probele supuse spongierei au fost analizate prin microscopie optică în lumină reflectată, rezultatele obținute fiind ilustrate în figurile 8-10.

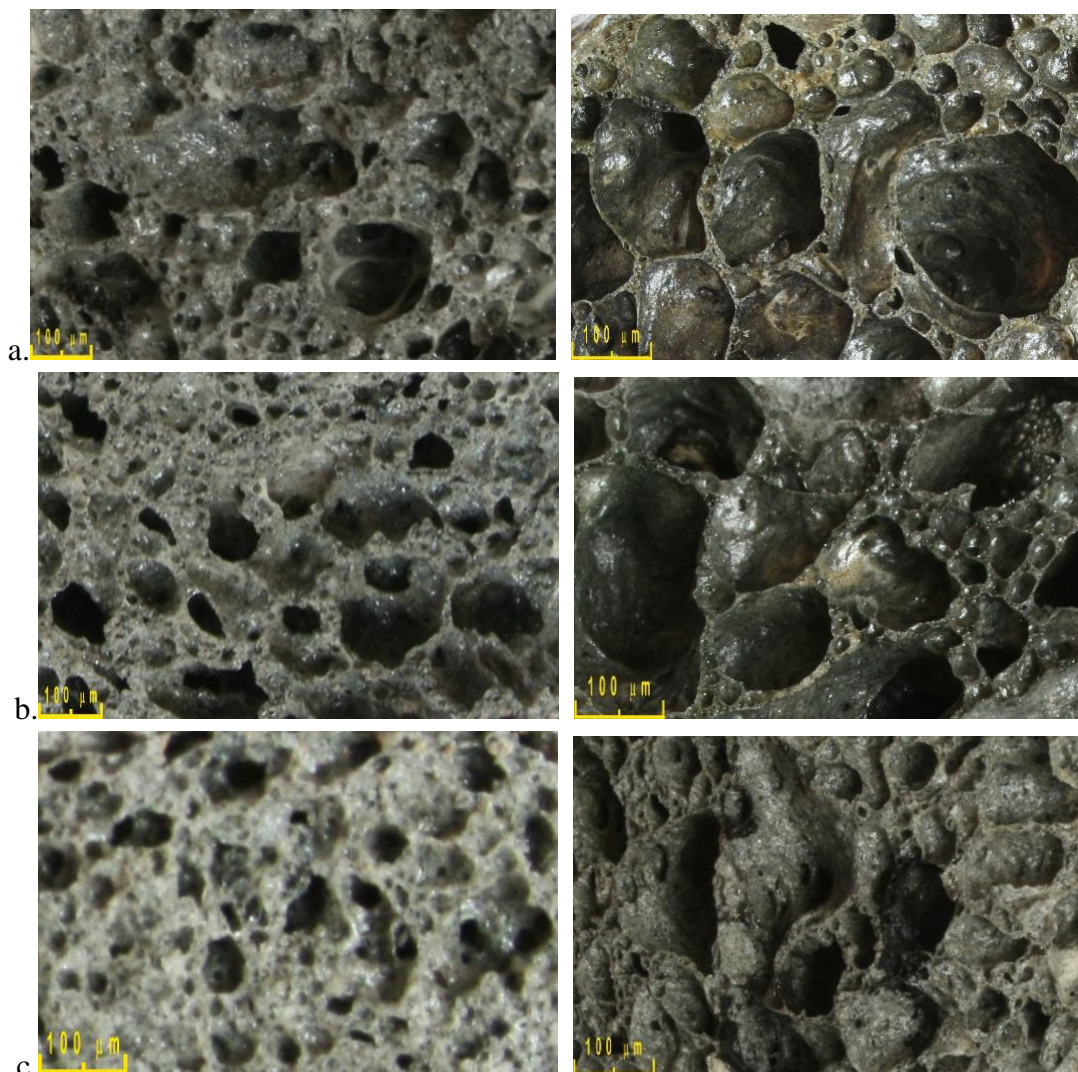


Figura 8. Imagini microscopice (mărire 50x) ale sticlelor celulare obținute la 900°C, timp de 5 și 10 minute pentru probele: a - S1; b - S2; c - S3.

Imaginile microscopice ale probelor S1-S3 pun în evidență efectul timpului de tratament de spongiere asupra structurii poroase dezvoltată în sticle. La un palier de 5 minute de menținere la temperatura de 900°C, toate cele trei probe sunt bine sinterizate prezentând un aspect spongios caracteristic, porii fiind mici ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ), cu o distribuție dimensională relativ uniformă în probă.



Figura 9. Imagini microscopice (mărire 50x) ale sticlelor celulare obținute la 900°C, timp de 5 și respectiv 10 minute pentru probele: a - S4; b - S5; c - S6.

Dublând timpul de tratament de spongierie, apare o creștere a dimensiunii porilor prin coalescență ( $>100 \mu\text{m}$ ), sticlele având o microstructură neomogenă, caracterizată printr-o distribuție neuniformă a dimensiunii porilor.

Setul de probe S4-S6, în care a fost dublat conținutul de cenușă în defavoarea deșeurilor de sticlă, prezintă, după tratamentul termic de spongierie efectuat la 900°C, timp de 5 minute, un grad redus de sinterizare, ce conduce la o fragilitate mare a probelor. Imaginile microscopice ale acestora pun în evidență o structură neomogenă și prezentând microfisuri.

După 10 minute de tratament termic, probele sunt bine sinterizate, prezentând o structură poroasă relativ omogenă în cazul probei S4 și neomogenă pentru proba S5, ambele conținând pori mici, cu dimensiuni cuprinse între 50-100  $\mu\text{m}$ . Folosirea

deșeului de sticlă de geam conduce la obținerea unei structuri poroase neomogene, având o largă distribuție dimensională a porilor.

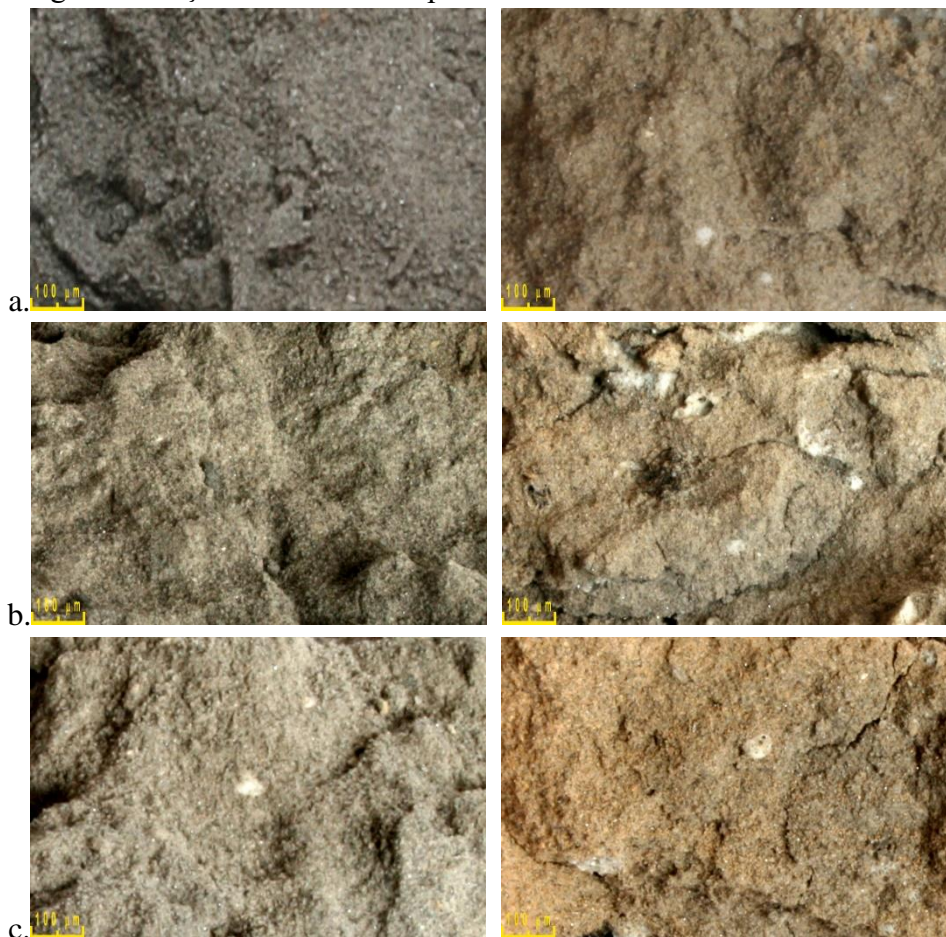


Figura 10. Imagini microscopice (mărire 50x) ale sticlelor celulare obținute la 900°C, timp de 5 și 10 minute pentru probele: a - S7; b - S8; c - S9.

Setul de probe S7-S9, în care raportul deșeu de sticlă:SiC:cenușă a fost de 60:10:30, prezintă atât în urma tratamentului termic de spongierie efectuat la 900°C, timp de 5 minute, cât și după dublarea acestui timp un grad redus de sinterizare, ce conduce la o fragilitate mare a probelor. Imaginile microscopice ale acestora evidențiază o structură lipsită de pori, neomogenă și prezentând microfisuri, aceste probe neputând fi încadrate în grupul sticlelor celulare.

#### ***Caracteristicile de compactitate a probelor***

Valorile caracteristicilor de compactitate măsurate pentru probele sintetizate sunt prezentate în tabelul 7.

Tabelul 7. Caracteristicile de compactitate ale sticlelor celulare cu cenușă și SiC.

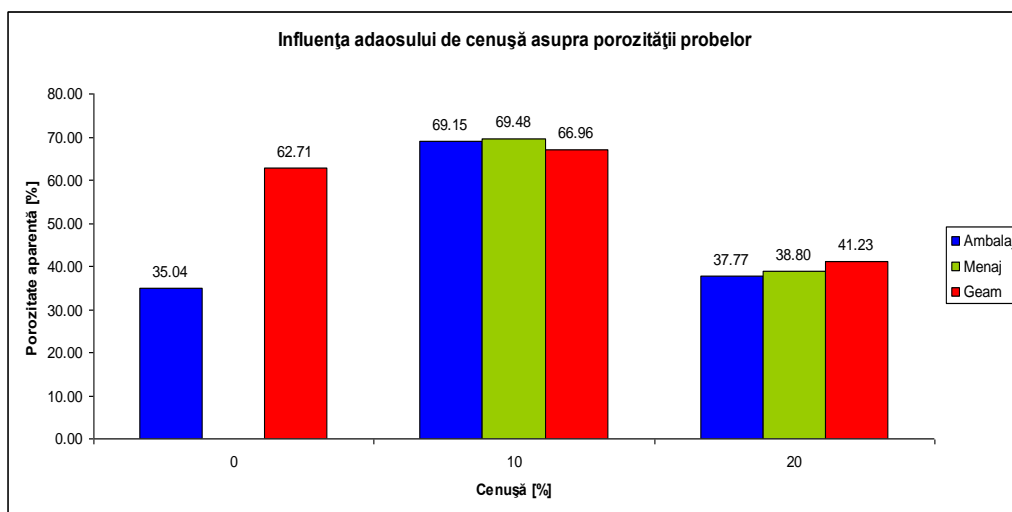
Proba	Caracteristici de compactitate			
	Porozitate aparentă [%]		Densitate aparentă [g/cm <sup>3</sup> ]	
	5 minute	10 minute	5 minute	10 minute
S1	53,31	69,15	0,73	0,52
S2	52,33	69,48	0,74	0,51
S3	50,10	66,96	0,78	0,55
S4	-	37,77	-	1,22
S5	-	38,80	-	1,19
S6	-	41,23	-	1,03

Probele S4-S6 obținute în urma unui tratament de spongiere de 5 minute, extrem de friabile și fără o structură poroasă, în urma absorbției de apă efectuată sub vid în scopul saturării porilor s-au pulverizat.

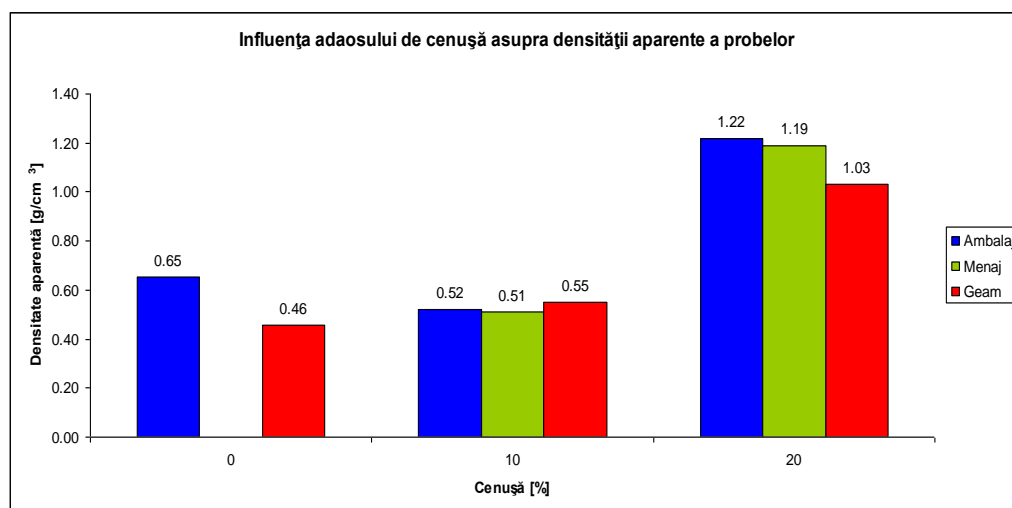
Dublarea timpului de tratament termic are ca rezultat o creștere între 15,8-17,1% a porozității, în condițiile în care, așa cum a fost pus în evidență prin microscopie, structura poroasă devine neomogenă, fiind alcătuită din pori cu dimensiuni foarte diferite.

Efectul cantității de cenușă înglobată în sticla celulară asupra caracteristicilor de compactitate ale acesteia sunt ilustrate grafic în figura 11, folosind valorile porozității aparente și respectiv a densității aparente determinate anterior pentru sticlele A3 și G3, conținând doar deșeuri de sticlă și 10% SiC ca agent porogen.

Se observă un efect favorabil al adaosului de 10% cenușă în compoziția acestor probe, care duce la o creștere a porozității aparente și concomitent o scădere a densității aparente a probelor. Acest mod de comportare se datorează acțiunii porogene a cenușii datorate degajării de gaze rezultate prin arderea carbonului așa cum se observă pe curba ATD prezentată în figura 12, realizată folosind un aparat Netzsch-STA 449C TG/DTA în flux de aer uscat cu debitul 20 mL.min<sup>-1</sup> pentru viteza de încălzire de 10°C·min<sup>-1</sup>, folosind creuzet de platină.



a.



b.

Figura 11. Influența cantității de cenușă asupra caracteristicilor de compactitate ale probelor obținute: a. porozitatea aparentă (%), b. densitatea aparentă ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).



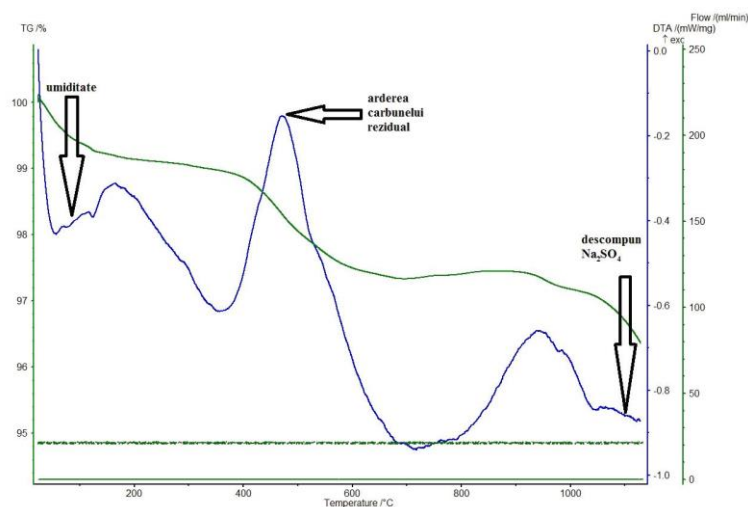


Figura 12. Analiza termică a cenușii de tip fly ash utilizate.

Se disting trei procese termice pe domeniul de temperatură considerat. În prima etapă pe domeniul 20 - 110°C are loc eliminarea apei prezentă ca umiditate în cenușă. Cel de-al doilea proces termic este pus pe seama arderii carbonului rămas din procesul primar de combustie al cărbunelui. Acest proces este pus în evidență pe curba DTA de un efect exoterm în intervalul de temperatură de 450 - 650°C, cu pierderea de masă pe curba TG. Un ultim efect endoterm la temperatura de cca. 1100°C este pus pe seama descompunerii  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Reținerea gazelor generate prin arderea carbonului din compoziția cenușii în sticlă este posibilă întrucât aceasta este suficient de fluidă,  $T_g$  pentru cele trei sticle precursor utilizate fiind cuprins între 540°C și 580°C, așa cum este ilustrat în figura 13.

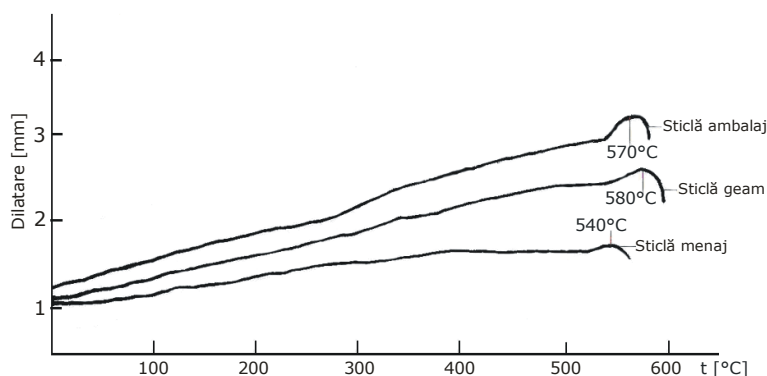


Figura 13. Valorile  $T_g$  determinate din curbele dilatometrice pentru cele trei tipuri de deșuri de sticlă utilizate.

Folosirea unei cantități mai ridicate de cenușă în probele S4-S6 a dus la o porozitate mai mică comparativ cu probele anterioare datorită unei retenții mai reduse a gazelor în probe, acestea conținând o cantitate de sticlă mai redusă comparativ cu probele S1-S3.

### ***Stabilitatea hidrolitică a probelor***

Stabilitatea hidrolitică a sticlelor sintetizate a fost determinată în conformitate cu standardul ISO 719-1985, valorile obținute fiind prezentate în tabelul 8.

Tabelul 8. Cantitățile echivalente de Na<sub>2</sub>O extrase și clasele de stabilitate hidrolitică pentru sticlele celulare cu cenușă și SiC.

Proba	Pierderea de alcalii (Na <sub>2</sub> O/gram sticla) [μg/g]		Clasa de stabilitate
	5 minute	10 minute	
S1	121	108	HGB3
S2	118	105	HGB3
S3	114	102	HGB3
S4	-	128	HGB3
S5	-	125	HGB3
S6	-	123	HGB3

Toate sticlele investigate aparțin clasei de stabilitate HGB3. În cazul setului de probe S1-S3, pentru un timp de tratament termic de spongierie de 5 minute, gradul mai redus de sinterizare duce la o încapsulare mai redusă a particulelor de cenușă și deci la o sensibilitate mai ridicată față de atacul agresiv al apei. Dublarea timpului de tratament duce la o creștere a gradului de încapsulare a cenușii și consecutiv la o stabilitate hidrolitică superioară.

În cazul probelor S4-S6, valorile mai mari ale cantității de alcalii solubilizate se datorează cantității mai ridicate de cenușă din compoziție, care poate fi încapsulată mai greu de către sticlă, cenușa fiind mult mai sensibilă la agresiune chimică comparativ cu sticla.

Efectul cenușii asupra stabilității hidrolitice a sticlelor sintetizate este prezentat în figura 14, folosind datele determinate anterior pentru sticlele A3 și G3, conținând doar deșeuri de sticlă și 10% SiC ca agent porogen.

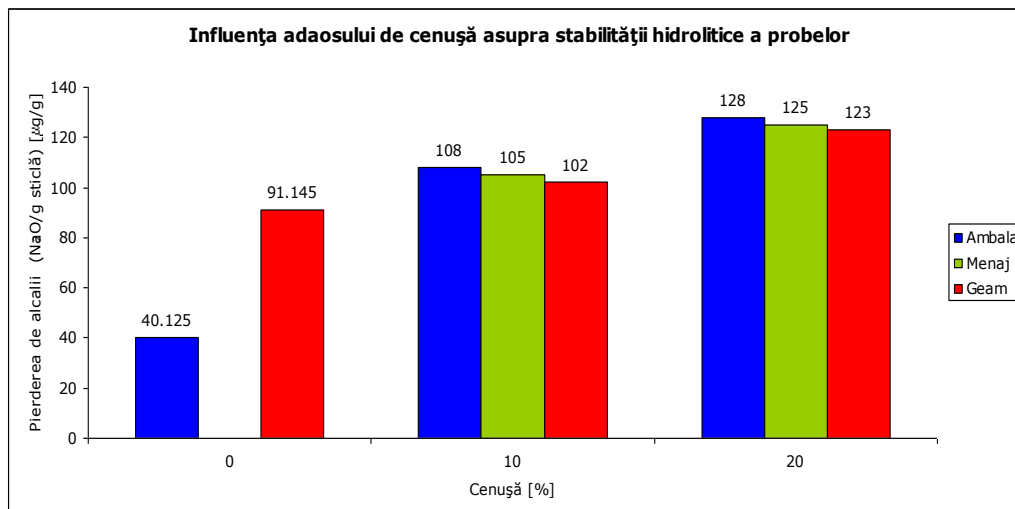


Figura 14. Influența cantității de cenușă asupra stabilității hidrolitice a probelor obținute.

Introducerea cenușii are ca efect o creștere a pierderilor de alcalii față de probele martor fără cenușă datorită solubilizării acestora din particulele de cenușă rămase neîncapsulate în structura sticlei celulare.

#### **Stabilitatea chimică a sticlelor**

Rezistența sticlelor celulare obținute la atac chimic a fost determinată în conformitate cu American Extraction Procedure Toxicity Test, cantitățile solubilizate din ionii prezenți în structura sticlelor sintetizate la temperatura de 900°C timp de 10 minute fiind prezentate în tabelul 9.

Tabelul 9. Solubilizarea principalilor ioni din sticlele celulare obținute

Proba	Na <sup>+</sup>		K <sup>+</sup>		Ca <sup>2+</sup>		Mg <sup>2+</sup>		Fe <sup>3+</sup>	
	14 zile	28 zile	14 zile	28 zile	14 zile	28 zile	14 zile	28 zile	14 zile	28 zile
S1	0.011	0.014	SLD	SLD	0.031	0.032	SLD	SLD	SLD	SLD
S2	0.014	0.014	SLD	SLD	0.050	0.050	SLD	SLD	SLD	SLD
S3	0.012	0.012	SLD	SLD	0.045	0.050	0.015	0.015	SLD	SLD
S4	0.015	0.015	SLD	SLD	0.064	0.070	SLD	SLD	0.021	0.030
S5	0.016	0.017	0.012	0.013	0.074	0.089	SLD	SLD	0.022	0.025
S6	0.012	0.012	0.009	0.011	0.084	0.090	0.011	0.012	0.032	0.034

Pentru toate sticlele, valoarea solubilizării ionilor la ambele termene este sub 0,1%. Lipsa pierderilor de Fe<sup>3+</sup> și valorile mai reduse pentru cantitățile de ioni de Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> și Mg<sup>2+</sup> solubilizate din probele S1-S3 comparativ cu S4-S6 sugerează

gradul mai bun de încapsulare a granulelor de cenușă în primul set de probe, confirmând faptul că raportul optim deșeu de sticlă:SiC:cenușă este de 80:10:10 (% gravimetrice).

Niciunul dintre ionii considerați periculoși și având stipulate limite maxime de solubilizare nu a fost identificat în soluția de extracție, sticlele celulare sintetizate fiind astfel considerate inerte din punct de vedere al emisiilor în mediu.

### **Conductivitatea termică a sticlelor**

Această proprietate descrie capacitatea unui material de a conduce căldura atunci când este supus unui gradient de temperatură. Ecuația care exprimă fluxul de căldură  $Q$  transferat prin conductivitate prin secțiunea transversală  $A$  perpendiculară pe direcția fluxului, în regim staționar, sub efectul gradientului de temperatură  $\frac{\partial T}{\partial t}$  se

numeste *legea Fourier*:

$$Q = -\lambda A \frac{\partial T}{\partial t}$$

unde:  $\lambda$  reprezintă coeficientul de conductivitate termică (W/mK).

Măsurarea conductivității termice a sticlelor celulare sintetizate a fost realizată folosind un analizor de conductivitate termică tip Tci C-Therm TH-LKM senzor cu reflexie a căldurii, rezultatele fiind prezentate în figura 15.

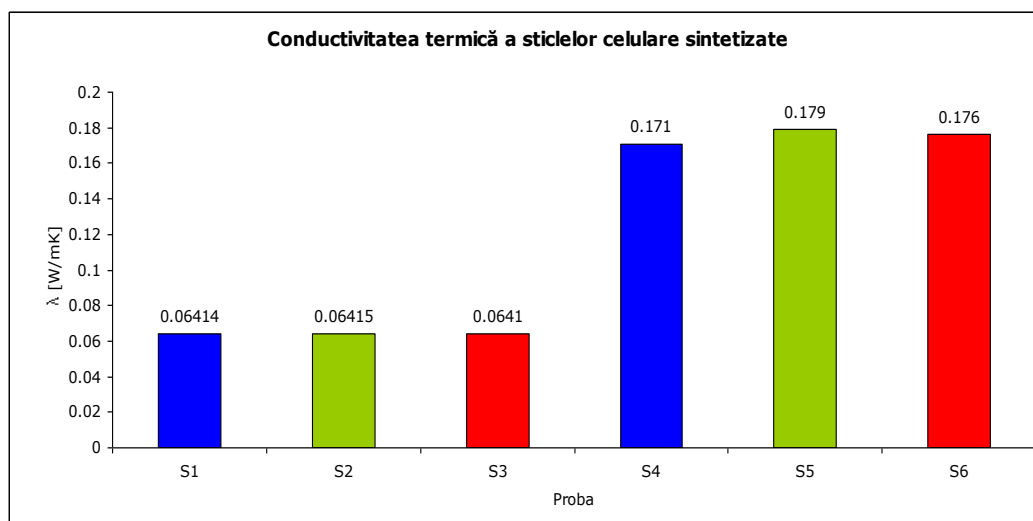


Figura 15. Conductivitatea termică a probelor obținute la 900°C timp de 10 minute.

Toate sticlele pot fi clasificate în grupa materialelor izolatoare, având conductivitate termică mai mică decât 0.25 W/mK. Probele S1-S3, corespunzătoare raportului gravimetric deșeu de sticlă:SiC:cenușă 80:10:10, având conductivități termice mai mici sunt materiale izolatoare mai bune comparativ cu probele S4-S6, cu

un conținut dublu de cenușă în compoziție, fiind comparabile cu sticlele celulare industriale.

Influența porozității asupra proprietăților de izolare termică pentru sticlele celulare studiate este prezentată în figura 16.

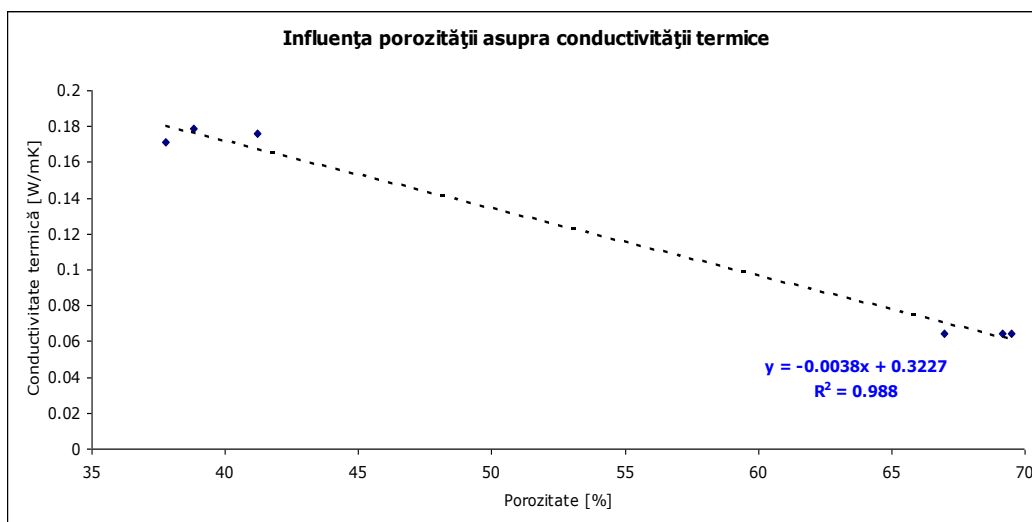


Figura 16. Influența porozității asupra conductivității termice a probelor obținute.

Se observă o dependență cvasiliniară a conductivității termice de porozitatea probelor aceasta fiind cuprinsă între limitele date de cele două faze principale care alcătuiesc materialul poros: sticla ( $\lambda = 0.75-1.45$  W/mK) și respectiv aerul ( $\lambda = 0.023$  W/mK).

– **Obținerea sticlei celulare din diverse deșuri de sticlă și gips**

Rețetele de obținere a sticlelor spongioase sintetizate sunt prezentate în tabelul 10.

Tabelul 10. Compoziția sticlelor spongioase sintetizate [%]

Proba	Deșeu sticlă		Deșeu gips
	Geam	Ambalaj	
1.1	96,97	-	3,03
1.2	-	96,97	3,03
2.1	94,12	-	5,88
2.2	-	94,12	5,88
3.1	91,43	-	8,57
3.2	-	91,43	8,57
4.1	88,89	-	11,11
4.2	-	88,89	11,11
5.1	84,21	-	15,79
5.2	-	84,21	15,79

***Analiza microscopică***

Forma, dimensiunea și distribuția porilor în probele supuse spongierii la temperatura de 900°C au fost analizate prin microscopie optică în lumină reflectată, rezultatele obținute fiind ilustrate în figurile 17 și 18.

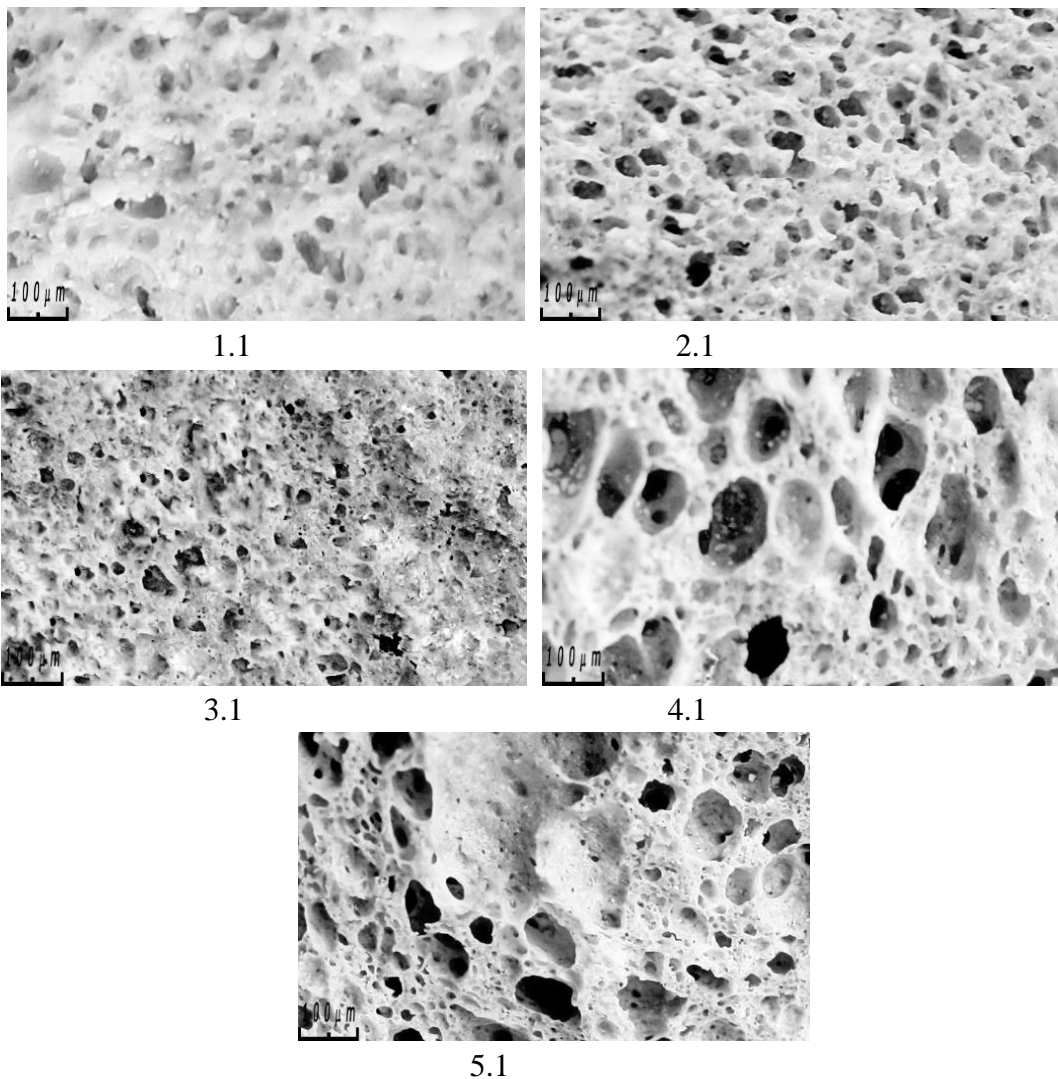


Figura 17. Imagini microscopice (mărire 50x) ale probelor obținute plecând de la deșeu de sticlă de geam.

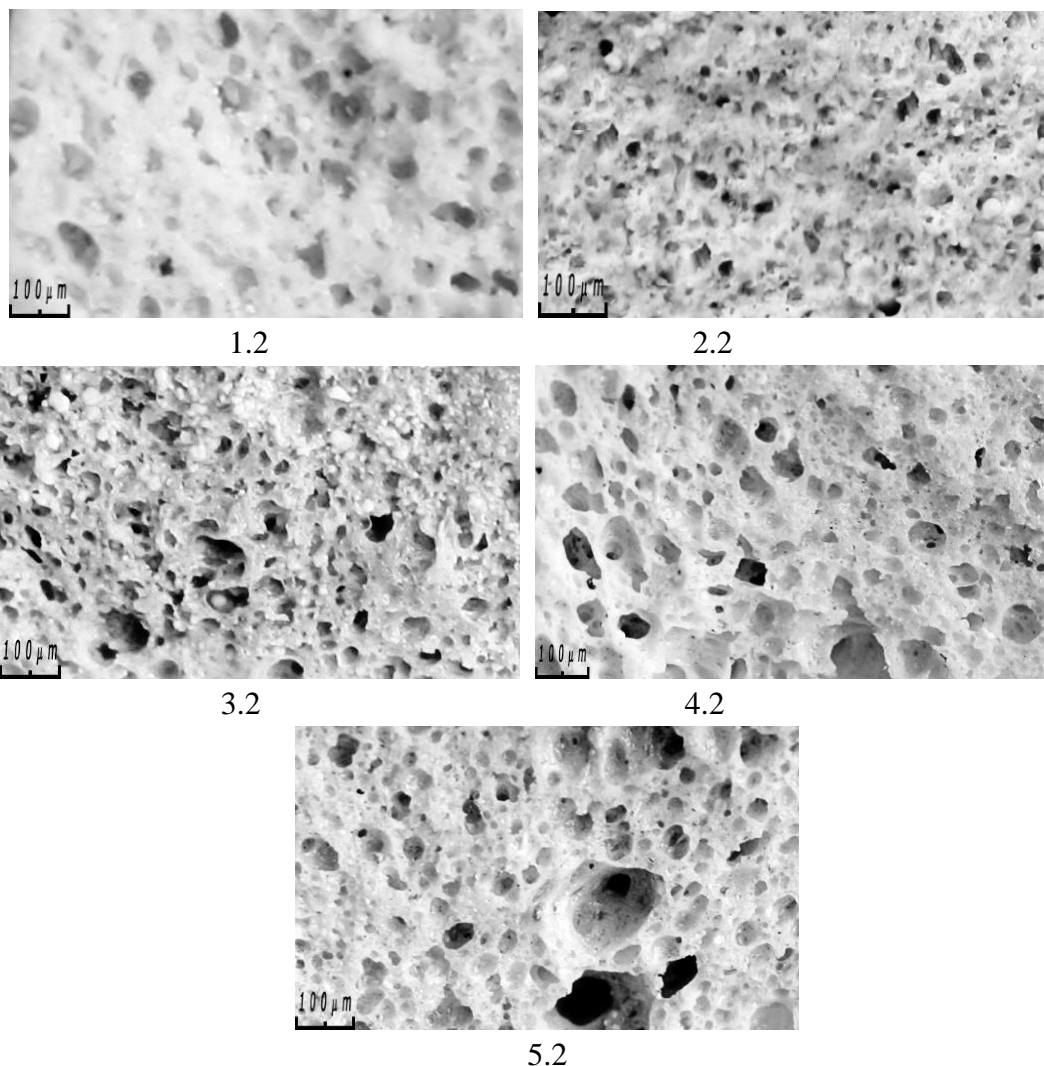


Figura 18. Imagini microscopice (mărire 50x) ale probelor obținute plecând de la deșeu de sticlă de ambalaj.

Imaginile microscopice pun în evidență efectul adaosului de agent porogen asupra structurii poroase dezvoltate în probe. Aceasta se dezvoltă încă începând de la un adaos de 3,03% deșeu de gips, însă are un caracter neuniform. Probele 1.2 și 2.2, în care s-a utilizat 5,88% gips este alcătuită din pori mici (între 50-100 μm în cazul sticlei de geam și ~100 μm pentru sticla de ambalaj), cu dimensiuni apropiate și relativ uniform distribuiți în volumul probei. Depășirea acestei concentrații de agent porogen duce la coalescența porilor mici cu formarea unor pori cu dimensiuni peste 100 μm, având o distribuție dimensională largă în probă, efectul intensificându-se cu creșterea adaosului de gips.



### Caracteristicile de compactitate a probelor

Efectul temperaturii de spongierie asupra indicilor de compactitate ale probelor studiate este prezentat grafic, pentru cazul probelor 1.1 și 2.1 în figura 19.

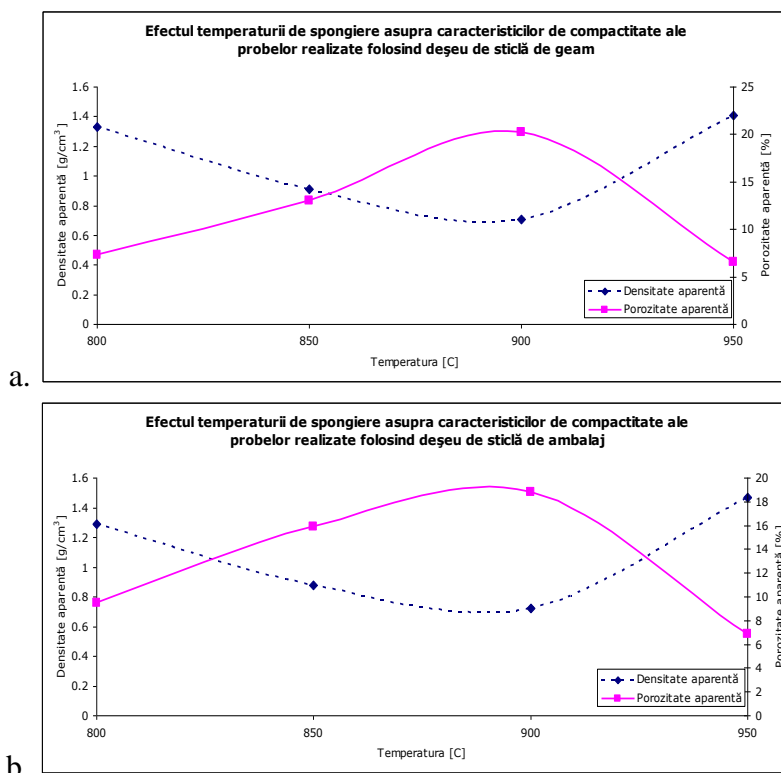


Figura 19. Influența temperaturii de spongierie asupra caracteristicilor de compactitate ale probelor obținute folosind deșeuri de:  
a. sticlă de geam,  
b. sticlă de ambalaj.

Rezultatele obținute confirmă alegerea temperaturii de 900°C ca fiind optimă din punct de vedere al caracteristicilor de compactitate a sticlelor celulare sintetizate.

Valorile porozității aparente și a densității aparente, măsurate pentru probele 1.1-1.5 și respectiv 2.1-2.5, în condițiile prezentate în capitolul 3.5.1.3, sunt prezentate în tabelul 11.

Tabelul 11. Caracteristicile de compactitate ale sticlelor celulare sintetizate.

Probă	Porozitate aparentă	
	[%]	[g/cm <sup>3</sup> ]
1.1	20,19	0,71
1.2	54,54	0,47
1.3	53,13	0,49
1.4	44,54	0,56
1.5	38,53	0,61
2.1	18,77	0,72
2.2	51,75	0,51
2.3	49,97	0,54
2.4	35,63	0,59
2.5	22,77	0,68

Dependența acestor caracteristici de cantitatea de agent porogen utilizată este ilustrată grafic în figura 20.

Probele obținute atât plecând de la deșeurile de sticlă de geam cât și de la cel de sticlă de ambalaj prezintă o evoluție similară a dependenței indicilor de compactitate de cantitatea de deșeu de gips folosit ca agent porogen. Concentrația optimă a acestuia este de 5,88%, pentru care porozitatea aparentă este de 53,13% la utilizarea sticlei de geam și respectiv 51,75% pentru cea de ambalaj. Depășirea acestei concentrații a agentului porogen duce la scăderea porozității aparente și creșterea în consecință a densității aparente a probelor, fapt datorat fenomenului de licuație a porilor mici cu formarea unui număr mai redus de pori mari având o grosime a pereților mai mare.

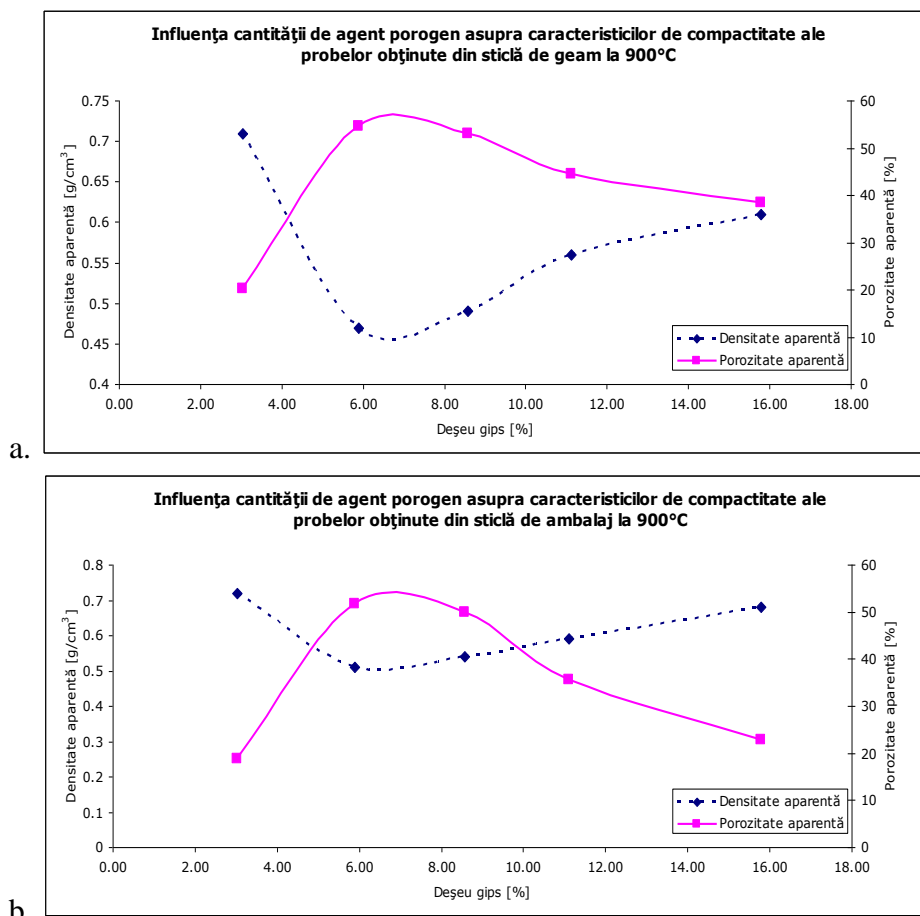


Figura 20. Influența cantității de agent porogen asupra caracteristicilor de compactitate ale probelor obținute folosind deșeuri de:

- sticlă de geam,
- sticlă de ambalaj.

### ***Stabilitatea hidrolitică a probelor***

Stabilitatea hidrolitică a sticlelor sintetizate a fost determinată în conformitate cu standardul ISO 719-1985, valorile obținute fiind prezentate în tabelul 12.

Sticlele celulare obținute aparțin claselor de stabilitate HGB1-HGB3.

Valorile obținute pot fi explicate ținând cont de porozitatea probelor care, prin mărirea suprafeței expuse agresiunii chimice, duce la creșteri ale extracției prin solubilizare a alcaliilor din probe, această dependență fiind ilustrată în figura 21.

Tabelul 12. Cantitățile echivalente de Na<sub>2</sub>O extrase și clasele de stabilitate hidrolitică pentru probele sintetizate.

Probă	Pierdere de alcalii (Na <sub>2</sub> O/gram sticlă) [μg/g]	Clasa de stabilitate
1.1	36,165	HGB2
1.2	117,442	HGB3
1.3	116,825	HGB3
1.4	88,232	HGB3
1.5	69,125	HGB3
2.1	28,443	HGB1
2.2	105,216	HGB3
2.3	96,455	HGB3
2.4	64,859	HGB3
2.5	36,128	HGB2

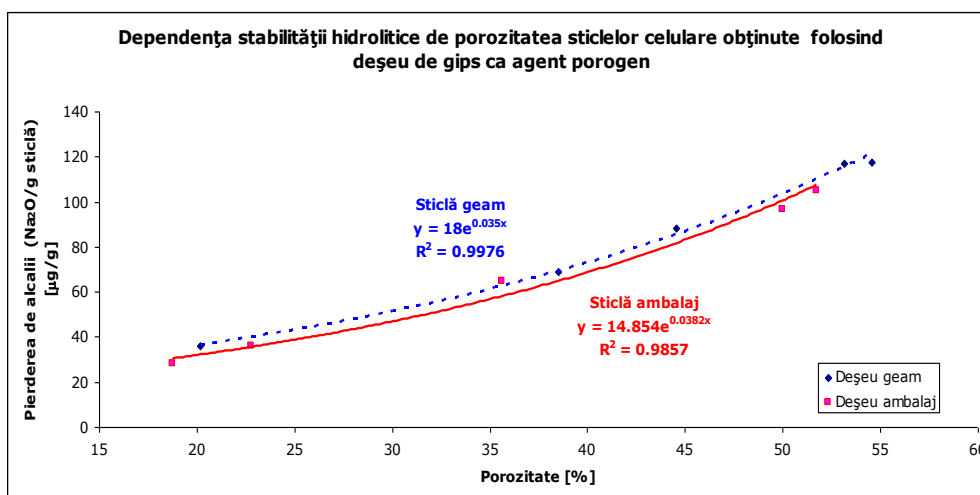


Figura 21. Influența porozității asupra stabilității hidrolitice a probelor obținute.

Modul exponențial de creștere a solubilizării ionilor alcalini odată cu creșterea porozității acestor sticle celulare confirmă efectul preponderent al măririi suprafeței de atac asupra scăderii stabilității hidrolitice, față de efectul scăderii cantității de Na<sub>2</sub>O din sticle odată cu substituirea deșeurii de sticlă cu cel de gips.

### Stabilitatea chimică a sticlelor

S-a determinat rezistența sticlelor celulare obținute la atac chimic. În tabelul 13 sunt prezentate cantitățile solubilizate din principalii ioni prezenți în structura sticlelor sintetizate.

Tabelul 13. Solubilizarea principalilor ioni din sticlele celulare obținute [%].

Proba	Na <sup>+</sup>		Ca <sup>2+</sup>		Mg <sup>2+</sup>	
	14 zile	28 zile	14 zile	28 zile	14 zile	28 zile
1.1	0,141	0,142	0,266	0,268	SLD	0.011
1.2	0,220	0,222	0,335	0,337	SLD	0.015
1.3	0,219	0,220	0,340	0,356	SLD	0.014
1.4	0,184	0,185	0,468	0,478	SLD	0.014
1.5	0,165	0,167	0,694	0,701	SLD	0.013
2.1	0,111	0,121	0,229	0,242	SLD	SLD
2.2	0,215	0,219	0,347	0,349	SLD	SLD
2.3	0,197	0,199	0,352	0,388	SLD	SLD
2.4	0,169	0,170	0,488	0,516	SLD	SLD
2.5	0,143	0,144	0,701	0,734	SLD	SLD

Nu au fost înregistrate pierderi prin solubilizare pentru ionii de K<sup>+</sup> și Fe<sup>3+</sup> sau a altor ioni cu potențial toxic față de mediu după termenul de 28 de zile.

Solubilizarea principalilor doi ioni Na<sup>+</sup> și respectiv Ca<sup>2+</sup> se petrece după două mecanisme diferite. În cazul ionului alcalin, pierderile prin solubilizare sunt prezentate în figura 22.

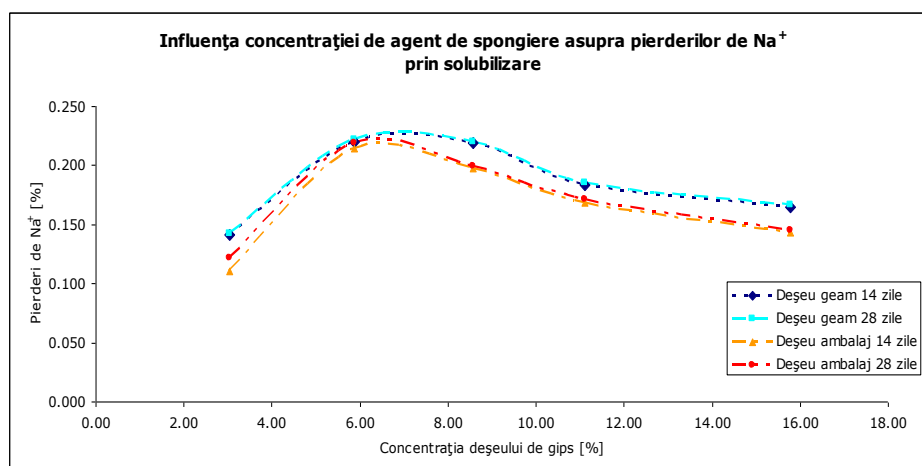


Figura 22. Influența cantității de agent porogen asupra pierderilor de Na<sup>+</sup> prin solubilizare din probele obținute.

Acest mod de evoluție, în acord cu evoluția porozității probelor în funcție de cantitatea de agent porifer (figura 23), confirmă influența preponderentă a porozității asupra cantității de ioni de  $\text{Na}^+$  solubilizați.

În cazul pierderilor de ioni  $\text{Ca}^{2+}$  prin solubilizare, dependența de cantitatea de agent de spongierie utilizată este prezentată în figura 23.

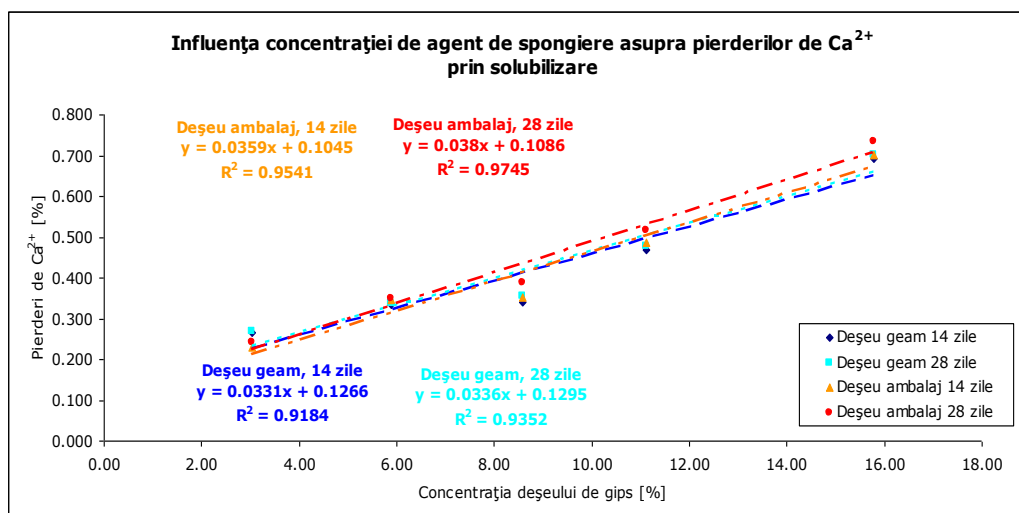


Figura 23. Influența cantității de agent porogen asupra pierderilor de  $\text{Ca}^{2+}$  prin solubilizare din probele obținute.

În acest caz se observă o dependență cvasiliniară ( $R^2$  fiind cuprins între 0.918-0.974) a pierderilor prin solubilizare de  $\text{Ca}^{2+}$  din sticlă de concentrația deșeurii de gips, ceea ce sugerează influența preponderentă a agentului porifer folosit, gipsul fiind principalul vector de introducere a  $\text{Ca}^{2+}$  în sticlele celulare sintetizate. Ionii de calciu introduși cu deșeurile de sticlă, legați direct în matricea vitroasă sunt mai puțin expuși atacului chimic.

Pentru ambele grupuri de sticle spongioase, 1.1-1.5 și 2.1-2.5, se observă apariția fenomenului de pasivizare superficială a sticlelor, pierderile ionice după 14 și respectiv 28 de zile având valori apropiate.

### ***Conductivitatea termică a sticlelor***

Rezultatele măsurătorilor conductivității termice a sticlelor celulare sintetizate sunt prezentate în figura 24.

Toate sticlele pot fi clasificate în grupa materialelor izolatoare, având conductivitate termică mai mică decât 0,25 W/mK.

Influența porozității asupra proprietăților de izolare termică pentru sticlele celulare studiate este prezentată în figura 25.

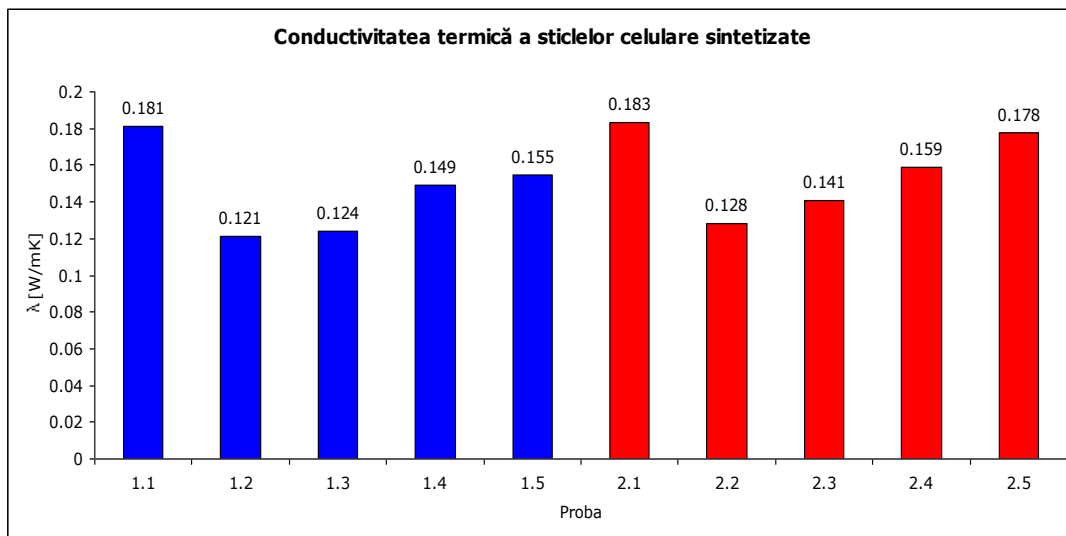


Figura 24. Conductivitatea termică a probelor obținute.

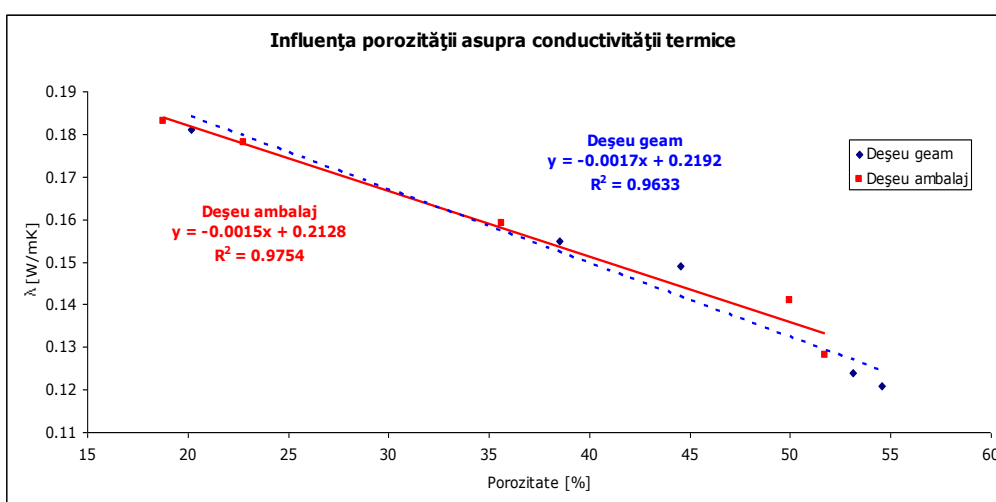


Figura 25. Influența porozității asupra conductivității termice a probelor obținute.

Pentru ambele tipuri de deșuri de sticlă utilizate se observă o dependență cvasiliniară ( $R^2$  variind între 0.963-0.975) a conductivității termice de porozitatea probelor aceasta fiind cuprinsă între limitele date de cele două faze principale care alcătuiesc materialul poros: sticla ( $\lambda = 0,75-1,45$  W/mK) și respectiv aerul ( $\lambda = 0,023$  W/mK).

– **Obținerea maselor ceramice vitroase**

Masele ceramice obținute în cadrul studiilor anterioare se regăsesc în tabelele 14 și 15.

Tabelul 14. Rețete de obținere a maselor ceramic vitroase plecând de la deșeurile de sticlă de geam și caolin

<b>Nr. probă</b>	<b>Sticlă geam [%]</b>	<b>Caolin [%]</b>
P1	60	40
P2	70	30
P3	80	20

Tabelul 15. Rețete de obținere a maselor ceramic vitroase plecând de la deșeurile de sticlă de con și caolin

<b>Nr. probă</b>	<b>Sticlă con [%]</b>	<b>Caolin [%]</b>
P4	60	40
P5	70	30
P6	80	20

Arderea s-a realizat într-un cuptor electric cu bare de silită la 900, 1000 și respectiv 1100°C, timp de 60 de minute. Probele obținute la diferite temperaturi de ardere sunt prezentate în figurile 26-28.



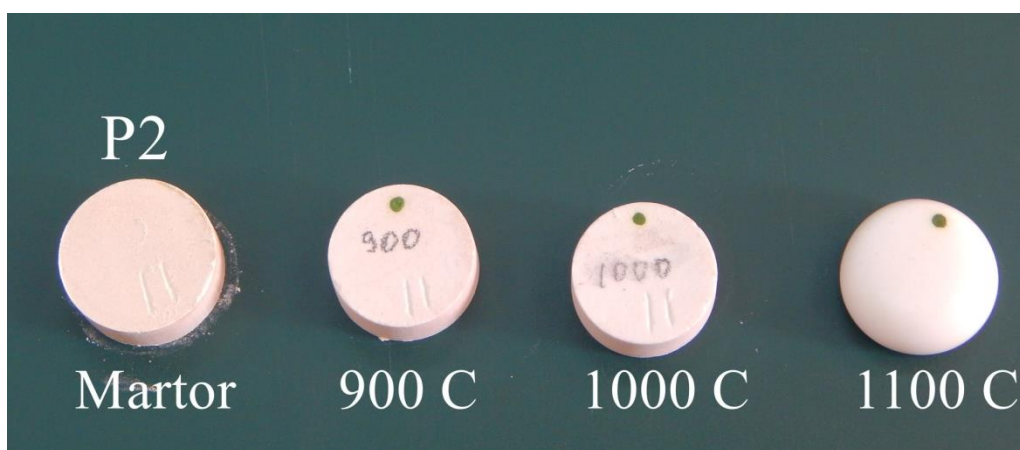
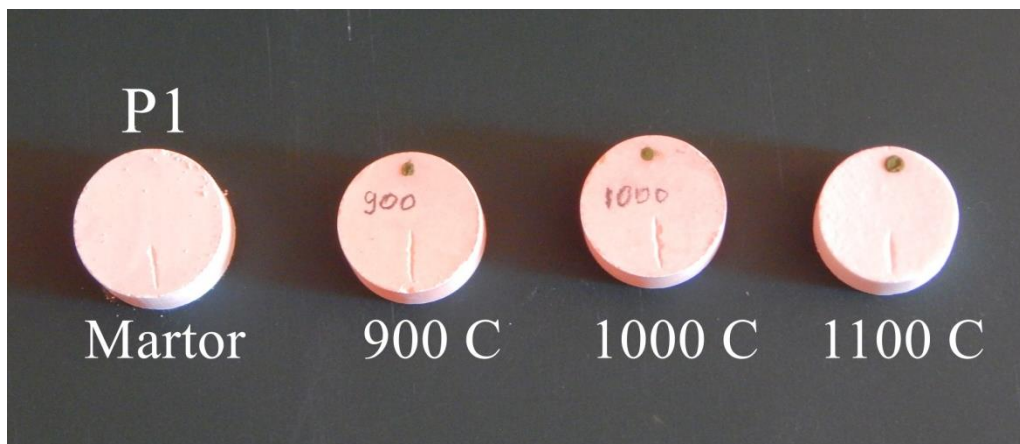


Figura 26. Masele ceramic-vitroase sintetizate la diferite temperaturi de ardere

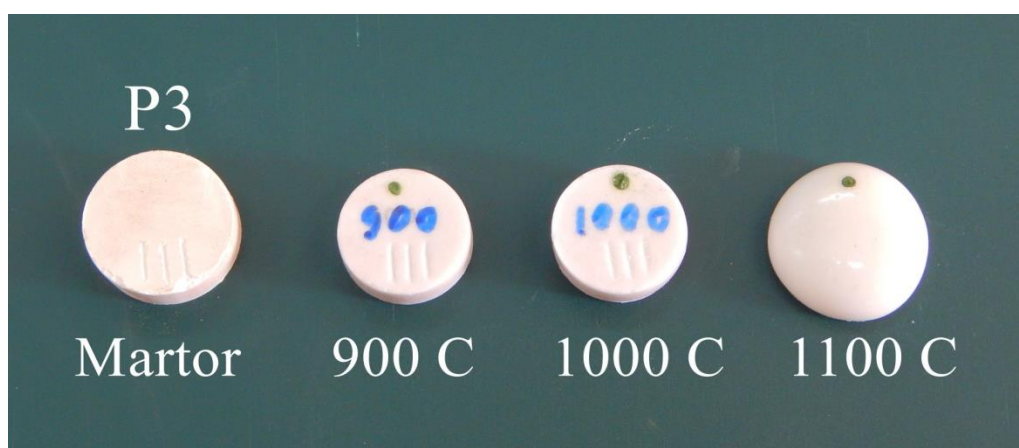




Figura 27. Masele ceramic-vitroase sintetizate la diferite temperaturi de ardere

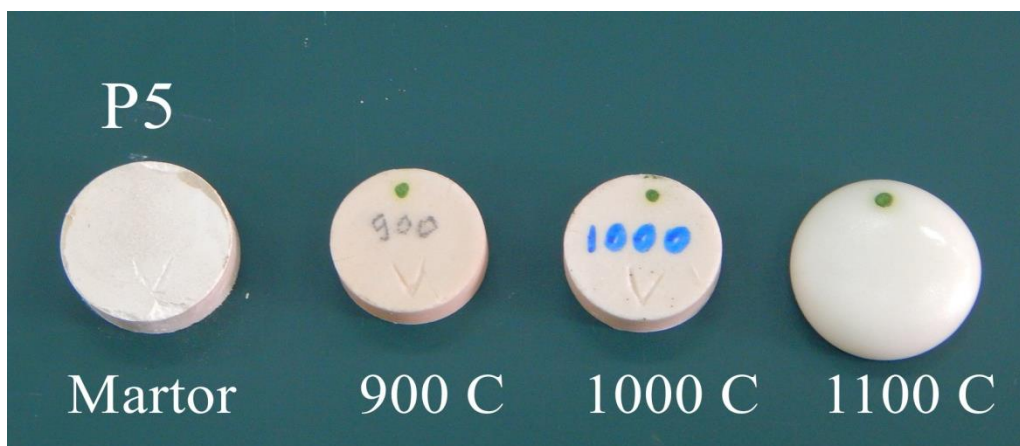
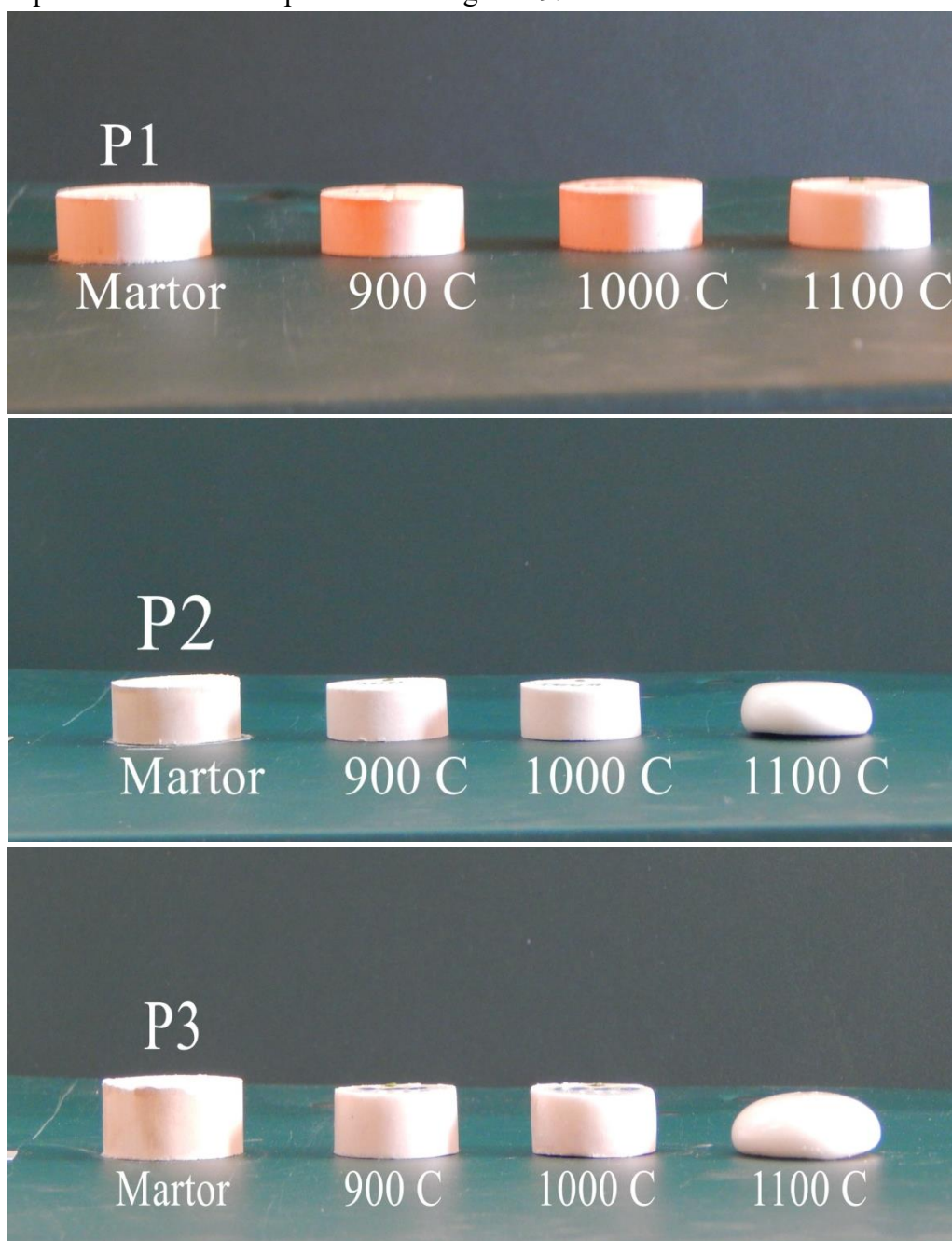


Figura 28. Masele ceramic-vitroase sintetizate la diferite temperaturi de ardere

Probele obținute au fost caracterizate din punct de vedere al contracțiilor la ardere a porozității și a proprietăților mecanice.

### *Contractia la ardere*

Apariția contracțiilor la ardere se datorează modificărilor structurale ce au loc în timpul tratamentului termic. Evoluția contracțiilor cu temperatura de ardere pentru probele studiate este prezentată în figura 29.



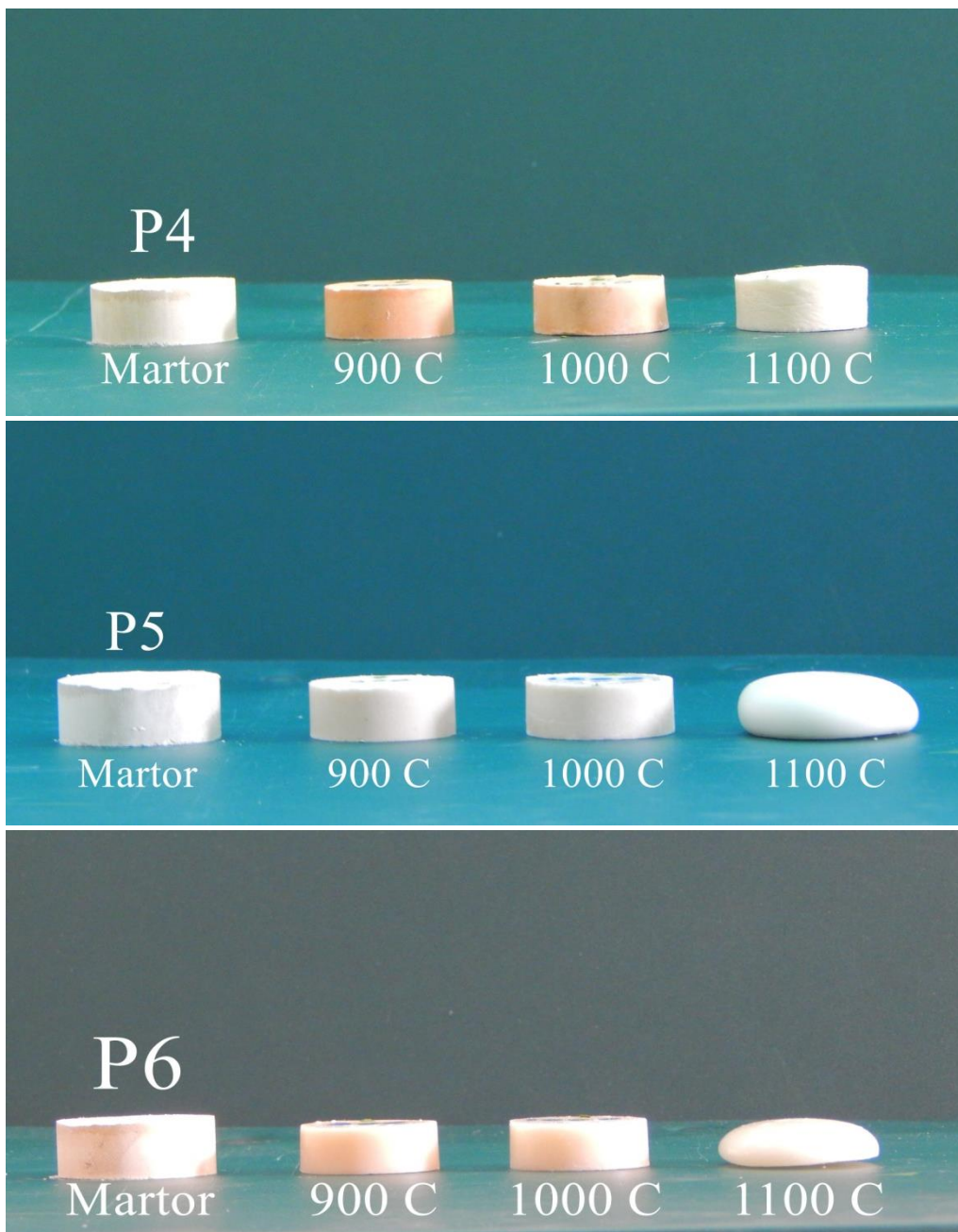
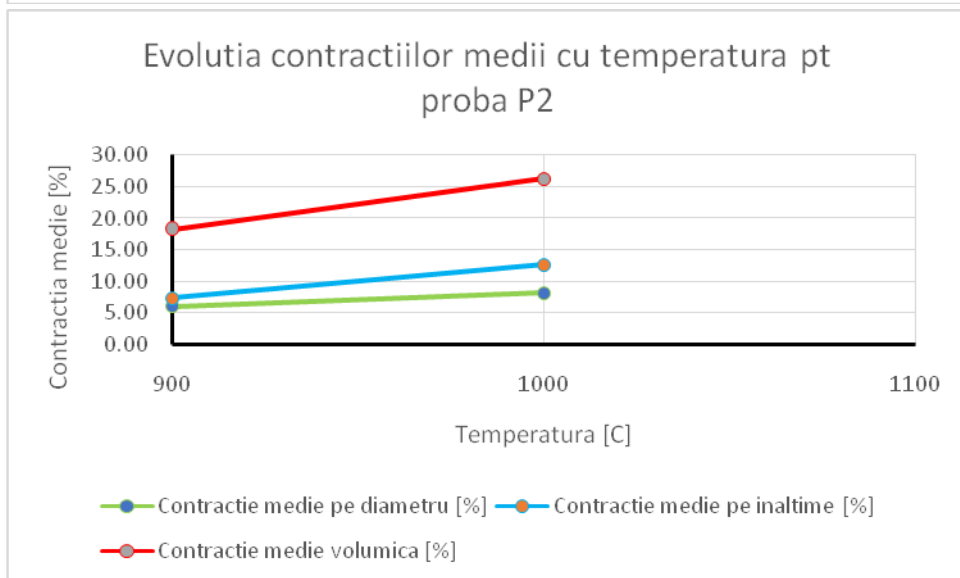
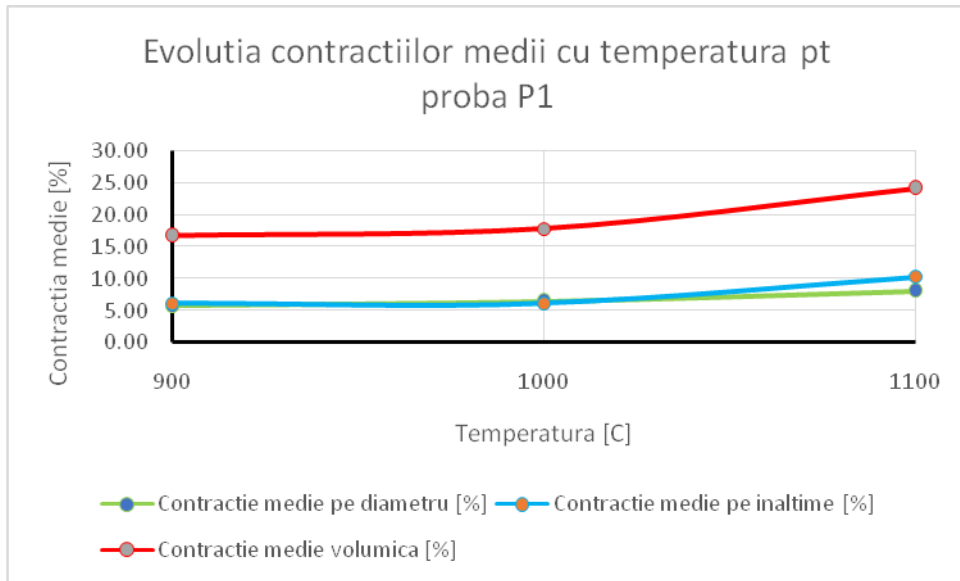
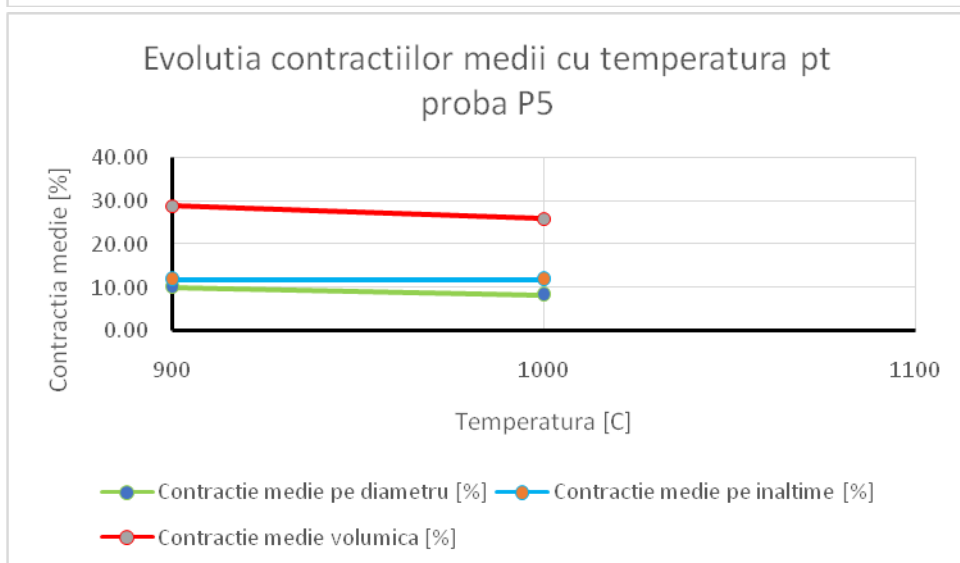
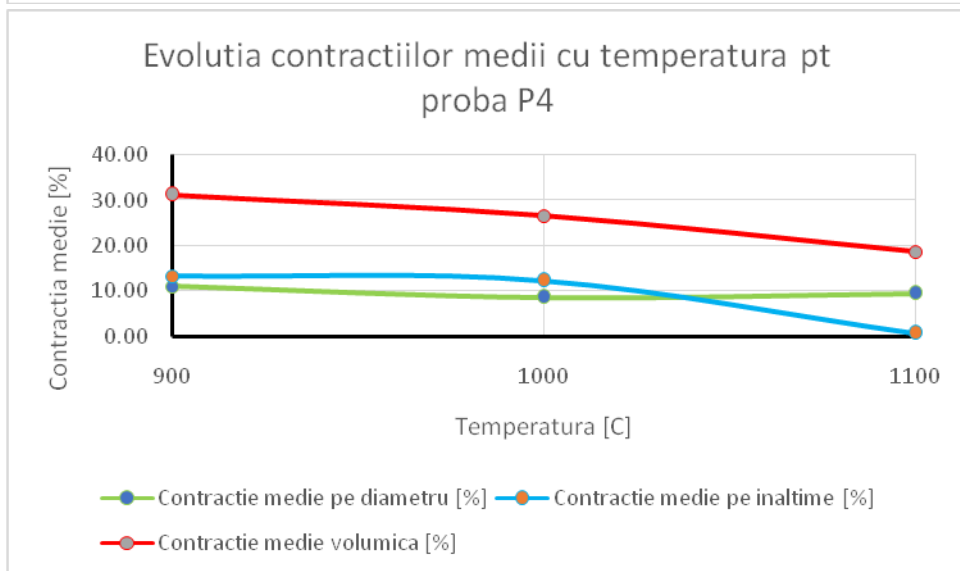
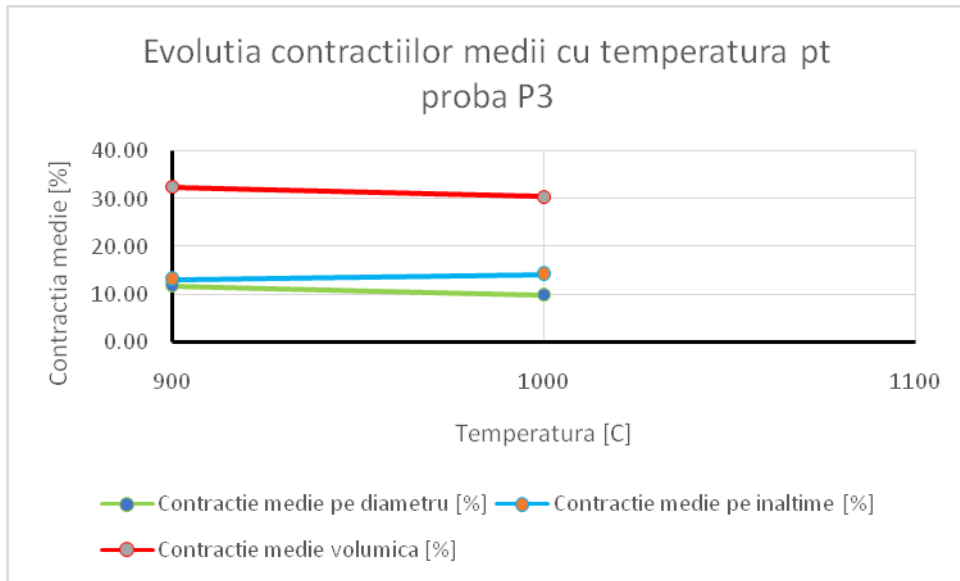


Figura 29. Evoluția contracțiilor cu temperatura de ardere pentru probele studiate

Se observă o creștere a contracției odata cu creșterea temperaturii de ardere, fapt ilustrat grafic in figura 30.





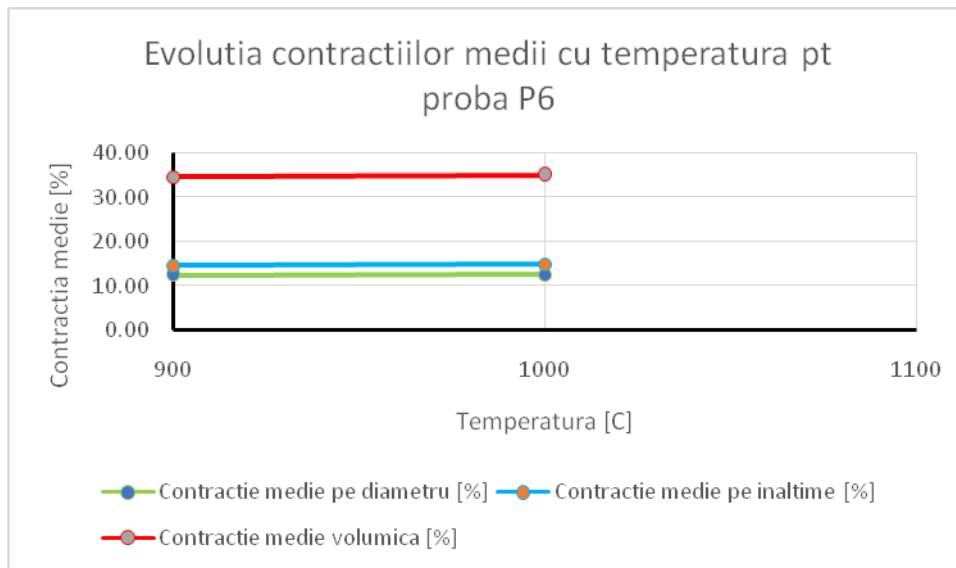


Figura 30. Evoluția contractiilor medii cu temperatura de ardere pentru probele studiate

Așa cum se observă din figurile prezentate, mărirea temperaturii de ardere duce în cazul unor probe la pierderea formei cilindrice din cauza prezenței masive a fazei lichide fluide, acestea fiind considerate nesatisfăcătoare prin prisma proprietăților impuse obiectelor ceramice vitroase.

### ***Proprietățile ceramice***

Pentru probele obținute s-au determinat caracteristicile de compactitate și anume porozitatea aparentă și densitatea aparentă.

*Densitatea aparentă* – raportul între masa și volumul aparent al unui material, exprimată în  $\text{g}/\text{cm}^3$ ;

*Porozitatea aparentă* este reprezentată de raportul între volumul porilor deschiși și volumul aparent al unui material și se exprimă în % față de acesta din urmă;

Densitatea aparentă se exprimă în  $\text{g}/\text{cm}^3$  și se calculează cu relația:

$$\rho_a = \frac{m}{V_a}$$

unde: -  $m$  reprezintă masa epruvetei în stare uscată, exprimată în grame;

-  $V_a$  este volumul aparent al epruvetei, exprimat în  $\text{cm}^3$ .

Volumul aparent se exprimă în  $\text{cm}^3$  și se calculează cu relația:

$$V_a = \frac{m_1 - m_2}{\rho_0}$$

unde: -  $m_1$  reprezintă masa epruvetei saturate cu lichid, exprimată în grame;

-  $m_2$  reprezintă masa epruvetei saturate cu lichid, cântărită în lichid, exprimată în grame;

Porozitatea aparentă reprezintă conținutul de pori deschiși al unui material și se calculează ca raportul dintre volumul porilor deschiși și volumul aparent al materialului respectiv:

$$\% \text{ porozitate aparentă} = \frac{\rho_a \cdot a}{\rho_0}$$

unde: -  $\rho_a$  este densitatea aparentă a materialului, exprimată în  $\text{g/cm}^3$ ;

-  $\rho_0$  este densitatea lichidului utilizat, exprimată în  $\text{g/cm}^3$ ;

-  $a$  reprezintă capacitatea de absorbție a materialului studiat.

Valorile densității aparente și a porozității aparente pentru probele studiate sunt prezentate în tabelele 2.5 și 2.6

Tabelul 16. Densitatea aparentă a maselor ceramic vitroase studiate

Proba	Densitate aparenta [ $\text{g/cm}^3$ ]		
	900 °C	1000 °C	1100 °C
P1	1,94	1,93	2,06
P2	2,02	2,18	2,13
P3	2,34	2,33	2,25
P4	2,45	2,39	2,02
P5	2,41	2,34	1,78
P6	2,64	2,67	2,46

Tabelul 17. Porozitatea aparentă a maselor ceramic vitroase studiate

Proba	Porozitate aparenta [%]		
	900 °C	1000 °C	1100 °C
P1	22,53	22,93	3,01
P2	13,59	1,11	0,61
P3	1,00	1,13	0,00
P4	0,94	0,21	2,88
P5	1,37	0,00	1,11
P6	0,90	0,00	0,00



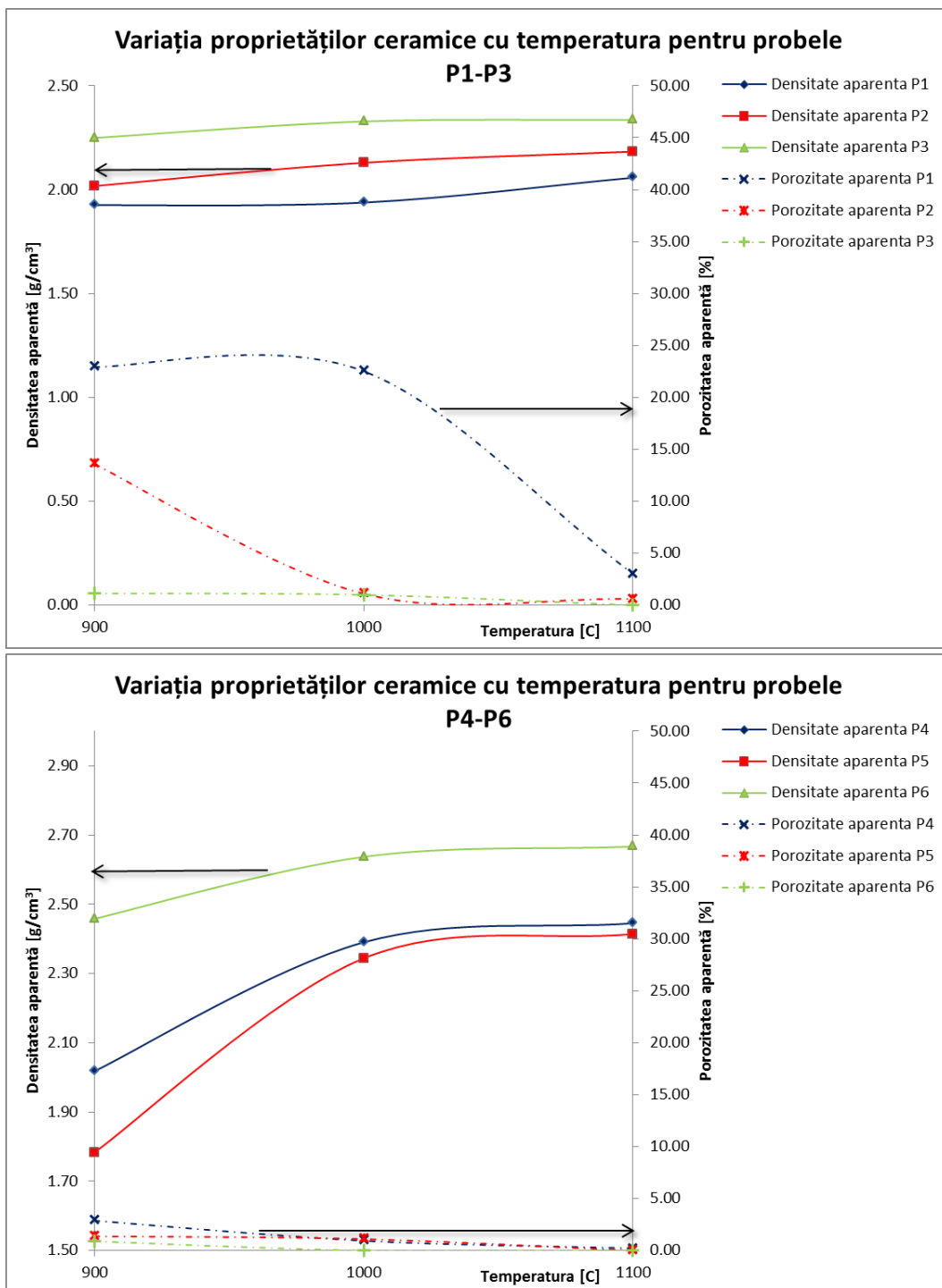


Figura 31. Evoluția proprietăților ceramice cu temperatura de ardere pentru probele studiate

În figura 32 este ilustrată structura microporoasă a probelor P1 (1100 °C ) și respectiv P4 (1000 °C ) obținută prin SEM, folosind un microscop Quanta FEG 250.

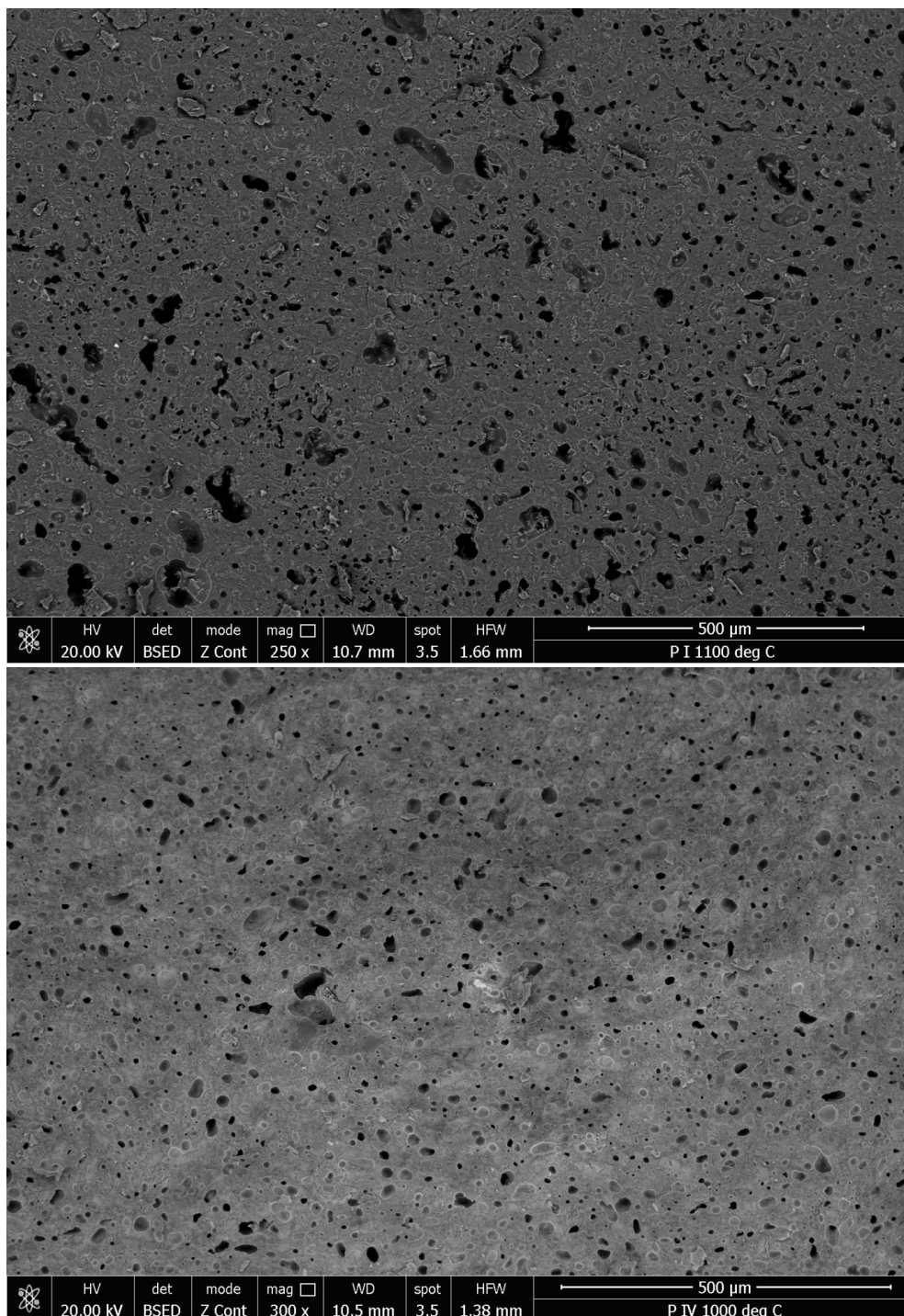


Figura 32. Structura microporoasă a probelor P1 și P4

Se observă că odată cu creșterea temperaturii de ardere porozitatea aparentă scade datorită umplerii porilor cu fază lichidă rezultată prin topirea sticlei. Scăderea porozității aparente duce la creșterea densității aparente a probelor sintetizate. Această scădere a porozității cu temperatura este mai intensă în cazul probelor P4 – P6

conținând deșeurile de sticlă de con, deoarece aceasta datorită prezenței PbO generează topituri mai fluide care umplu mai ușor porii comparativ cu cazul sticlei de geam.

### ***Proprietățile mecanice***

Ținând cont de domeniul de aplicare avut în vedere pt aceste mase ceramic vitroase: plăcări pentru pardoseli, principala proprietate ceramică urmărită a fost rezistența la compresiune. Determinările au fost realizate folosind o presă de tip U-Test prezentată în figura 33.



Figura 33. Presa U test folosită pentru testele la compresiune

Au fost testate masele masele P1 și P4, arse la 900, 1000 și 1100 °C (figura 34).



Figura 34. Probele P1 și P4 testate la compresiune

Rezultatele sunt prezentate în tabelul 18 și ilustrate grafic în figura 35.

Tabel 18. Rezistența la compresiune a probelor P1 și P4

Proba	Temperatura [°C]	$\sigma_c$ [N/mm <sup>2</sup> ]
1	900	123,69
	1000	175,42
	1100	152,93
4	900	52,13
	1000	136,08
	1100	116,60

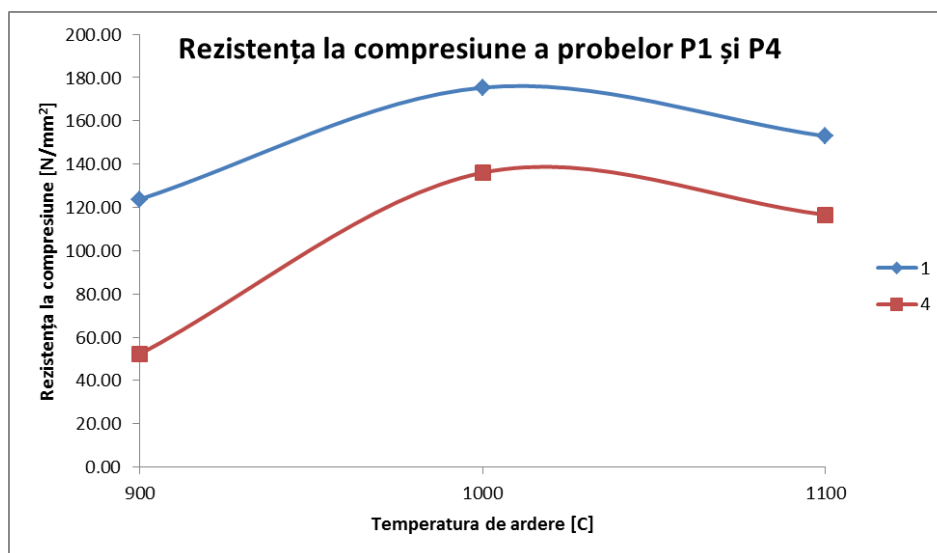


Figura 35. Rezistența la compresiune a probelor P1 și P4

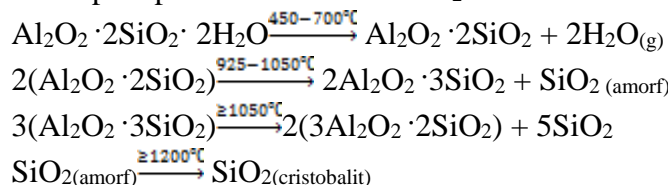
Se observă o evoluție asemănătoare a dependenței rezistențelor la compresiune cu temperatura de ardere. Ambele probe prezintă cele mai bune rezistențe la compresiune pentru masele arse la 1000 °C. Aceasta se poate explica ținând cont de influența simultană și concurențială a doi factori: porozitatea și prezența fazei vitroase. Pe de o parte scăderea porozității are ca efect creșterea rezistenței la compresiunea probelor. Pe de altă parte, umplerea porilor cu fază vitroasă, casantă, duce la scăderea rezistențelor la compresiune. Proba conținând deșeu de sticlă de con are rezistențe inferioare celei cu sticlă de geam din cauza porozității mai reduse și a prezenței fazei vitroase în cantitate mai mare în pori.

### **Compoziția fazală**

Natura fazelor prezente în structura maselor studiate a fost investigată folosind un difractometru de RX tip Rigaku Ultima 4.

Rezultatele obținute pentru probele P1 și P4 sunt prezentate în figura 36.

Principalele faze prezente sunt cristobalitul, tridimitul și diopsidul. Prezența tridimitului se datorează SiO<sub>2</sub> prezent sub formă de nisip în caolin în timp ce cristobalitul apare prin recristalizarea SiO<sub>2</sub> amorf format în urma reacției.



Diopsidul apare ca urmare a reacției SiO<sub>2</sub> amorf, format prin descompunerea termică a caolinitului cu CaO și MgO din topitura de sticlă.

Prezența modificărilor polimorfe ale SiO<sub>2</sub> este susținută de imaginile SEM și de analiza EDAX efectuată pe cristale (figura 37).

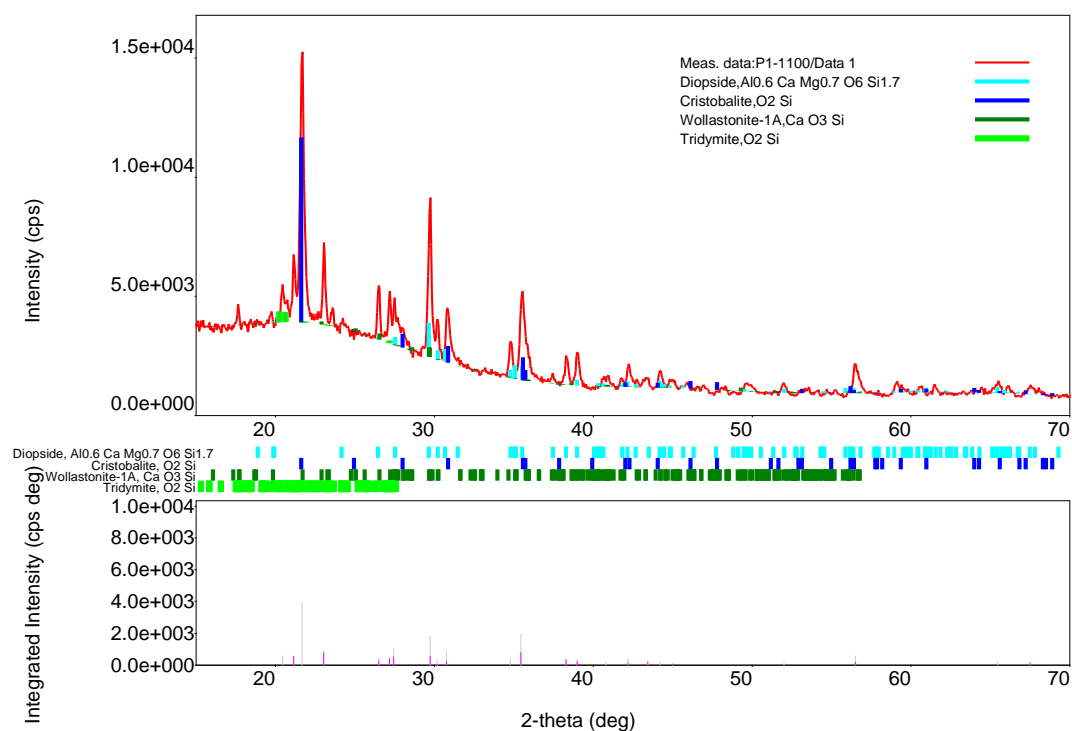
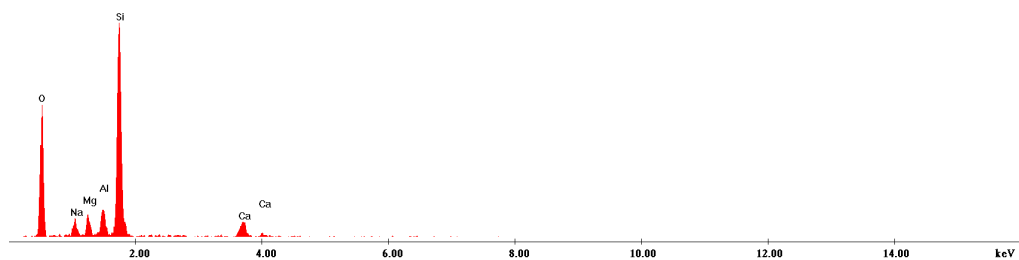
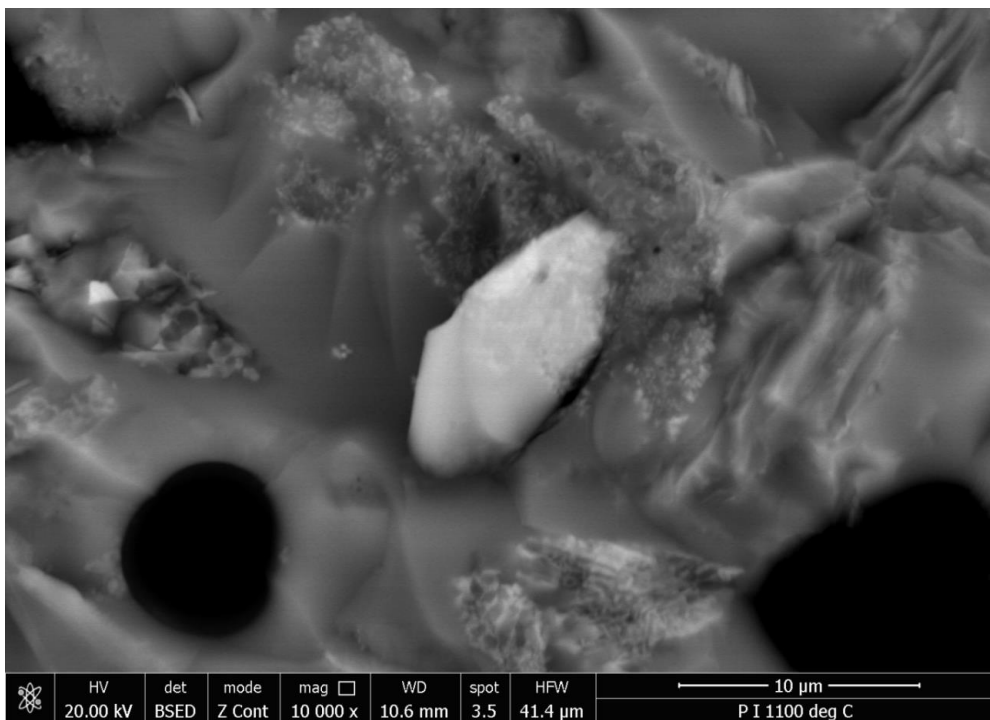


Figura 36. Spectrul de difracție RX al probei P1 (1100°C)



#### EDAX ZAF Quantification (Standardless)

Element Normalized

Elem Wt % At %

Elem	Wt %	At %
O K	53.62	66.33
NaK	4.51	3.88
MgK	4.01	3.27
AlK	4.55	3.34
SiK	31.95	22.51
CaK	1.36	0.67
Total	100.00	100.00

Figura 37. Imaginea SEM și analiza EDAX a fazei cristaline în proba P1 (1100 °C)

În cazul probei P4 (1000 °C) spectrul de difracție RX este prezentat în figura 38, iar imaginea de microscopie SEM și analiza EDAX sunt ilustrate în figura 39.

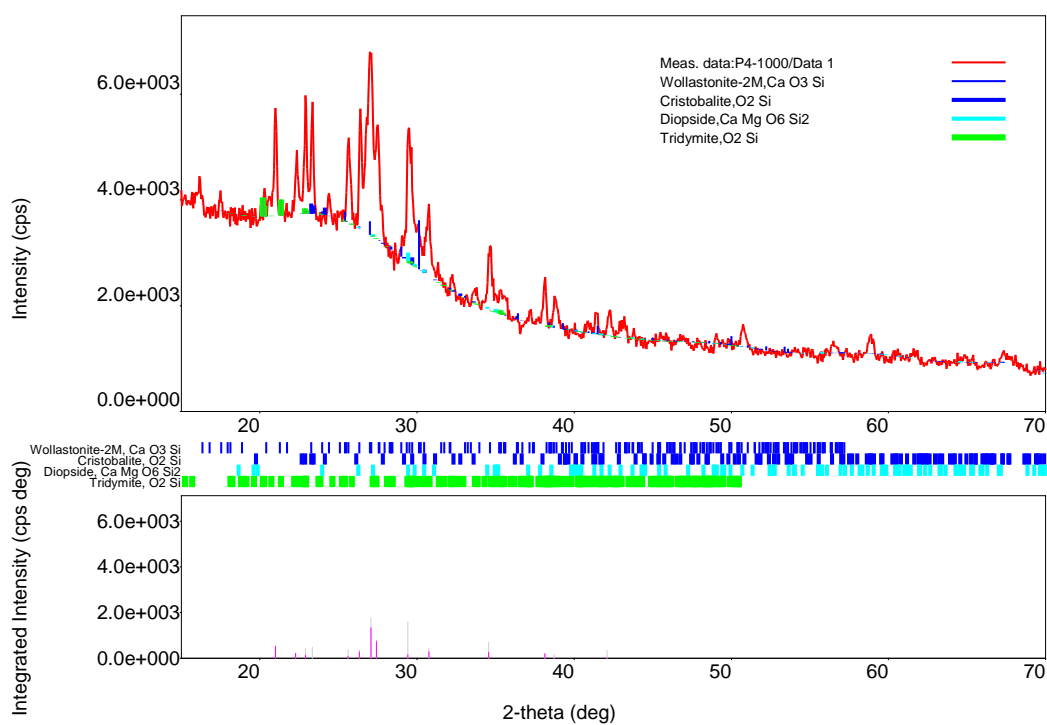
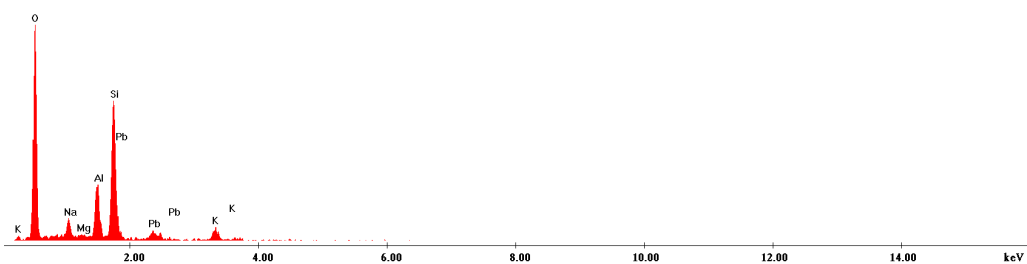
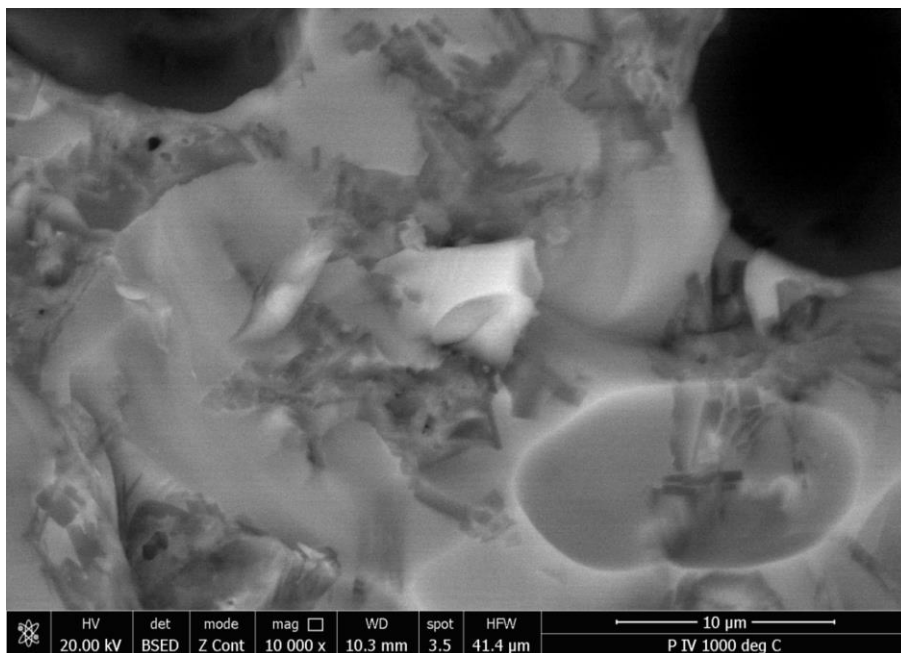


Figura 38. Spectrul de difracție RX al probei P4 (1000°C)





#### EDAX ZAF Quantification (Standardless)

Element Normalized

Elem Wt % At %

Elem	Wt %	At %
O K	57.72	72.04
NaK	4.63	4.02
MgK	0.55	0.46
AlK	8.26	6.11
SiK	22.44	15.95
PbM	4.47	0.43
KK	1.92	0.98
Total	100.00	100.00

Figura 39. Imaginea SEM și analiza EDAX a fazei cristaline în proba P4 (1000 °C)

O primă categorie de deșeuri utilizate o reprezintă deșeurile de sticlă de geam și partea conică bogată în PbO din tubul cinescopic. Alături de acesta a fost utilizat caolinul de Bojidar. Acesta are o capacitate ridicată de reținere a diverșilor ioni fiind

de aceea folosit pentru adsorbția ionilor crom hexavalent din apele uzate. Acesta, datorită cromului adsorbit reprezintă un material potențial toxic pentru mediul înconjurător. De aceea se impune inertizarea, varianta utilizată în cadrul lucrării fiind sub forma unor matrici vitroceramice.

Analizele preliminare realizate pe materialele conținând deșeu de sticlă și caolin (fră crom adsorbit), au avut ca scop stabilirea compozițiilor și condițiilor optime din punct de vedere energetic de ardere pentru obținerea unor mase ceramic vitroase capabile să rețină și inertizarea cromului.

Probele au fost caracterizate din punct de vedere al contracțiilor la ardere, al proprietăților ceramice (porozitatea aparentă și densitatea aparentă), a rezistențelor la compresiune și a compozițiilor fazale.

Temperaturile optime de ardere s-au situat între 900-1000°C, depășirea acestui domeniu ducând la modificări importante de formă ale probelor, ceea ce le elimina din spectrul de utilizare avut în vedere pentru produsele sintetizate – cel al placajelor ceramice de acoperire.

Valorile porozităților aparente scad odata cu creșterea temperaturii de ardere datorită creșterii cantității de fază lichidă generată prin topirea componentei vitroase care umple porii. Imaginile SEM au pus în evidență o structură microporoasă având o distribuție dimensională neuniformă, porii fiind în general mai mici de 100μm.

Probele studiate prezintă rezistențe la compresiune ridicate, cuprinse între 52-175N/mm<sup>2</sup> în condițiile în care cele mai dure porțelanuri cu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au rezistențe până la 551 N/mm<sup>2</sup>.

Investigațiile RX completate de informațiile furnizate de analiza EDAX au pus în evidență principalele faze cristaline prezente alături de masa vitroasă sunt: diopsidul, wollastonitul, cristobalitul și tridimitul.

Imaginile SEM pun în evidență o structură cristalină neuniformă dispersată în matricea vitroasă.

#### **- Obținerea sticlei celulare funcționalizate cu TiO<sub>2</sub> și WO<sub>3</sub>**

Activarea sticlei celulare pentru obținerea proprietăților fotocatalitice s-a realizat în două moduri: prin depunerea TiO<sub>2</sub> și WO<sub>3</sub> pe suprafața sticlei celulare și în volumul acesteia.

Sticla celulară s-a obținut prin valorificarea deșeurilor de sticlă menajeră ca material de bază și deșeu de CaCO<sub>3</sub> (5%) provenit din industria marmurei ca agent de spumare. Probele au fost supuse unui tratament termic la temperatura de 850°C cu o rată de încălzire de 5°C/minut.

Pentru depunerea pe suprafața sticlei celulare a compușilor fotoactivi (TiO<sub>2</sub> și WO<sub>3</sub>), probele au fost imersate în suspensii formate dintr-un amestec de etilenglicol și

2-metoxietanol în raport molar de 1:1 și nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  și  $\text{WO}_3$ . După imersare probele s-au uscat în cuptor la temperatura de  $80^\circ\text{C}$ , timp de 30 de minute.

În scopul depunerii compușilor fotoactivi în volumul sticlei celulare s-a aplicat metoda hidrotermală. Nanoparticulele de  $\text{TiO}_2$  și  $\text{WO}_3$  s-au introdus la începutul sintezei împreună cu deșeurile de sticlă,  $\text{CaCO}_3$  (pudră) și etilenglicol, la care s-au aplicat două tratamente termice:  $200^\circ\text{C}$  timp de 2 h și  $850^\circ\text{C}$  timp de 30 de minute.

### Studiile fotocatalitice

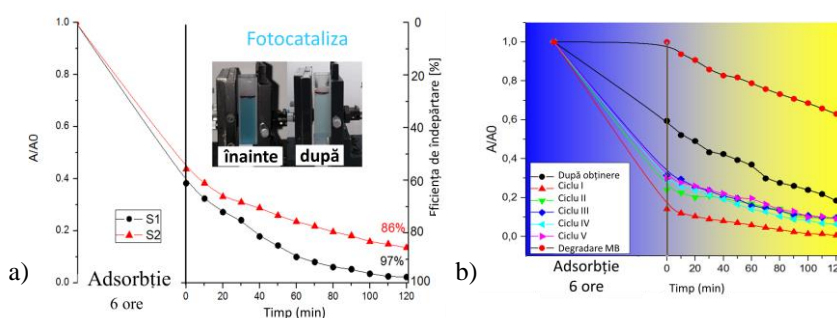
Pentru determinarea activității fotocatalitice probele s-au imersat, în absența luminii, în soluții apoase de RhB și respectiv MB în vederea stabilirii echilibrului de adsorbție-desorbție între probă și colorant. Ulterior acestei etape, sistemul probă-soluție s-a expus radiației solare artificiale, emisă de un simulator solar (Sol2A 94042A, Oriel Instruments/Newport Corporation). Radiația solară simulată constă în radiație ultravioletă cu o putere măsurată a iradianței de  $1,11 \text{ mW cm}^{-2}$  și radiație din domeniul vizibil cu o putere măsurată de  $840 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ .

În vederea identificării și înțelegerii factorilor și a modului în care aceștia influențează activitatea fotocatalitică, un prim set de experimente s-au desfășurat pentru probe de sticlă celulară neactivate și activate cu  $\text{TiO}_2$  și  $\text{WO}_3$ , urmate de expunere (timp de 2 ore) la radiația solară simulată.

Urmare a rezultatelor experimentale preliminare obținute, s-a pus în evidență capacitatea probelor testate de a îndepărta poluantul/colorantul prin adsorbție și respectiv prin degradare în timpul fotocatalizei, respectiv influența tipului și dimensiunea materialului testat, tipul și concentrația poluantului, timpul de adsorbție și agitarea și numărul de utilizări ale aceleiași probe în experimentele de fotocataliză. Sticla celulară activată cu  $\text{TiO}_2$  și  $\text{WO}_3$  prin depunerea acestora în volum au condus la rezultate mai slabe ceea ce se poate explica prin faptul că atât adsorbția, cât și fotocataliza poate fi influențată și de morfologia probelor și implicit de contactul dintre radiația solară și componenta fotoactivă a probelor.

Pe baza rezultatelor preliminare, un set nou de probe în care  $\text{TiO}_2$  și  $\text{WO}_3$  au fost depuse doar pe suprafața sticlei celulare au fost obținute și supuse studiilor fotocatalitice (figura 40).

Figura 40. (a) Îndepărtarea MB din soluția apoasă în prezența S1 și S2. (b) Stabilitatea probei S3 în procesul de fotocataliză evaluată în 6 cicluri



Degradarea fotocatalitică a poluantului/colorantului a fost studiată pentru o serie de probe de sticlă celulară a căror suprafețe expuse radiației solare și cantități de compus fotoactiv ( $\text{TiO}_2$  și  $\text{WO}_3$ ) depuse pe suprafața probelor au fost diferite (Figura 41). A1 și A2 reprezintă suprafețele cele mai mici pentru probele de sticlă celulară activate cu  $\text{TiO}_2$  și respectiv  $\text{WO}_3$ . Îndepărtarea poluantului s-a realizat în cadrul experimentului fotocatalitic în două faze: adsorbție și fotocataliză.

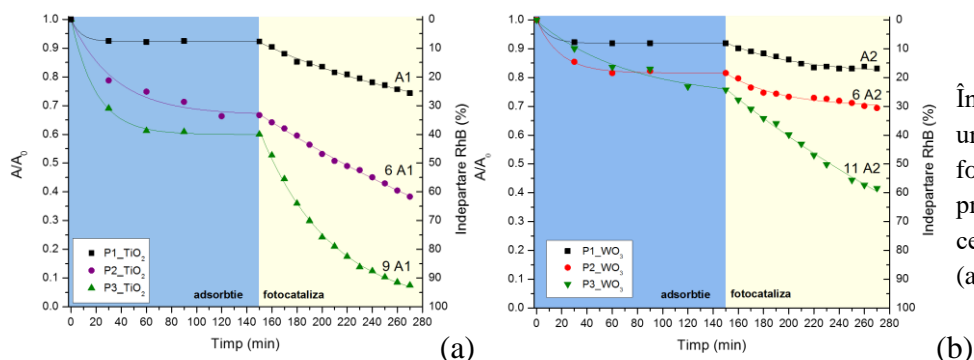


Figura 41. Îndepărtarea RB ca urmare a adsorbției și fotocatalizei pentru probe de sticlă celulară activate cu (a)  $\text{TiO}_2$  și (b)  $\text{WO}_3$

Contactul mai eficient dintre lumină și componenta fotoactivă, facilitată atât de valori mai mari ale masei de fotocatalizatori, dar mai ales de suprafața mai mare expusă radiației solare s-a concretizat în obținerea celor mai bune rezultate (grad de eliminare cuprins între 58-92%).

### Caracterizarea sticlei celulare activate cu $\text{TiO}_2$ și $\text{WO}_3$ prin depunere pe suprafață

O caracterizare complexă prin investigarea proprietăților precum faza cristalină, compoziție, transformări de masă generate în timpul sintezei, morfologie s-a realizat utilizând următoarele tehnici de analiză: spectroscopia Raman, FT-IR, EDAX, difracție de raze X, analiza termogravimetrică, microscopie de baleiaj, microscopie confocală de scanare 3D cu laser.

#### - Analiza Raman

Spectrele Raman ale probelor de sticlă celulară impregnate cu  $\text{TiO}_2$  și  $\text{WO}_3$  realizate cu platforma Multiview 1000<sup>TM</sup> (Nanonics Imaging, Israel) sunt prezentate în figura 42.

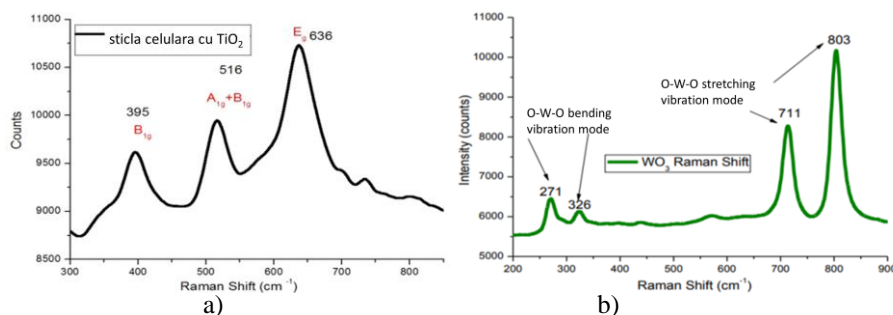


Figura 42. Spectrele Raman pentru sticlă celulară activată cu (a)  $\text{TiO}_2$  și (b)

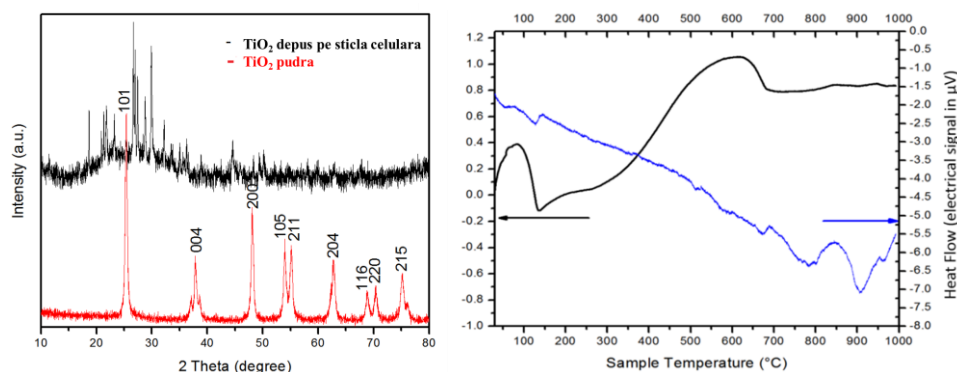
În figura 42(a) benzile înregistrate la 395, 516 și 636  $\text{cm}^{-1}$  corespund dioxidului de titan prezent sub formă de anatas, una din cele trei forme cristaline ale  $\text{TiO}_2$ .

În figura 42(b), benzile afișate la 271 și 326  $\text{cm}^{-1}$  sunt atribuite vibrațiilor de deformare ale grupării O-W-O, iar benzile de la 711 și 803  $\text{cm}^{-1}$  corespund vibrațiilor de întindere ale grupării O-W-O.

#### – *Difracție de raze X și analiza termogravimetrică*

Spectrul de raze X (înregistrat cu X'Pert PRO – PANalitical) realizat pentru pudra de  $\text{TiO}_2$  confirmă încă o dată prezența  $\text{TiO}_2$  sub formă de anatas. Prin comparație, spectrul realizat pentru proba de sticlă celulară impregnată cu  $\text{TiO}_2$  prezintă modificări semnificative a picurilor afișate.

Figura 43.  
(a) Difractograma pentru  $\text{TiO}_2$  și respectiv sticlă celulară cu  $\text{TiO}_2$ .  
(b) Analiza termogravimetrică



În analiza termogravimetrică a sticlei celulare activate cu  $\text{TiO}_2$  principalele transformări de fază și pierderi de masă apar între 150 $^{\circ}\text{C}$  și 750 $^{\circ}\text{C}$ . Așadar, prima zonă de transformare apărută în jurul valorii de 150 $^{\circ}\text{C}$  se datorează pierderii de apă adsorbită pe suprafața probei, a doua zonă observată între 300 și 550 $^{\circ}\text{C}$  este atribuită descompunerii materiei organice folosită în sinteza sticlei celulare iar a treia zonă între 640 $^{\circ}\text{C}$  și 750 $^{\circ}\text{C}$  corespunde descompunerii  $\text{CaCO}_3$ . Totuși, din diagramă se poate observa ca  $\text{CaCO}_3$  nu a fost îndepărtat total în timpul tratamentului termic.

#### – *Analize FT-IR*

Spectroscopia FT-IR s-a utilizat pentru o caracterizare calitativă pe baza unor „amprente” spectrale caracteristice generate de prezența unor grupări funcționale sau legături în moleculele probelor analizate. S-au supus analizelor (utilizând spectrometru FT-IR Vertex 70 de la Bruker, Germania) probe de sticlă celulară neactivate și probe de sticlă celulară activate cu  $\text{TiO}_2$  și respectiv  $\text{WO}_3$  înainte de imersarea acestora în soluțiile apoase de coloranți și după finalizarea experimentului fotocatalitic.

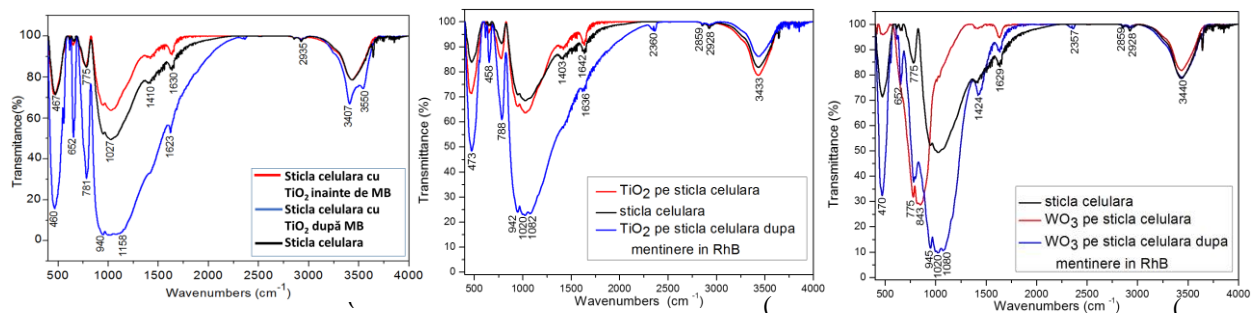


Figura 44. Spectre FT-IR pentru sticlă celulară neactivată și respectiv activată cu  $\text{TiO}_2$  testate cu (a) MB și (b) RhB și pentru (c) sticlă celulară neactivată și activată cu  $\text{WO}_3$  testate cu RhB

În spectrele FT-IR prezentate în figura 44, benzile prezente în jurul valorilor de  $3400$  și  $1600 \text{ cm}^{-1}$  pot fi atribuite grupărilor OH și  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbite pe suprafața probelor. Benzile apărute în domeniul lungimii de undă de  $450$  și  $1200 \text{ cm}^{-1}$  corespund legăturilor metal-oxigen de tipul M-O și M-O-M. Astfel, banda largă prezentă în aproximativ intervalul  $900\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$  poate fi asociată vibrațiilor moleculare de întindere a legăturii Si-O și de asemenea, benzile în jurul valorilor de  $780$  și  $470 \text{ cm}^{-1}$  pot fi asociate vibrațiilor de deformare ale legăturilor Si-O-Si și Si-O-Al. În figura 44 (c) linia roșie, se poate observa o bandă distinctă în jurul valorii de  $800 \text{ cm}^{-1}$  care corespunde vibrației de întindere a legăturii W-O-W.

– **Analize EDAX cuplate cu imagini SEM și microscopie optică de scanare 3D cu laser**

Suplimentar analizelor FT-IR și Raman, spectroscopia EDAX a fost folosită pentru determinarea analizei elementale în anumite zone de pe suprafața probelor de sticlă celulară pe care s-au depus  $\text{TiO}_2$  și  $\text{WO}_3$ .

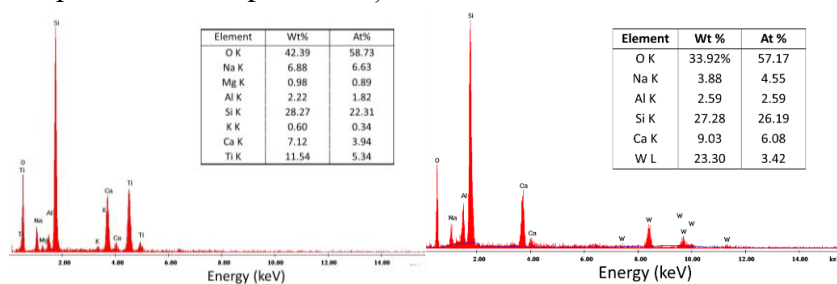


Figura 45. Spectrul EDAX pentru sticlă celulară activată cu  $\text{TiO}_2$  (stânga) și  $\text{WO}_3$  (dreapta)

Așadar, în spectrele EDAX sunt identificate Ti și W prezente ca urmare a depunerii oxizilor acestora pe sticlă celulară și elementele Na, Al, Si, Ca, Mg, K, care corespund compoziției sticlei celulare. Se poate observa că, spre deosebire de analiza EDAX din figura 45(b), în figura 45(a), spectrul conține în plus Mg și K. Această diferență se poate explica prin faptul că materia primă de bază-deșeurilor de sticlă pentru obținerea sticlei celulare a fost procurată din mai multe surse. În imaginile SEM, se pot observa nanoparticulele de semiconductori depuse pe suprafața sticlei celulare. În

unele se zone particulele de  $\text{WO}_3$  au formă sferică dar în cea mai mare parte atât particulele de  $\text{WO}_3$  cât și de  $\text{TiO}_2$  prezintă formă iregulară. Imaginile SEM și spectrele EDAX au fost realizate cu microscopul electronic cu baleaj (SEM) cu sistem EDS integrat – inspect S + EDAX Genesis XM 2i (Fei Company – Olanda).

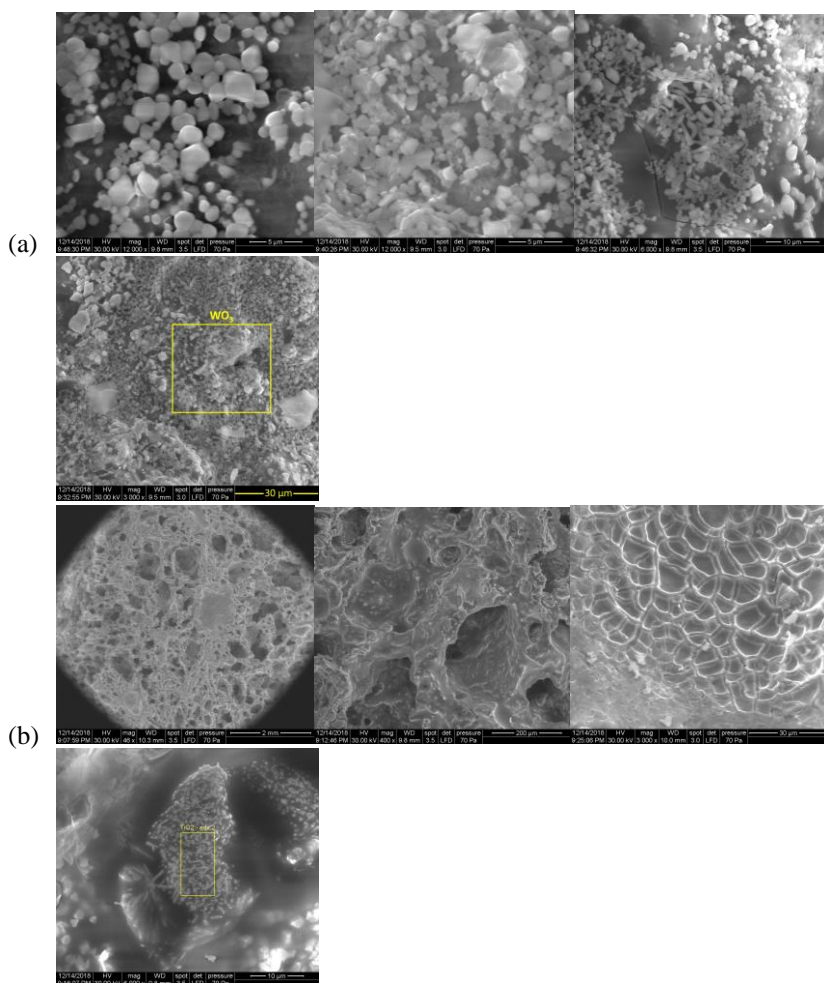


Figura 46. Imagini SEM pentru sticlă celulară activată cu (a)  $\text{WO}_3$  și (b)  $\text{TiO}_2$

Imaginile de microscopie 2D și 3D (realizate cu microscopul optic laser, confocal 3D OLS 4000 Lext Olympus) scot și mai mult în evidență textura suprafeței probelor și morfologia porilor formați. În figura 47 prin asocierea imaginilor 2D cu cele 3D se confirmă depunerea particulelor de  $\text{TiO}_2$  și  $\text{WO}_3$  în interiorul porilor sticlei celulară.

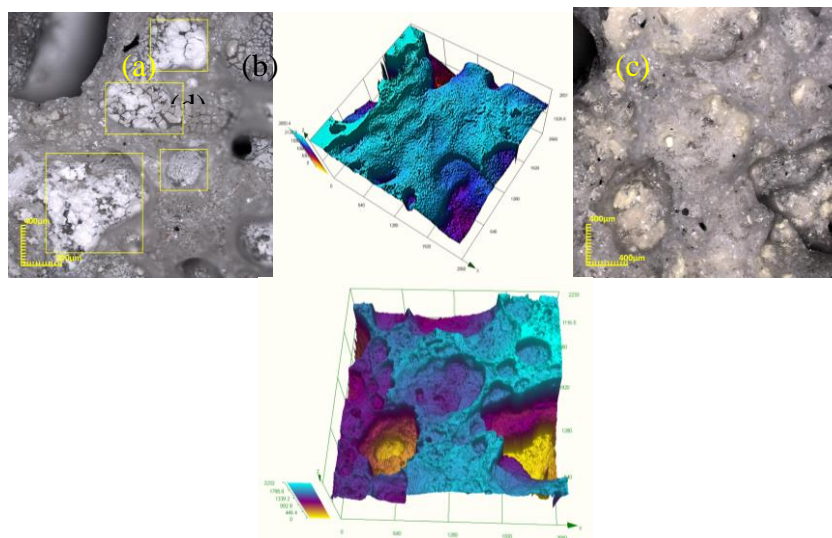


Figura 47. Imagini 2D - sticlă celulară cu (a)  $TiO_2$  și cu (c)  $WO_3$  și 3D - sticlă celulară cu (b)  $TiO_2$  și cu (d)  $WO_3$

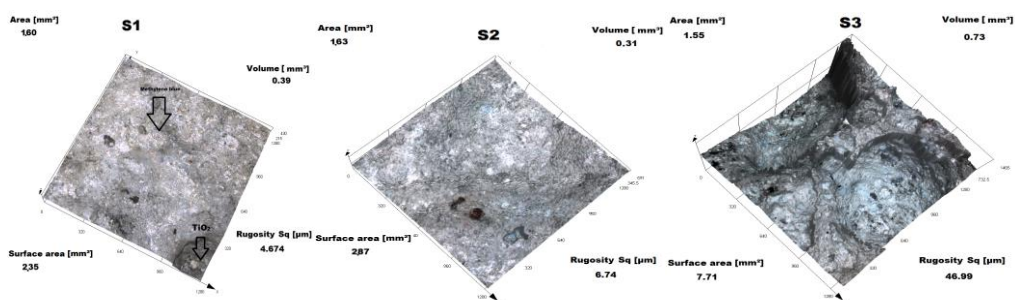


Figura 48. Imagini 3D pentru probele S1, S2 și S3 testate cu MB

Ca mărime utilizată pentru aprecierea texturii suprafeței, s-a calculat rugozitatea raportată la diferite suprafețe pentru trei probe de sticlă celulară activate cu  $TiO_2$  testate în experimentele de fotodegradare cu MB (figura 47). S-a constatat că pe măsură ce suprafața pentru care s-au făcut calculele a crescut, a crescut și valoarea rugozității (Sq).