



MINISTERUL
EDUCAȚIEI ȘI
CERCETĂRII
ȘTIINȚIFICE

OPOSDRU



FONDUL SOCIAL EUROPEAN
Investește în oameni!
Programul Operațional Sectorial pentru Dezvoltarea Resurselor Umane 2007 – 2013
Proiect POSDRU/159/1.5/S/132397 – Excelență în cercetare prin burse doctorale și postdoctorale – ExcelDOC

Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați
Școala doctorală de INGINERIE



TEZĂ DE DOCTORAT

REZUMAT

Contribuții privind obținerea de geopolimeri prin valorificarea unor reziduuri de producție

Contributions concerning the obtaining of geopolymers by using production residues

Doctorand,
ing. Ileana Spătaru (Severin)

Conducător științific,
Prof. dr. ing. Maria VLAD

Seria I 5. Ingineria Materialelor Nr. 9

GALAȚI
2016



MINISTERUL
EDUCAȚIEI ȘI
CERCETĂRII
ȘTIINȚIFICE

OPOSDRU



Universitatea POLITEHNICA
din Bucuresti

FONDUL SOCIAL EUROPEAN

Investește în oameni!

Programul Operațional Sectorial pentru Dezvoltarea Resurselor Umane 2007 – 2013

Proiect POSDRU/159/1.5/S/132397 – Excelență în cercetare prin burse doctorale și postdoctorale – ExcelDOC

**Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați
Școala doctorală de Inginerie**



TEZĂ DE DOCTORAT

**Contribuții privind obținerea de geopolimeri prin valorificarea unor reziduuri de
producție**
Contributions concerning the obtaining of geopolymers by using production residues

**Doctorand,
Ing. Ileana SPĂTARU (SEVERIN)**

**Conducător științific,
Președintele comisiei:
Referenți științifici:**

Prof.univ.dr.ing. Maria VLAD
Prof.univ.dr.chim. Viorica Domnica MUȘAT
Prof. univ.dr.ing. Raluca Daniela ISOPESCU
Prof. univ. dr. ing. Cristian PREDESCU
Prof. univ.dr.fiz. Mirela PRAISLER

Seria I 5 Ingineria Materialelor Nr.9

**GALAȚI
2016**

Seriile tezelor de doctorat sustinute public în UDJG începând cu 1 octombrie 2013 sunt:

Domeniul **ȘTIINȚE INGINEREȘTI**

Seria I 1: **Biotehnologii**

Seria I 2: **Calculatoare și tehnologia informației**

Seria I 3: **Inginerie electrică**

Seria I 4: **Inginerie industrială**

Seria I 5: **Ingineria materialelor**

Seria I 6: **Inginerie mecanică**

Seria I 7: **Ingineria produselor alimentare**

Seria I 8: **Ingineria sistemelor**

Domeniul **ȘTIINȚE ECONOMICE**

Seria E 1: **Economie**

Seria E 2: **Management**

Domeniul **ȘTIINȚE UMANISTE**

Seria U 1: **Filologie- Engleză**

Seria U 2: **Filologie- Română**

Seria U 3: **Istorie**

Cuvânt înainte

Doresc să-i mulțumesc doamnei prof. Dr. Maria Vlad, coordonatorul meu în perioada de realizare a tezei de doctorat, pentru sugestiile și sfaturile date în perioada de pregătire universitară avansată, în perioada de cercetare științifică și în mod deosebit pentru corelarea rezultatelor cercetării. De asemenea, aș dori să le mulțumesc domnilor profesori referenți prof univ. dr. ing. Raluca Daniela Isopescu, prof. univ. dr. fiz. Mirela Praisler, prof. univ. dr. ing. Cristian Predescu pentru faptul că au acceptat să facă parte din comisia de doctorat și să întocmească Raportul privind teza mea de doctorat.

Vreau să le mulțumesc profesorului Bart Blanpain și domnului cercetător Yiannis Pontikes pentru sprijinul acordat în realizarea stagiului de 4 luni la Universitatea Catolică din Leuven, Belgia cât și colegilor din departamentul de Știința Materialelor și a Mediului (Arne Peys, Lubitza Kalahova, Remus Iacobescu, Silviana Onisei).

Calde mulțumiri domnilor profesori din comisia de îndrumare, prof. dr ing Radu Tamara, conf. dr ing. Stela Constantinescu și ș.l. dr. Ing. Marius Bodor pentru sfaturile și ajutorul dat în perioada de cercetare științifică. Mulțumesc încă odată domnului prof. dr. ing. Cristian Predescu, director al Centrului de Cercetări și Expertizări Eco-Metalurgice din cadrul Universității Politehnice București pentru sprijinul acordat în vederea realizării analizelor XRD. Totodată aș dori să le mulțumesc domnului, Deák György, director al Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare și Protecția Mediului, București, domnului George Poteraș, șeful laboratorului Impactul Construcțiilor asupra Mediului și Reabilitare Ecologică și domnului ing. Florin Neacșu pentru ajutorul acordat în realizarea testelor de rezistență mecanică la compresiune. De asemenea, aș dori să-i mulțumesc doamnei prof. Viorica Mușat și doamnei drd. Viorica Ghisman pentru ajutorul acordat pentru realizarea analizelor TG și DSC, domnișoarei Ș.l. Cantaragiu Alina pentru analizele SEM și bineînțeles tuturor domnilor profesori care m-au încurajat și sprijinit și bineînțeles colegilor de doctorat, calde mulțumiri.

În ceea ce privește sprijinul financiar, această teză s-a realizat, parțial, cu sprijinul financiar acordat prin Proiect POSDRU nr. 132397.

În final, dar nu în cele din urmă aș vrea să mulțumesc familiei pentru sprijinul necondiționat.

Ileanuța Severin, Octombrie. 2016
„Dunărea de Jos” din Galați, România

Cuprins

Cuvânt înainte	ii
Cuprins.....	iii
CUVINTE CHEIE.....	V
INTRODUCERE	VI
CAPITOLUL 1. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND UTILIZAREA UNOR REZIDUURI DE PRODUCȚIE CE CONȚIN ALUMINO-SILICAȚI, PENTRU OBTINEREA DE GEOPOLIMERI.....	1
1.1. Noțiuni generale.....	1
1.1.1. Polimeri.....	1
1.1.2. Geopolimeri.....	1
1.1.3. Mecanismul reacțiilor chimice de geopolimerizare	1
1.4. Factorii care influențează proprietățile fizice, chimice și mecanice ale geopolimerilor	2
1.4.1. Dimensiunea medie a particulelor.....	2
1.4.2. Raportul Si/Al	2
1.4.3. Cantitatea de calciu.....	2
1.4.4. Tipul și concentrația activatorului alcalin	3
1.4.5. Perioada de menținere	3
1.4.6. Temperatura	3
1.5. Aplicații ale geopolimerilor în construcții	3
1.6. Concluzii parțiale.....	3
CAPITOLUL 2 MATERIALE, METODE ȘI PROCEDURI EXPERIMENTALE	4
2.1. Generalități	4
2.2. Materiale pulverulente folosite pentru sinteza geopolimerilor	4
2.2.1. Zgura de furnal granulată	4
2.1.2. Nămolul roșu.....	4
2.1.3. Cenușa din paie de grâu	5
2.2. Activatori alcalini utilizați la sinteza geopolimerilor	5
2.3. Pregătirea materialelor solide.....	5
2.4. Caracterizarea fizică a materialelor	5
2.5. Caracterizarea chimică	6
2.5.1. Caracterizarea chimică prin fluorescență de raze X (XRF)	6
2.5.2. Caracterizarea chimică prin Spectrometria de emisie optică cu plasma cuplată inductiv (ICP-OES)	7
2.5.3. Caracterizarea structurii chimice a materialelor prin Transformata Fourier în infraroșu, FTIR	8
2.7.1. Caracterizarea termogravimetrică.....	8
2.7.2 Caracterizarea termică prin calorimetria cu scanare diferențială (DSC).....	9
2.8. Caracterizarea materialelor prin analize SEM.....	9
2.9. Analize specifice materialelor de construcții.....	11
2.9.1. Testul VICAT.....	11
2.9.2. Testul Le Chatelier	11
2.9.3. Determinarea rezistenței la compresiune	11
2.9.4. Testul de absorbție a apei	11
2.10 Concluzii parțiale.....	11
CAPITOLUL 3. CERCETĂRI PRIVIND ACTIVAREA ALCALINĂ A REZIDUURILOR: ZGURĂ DE FURNAL GRANULATĂ, NĂMOL ROSU, CENUȘA DIN PAIE DE GRÂU	13
3.1. Motivarea și planul experimental	13
3.2. Prepararea materialului	13
3.3. Caracterizarea materialelor solide	13
3.3.1. Caracterizarea fizică.....	13
3.3.2. Caracterizarea chimică prin spectroscopie optică de electroni cu plasmă cuplată inductiv	13

3.3.4. Caracterizarea prin spectroscopie FTIR.....	14
3.3.5. Caracterizarea structurii prin microscopia electronică de baleiaj (SEM).....	15
3.3.6. Analiza rezistenței la compresiune.....	16
3.4 Concluzii parțiale	17
CAPITOLUL 4. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA GEOPOLIMERILOR ȘI A MATERIALELOR REZULTATE CE CONȚIN GEOPOLIMERUL FORMAT PRIN ACTIVAREA ALCALINĂ A UNUI AMESTEC DIN DOUĂ REZIDUURI DE PRODUCȚIE	19
4.1. Motivarea și planul experimental	19
4.2. Sinteza geopolimerilor.....	19
4.3. Caracterizarea geopolimerilor sintetizați	20
4.3.1. Caracterizarea fizică.....	20
4.3.2. Analiza chimică a materiilor prime	20
4.3.6. Analiza de spectroscopie în infraroșu cu Transformata Fourier (FT-IR).....	21
4.3.7. Analiza termică (TG și DTG).....	22
4.3.8. Analiza chimică și structurală prin microscopie electronică de baleiaj (SEM și EDX)	23
4.3.3. Analiza rezistenței la compresiune.....	30
4.3.4. Testul de absorbție al apei.....	31
4.4. Concluzii parțiale.....	31
CAPITOLUL 5. REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA GEOPOLIMERILOR ȘI A MATERIALELOR REZULTATE CE CONȚIN GEOPOLIMERUL FORMAT PRIN ACTIVAREA ALCALINĂ A UNUI AMESTEC DIN TREI REZIDUURI DE PRODUCȚIE	33
5.1. Motivarea și planul experimental	33
5.2. Obținerea geopolimerilor din amestecul zgură/cenușă/nămol roșu.....	33
5.3. Caracterizarea probelor	34
5.3.1. Analiza de spectroscopie prin emisie optică cu plasmă cuplată inductiv	34
5.3.3 Analiza structurii prin microscopie electronică cu baleiaj de electroni (SEM)	35
5.3.4. Determinarea rezistenței la compresiune	36
5.4. Caracterizarea materialelor ce conțin geopolimeri din probele notate R50 și R70	37
5.4.1. Analiza prin spectroscopia FT-IR.....	37
5.4.2. Analiza microstructurală	39
5.4.3. Determinarea rezistenței la compresiune	42
5.5. Factori care influențează rezistența la compresiune a probelor de material rezultat în urma sintezei geopolimerului	43
5.5.1 Influența tipului și concentrației activatorului alcalin	44
5.6. Concluzii parțiale.....	45
CAPITOLUL 6. CONCLUZII GENERALE. CONTRIBUȚII ORIGINALE ȘI DIRECȚII NOI DE CERCETARE.....	47
6.1. Concluzii generale	47
6.2. Contribuții originale	52
6.3. Direcții viitoare de cercetare	54
MULȚUMIRI	55
BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ	55
REALIZĂRI ȘTIINȚIFICE.....	56

Cuvinte cheie

Geopolimeri
Zgură de furnal
Nămol roșu
Cenușă din paie de grâu
Microstructuri
Rezistență la compresiune

Introducere

Industrializarea la scară globală a afectat mediul atât din punctul de vedere al utilizării resurselor naturale, prin diminuarea acestora, cât și din cel al cantității mari de deșeuri industriale generate. Având în vedere faptul că unele dintre resursele naturale sunt neregenerabile, în multe sectoare industriale, s-a impus valorificarea unor reziduuri de producție (deșeuri) care rezultă din diverse fluxuri tehnologice, cu precădere din sectorul industriei obținerii și prelucrării materialelor metalice. Deoarece dezvoltarea sectorului construcției civile și industriale s-a extins, necesarul de materiale de construcții a crescut proporțional. Astfel, pentru a satisface cerința de materii prime pentru materiale de construcții, fără a afecta negativ mediul, s-a analizat posibilitatea folosirii unor resurse care să înlocuiască aceste materii prime respectând în același timp și standardele de bază ale materialelor de construcții inițiale.

Provocarea obținerii unor materiale noi cu proprietăți de liere cum ar fi geopolimerii, sau a unor materiale ce conțin geopolimeri formați în urma procesului de geopolimerizare, și care sunt cunoscute ca materiale nepoluante (verzi), conservarea materiilor prime/auxiliare naturale și în același timp să aibă proprietăți comparabile cu cele ale materialelor de construcții clasice, la un preț de cost scăzut și un impact redus asupra mediului, au fost motivele pentru care cercetarea în domeniul valorificării reziduurilor de producție prin metoda geopolimerizării, a fost abordată în cadrul acestei lucrări.

Obținerea unor produse alternative realizate din deșeuri este un aspect intens studiat, reprezentând un mod pozitiv de valorificare a acestora atât prin eliminarea depozitării cât și prin realizarea unei surse de venit suplimentare.

Teza de doctorat a avut ca scop obținerea și caracterizarea unor geopolimeri cu proprietăți de liere și a materialelor rezultate ce conțin geopolimeri formați în urma activării alcaline a reziduurilor de producție cu diverse conținuturi de alumino-silicat, silicați, aluminați, cum ar fi: zgura de furnal granulată, nămolul roșu și cenușa din paie de grâu, în vederea utilizării acestora în domeniul construcțiilor.

Recent, o nouă clasă de materiale, denumită, geopolimeri, a fost intens studiată pentru a fi utilizați în diverse aplicații. Această clasă de materiale sunt produse minerale sintetice care combină proprietățile polimerilor, ceramicii și a cimenturilor, și posedă o serie de proprietăți speciale, cum ar fi: rezistența la foc/căldură (stabile până la 1200°C); rezistența la atacul chimic cu solvenți organici și acizi, sunt non-toxice, "materiale verzi" deoarece prin sinteza lor se face economie de energie și nu produc emisii de CO₂ cum se întâmplă în cazul cimentului Portland. Geopolimerii pot fi realizați dintr-o varietate de materiale alumino-silicoase ieftine sau chiar din deșeuri cu un conținut ridicat de SiO₂ și Al₂O₃, cum ar fi: metacaolinul [1], cenușa de termocentrale [2], zgura de furnal [3], nămol roșu [4] sau deșeuri de construcții [5, 6].

Acești polimeri anorganici cu o structură spațială tridimensională, nu încorporează apa de hidratare în structură cum se întâmplă în cazul cimenturilor pe bază de calciu, deci sunt impermeabile și rezistente la apă și au proprietăți mecanice excelente, în special rezistență la compresiune ridicată comparativ cu materialele pe bază de ciment Portland. Obținerea de noi materiale prin tehnologia care are la bază procesul de geopolimerizare a atras în ultima perioadă o atenție sporită din partea cercetătorilor, deoarece s-a constatat a fi o soluție viabilă pentru reciclarea deșeurilor industriale (a reziduurilor industriale) deoarece acestea trebuie tratate și depozitate în condiții critice de mediu [7].

Această tehnologie inovativă poate fi o soluție pentru rezolvarea provocărilor de mediu și economice cu care se confruntă industria obținerii materialelor metalice urmare a faptului că rezultă cantități mari de zgură, nămol roșu și cenușă. Geopolimerizarea are la bază reacțiile dintre un solid bogat în silice și alumină cu o soluție concentrată alcalină, în urma căreia rezultă polimeri alumino-silicatici cu o structură amorfă spre semi-cristalină, unde cationii de Si^+ și Al^+ în rețeaua geopolimerului au coordonarea tetraedrică și sunt legați prin punți de oxigen.

Conform datelor din literatura de specialitate, geopolimerizarea este un proces complex, care poate fi împărțit în următoarele etape: solubilizarea fazelor amorfe (SiO_2 și Al_2O_3) în soluții alcaline; transportul, orientarea și condensarea ionilor precursori în monomeri; policondensarea și polimerizarea monomerilor în polimeri silico-aluminoși amorf sau semi-cristalini [8, 9]. Geopolimerii sunt de fapt, polimeri anorganici care, în general, au proprietăți fizice și chimice excelente și deci pot fi utilizați cu succes în diverse aplicații cum ar fi: materiale izolante, materiale cementite și fixarea metalelor radioactive, metalelor grele, în mod asemănător sticlelor. Compoziția chimică a geopolimerilor este similară cu cea a zeoliților naturali silico-aluminați, dar sunt în mod uzual amorf în loc de cristalini [10]. În general, materialele care conțin în cea mai mare parte silice amorfă și alumină sunt o posibilă sursă pentru producerea geopolimerilor. Se remarcă faptul că, materia primă inițială joacă un rol semnificativ în procesele specifice geopolimerizării și influențează proprietățile fizice, chimice, structurale și mecanice ale geopolimerilor.

Geopolimerizarea ca tehnică de obținere a unui material nou care poate fi un geopolimer sau un material în structura căruia se formează un gel geopolimeric, este o tehnică versatilă care utilizează atât materii prime naturale dar mai ales reziduuri industriale: zgură, steril, nămol roșu, provenite din industria extractivă, iar din alte industrii: cenuși, șlamuri sau prafuri, pentru obținerea de materiale destinate sectorului construcției. Avantajele folosirii geopolimerizării ca tehnică de obținere a unor noi materiale sunt: utilizarea unei cantități apreciable de reziduuri de producție în locul unor materii prime naturale; temperatura de obținere redusă; timp de întărire relativ scurt; economie de resurse naturale; economie de energie termică; produs competitiv datorită unor proprietăți fizice, chimie și mecanice deosebite.

Cercetările experimentale s-au realizat în laboratoarele Universității „Dunărea de Jos” din Galați, în laboratoarele Universității Catolice din Leuven, Belgia (Departamentul de Știința Materialelor și a Mediului și Departamentul de Geologie), la Centrul de Cercetări și Expertizări Eco-Metalurgice din cadrul Universității Politehnice București și în laboratoarele Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare și Protecția Mediului din București.

Această lucrare este dezvoltată pe șase capitole care cuprind, în ordine, următoarele:

Capitolul 1- prezintă stadiul actual al cercetărilor privind utilizarea unor reziduuri de producție ce conțin alumino-silicați, pentru obținerea de geopolimeri.

Capitolul 2 - prezintă materialele din care au fost obținuți geopolimerii și materialele rezultate în urma procesului de geopolimerizare, metodele, procedurile experimentale și mijloacele de investigare în vederea determinării proprietăților fizice, chimice, structurale, termice și mecanice ale produselor finale rezultate. În urma efectuării analizelor specifice unei material de construcție, probele din materialele studiate au avut proprietăți mecanice (rezistența la compresiune), stabilitatea materialului păstos (testul de stabilitate Le Chatelier), determinarea timpului de priză (testul Vicat), diferite în funcție de caracteristicile rezidului, concentrația soluției pentru activarea alcalină și condițiile de lucru (temperatură, timp).

Capitolul 3 – prezintă cercetări privind activarea alcalină a reziduurilor: zgura de furnal granulată, nămol roșu, cenușa din paie de grâu, reziduuri de producție considerate de interes pentru cercetările experimentale din această teză. Rezultatele experimentelor au scos în evidență faptul că prin activarea alcalină a zgurii de furnal se pot obține materiale cu proprietăți similare betoanelor clasice obținute din materii prime.

Capitolul 4 – prezintă cercetările experimentale privind obținerea și caracterizarea geopolimerilor și a materialelor rezultate, ce conțin geopolimerul format prin activarea alcalină cu un amestec de NaOH cu o soluție de Na_2SiO_3 , în cantități egale, a unui amestec din două reziduuri de producție (zgură de furnal granulată, cenușă din paie, nămol roșu, amestecate două câte două pe baza unor rețete). Materialele rezultate în urma procesului de geopolimerizare au fost caracterizate din punct de vedere chimic, structural, termic și mecanic.

Capitolul 5 – prezintă rezultatele experimentale privind obținerea și caracterizarea geopolimerilor și a materialelor rezultate, ce conțin geopolimerul format prin activarea alcalină a unui amestec din trei reziduuri ce conțin silicați, aluminați și alumino-silicati (zgură de furnal granulată, cenușă din paie, nămol roșu) amestecate pe baza unor rețete.

Materialele rezultate în urma procesului de geopolimerizare au fost caracterizate din punct de vedere chimic, structural, termic și mecanic, în vederea comparării cu proprietățile betoanelor clasice și a analizării posibilităților folosirii lor ca materiale de construcții.

Capitolul 6 – prezintă concluziile generale, contribuțiile originale și direcțiile viitoare de cercetare.

CAPITOLUL 1. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND UTILIZAREA UNOR REZIDUURI DE PRODUCȚIE CE CONȚIN ALUMINO-SILICAȚI, PENTRU OBȚINEREA DE GEOPOLIMERI

1.1. Noțiuni generale

1.1.1. Polimeri

Polimerii sunt macromolecule care sunt realizate prin legarea între ele a unui număr foarte mare de molecule mici numite meri. Polimerii sunt o categorie aparte de materiale de o importanță deosebită deoarece sunt întâlnite în marea majoritate a obiectelor care ne înconjoară: cauciuc; material plastic; rășini și altele, iar reacția prin care monomerii se combină formând macromolecula, se numește reacție de polimerizare [14].

1.1.2. Geopolimeri

Geopolimerii sunt materiale polimerice anorganice care se obțin în urma activării alcaline a unui amestec format dintr-un material solid, uscat (bogat în silicați și aluminați) cu o soluție puternic alcalină. Timpul de obținere este relativ scurt, temperatura de lucru este scăzută iar materialul rezultat prezintă o structură tri-dimensională, asemănătoare cu cea a materialelor silico-aluminoase naturale de tip zeolit [16]. Termenul de „geopolimer” a fost dat unui material de construcție de tip liant și a fost introdus pentru prima dată în limbajul academic de către cercetătorului francez J. Davidovits [17]. Formula chimică generală a unui geopolimer este $M_n[-(\text{SiO}_2)_z-\text{AlO}_2]_n w\text{H}_2\text{O}$, unde M este un cation de Na, K, Ca sau Li; n este gradul de policondensare; w reprezintă numărul moleculelor de apă din sistem și zeste 1, 2, 3, sau un număr mult mai mare decât 3 [15]. Aceste legături chimice (-Si-O-Al-O-) se unesc pentru a forma structura tri-dimensională specifică unui geopolimer pe bază de polisialați.

Schema bloc de obținere a unui geopolimer este descrisă în figura Fig. 1.2 [21].

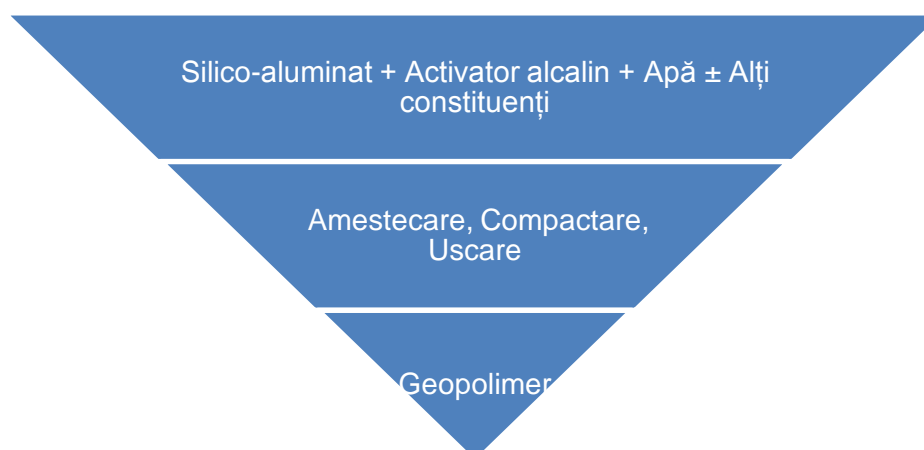


Figura 1.1 Schema bloc de obținere a unui geopolimer [21]

1.1.3. Mecanismul reacțiilor chimice de geopolimerizare

Geopolimerul rezultat în urma reacțiilor chimice de geopolimerizare este de fapt un polimer anorganic cu rețea reticulată foarte lungă, în care, rețelele tetraedrice specifice structurilor aluminaților în care sunt prezente grupuri (AlO_4), iar la silicați grupuri de (SiO_4) care sunt așezate în structură tri-dimensională iar legătura dintre aceste tetraedre este echilibrată de ionii alcalini de: Na^+ , K^+ sau Li^+ [48-50]. Până în prezent mecanismul care să

ateste existența ionilor alcalini în structura moleculară a materialului geopolimeric rezultat nu este suficient cunoscut, dar, se consideră că acești ioni metalici sunt prinși în structură pentru a balansa încărcarea electronică negativă existentă sau sunt prinși efectiv în rețea.

Figura 1.3. descrie mecanismul reacției chimice de geopolimerizare în cazul unei cenuși de termocentrală [51].

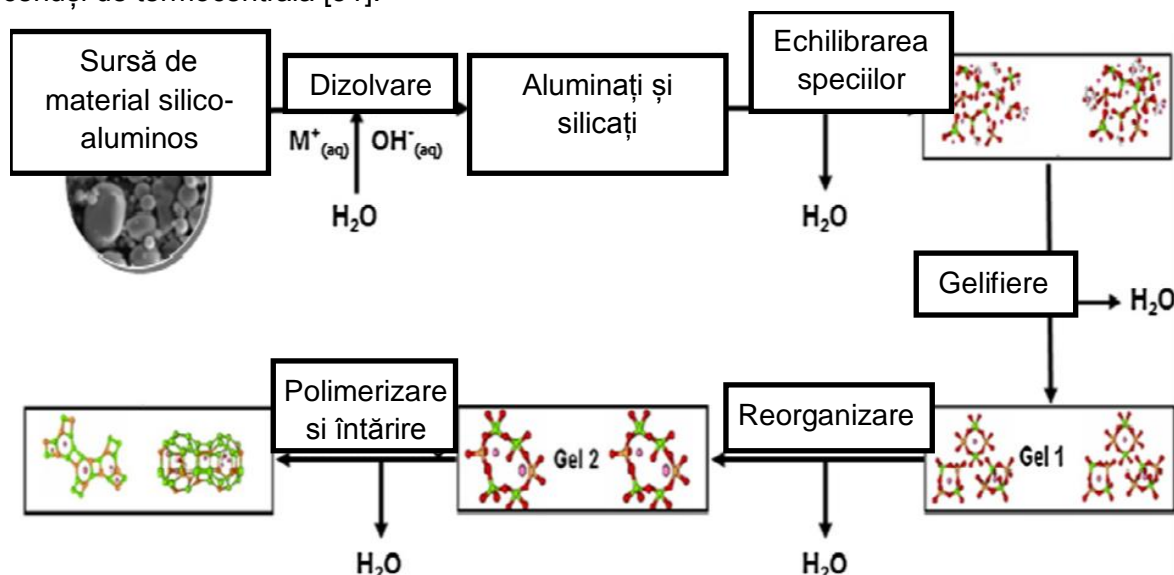


Figura 1.2. Mecanismul procesului de geopolimerizare în cazul unei cenuși de termocentrală [51].

1.4. Factorii care influențează proprietățile fizice, chimice și mecanice ale geopolimerilor

În cazul geopolimerilor, factorii care influențează proprietățile fizice, chimice și mecanice ale acestora sunt: dimensiunea particulelor; raportul dintre conținutul de siliciu și aluminiu (Si/Al); cantitatea de calciu; natura și concentrația activatorului alcalin; timpul de întărire; temperatura (de mentinere, rezistența la temperaturi înalte).

1.4.1. Dimensiunea medie a particulelor

În multe studii de specialitate, dimensiunea medie a particulelor este un factor determinant în ceea ce privește rezistența la compresiune, aceasta stabilind diferența dintre un geopolimer cu dimensiuni medii ale particulelor mici, cu o rezistență bună la compresiune și unul cu dimensiuni medii ale particulelor mari ceea ce determină porozitate ridicată, deci cu rezistență mecanică scăzută.

1.4.2. Raportul Si/Al

Teoretic, influența raportului de Si/Al și a relației cu proprietățile mecanice ale geopolimerilor ar trebui să fie pozitivă deoarece o creștere a cantității de silice crește și conținutul de legături Si-O-Si care sunt mai puternice decât legăturile formate din Si-O-Al și legăturile formate din Al-O-Al [188].

1.4.3. Cantitatea de calciu

În cazul materialelor geopolimerice realizate cu cenuși de termocentrală [193], întărite la temperatura ambiantă, s-a demonstrat că adaosul de calciu în rețeaua geopolimerului crește rezistența acestuia, ceea ce nu este valabil și pentru cazul în care întărirea se realizează în condiții de temperatură ridicată [194], deoarece, în acest caz,

dezvoltarea structurii rețelei tridimensionale a gelului geopolimeric este împiedicată de prezența calciului.

1.4.4. Tipul și concentrația activatorului alcalin

În cazul activării alcaline a materialelor silico-aluminoase (nămol roșu, zgură de furnal, cenușă volantă de termocentrală, metacaolin sau alți precursori), un rol important în determinarea proprietăților structurale și mecanice îl are tipul și concentrația activatorului alcalin cât și natura fizică și chimică a precursorului silico-aluminos solid folosit pentru realizarea geopolimerului. Activatorii folosiți în mod uzual sunt: hidroxidul de sodiu sau hidroxidul de potasiu și/ sau silicatul de sodiu sau de potasiu [22-29].

1.4.5. Perioada de menținere

Perioada de menținere în anumite condiții (de temperatură, umiditate) este un factor deosebit de important în obținerea unor proprietăți mecanice bune ale materialului geopolimeric indiferent de sursa de material silico-aluminos folosită în realizarea acestuia.

1.4.6. Temperatura

În timpul geopolimerizării, apa facilitează prelucrabilitatea pastei inițiale dar nu va fi încorporată în structura geopolimerului rezultat. Deși apa nu este implicată direct în reacțiile chimice principale, totuși, aceasta va fi eliminată în timpul fazelor de întărire și, respectiv, de uscare. Acest fapt este în contrast cu procesul de hidratare care se produce în cazul obținerii cimentului portland, în care, cimentul amestecat cu apa va avea ca rezultat producerea de hidrat de calciu și siliciu și hidroxid de calciu. Acest aspect influențează proprietățile mecanice și chimice ale betonului geopolimeric rezultat.

1.5. Aplicații ale geopolimerilor în construcții

Geopolimerii, sunt considerați un „material verde”, materialele viitorului. Se pot obține din orice sursă de material bogat în silicați și aluminați, care, amestecată cu o soluție de activator alcalin, poate genera procesul de geopolimerizare. În urma geopolimerizării se obține un produs cu proprietăți structurale, fizico-chimice și mecanice deosebite. Din punct de vedere practic, obținerea geopolimerilor din reziduuri, constituie puntea de legătură către folosirea reziduurilor de producție silico-aluminoase ca surse alternative de material brut.

1.6. Concluzii parțiale

1) Reziduurile de producție care provin din diverse fluxuri tehnologice cu precădere din sectorul industriei obținerii și prelucrării materialelor metalice (zgura de furnal și nămolul roșu) sau din alte industrii (cenușă volantă de termocentrală, șlamuri, prafuri) pentru că au în compoziția lor silicați, aluminați sau și silico-aluminați pot fi utilizate pentru obținerea geopolimerilor.

2) Geopolimerul este un polimer anorganic care prezintă proprietăți fizice, chimice și mecanice foarte bune și care se poate utiliza în diverse aplicații cum ar fi: material cementitic de tip liant, beton, cărămizi, material izolant sau material pentru sechestrarea metalelor radioactive.

CAPITOLUL 2 MATERIALE, METODE ȘI PROCEDURI EXPERIMENTALE

2.1. Generalități

În acest capitol sunt caracterizate din punct de vedere al proprietăților fizice, chimice, mineralogice, structurale, termice și mecanice materialele (reziduurile de producție) și soluțiile alcaline utilizate în prepararea geopolimerilor. De asemenea, sunt descrise metodele sau procedurile de investigare și analiză cât și modul de preparare al geopolimerilor.

2.2. Materiale pulverulente folosite pentru sinteza geopolimerilor

2.2.1. Zgura de furnal granulată

În Fig. 2.1. (a) și (b) sunt scoase în evidență diferențele între mostra de zgură de furnal granulată așa cum a fost achiziționată de la furnizor și o mostră de zgură de furnal granulată după ce a fost supusă operațiilor de măcinare și sitare.

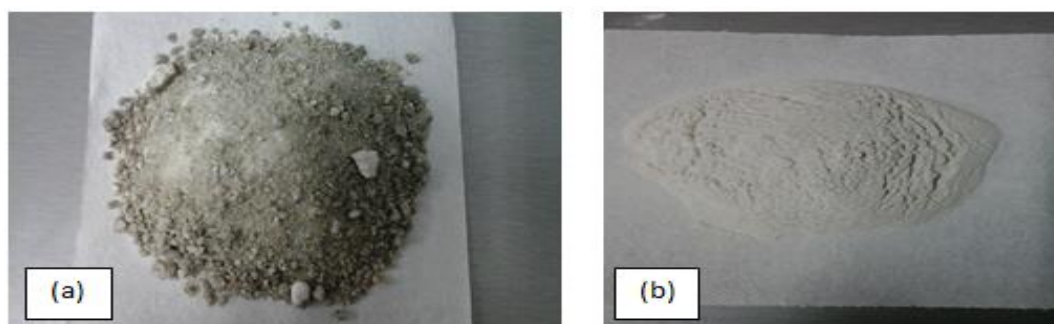


Figura 2.1. Mostră de zgură de furnal granulată (a) și mostră măcinată, sitată la 80 μm de zgură de furnal granulată (b)

2.1.2. Nămolul roșu

Nămolul roșu care s-a folosit în experimente a fost adus de la Combinatul de fabricare a aluminei prin procedeul alcalin umed Bayer, de la ALUM Tulcea, respectiv din halda aferentă combinatului. Materialul achiziționat a fost adus în stare solid-prăfoasă, de culoare roșu-cărămiziu, culoare datorată cantității ridicate de oxizi de fier, în mod deosebit Fe_2O_3 (hematită) sulfat de fier și silico-aluminați, dioxid de titan și altele.

În Figura 2.3. a) este prezentată o mostră de nămol roșu necalcinat care are culoarea roșu-cărămiziu și o probă de nămol roșu calcinată de culoare roșu intens, culoare datorată concentrării în oxizi de fier a probei supuse calcinării în Figura 2.3.b).

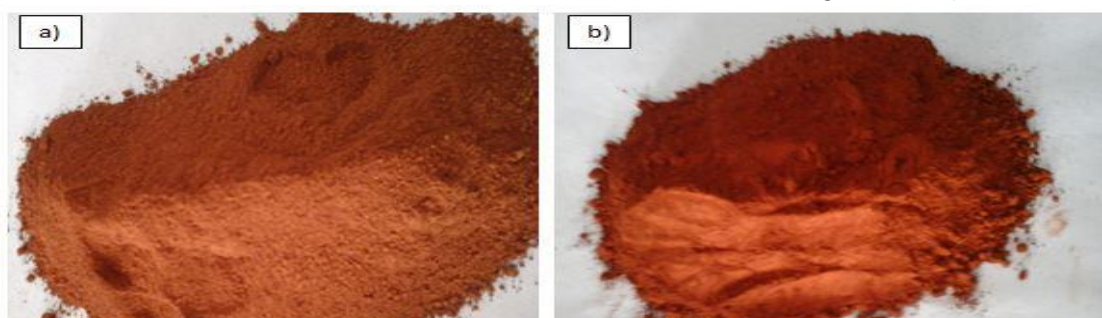


Figura 2.3. Mostră de nămol roșu necalcinat (a) și calcinat la 600°C(b)

2.1.3. Cenușa din paie de grâu

Deoarece România este o țară preponderent agricolă și suprafața cultivată cu cereale este mare, deșeurile care provin din arderea necontrolată a paielor rezultate în urma recoltării grâului, sunt o sursă de poluare a mediului înconjurător. Cenușa folosită în cercetările experimentale s-a obținut prin arderea controlată a resturilor vegetale rezultate în urma recoltării grâului (paie de grâu).

În Fig.2.3. este prezentată o mostră de cenușă din paie de grâu în forma nepreparată a) și o mostră de cenușă măcinată b).

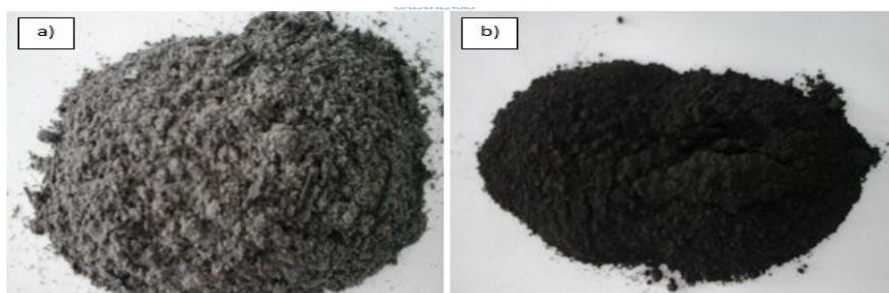


Figura 2.4. Mostră de cenușă nemăcinată a) și cenușă măcinată b)

2.2. Activatori alcalini utilizați la sinteza geopolimerilor

Soluțiile alcaline folosite în studiu (cum ar fi soluția de NaOH de diferite concentrații și amestec de soluție de NaOH și soluție de Na_2SiO_3) au fost preparate în laborator cu 24 h înainte de a fi folosite pentru a se asigura o bună omogenizare și dizolvare a substanțelor chimice. Maturarea și răcirea soluției de NaOH s-a realizat în laborator la o temperatură de 20°C și umiditate de aproximativ 50%, amestecul de Na_2SiO_3 / NaOH (50% procente de masă) a fost ținută în etuvă la 60°C pentru a se evita decantarea silicatlului de sodiu. Înainte de utilizarea amestecului de Na_2SiO_3 /NaOH, 50% procente de masă fiecare, acesta a fost lăsată să se răcească până la temperatura mediului ambiant.

2.3. Pregătirea materialelor solide

Realizarea geopolimerilor presupune o serie de operații premergătoare obținerii acestora. Materiile prime solide au fost supuse unor operații inițiale de micșorare a dimensiunilor prin măcinare și sitare. De asemenea, în cazul nămolului roșu, acesta a fost supus operației suplimentare de calcinare. Calcinarea s-a realizat pentru a face o comparație între proprietățile geopolimerului obținut cu nămol roșu necalcinat și geopolimerul obținut cu nămol roșu calcinat.

2.4. Caracterizarea fizică a materialelor

Materialele solide din rețetele propuse pentru sinteza geopolimerilor au fost caracterizate fizic după efectuarea unor operații de măcinare, sitare și/sau calcinare. S-a determinat densitatea în vrac, diametrul mediu al particulelor și suprafața specifică a materiilor prime utilizate (zgura de furnal, cenușa și nămolul roșu) cu scopul de a facilita caracterizarea chimică, mineralogică, morfologică și structurală a acestora.

Tabel 2.2. Valorile densității în vrac și a suprafeței specifice a materialelor solide utilizate pentru sinteză

Material	Densitatea medie în vrac (g/cm ³)	Abaterrea Standard (g/cm ³)	Suprafața specifică (g/cm ²)
Zgură de furnal	2,8801	0,0003	4,2653
Cenușă	2,3813	0,0034	4,1187
Nămol roșu necalcinat	2,6715	0,0029	7,3087
Nămol roșu calcinat	2,8019	0,0065	7,3679

În Figura 2.9 este reprezentată distribuția dimensiunilor medii ale particulelor pentru zgura de furnal granulată, nămol roșu calcinat și necalcinat și cenușa din paie de grâu.

Din analiza comparativă a diagramelor se observă că zgura de furnal granulată are o distribuție uniformă a particulelor, aproximativ 40% din volumul total al particulelor având un diametru mediu de 45,2 μm, valoarea diametrului mediu al cenușii din paie de grâu de 22,06 μm, cu 50% mai mică decât a zgurii de furnal granulată. În cazul nămolului roșu diferența dintre nămolul roșu calcinat și cel necalcinat este evidentă prin micșorarea dimensiunilor particulelor după calcinare datorate atât dezintegrării fizice prin pierderea apei legate fizic cât și datorită diferitelor reacții chimice cum ar fi cele de descompunere care au avut loc în timpul calcinării.

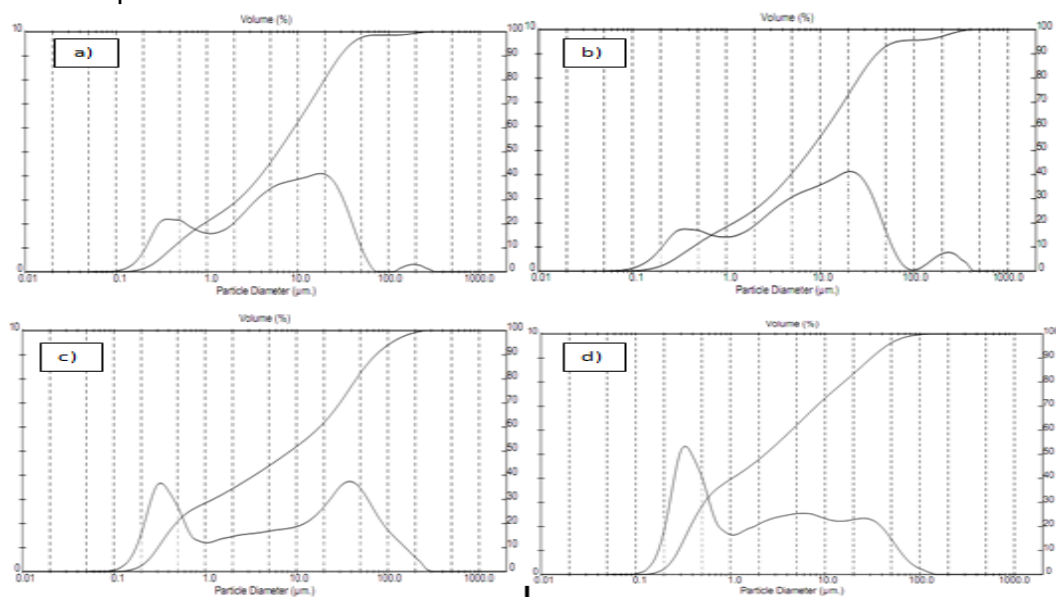


Figura 2.9. Distribuția dimensiunilor medii ale particulelor de: zgură de furnal granulată (a), cenușă din paie de grâu (b); nămol roșu necalcinat (c); și nămol roșu calcinat (d)

Astfel, nămolul roșu necalcinat are un volum de particule a caror dimensiuni medii nu depășesc 14,86 μm de aproximativ 35%, iar nămolul roșu calcinat are un volum de aproximativ 50% cu o valoare a diametrului mediu al particulei de 10,28 μm.

2.5. Caracterizarea chimică

2.5.1. Caracterizarea chimică prin fluorescență de raze X (XRF)

În tabelul 2.3 este prezentată compoziția chimică în funcție de conținutul de oxizi prezenți în materialele analizate.

Tabel 2.3. Compoziția chimică oxidică a reziduurilor de producție analizate

Oxid	Zgură (%)	Cenușă (%)	Nămol roșu (%)
CaO	42,61	5,21	5,86
SiO ₂	36,91	53,13	13,86
Al ₂ O ₃	8,27	-	21,7
MgO	6,29	1,2	-
FeO	2,39	2,75	44,50
TiO ₂	-	-	6,56
Na ₂ O	-	-	5,08
K ₂ O	-	28,27	-
P ₂ O ₅	-	2,15	-
SO ₃	-	1,47	-

2.5.2. Caracterizarea chimică prin Spectrometria de emisie optică cu plasma cuplată inductiv (ICP-OES)

În Fig. 2.13 și în Fig. 2.14 se prezintă variația concentrației (în ppm) a elementelor Al și Si solubilizate din zgura de furnal granulată, cenușa din paie de grâu și nămolul roșu. După cum se poate observa, procentul de element chimic solubilizat diferă în funcție de cantitatea preexistentă de Al și Si în materialul supus analizei, de dimensiunea particulelor constituente și de concentrația soluției de activare.

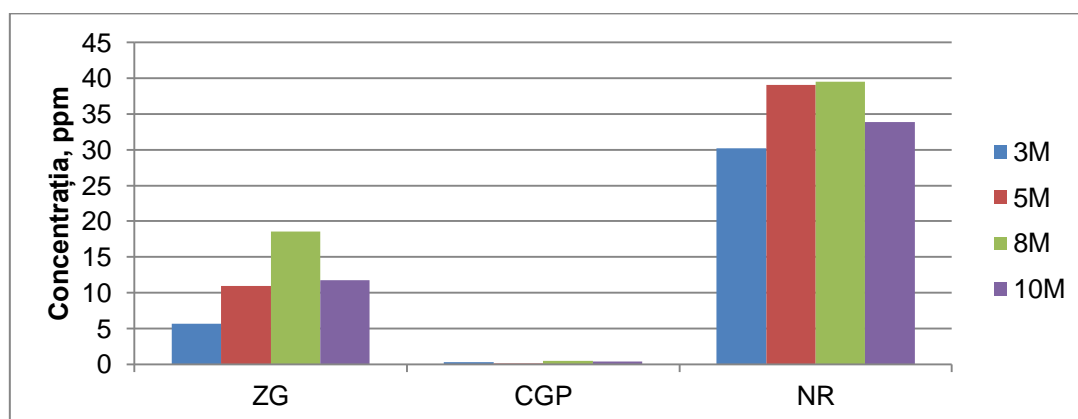


Figura 2.13. Solubilizarea Al în soluție de NaOH cu diferite concentrații

În fig. 2.14 este prezentată cantitatea de Si solubilizată din materialele supuse analizei, la diferite concentrații ale soluției de NaOH.

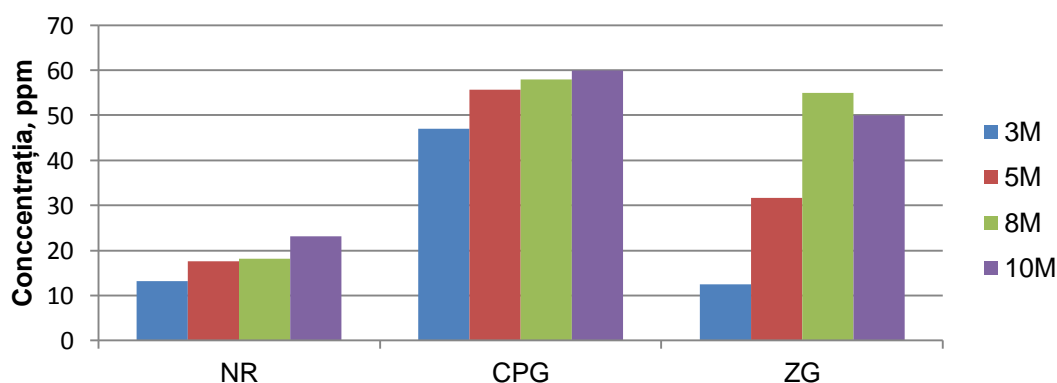


Figura 2.14. Solubilizarea Si în soluție de NaOH cu diferite concentrații

2.5.3. Caracterizarea structurii chimice a materialelor prin Transformata Fourier în infraroșu, FTIR

Spectrele FT-IR pentru probele de zgură de fumal granulată, cenușă din paie de grâu precum și o probă de nămol roșu, ca materii prime sunt prezentate în Figura 2.16.

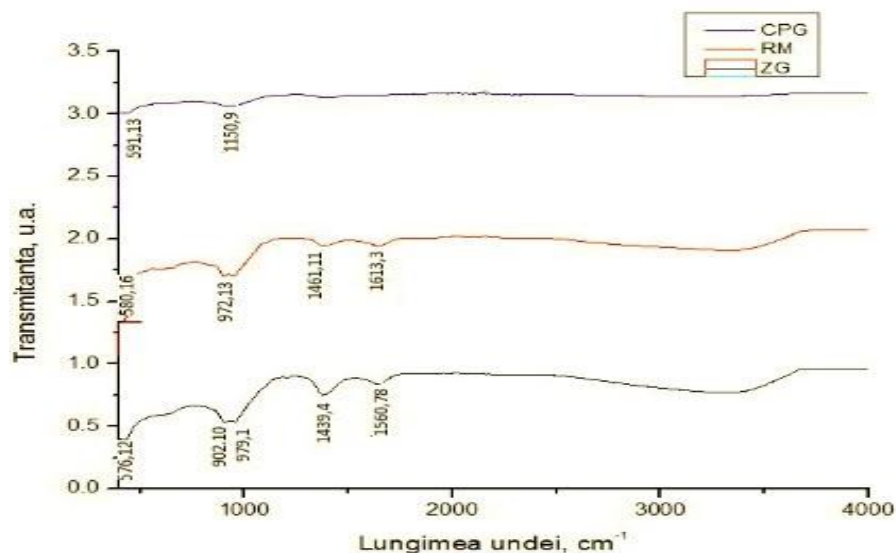


Figura 2.16 Spectrele FT-IR ale probelor analizate

În aceste spectre se observă intensitatea vibrațiilor care corespunde unor anumite legături chimice.

2.7. Caracterizarea termică

2.7.1. Caracterizarea termogravimetrică

Curbele de analiză termogravimetrică sunt prezentate în Fig. 2.26 a) și b), și scot în evidență modificările care apar ca urmare a unor transformări de fază sau a formării sau disocierii unor combinații chimice în masa probei.

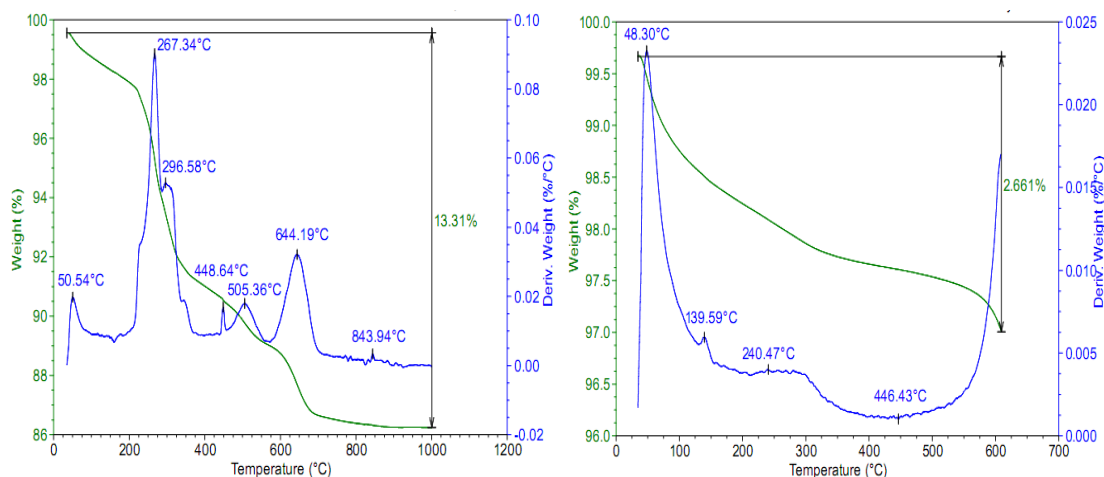


Figura 2.26. a) Curbele TGA,DTA ale probei de nămol roșu necalcinat și b) ale probei calcinate de nămol roșu

2.7.2 Caracterizarea termică prin calorimetria cu scanare diferențială (DSC)

Prin tehnica DSC s-au trasat curbele calorimetrice de scanare diferențială cu ajutorul cărora s-au determinat efectele termice corespunzătoare unor transformări și modificările de masă datorate degradării fizice și chimice ale compușilor care intră în structura nămolului roșu supus analizei. Datorită acestei tehnici s-au evaluat rapid interacțiunile dintre componenți pe baza modificărilor picurilor endoterme și exoterme determinate de aparat. Curbele rezultate sunt prezentate în Figura 2.29. (a) și (b) .

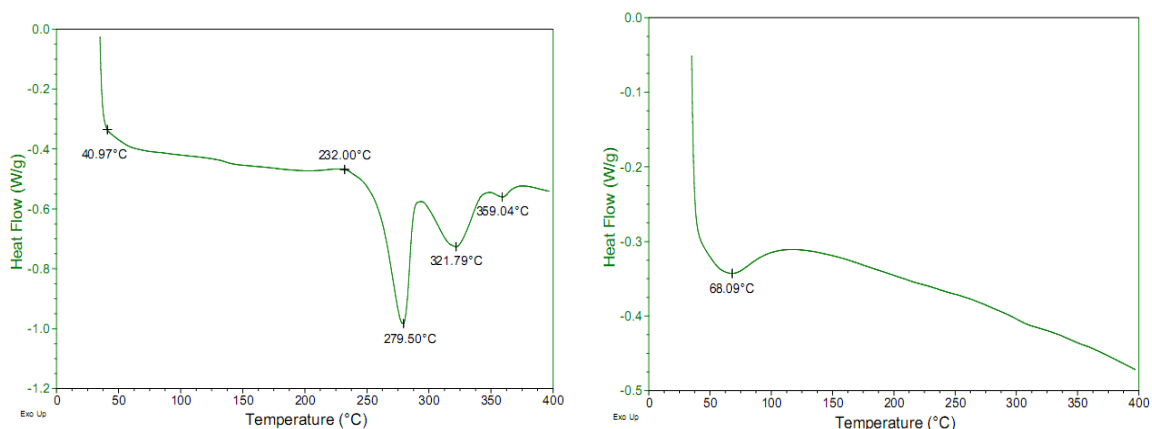


Figura 2.29.a)- Curba DSC a probei de nămol roșu necalcinat și b)- Curba DSC a probei calcinate

2.8. Caracterizarea materialelor prin analize SEM

Pentru probele supuse analizei SEM a fost necesară o pregătire suplimentară în sensul că fiecare mostră a fost acoperită cu un strat conductiv de Au –Pt pentru a facilita analiza. În cazul probelor solide pentru care se face analiza în secțiune transversală, a fost necesară încorporarea acestora în rășină apoi lustruirea suprafeței și acoperirea cu stratul conductiv.

În figurile Fig. 2.32.; 2.33; 2.34; 2.35 sunt prezentate imagini SEM, spectrele EDAX precum și distribuția elementelor în probele de nămol roșu necalcinate și calcinate la 600°C.

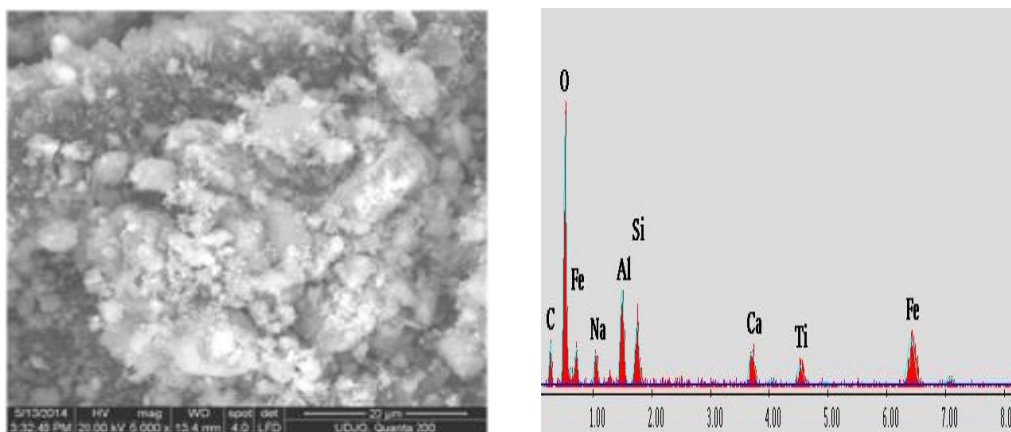


Figura 2.32. Imaginea SEM și spectrul EDAX ale probei de nămol roșu necalcinate

În Fig. 2.32 este reprezentată imaginea SEM și spectrul EDAX corespunzător probei de nămol roșu necalcinat. Din analiza microstructurii se poate constata că particulele constituente au forme și dimensiuni variate, de la submicronice la dimensiuni mai mari de 20 μm.

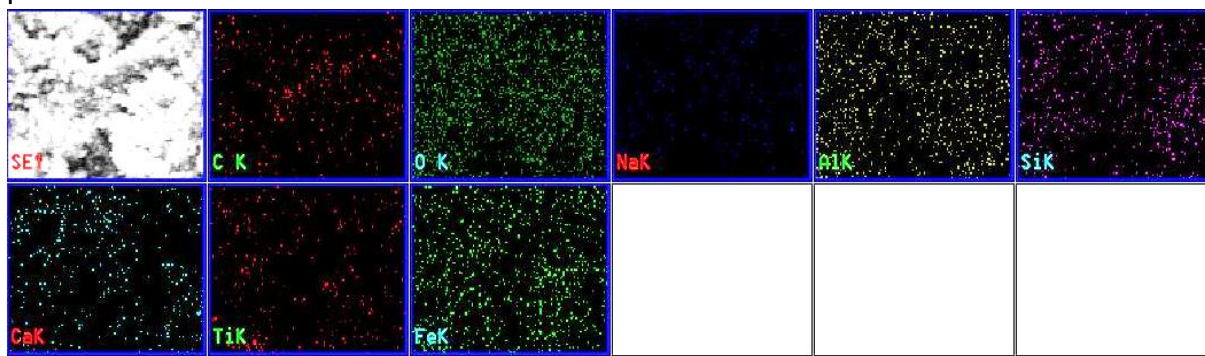


Figura 2.33 Distribuția elementelor chimice în proba de nămol roșu necalcinat

Din Fig 2.33 rezultă distribuția elementelor chimice în proba de nămol roșu necalcinată. Se observă că elementele sunt uniform distribuite, elementul aflat în concentrația cea mai mare este oxigenul, urmat de Si și Al, elemente care asigură baza formării structurii de geopolimer.

În figura 2.34. este prezentată imaginea SEM și spectrul EDAX al probei de nămol roșu calcinat la temperatura de 600°C. Se observă că dimensiunile particulelor sunt mult mai mici decât 20 μm, uniform distribuite, cu forme variate.

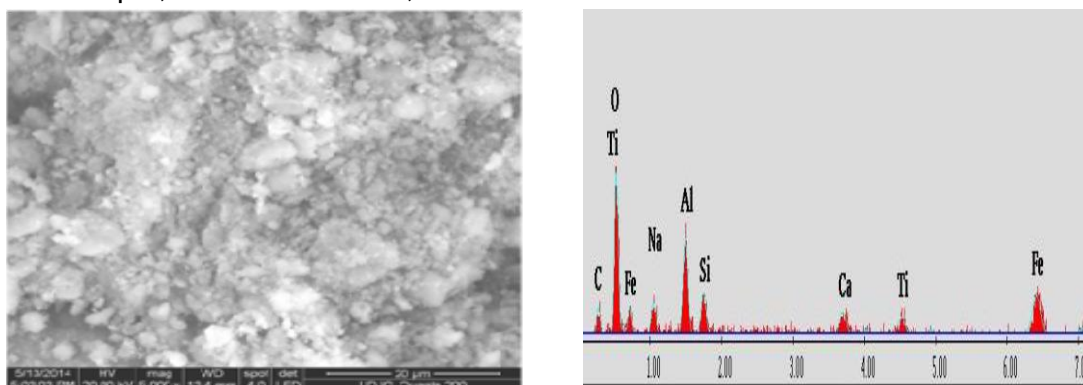


Figura 2.34. Imaginea SEM și spectrul EDAX al probei de nămol roșu calcinat la 600°C

În figura 2.3.5 este prezentată distribuția elementelor chimice în proba de nămol roșu calcinată la 600°C.

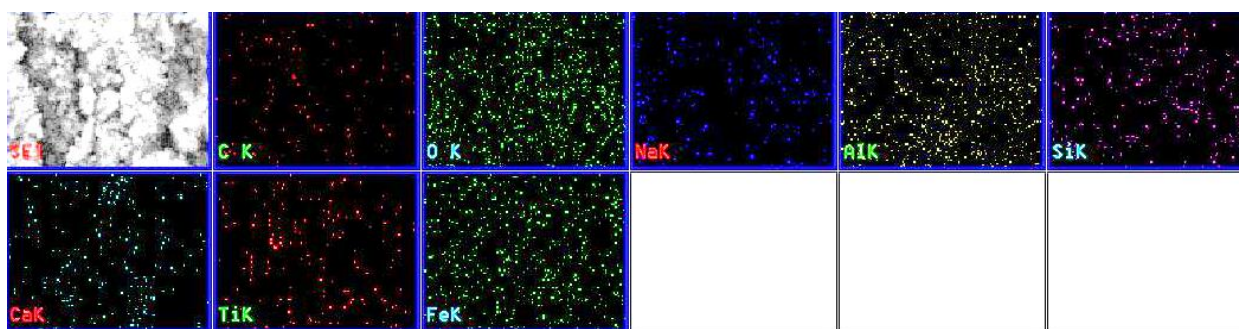


Figura 2. 35 Distribuția elementelor chimice pentru proba de nămol roșu calcinat la 600°C

2.9. Analize specifice materialelor de construcții

2.9.1. Testul VICAT

Acest test s-a efectuat conform standardului SR-EN 196-3 [243] pentru determinarea timpului de priză. Deoarece materialul rezultat conține geopolimerul format și care reprezintă liantul care a determinat obținerea unui material de construcție, acest test este necesar.

2.9.2. Testul Le Chatelier

Testul Le Chatelier [243] s-a realizat cu ajutorul unor dispozitive speciale. Pasta proaspăt obținută a fost așezată în aceste dispozitive pentru determinarea stabilității materialului păstos, cu respectarea STAS-ului pentru determinarea corectă a testului. Stabilitatea pastei s-a determinat pentru a aprecia care este riscul ca acest material rezultat (ce conține geopolimer) în urma acțiunii activatorului alcalin asupra reziduurilor industriale folosite să hidrateze oxizii de calciu și/ sau de magneziu aflați în compoziția chimică a acestora. În urma efectuării testului, toate rețetele prezintă stabilitate la expansiune.

2.9.3. Determinarea rezistenței la compresiune

Una din cele mai importante determinări privind proprietățile mecanice ale unui material de construcție este cea de rezistență la compresiune. Încercarea presupune ca proba de analizat să fie realizată conform standardului în vigoare, EN 196-1 [241].

2.9.4. Testul de absorbție a apei

Absorbția apei este un parametru important pentru un material de construcție solid mai ales pentru cel de tipul cărămizilor. Acest parametru indică permeabilitatea materialelor și arată gradul de reactivitate, astfel că în funcție de gradul de geopolimerizare va rezulta o probă de material mai mult sau mai puțin poroasă. Absorbția apei crește proporțional cu timpul de înmuiere, rata înmuierii scăzând odată cu trecerea timpului.

2.10 Concluzii parțiale

1) Materialele pulverulente folosite pentru sinteza geopolimerilor au fost: zgura de furnal granulată, nămolul roșu și cenușa din paie de grâu. Utilizarea zgurii de furnal granulată ca material de bază în procesul de sinteză a unui liant geopolimeric cu caracteristici cementitice, a prezentat un interes deosebit pentru elaborarea acestei lucrări.

2) Utilizarea nămolului roșu ca material de adaos la obținerea diferitelor materiale cementitice geopolimerice, determină o economie de resurse naturale și un pas în soluționarea problemei de mediu pe care o ridică depozitarea.

3) Cenușa obținută prin arderea controlată a resturilor vegetale a fost folosită ca material de adaos în realizarea lianților geopolimerici cementitici, deoarece aduce un aport important de Si, element care favorizează formarea structurilor stabile în matricea geopolimerică.

4) Realizarea geopolimerilor presupune o serie de operații inițiale de micșorare a dimensiunilor prin măcinare și sitare, nămolul roșu a fost supus operației suplimentare de

calcinare la 600°C, cu scopul de a facilita analiza proprietăților geopolimerilor în funcție de dimensiunile particulelor solide.

5) În cazul nămolului roșu culoarea inițială roșu-cărămiziu (datorată cantității ridicate de oxizi de fier), s-a schimbat după operația de calcinare în culoarea roșu închis datorită creșterii concentrației de oxizi fier în nămolul roșu calcinat.

6) Materialele solide din rețetele propuse pentru sinteza geopolimerilor au fost caracterizate fizic după efectuarea operațiilor preliminare de măcinare, sitare și/sau calcinare. S-a determinat densitatea în vrac, diametrul mediu al particulelor și suprafața specifică a materiilor prime utilizate.

7) În cazul probei de nămol roșu calcinat la temperatura de 600°C, s-a observat că dimensiunile particulelor sunt mult mai mici decât 20 μm, uniform distribuite, cu forme variate.

8) Materialul sub formă de pastă utilizat pentru realizarea testului Vicat a fost realizat respectând metoda de lucru impusă de standard, iar rezultatele obținute se înscriu în categoria valorilor specifice cimenturilor cu întărire rapidă, deoarece diferența dintre perioada de început de priză și perioada de final de priză a fost mai mică de 30 de minute.

9) Stabilitatea pastei conform testului Le Chatelier, s-a determinat pentru a aprecia care este riscul ca acest material rezultat (ce conține geopolimer) în urma acțiunii activatorului alcalin asupra reziduurilor de producție folosite să hidrateze oxizii de calciu și/sau de magneziu aflați în compoziția chimică a acestora. În urma efectuării testului, toate rețetele prezintă stabilitate la expansiune.

10) Una dintre cele mai importante determinări privind proprietățile mecanice ale unui material de construcție este cea de rezistență la compresiune. Încercarea presupune ca proba de analizat să fie realizată conform standardului în vigoare, EN 196-1.

11) Absorbția apei este un parametru important pentru un material de construcție solid, acesta indicând permeabilitatea materialelor și deci gradul de reactivitate. În funcție de gradul de geopolimerizare va rezulta un material mai mult sau mai puțin poros. Absorbția apei crește proporțional cu timpul de înmuiere, rata înmuierii scăzând odată cu trecerea timpului.

CAPITOLUL 3. CERCETĂRI PRIVIND ACTIVAREA ALCALINĂ A REZIDUURILOR: ZGURĂ DE FURNAL GRANULATĂ, NĂMOL ROSU, CENUȘA DIN PAIE DE GRÂU

3.1. Motivarea și planul experimental

Pentru obținerea și caracterizarea geopolimerilor s-a apreciat că este de interes cunoașterea comportamentului reziduurilor de producție (zgură de furnal granulată, cenușa din paie de grâu și nămol roșu), în mediu alcalin la diferite concentrații.

Planul experimental a urmărit investigarea acestor materiale solide și a influenței concentrației activatorului alcalin asupra proprietăților materialelor rezultate în urma activării alcaline. Astfel, a fost cercetată influența unor factori precum: dimensiunea particulelor, densitatea, suprafața specifică și distribuția acestora asupra proprietăților materialelor obținute. În atingerea acestui obiectiv materiile prime, reziduurile utilizate în studiu, au fost supuse acțiunii soluției de NaOH la diferite concentrații și apoi, materialele rezultate au fost analizate din punct de vedere al proprietăților fizice, chimice și structurale.

3.2. Prepararea materialului

Materialele solide prăfoase utilizate în acest studiu, zgura de furnal granulată, cenușa din paie de grâu, și nămolul roșu necalcinat au fost activate alcalin cu hidroxid de sodiu la diferite concentrații. Pentru ușurința prezentării s-au folosit în studiu următoarele notații: zgura de furnal granulată s-a notat cu ZG, cenușa din paie de grâu s-a notat cu CPG iar nămolul roșu necalcinat s-a notat cu NR. Fiecare material solid s-a amestecat cu activatorul alcalin la un raport solid/lichid de 0,4. S-au obținut probe activate alcalin cu soluții alcaline având concentrația de 3, 5, 8, și 10 molar.

3.3. Caracterizarea materialelor solide

3.3.1. Caracterizarea fizică

În Figura 3.1. este reprezentată distribuția dimensiunilor medii precum și volumul particulelor determinate pentru zgura granulată de furnal, nămolul roșu și cenușa din paie de grâu.

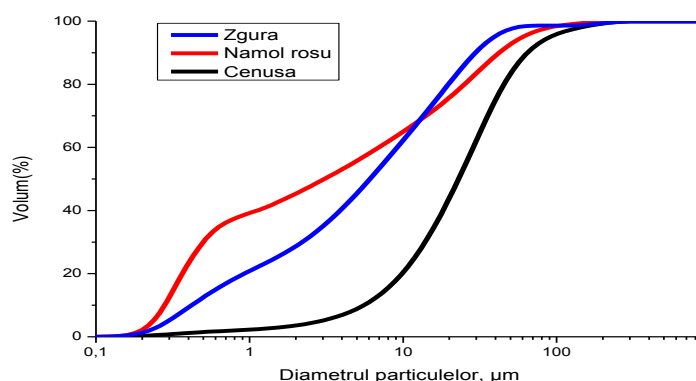


Figura 3.1. Distribuția valorilor medii ale dimensiunilor particulelor reziduurilor de producție

3.3.2. Caracterizarea chimică prin spectroscopie optică de electroni cu plasmă cuplată inductiv

Pentru a scoate în evidență efectul concentrației agentului de activare folosit s-a realizat analiza chimică prin spectroscopie optică de electroni cu plasmă cuplată inductiv. În

urma efectuării determinării s-a obținut, în procente, cantitatea de Si și de Al solubilizată în soluția de hidroxid de sodiu la diferite molarități. Pentru efectuarea acestor analize s-au realizat patru seturi de analize cu câte trei probe pentru fiecare set. În figura 3.2. sunt prezentate, în procente, cantitățile de Si respectiv de Al solubilizate în hidroxidul de sodiu având concentrațiile: 3, 5, 8 și 10 M (molar) din reziduurile utilizate (zgură de furnal granulată, cenușă din paie de grâu și nămol roșu necalcinat)

3.3.4. Caracterizarea prin spectroscopie FTIR

Spectrele FTIR ale probelor de zgură de furnal granulată, cenușă din paie de grâu și nămol roșu activate alcalin (fiecare dintre ele) cu soluție de NaOH de concentrație 3M și 10M sunt prezentate în figurile: 3.9- 3.14. În spectrele fiecărei probe activate apar benzi de absorbție a vibrațiilor specifice unor anumite legături chimice din materialul analizat. Astfel, benzi de absorbție ample apar în cazul vibrației asimetrice de deformare a legăturilor de oxigen din tetraedrele corespunzătoare legăturilor de Si-O care apar la 915 cm^{-1} și sunt specifice atomilor care nu au intrat în reacție (în zonele de vibrație 1091 , 1089 , 1025 , 788 , 683 - 677 , 597 - 574 și 537 cm^{-1}) s-au care au reactionat partial, explicația fiind similară cu cea prezentată în alte cercetări din literatura de specialitate [180], că aparțin cuarțului în spectrul IR. O altă bandă de absorbție corespunzătoare unei vibrații intense este observată de la 950 cm^{-1} până la 1200 cm^{-1} unde se consideră ca fiind o zonă în care se suprapun diferiți compuși. În zona benzii de 1091 cm^{-1} la 1025 cm^{-1} , se presupune că se formează gelul alumino-silicatic datorită formării noii rețele de Si-O-T (unde este T = Al sau Si) și o nouă bandă este pusă în evidență la 960 cm^{-1} . În spectrul realizat pentru zgura inițială, fără adaos de activatori, banda 802 cm^{-1} și 1439 cm^{-1} este asociată cu carbonatul de calciu pur, CaCO_3 și atribuită deformărilor și respectiv vibrațiilor planelor datorate ionilor de CO_3^{2-} . Intensitatea picului în această zonă este crescută și poate fi datorată prezenței carbonatului de calciu (CaCO_3) rezultată în urma activării alcaline.

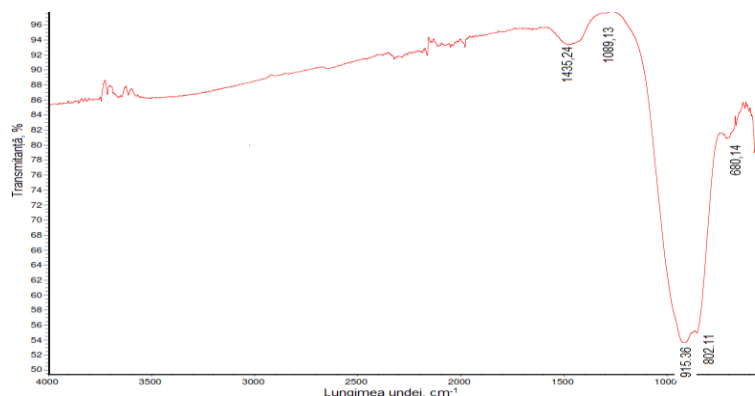


Figura 3.10 Spectrul FTIR al probei de zgură de furnal granulată, activată alcalin cu soluție de NaOH 10M

În figura 3.12 este prezentat spectrul FTIR al probei de nămol roșu activat alcalin cu 10M.

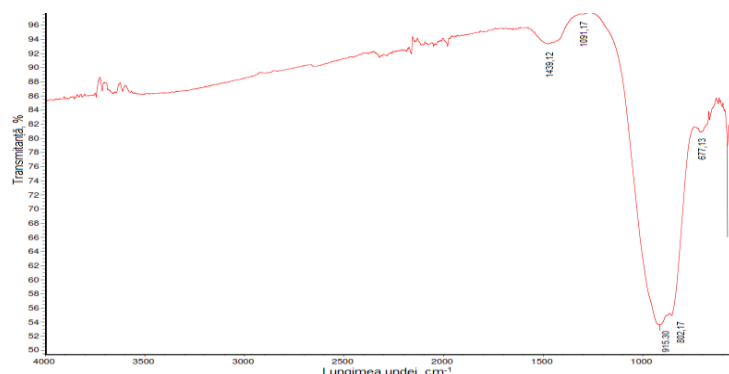


Figura 3.12 Spectrul FTIR al probei de nămol roșu, activată alcalin cu soluție de NaOH 10M

În spectrul din Fig. 3.14 a apărut o bandă de absorbție nouă, la lungimea de undă de aproximativ 3410 cm^{-1} care este atribuită vibrației de valență ce are loc de-a lungul legăturii H-O din produșii de reacție formați.

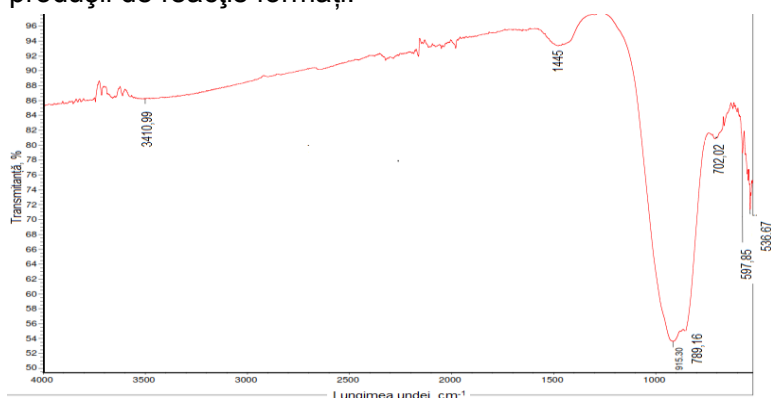


Figura 3.14 Spectrul FTIR al probei de cenușă activată cu soluție de NaOH 10M

Celelalte benzi de absorbție datorate vibrațiilor sunt poziționate către valori ale lungimilor de undă mai mari ceea ce denotă formarea de noi compuși în cenușa activată alcalin cu soluție de NaOH de concentrație 10M.

3.3.5. Caracterizarea structurii prin microscopia electronică de baleiaj (SEM)

O altă metodă de analiză foarte utilizată în studiu este analiza prin spectroscopie microscopică cu electroni, datorită acurateții rezultatelor.

Analizele microstructurale s-au realizat pentru probele solide de zgură granulată, cenușă și nămol roșu activate cu soluția de NaOH în concentrații de 3M, 5M, 8M, și 10M, după un timp de întărire de 7 zile.

Pentru zgura de furnal granulată care a fost activată alcalin cu soluție de NaOH de concentrație 3M prezentată în Fig. 3.5., se observă o matrice cu aspect omogen.

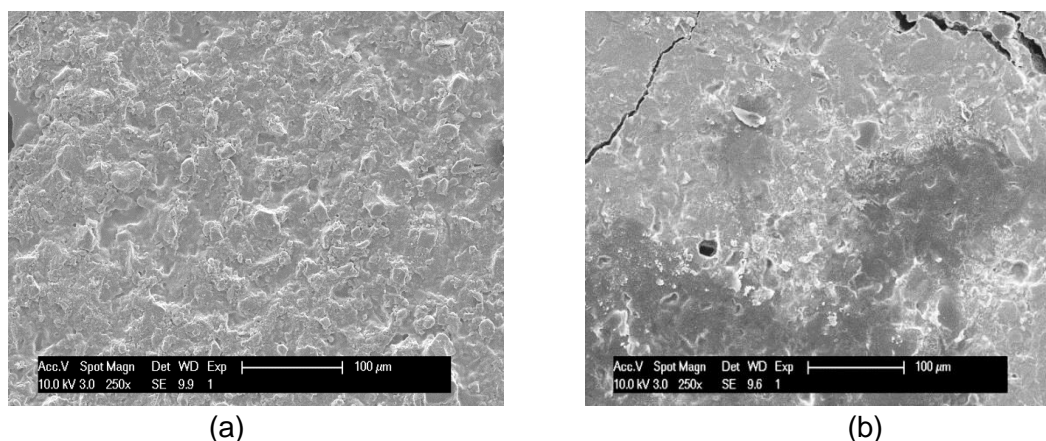


Figura 3.15. Imagini SEM ale zgurii granulate activate cu soluție de NaOH de 3M (a) și 10M (b)

Pentru zgura activată alcalin cu soluție de NaOH de concentrație 10M se observă o suprafață cu mici particule nereactate, microcavități și fisuri. La o concentrație mai mică a soluției de NaOH (3M) a activatorului alcalin s-a observat că microstructura conține mai mulți pori decât cea formată din proba de zgură de furnal granulată activată cu o soluție 10M, cum se poate observa în Fig. 3.15.(b).

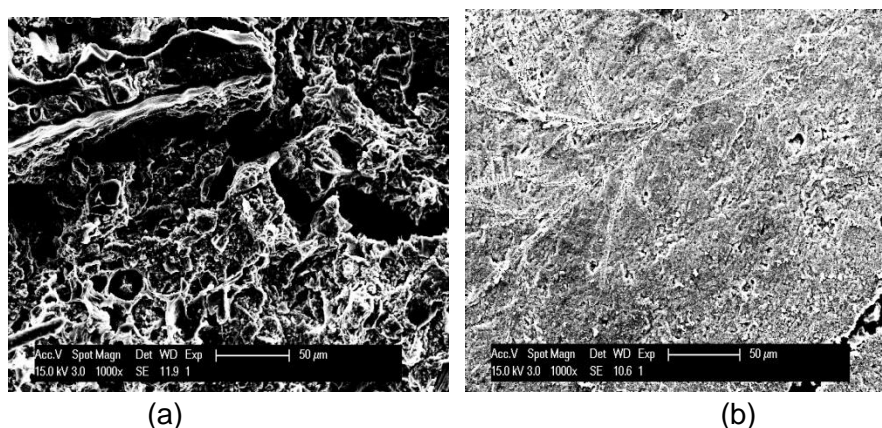


Figura 3.16. Imagini SEM ale cenușii activate cu soluție de NaOH de 3M (a) și NaOH 10M (b)

Prin scanarea microscopică a probelor de cenușă activate alcalin imaginile rezultate sunt redată în Fig. 3.16. (a) și respectiv (b). În Fig. 3.16. (a) se prezintă micrografia probei de cenușă activată alcalin cu o soluție de NaOH de concentrație 3M. În Fig 3.16. (b) este prezentată microstructura probei de cenușă activată alcalin cu o soluție NaOH 10 M. Raportul solid/lichid pentru cele două cazuri este același de 0,40.

3.3.6. Analiza rezistenței la compresiune

Pentru a observa modul în care concentrația soluției de NaOH influențează gradul de reactivitate al materiilor prime s-a realizat testul de rezistență la compresiune conform STAS 196-1 [241]. Rezultatele obținute în urma realizării testului de rezistență la compresiune pentru probele de realizate dintr-un singur reziduu testate după o perioadă de întărire de 7 zile, sunt prezentate în Fig. 3.18.

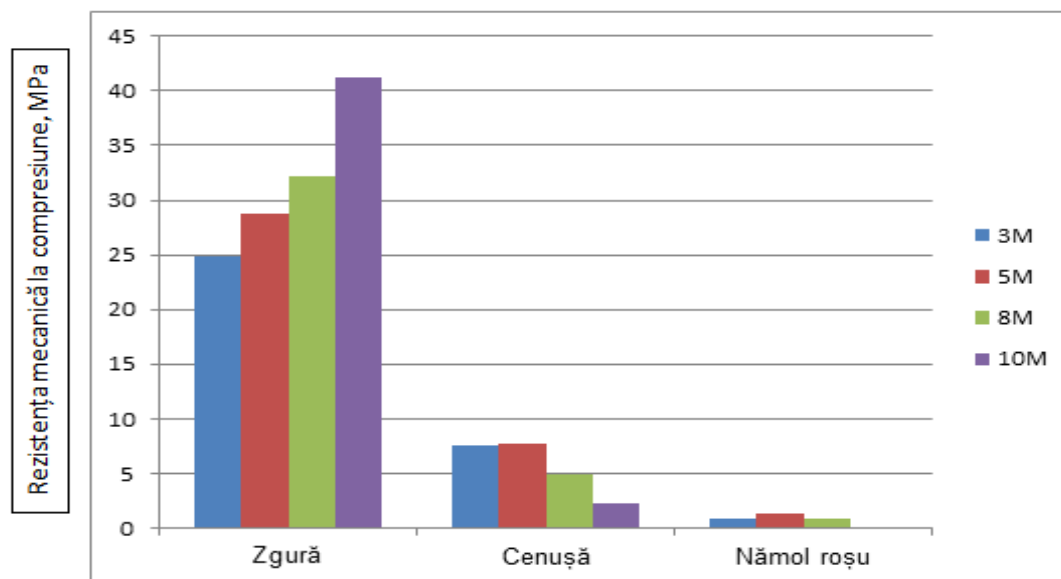


Figura 3.18. Influența concentrației de NaOH asupra rezistenței la compresiune

3.4 Concluzii parțiale

1) S-a investigat influența concentrației activatorului alcalin asupra proprietăților materialului obținut dintr-un reziduu industrial utilizat în studiu (zgura de furnal, nămolul roșu necalcat și cenușa din paie de grâu) care a fost supus acțiunii soluției de NaOH la diferite concentrații. Materialele rezultate au fost analizate din punct de vedere al proprietăților fizice, chimice și structurale.

2) Caracterizarea fizică a constat în determinarea distribuției dimensiunilor medii ale particulelor materialelor supuse analizei. S-a constatat o diferență notabilă între procentele volumice rezultate pe intervale de dimensiuni. Zgura a prezentat o distribuție omogenă pe intervalul 1-10 μm .

3) Pentru a scoate în evidență efectul concentrației agentului de activare folosit s-a realizat analiza chimică prin spectroscopie optică de electroni cu plasmă cuplată inductiv. În urma efectuării determinării s-a obținut, în procente, cantitatea de Si și de Al solubilizată în soluția de hidroxid de sodiu la diferite molarități. S-a constatat că procentul de element chimic solubilizat diferă în funcție de cantitatea preexistentă de Al și Si în materialul analizat precum și de concentrația soluției de activare.

4) Deși conform analizei XRF aluminiul are cea mai mare cantitate, de 21.7%, totuși se pare că în nămolul roșu necalcat acesta este în combinații complexe, stabile având o structură cristalină și se solubilizează într-o cantitate mică, de aproximativ 20% pentru o concentrație a soluției alcaline de 8M. Aceste valori ale aluminiului solubilizat în nămolul roșu sunt cu mult mai mici decât valorile obținute pentru zgură, ceea ce scoate în evidență faptul că în zgură există o cantitate ridicată de alumină în stare amorfă.

5) În cazul solubilizării Si în soluțiile de NaOH la diferite molarități s-a ajuns la concluzia că procentul de siliciu solubilizat este cu aproximativ 20% mai mare în cazul zgurii de furnal în comparație cu valorile obținute în cazul solubilizării Al, pentru aceleași molarități, ceea ce se explică prin faptul că dioxidul de siliciu, SiO_2 , liber sau legat este în

cantitate mult mai mare decât conținutul de Al_2O_3 din compoziția chimică a zgurii și pentru că este prezent în cantitate mare ca fază amorfă, ceea ce permite solubilizarea.

6) Testul de rezistență la compresiune a probelor realizate dintr-un reziduu de producție arată că rezistența la compresiune a acestora diferă de la o 41,18 MPa în cazul zgurii de furnal granulate până la probe nesolidificate nici după 7 zile cum este cazul nămolului roșu activat alcalin cu soluția NaOH 10M.

CAPITOLUL 4. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA GEOPOLIMERILOR ȘI A MATERIALELOR REZULTATE CE CONȚIN GEOPOLIMERUL FORMAT PRIN ACTIVAREA ALCALINĂ A UNUI AMESTEC DIN DOUĂ REZIDUURI DE PRODUCȚIE

4.1. Motivarea și planul experimental

Deoarece la activarea alcalină a unui singur reziduu de producție s-a constatat că reactivitatea chimică a materialelor sursă (zgură de furnal granulată, cenușă din paie de grâu și nămol roșu) nu a fost corespunzătoare, s-a luat în considerație o amestecare a acestora, respectiv combinarea a câte două materiale. Având în vedere că fiecare dintre materiile prime vin cu un aport de Si și Al este de așteptat ca prin combinarea zgurii de furnal granulate (ZG) cu cenușa din paie de grâu (CPG) sau amestecarea zgurii de furnal granulate cu nămolul roșu (NR) să se obțină un material liant geopolimeric cu proprietăți cementitice. Astfel, se poate realiza o tehnologie viabilă pentru a reutiliza zgura de furnal granulată cât și nămolul roșu prin geopolimerizare. Deoarece nămolul roșu nu dispune de foarte mult siliciu în compoziția sa chimică și are o alcalinitate ridicată și un conținut mare de alumina, silicea reactivă (uzual o fază amorfă cu dimensiuni mici) va fi dată de zgura de furnal granulată. În cazul zgurii de furnal granulate la care adaosul este cenușa, prin activarea alcalină materialul rezultat în urma amestecării, poate avea proprietăți cementitice deoarece conținutul în silice reactivă din cenușă, conform analizei XRF, este mare (53,13%) la care se adaugă conținutul de Al din zgură (8,27%) și Na^+ din soluția alcalină. În urma sintezei celor doi geopolimeri s-a determinat influența compoziției chimice și a temperaturii de obținere asupra rezistenței la compresiune ale produsului geopolimeric final.

4.2. Sinteza geopolimerilor

Procesul de sinteză a geopolimerilor a avut în vedere amestecarea a două câte două materii prime cuprinse în planul de cercetare, care au fost activate alcalin cu un amestec de soluție de NaOH 8M cu o soluție de Na_2SiO_3 , astfel încât să se asigure un raport solid/lichid de 0,40. Amestecul a fost apoi mixat mai mult de 15 minute pentru a asigura timpul necesar desfășurării reacțiilor specifice procesului de geopolimerizare, având drept rezultat formarea precursorului geopolimeric, o pastă de consistență corespunzătoare. Prima rețetă a fost realizată prin amestecarea unor cantități de materiale ce reprezintă 85% sau 95% zgură de furnal granulată, (ca bază a geopolimerului) și nămol roșu în proporție de 15% respectiv 5% . Pentru a doua rețetă s-a utilizat zgura granulată de furnal în proporție de 85% sau 95% amestecată cu cenușa din paie de grâu în proporție de 15% respectiv 5% și care a fost activată alcalin cu aceeași soluție.

În tabelul 4.1 s-au notat cantitățile de materii prime și activator utilizate în realizarea geopolimerului precum și temperaturile la care s-au realizat tratamentele termice pentru probele respective.

Tabel 4.1. Caracteristicile amestecurilor care au stat la baza rețetelor

Spătaru (Severin) Ilenuța – Capitolul 4. Cercetări experimentale privind obținerea și caracterizarea geopolimerilor și a materialelor rezultate ce conțin geopolimerul format prin activarea alcalină a unui amestec din două reziduuri de producție

Proba	ZG (%)	CPG (%)	NR (%)	NaOH/ Na ₂ SiO ₃ (%)	S/L	T (°C)
ZG/CPG(15)	85	15	-	50/50	0,4	20, 40, 60
ZG/CPG(5)	95	5	-	50/50	0,4	20, 40, 60
ZG/NR(15)	85	-	15	50/50	0,4	20, 40, 60
ZG/NR(5)	95	-	5	50/50	0,4	20, 40, 60

4.3. Caracterizarea geopolimerilor sintetizați

4.3.1. Caracterizarea fizică

Pentru a caracteriza geopolimerii obținuți pe baza rețetelor stabilite în planul de cercetare formulate anterior s-au efectuat unele analize fizice pentru materialele solide care au stat la baza sintezei geopolimerilor și a căror rezultate sunt înscrise în tabelul 4.2.:

Tabel 4.2. Proprietățile fizice ale reziduurilor de producție utilizate pentru obținerea geopolimerilor

Proprietate	ZG	CPG	NR
Densitate în vrac (g/cm ³)	2,8801	2,3813	2,6715
Suprafață specifică (g/cm ²)	4,2653	0,9115	7,5210
Culoare	Alb-gri	Negru	Roșu-cărămiziu
Diametrul mediu ,D ₅₀ (μm)	45,2	22,06	10,28

4.3.2. Analiza chimică a materiilor prime

În tabelul următor (Tabel 4.3) este prezentată compoziția oxidică a materiilor prime utilizate în studiu determinată XRF:

Tabel 4.3 Compoziția chimică oxidică a reziduurilor de producție

Oxid	Zgură (%)	Cenușă (%)	Nămol roșu (%)
CaO	42,61	5,21	5,86
SiO ₂	36,91	53,13	13,86
Al ₂ O ₃	8,27	-	21,7
MgO	6,29	1,2	-
FeO	2,39	2,75	44,50
TiO ₂	-	-	6,56
Na ₂ O	-	-	5,08
K ₂ O	-	28,27	-
P ₂ O ₅	-	2,15	-
SO ₃	-	1,47	-

Compoziția oxidică a fost determinată cu ajutorul spectrometrului XRF, compoziție care indică o cantitate mare de oxid de calciu în zgura de furnal (42,61%) comparativ cu cantitatea din proba de cenușă de 5,21% iar cea din nămolul roșu este de asemenea scăzută (5,86%).

4.3.6. Analiza de spectroscopie în infraroșu cu Transformata Fourier (FT-IR)

În acest studiu, s-au determinat schimbările produse datorită proceselor fizice și chimice care au loc în geopolimeri, schimbări transpuse pe spectrul FT-IR. Spectrele FT-IR ale probelor activate alcalin cu soluția preparată pentru activarea alcalină (amestec de NaOH de concentrație 8M cu soluție de Na_2SiO_3 , în cantități egale) sunt comparabile cu cele publicate anterior [114, 121, 246]. Din spectrul redat în figura 4.7, se observă că o bandă de absorbție largă, are maximum de intensitate corespunzător picului la lungimea de undă 945 cm^{-1} , bandă care este atribuită vibrațiilor de deformare a legăturilor de Si-O, sau reprezintă o bandă de absorbție slabă pentru structuri de tipul Si-O-Al [264].

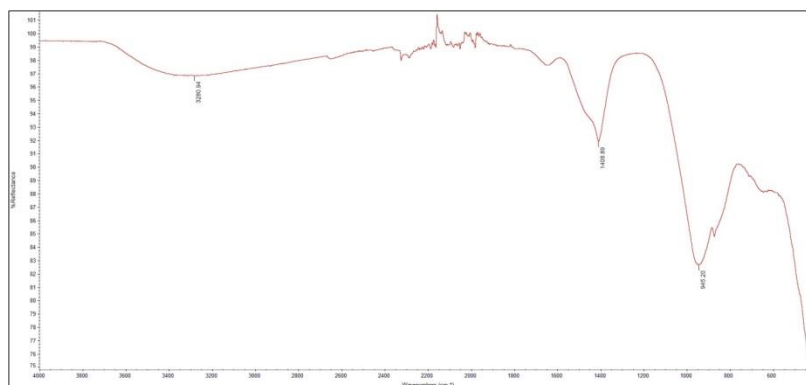


Figura 4.7 Spectrul FTIR al probei de material cu geopolimer, notată ZG95/CPG5(60)

În figura 4.8 este prezentat spectrul FTIR al probei de material cu geopolimer obținut din zgură granulată de furnal 95% iar nămolul roșu de 5% și care au fost activate alcalin cu soluție obținută prin amestecarea unei soluții de NaOH de concentrație 8M și soluție de Na_2SiO_3 , în rapoarte egale.

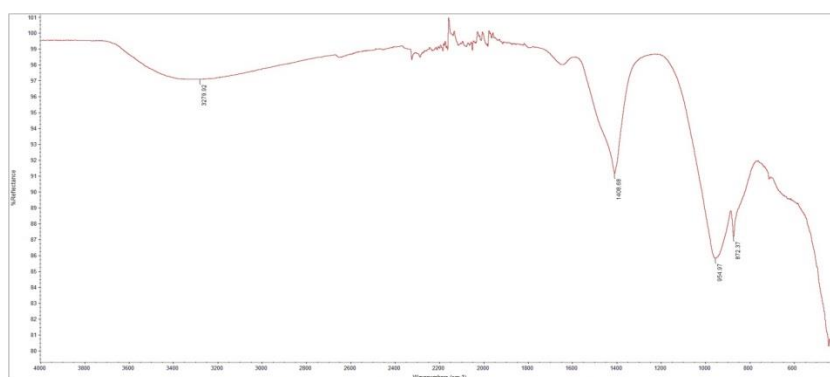


Figura 4.8 Spectrul FTIR al probei de material cu geopolimer, notată ZG95/NR5(60)

De asemenea, banda de absorbție situată la lungimea de undă 872 cm^{-1} este datorată prezenței benzii de absorbție și vibrațiilor corespunzătoare atomilor din compușii de tipul carbonaților, a ionilor de CO_3^{2-} . Aceste rezultate sunt în acord cu rezultatele obținute în studiul [36] și cu rezultatele obținute la analiza XRD.

4.3.7. Analiza termică (TG și DTG)

În cazul probelor ZG85/NR15 realizate la temperatura de 20°C și cea tratată la temperatura de 60°C, în urma analizelor termice realizate s-a observat că a avut loc o pierdere de masă de 15,54% pentru proba notată ZG85/NR15 realizată la temperatura de 20°C și de 17,71% pentru proba notată ZG85/NR15 tratată termic la temperatura de 60°C.

Rapiditatea cu care apa legată fizic și chimic migrează și se evaporă determină microfisuri în matricea geopolimerică, ceea ce induce degradarea geopolimerului în intervalul de temperaturi cuprins între 100 și 300°C.

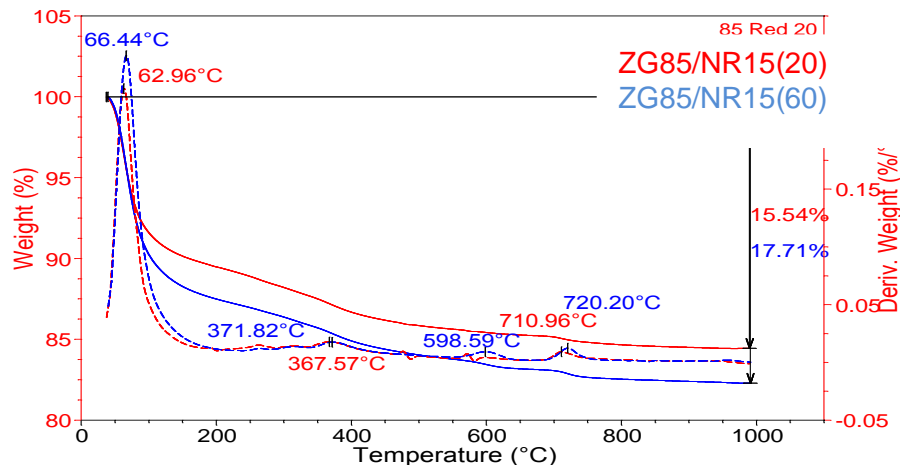


Figura 4.9 Curbele privind analiza TG și DTG pentru proba de material cu geopolimer notată ZG85/NR15(20) și proba notată ZG85/NR15(60)

Pentru probele ce conțin zgură de furnal granulată (85%) și cenușă din paie de grâu (15%), notată ZG85/CPG15, realizate la temperatura de 20°C și respectiv 60°C, curbele termogravimetrice sunt prezentate în Figura 4.8. Picurile corespunzătoare temperaturilor de aproximativ 69°C și 71°C sunt atribuite pierderii apei legate fizic din structura materialului supus analizei.

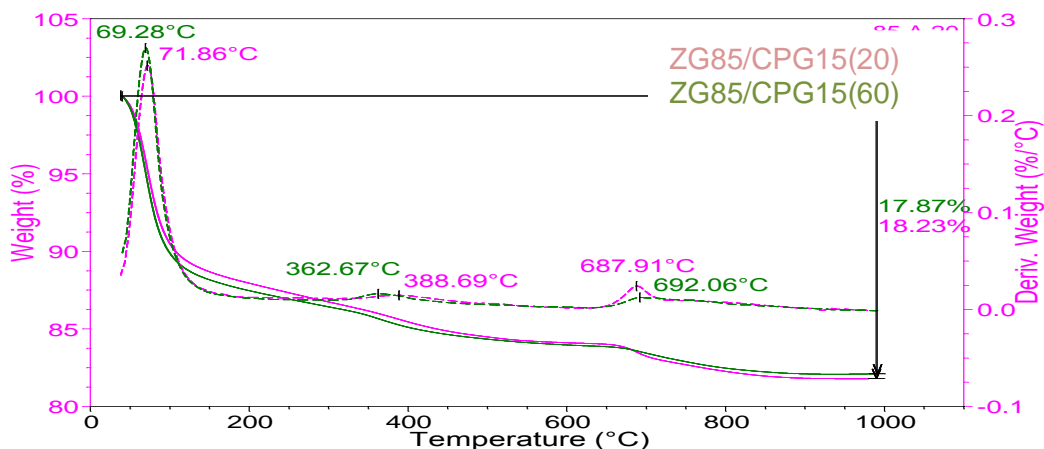


Figura 4.10 Curbele privind analiza TG și DTG pentru proba de material cu geopolimer notată ZG85/CPG15(20) și proba notată ZG85/CPG15(60)

4.3.8. Analiza chimică și structurală prin microscopie electronică de baleiaj (SEM și EDX)

În figura 4.11 sunt prezentate imaginea SEM și spectrul EDAX ale probei de material cu geopolimer notată ZG85/CPG15, la 20°C. După cum se observă din figură, matricea gelică are o suprafață rugoasă și sunt puse în evidență unele particule care au reacționat parțial cu soluția alcalină ducând la formarea gelului polimeric, unele fisuri și pori.

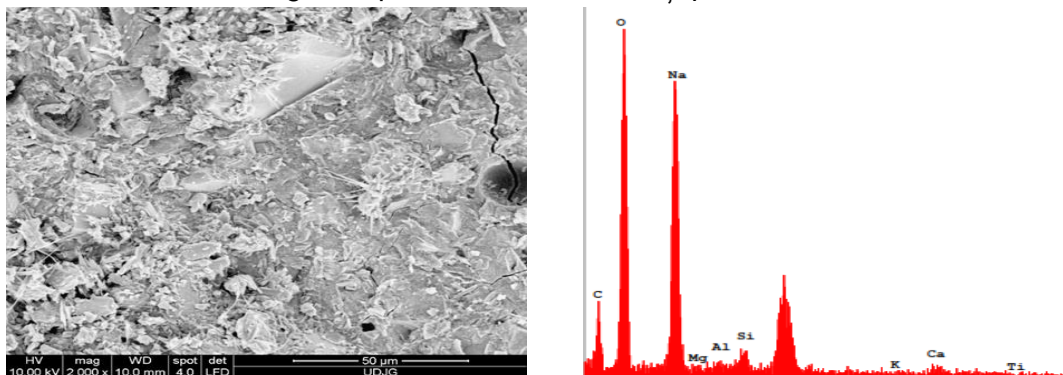


Figura 4.11. Imaginea SEM și spectrul EDAX ale probei de material cu geopolimer, notată ZG85/CPG15, la 20°C

În figura 4.12 este prezentată distribuția elementelor chimice pentru proba de material cu geopolimer notată ZG85/CPG15 sintetizată la temperatura mediului ambiant, 20°C. Se observă că elementele chimice sunt uniform distribuite în matricea gelică. În acest caz raportul Si/Al a fost de 5,99, raport care a influențat rezistența la compresiune a probei, astfel că, în acest caz a avut cea mai mică valoare.

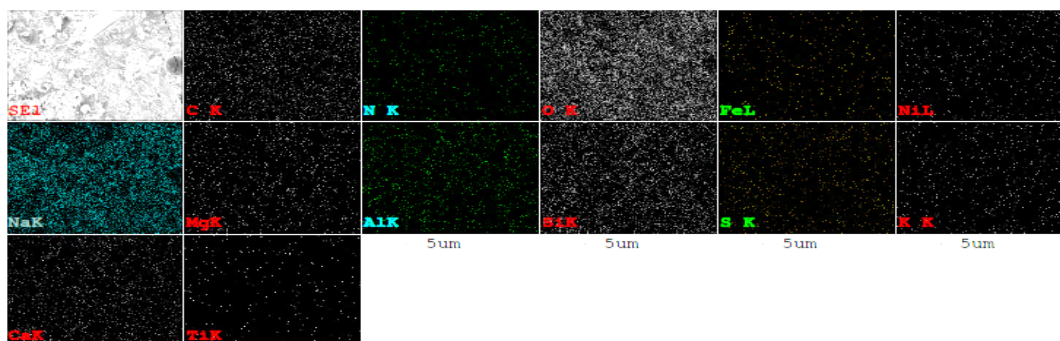


Figura 4.12 Distribuția elementelor chimice pentru proba de material cu geopolimer, notată ZG85/CPG15 la 20°C

În figura 4.13 este prezentată microstructura și spectrul EDAX ale probei de material cu geopolimer obținut din zgură de furnal granulată 85% și cenușă 15% supusă la tratament termic de 60°C. În imagine se poate observa că microstructura probei nu este uniformă, și se pun în evidență particule rămase neatacate și prinse în matricea geopolimerică ce conține produșii de reacție rezultați în urma activării alcaline. Se observă o microstructură ce pune în evidență un

gel continuu, fisuri și microcavități create probabil de apa care s-a evaporat în timpul tratamentului termic.

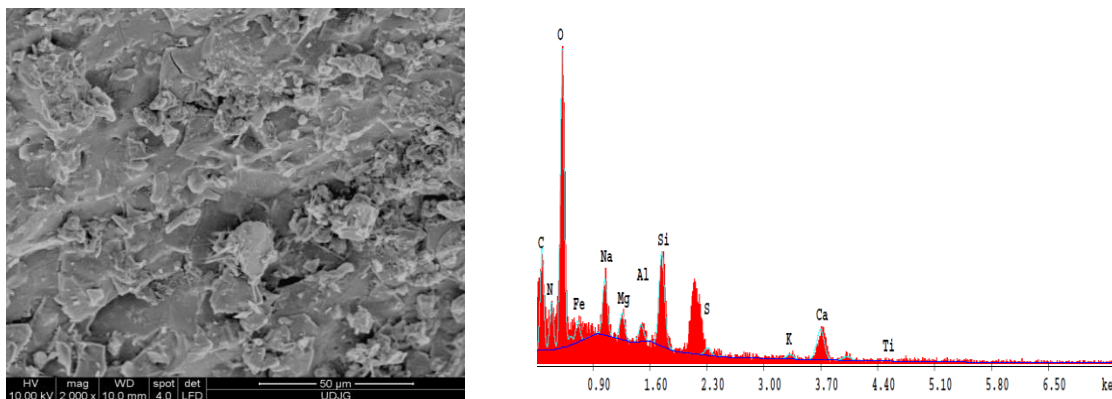


Figura 4.13. Imaginea SEM și spectrul EDAX ale probei de material cu geopolimer notată ZG85/CPG(15), la 60°C

În ceea ce privește spectrul EDAX, se observă că în matricea rezultată oxigenul este predominant alături de cantități importante de Si, Al și Na. În acest caz, raportul Si/Al din producția de reacție este de 5,25 fapt care denotă slaba geopolimerizare a amestecului și care este în acord cu rezultatele obținute de alți cercetători [254].

Figura 4.14 prezintă distribuția elementelor chimice pentru proba de material cu geopolimer notată ZG85/CPG15, la 60°C.

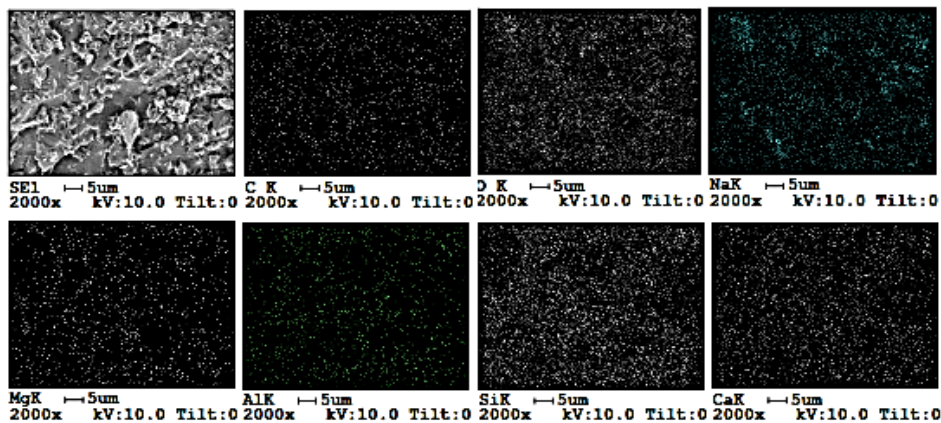


Figura 4.14 Distribuția elementelor chimice pentru proba de material cu geopolimer, notată ZG85/CPG15, la 60°C

În harta distribuției elementelor chimice prezente în proba analizată, se observă că predominant este oxigenul, urmat de Si și Al. În acest caz, raportul Si/Al este de 5,10 ceea ce se reflectă și în gradul de geopolimerizare mai mare față de proba realizată la temperatura de 20°C.

În figura 4.15 sunt prezentate imaginea SEM și spectrul EDAX ale probei de material cu geopolimer obținută din zgură de furnal granulată, în proporție de 95% și cenușă din paie de grâu, în proporție de 5% la temperatura de 20°C.

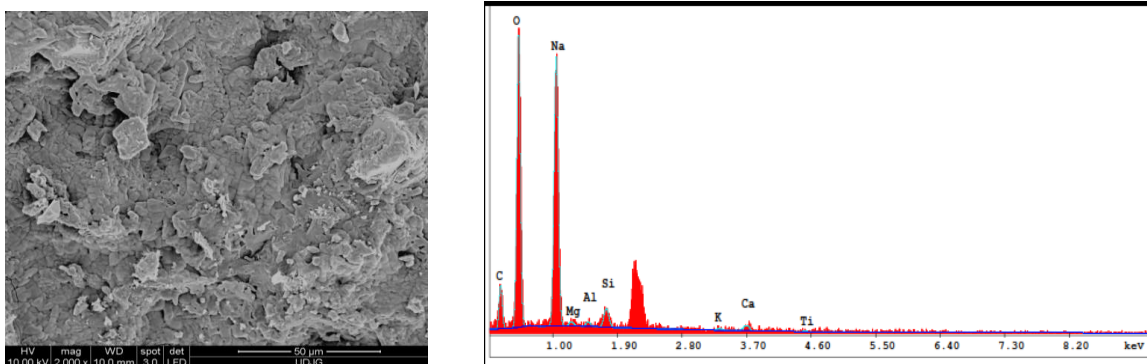


Figura 4.15 Imaginea SEM și spectrul EDAX ale probei de material cu geopolimer, notată ZG95/CPG5, la 20°C (2000x)

În figura 4.16 este prezentată distribuția elementelor chimice pentru proba de material cu geopolimer obținută din zgură granulată de furnal (95%) și cenușă din paie de grâu (5%), la temperatura de 20°C.

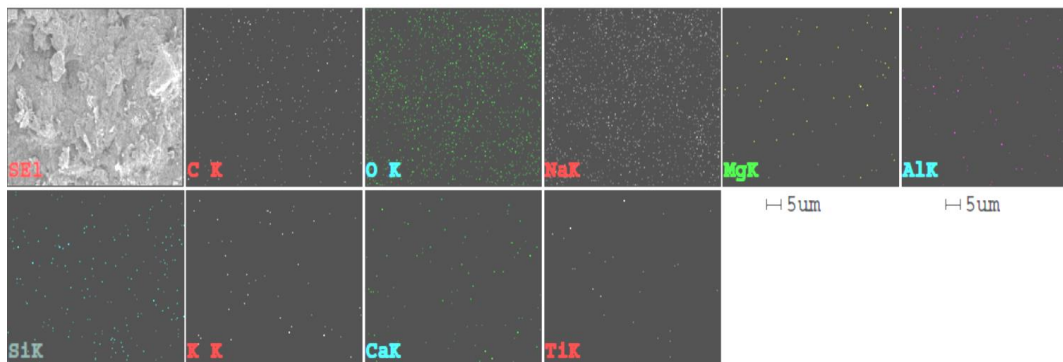


Figura 4.16 Distribuția elementelor chimice pentru proba de material cu geopolimer, notată ZG95/CPG5, la 20°C

În figura 4.17 sunt prezentate imaginea SEM și spectrul EDAX pentru proba de material de construcții cu geopolimer obținută din zgură de furnal granulată (95%) și cenușă din paie de grâu (5%) tratată termic la temperatura de 60°C.

Spătaru (Severin) Ilenuța – Capitolul 4. Cercetări experimentale privind obținerea și caracterizarea geopolimerilor și a materialelor rezultate ce conțin geopolimerul format prin activarea alcalină a unui amestec din două reziduuri de producție

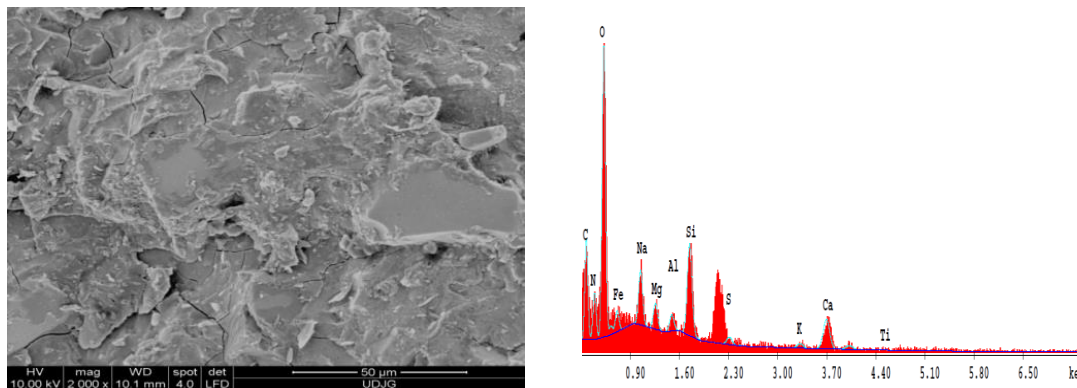


Figura 4.17 Imaginea SEM și spectrul EDAX ale probei de material cu geopolimer, notată ZG95/CPG5, la 60°C

În figura Fig. 4.18 este prezentată distribuția principalelor elemente prezente în proba de material cu geopolimer notată ZG95/5CPG tratată termic la 60°C.

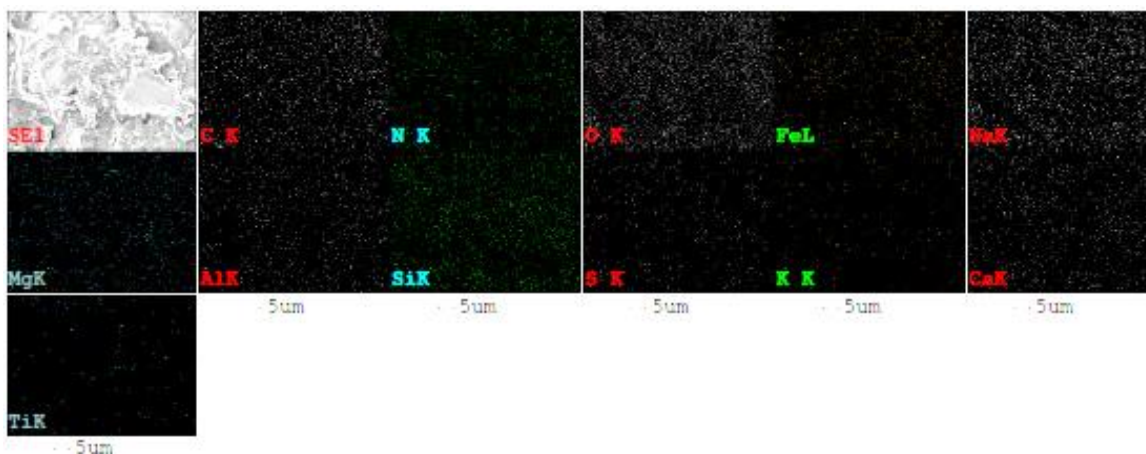


Figura 4. 18 Distribuția elementelor chimice pentru proba de material cu geopolimer, notată ZG95/CPG5, la 60°C

În Fig. 4.19 este prezentată imaginea SEM și spectrul EDAX pentru proba de material cu geopolimer obținută din zgură de furnal granulată (95%) și nămol roșu (5%), notată ZG95/NR5, sintetizată la temperatura de 20°C. Imaginea microstructurii reprezintă o suprafață rugoasă, dar continuă ce conține un gel cu mici particule nereactate sau reactate parțial.

Spătaru (Severin) Ileanuța – Capitolul 4. Cercetări experimentale privind obținerea și caracterizarea geopolimerilor și a materialelor rezultate ce conțin geopolimerul format prin activarea alcalină a unui amestec din două reziduuri de producție

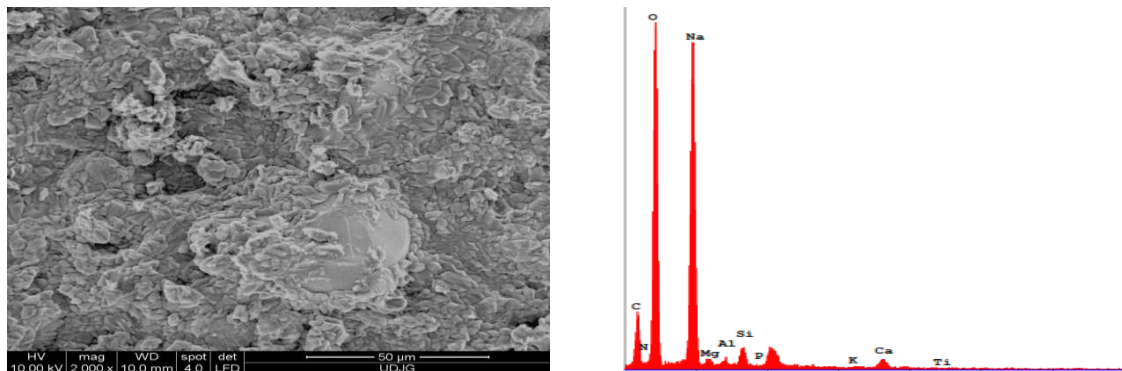


Figura 4.19 Imaginea SEM și spectrul EDAX ale probei de material cu geopolimer, notată ZG95/NR5, la 20°C

În figura 4.20 este prezentată distribuția elementelor chimice prezente în proba de material cu geopolimer notată ZG95/NR5 sintetizată la temperatura de 20°C.

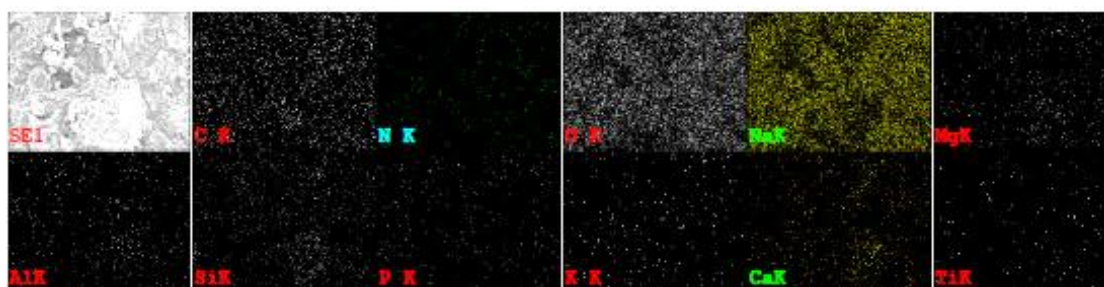


Figura 4.20 Distribuția elementelor chimice pentru proba de material cu geopolimer, notată ZG95/NR5, la 20°C

În figura 4.21 este prezentată imaginea SEM și spectrul EDAX ale probei de material ce conține geopolimer, notată ZG95/NR5, la 60°C.

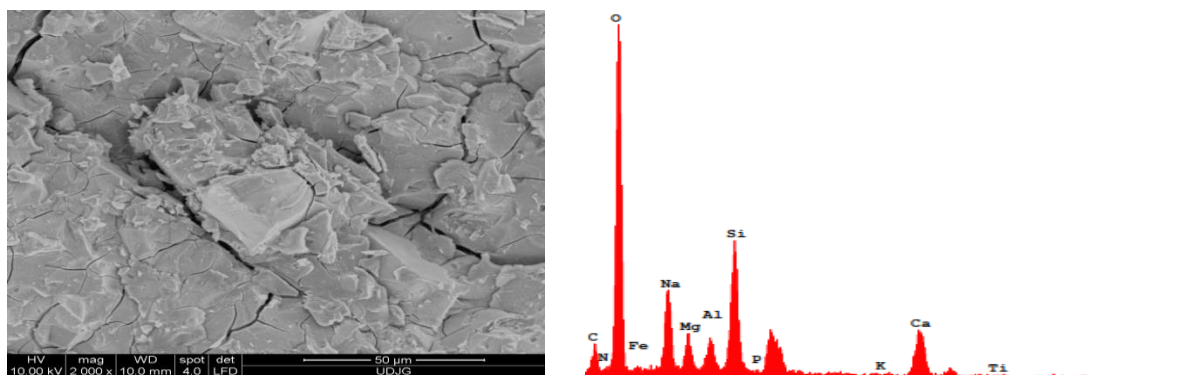


Figura 4.21 Imaginea SEM și spectrul EDAX ale probei de material cu geopolimer, notată ZG95/NR5, la 60°C

În figura 4.21 se observă că matricea nu este compactă, este fisurată datorită tensiunii exercitate în urma efectuării testului de rezistență la compresiune, sau a vâcuului datorat pregătirii probei pentru SEM, sau a tratamentului termic. Structura este gelică, și sunt cantități foarte mici de particule nereactate. Din spectrul EDAX se observă că elementul majoritar este oxigenul urmat de siliciu, sodiu și aluminiu, elemente care sunt direct implicate în formarea structurii de geopolimer.

În figura 4.22 este prezentată distribuția elementelor chimice pentru proba de material cu geopolimer notată ZG95/NR5 tratată termic la 60°C.

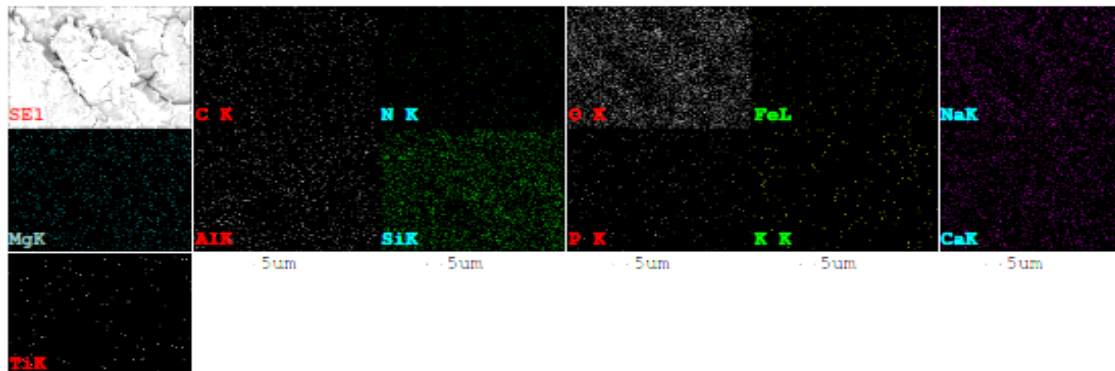


Figura 4.22 Distribuția elementelor chimice pentru proba de material cu geopolimer, notată ZG95/NR5, la 60°C

Pe harta distribuției elementelor chimice se observă o distribuție uniformă și densă ceea ce este în acord cu alte studii în care se afirmă că o distribuție omogenă și densă a elementelor este caracteristică structurii geopolimerilor [258].

În figura 4.23 este prezentată imaginea SEM și spectrul EDAX ale probei de material ce conține geopolimer, notată ZG85/NR15 sintetizată la temperatura de 20°C. În microstructura acestei probe se observă o matrice gelică cu mici particule nereactate și particule de formă aciculară care sunt datorate conținutului de carbonat prezent în structură sau a prezenței NaOH recristalizat.

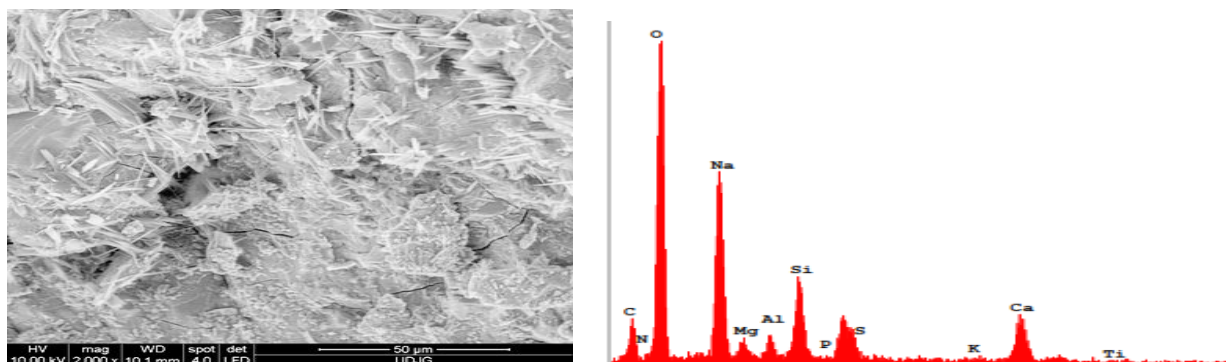


Figura 4.23. Imaginea SEM și spectrul EDAX ale probei de material cu geopolimer, notată ZG85/NR15, la 20°C

Așa cum se poate observa din spectrul EDAX cantitatea de sodiu este foarte mare, situație întâlnită și la proba de zgură cu cenușă (la aceeași cantitate de cenușă, 15% și aceeași temperatură de sinteză 20°C. Prezența fazei de carbonat nu a afectat în mod negativ rezistența la compresiune a probelor, situație întâlnită și în alte studii [259].

În Figura 4.24 este prezentată distribuția elementelor chimice pentru proba de material cu geopolimer notată ZG85/NR15 obținută la 20°C. Se observă că elementele sunt distribuite relativ uniform în matricea creată, iar raportul Si/Al este mai mic, de 3,77, raport care favorizează formarea silico-aluminaților în sistem.

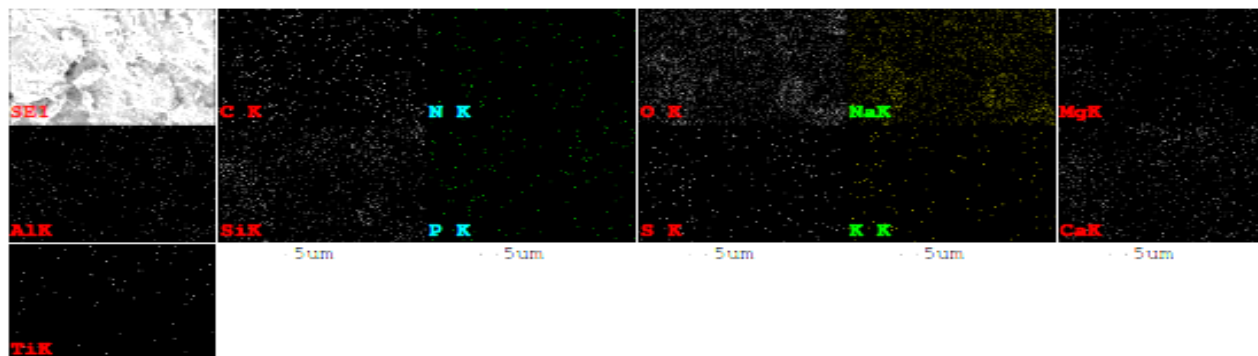


Figura 4.24 Distribuția elementelor chimice pentru proba de material cu geopolimer, notată ZG85/NR15, la 20°C

În figura 4.25 este prezentată imaginea SEM și spectrul EDAX ale probei de material cu geopolimer, notată ZG85/NR15 supusă tratamentului termic la 60°C. În acest caz, se observă că matricea este compactă, cu mici particule nereactate și fisuri. De asemenea, din spectrul EDAX rezultă că matricea are un conținut bogat în oxigen, ca element preponderent precum și alte elemente cum ar fi: sodiu și siliciu.

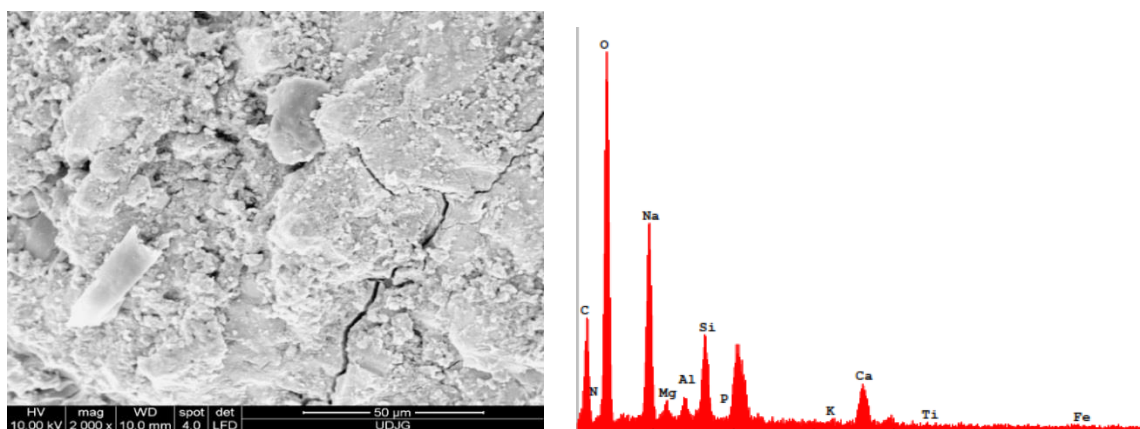


Figura 4.25. Imaginea SEM și spectrul EDAX ale probei de material cu geopolimer, notată ZG85/NR15, la 60°C

În microstructura din figura 4.25 nu se observă prezența carbonaților, dat fiind faptul că proba a fost tratată termic și reacțiile de geopolimerizare s-au desfășurat cu rapiditate în sistem

antrenând sodiul în legături chimice complexe de tipul N-A-S-H ($N=Na_2O$, $A=Al_2O_3$, $S=SiO_2$ și $H=H_2O$), combinații care sunt specifice gelului geopolimeric realizat mai ales la temperaturi de peste $60^\circ C$ [259].

În figura 4.26 este prezentată distribuția elementelor chimice pentru proba notată ZG85/NR15 supusă tratamentului de sintetizare la $60^\circ C$.

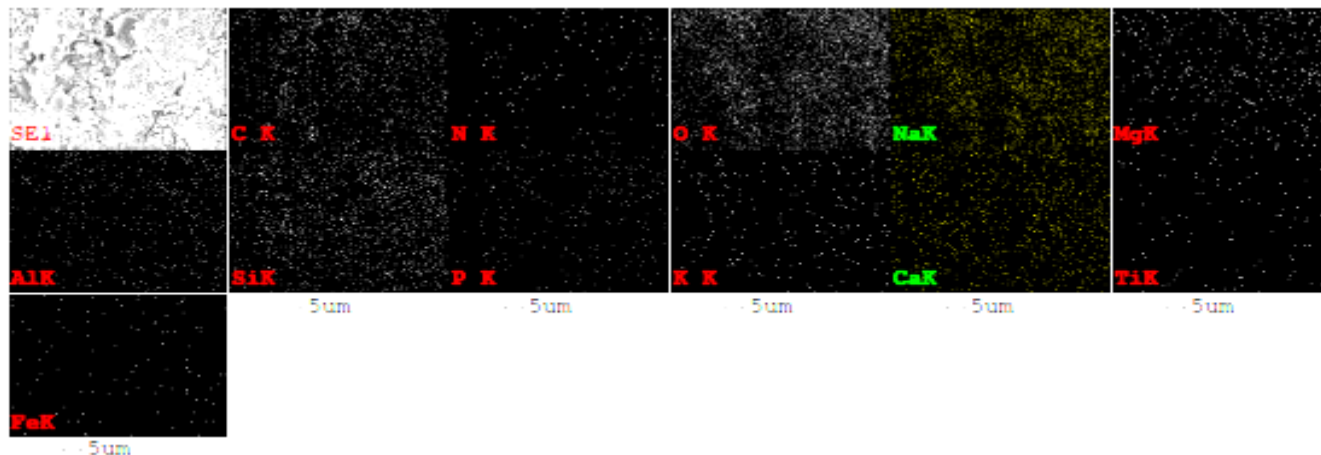


Figura 4.26 Distribuția elementelor chimice pentru proba de material cu geopolimer, notată ZG85/NR15, la $60^\circ C$

4.3.3. Analiza rezistenței la compresiune

Valoarea maximă a rezistenței la compresiune s-a obținut pentru materialul ce conține geopolimerul corespunzător probei notate ZG95/5NR(60) și anume de 124,33 MPa și se observă că este o diferență de aproximativ 54% față de proba notată ZG95/CPG5 (60) cu 68 MPa

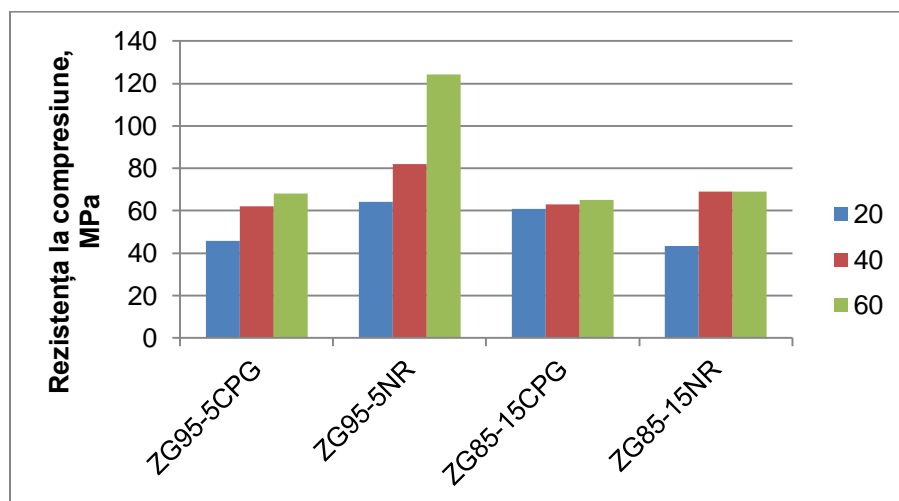


Figura 4.27. Influența cantității de zgură și a temperaturii de uscare asupra rezistenței la compresiune

4.3.4. Testul de absorbție al apei

În acest studiu testul de absorbție al apei s-a realizat pe pasta obținută din 85% și 95% zgură de furnal granulată în amestec cu cenușă (5 și 15%) respectiv cu nămol roșu (5 și 15%), valorile rezultate fiind între 2,13-0,9%. Amestecul prăfos a fost activat alcalin cu soluția obținută din amestecarea soluției de NaOH 8M cu soluție de Na₂SiO₃ în cantități egale 50% (procente de masă). Testul s-a efectuat pe probele obținute atât la temperatura mediului ambiant (20°C) cât și la temperaturi de 40°C respectiv 60°C. Rezultatele obținute în urma efectuării testului sunt prezentate în Figura 4. 28.

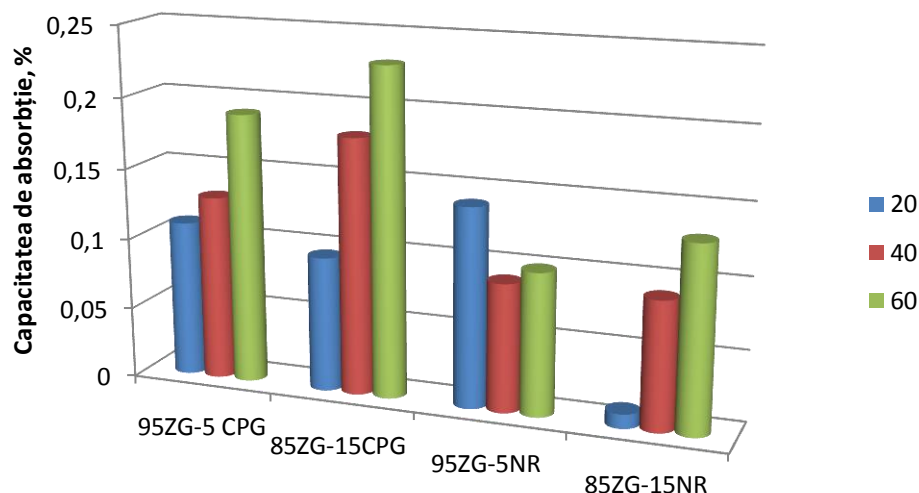


Figura 4.28. Rezultatele testului de absorbție a apei, testarea la 7 zile

În figura 4.28 sunt prezentate rezultatele testului de absorbție a apei, în %, care s-a efectuat pe baza standardului ASTM C642-13 [242].

4.4. Concluzii parțiale

1) Deoarece la activarea alcalină a unui singur reziduu de producție s-a constatat că reactivitatea chimică a materialelor sursă (zgură de furnal granulată, cenușă din paie de grâu și nămol roșu) nu a fost corespunzătoare, s-a luat în considerație combinarea a câte două materiale.

2) După sintetizarea celor doi geopolimeri prin amestecarea a două câte două din reziduurile utilizate și activate alcalin cu o soluție de NaOH de concentrație 8M cu o soluție de Na₂SiO₃, astfel încât să se asigure un raport solid/lichid de 0,40, aceștia s-au analizat din punct de vedere fizic, chimic, mineral, structural, termic și al rezistenței la compresiune.

3) Prin caracterizarea chimică s-a constatat că zgura de furnal granulată prezintă densitatea în vrac de 2,8801 g/cm³, o suprafață specifică de 4,2653 g/cm² la diametrul mediu al particulelor de 45,2 μm. Pentru proba de cenușă din paie de grâu, valorile determinate sunt:

densitatea în vrac de $2,3813 \text{ g/cm}^3$, o suprafață specifică de $0,9115 \text{ g/cm}^2$ și diametrul mediu la $22,06 \text{ }\mu\text{m}$. Valoarea densității în vrac a nămolului roșu necalcinat este de $2,6715 \text{ g/cm}^3$, cu suprafața specifică foarte mare de $7,5210 \text{ g/cm}^2$ pentru diametrul mediu al particulelor de $10,28 \text{ }\mu\text{m}$.

4) În spectrul FTIR al probei de material cu geopolimer notată ZG95/NR5(60) s-a observat că banda de absorbție specifică vibrației corespunzătoare lungimii de undă de 3279 cm^{-1} este datorată vibrației de deformare a legăturilor covalente corespunzătoare moleculelor de apă H-O-H. Banda de absorbție largă situată în jurul valorii de 954 cm^{-1} , este caracteristică gelului geopolimeric pe bază de hidrat de silico-aluminați de calciu C-(A)-S-H, ceea ce confirmă rezultatele analizei XRD precum și rezistența la compresiune cea mai ridicată.

5) În cazul probelor de material cu geopolimer, notată ZG85/NR15 realizată la temperatura de 20°C și cea tratată la temperatura de 60°C , în urma analizelor termice realizate s-a observat că a avut loc o pierdere de masă de $15,54\%$ pentru proba de ZG85/NR15 realizată la temperatura de 20°C și de $17,71\%$ pentru proba ZG85/NR15 tratată termic la temperatura de 60°C . Explicația pentru această diferență de aproximativ 2% constă în faptul că în proba tratată la temperatura de 60°C a avut loc deja pierderea de apă legată fizic într-o anumită cantitate.

6) În proba de material cu geopolimer notată ZG85/CPG15, la 20°C , matricea ce conține geopolimerul format are un aspect rugos și au fost puse în evidență unele particule care au reacționat parțial cu soluția alcalină ducând la formarea gelului polimeric cu unele fisuri și pori.

7) În microstructura probei de material cu geopolimer notată ZG85/NR15, la 20°C , s-a observat o matrice ce conține geopolimerul și în care sunt mici particule nereactate și particule de formă aciculară care sunt datorate conținutului de carbonat prezent în structură sau a prezenței NaOH recristalizat. Prezența fazei de carbonat nu a afectat în mod negativ rezistența la compresiune a probelor.

8) În microstructura probei de geopolimer ZG85/NR15, la 60°C , s-a observat că matricea este compactă, cu mici particule nereactate și fisuri. De asemenea, din spectrul EDAX rezultă că matricea are un conținut bogat în oxigen, ca element preponderent precum și alte elemente cum ar fi: sodiu și siliciu.

9) Valoarea maximă a rezistenței la compresiune s-a obținut pentru geopolimerul corespunzător rețetei notate ZG95/5NR(60) și anume de $124,33 \text{ MPa}$ și se observă că este o diferență de aproximativ 54% față de proba notată ZG95/CPG5 (60) cu 68 MPa .

10) În ceea ce privește capacitatea de absorbție a apei la temperatura de 60°C , s-a observat că pentru ambele probe cu nămol roșu, capacitatea de absorbție a apei a fost mai scăzută cu aproximativ 25% față de probele realizate cu cenușă.

CAPITOLUL 5. REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA GEOPOLIMERILOR ȘI A MATERIALELOR REZULTATE CE CONȚIN GEOPOLIMERUL FORMAT PRIN ACTIVAREA ALCALINĂ A UNUI AMESTEC DIN TREI REZIDUURI DE PRODUCȚIE

5.1. Motivarea și planul experimental

Cercetările experimentale privind obținerea geopolimerilor prin activarea alcalină a câte două dintre reziduurile de producție utilizate în studiu în diverse proporții, au arătat că se pot obține materiale geopolimerice cu rezistența la compresiune comparabilă cu a unor materiale de construcții utilizate în prezent. În acest studiu s-a încercat obținerea unui material geopolimeric prin amestecarea celor trei reziduuri industriale propuse în planul de cercetare, în diferite combinații și activate alcalin cu două tipuri de activatori. Pentru amestecul realizat pe baza unei rețete din zgură în proporție de 50%, nămol roșu 20% și cenușă de 30%, activat alcalin cu soluție de NaOH, s-a utilizat notația R50. Geopolimerul notat R70, obținut din amestecul care s-a realizat din 70% zgură de furnal granulată, 20%, cenușă din paie de grâu și 5% nămol roșu, activate alcalin cu soluție de NaOH.

5.2. Obținerea geopolimerilor din amestecul zgură/cenușă/nămol roșu

În acest sens, s-a investigat posibilitatea amestecării celor trei materiale la diferite proporții activate cu două soluții alcaline iar materialele geopolimerice rezultate au fost testate apoi pentru determinarea rezistenței la compresiune după 7 și 28 de zile. Notarea probelor, proporția de reziduuri de producție, activatorul alcalin, precum și perioada de testare a rezistenței la compresiune sunt prezentate succint în tabelul 5.1.

Tabel 5.1 Notarea probelor, proporția reziduurilor de producție, concentrația activatorului alcalin și perioada de testare a rezistenței la compresiune

Proba	ZG (%)	CPG (%)	NR (%)	NaOH (Molar)	Perioada de testare (zile)
R50Na	50	30	20	3, 5, 8, 10	7
R70Na	70	25	5	3, 5, 8, 10	7

Astfel, s-au realizat materialele geopolimerice corespunzătoare rețetelor R50, care s-a realizat prin amestecarea a 50% zgură de furnal granulată cu 30% cenușă din paie de grâu și 20% nămol roșu; și R70 care cuprinde 70% zgură de furnal granulată cu 25% cenușă și 5% nămol roșu necalcinat, ambele rețete activate alcalin cu soluție de hidroxid de sodiu de concentrație 3M, 5M, 8M și 10M.

Un al doilea set de testări s-a realizat cu aceleași rețete dar care au fost activate alcalin cu amestecul obținut din soluție de hidroxid de sodiu de concentrație 8M cu soluție de silicat de sodiu în proporții egale pentru a determina influența activatorului alcalin asupra rezistenței la compresiune. Notarea probelor, proporția de reziduuri de producție, activatorul alcalin utilizat în activarea rețetelor precum și perioada de testare a rezistenței la compresiune este prezentată în tabelul 5.2.

Tabel 5.2 Notarea probelor, proporția reziduurilor de producție, concentrația activatorului alcalin și perioada de testare a rezistenței la compresiune

Proba	ZG (%)	CPG (%)	NR (%)	NaOH(%)	NaOH/Na ₂ SiO ₃ (%)	Perioada de testare (zile)
R50Na7	50	30	20	100	-	7
R50Si7	50	30	20	-	50/50	7
R70Na7	70	25	5	100	-	7
R70Si7	70	25	5	-	50/50	7
R50Na28	50	30	20	100	-	28
R50Si28	50	30	20	-	50/50	28
R70Na28	70	25	5	100	-	28
R70Si28	70	25	5	-	50/50	28

5.3. Caracterizarea probelor

5.3.1. Analiza de spectroscopie prin emisie optică cu plasmă cuplată inductiv

În acest caz, analiza chimică de spectroscopie cu plasma cuplată inductiv s-a realizat pe probe din amestecul de reziduuri industriale aflate în stare pulverulentă, fără a fi activate alcalin, pentru a observa influența concentrației de activator alcalin asupra gradului de solubilizare a Al și Si, care sunt elementele principale care determină gradul de geopolimerizare a amestecului

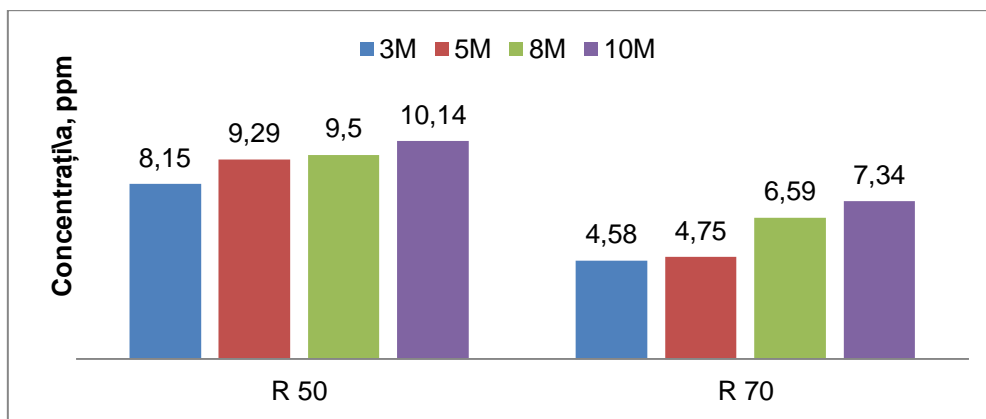


Figura 5.1. Solubilizarea Al din probele de material cu geopolimer, notate R50 și R70

În figura 5.2 se prezintă solubilizarea Si din materialele prezente în proba corespunzătoare rețetei R50 și cea corespunzătoare rețetei R70.

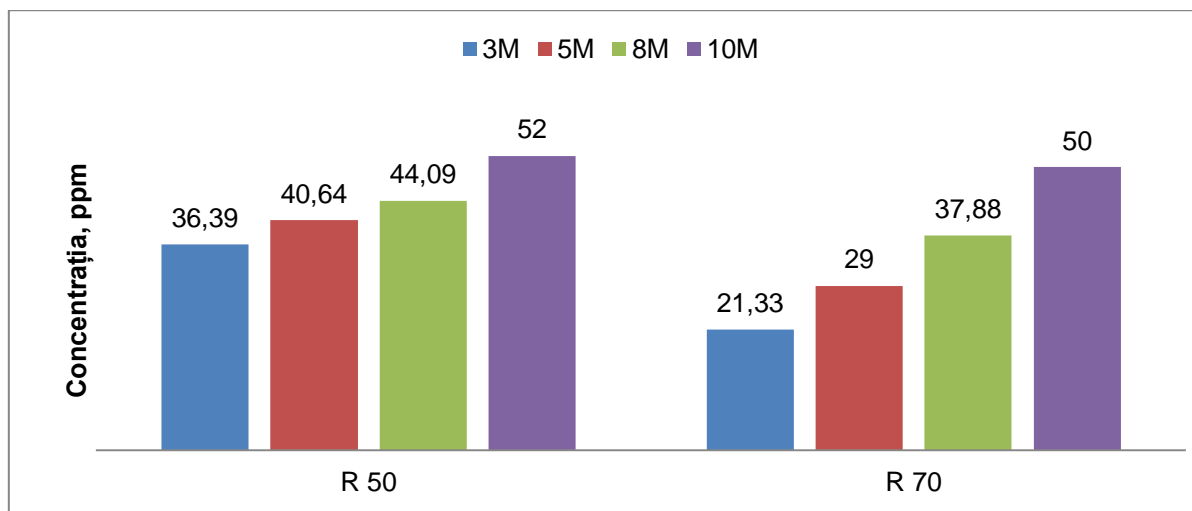


Figura 5.2. Solubilizarea Si din probele de material cu geopolimer, notate R50 și R70

Prin comparație, se observă că în proba notată R50 solubilizarea Si s-a realizat la o concentrație a soluție de NaOH 3M, cu 14% mai mult decât pentru proba notată R70 la aceeași concentrație a activatorului, iar pentru concentrația de 10 M, în cazul materialelor din proba notată R50, solubilizarea Si a ajuns la valori cu 2% mai mari. Se poate considera că solubilizarea ambelor elemente este influențată de concentrația activatorului alcalin cât și de cantitatea de Al și Si preexistentă în materialele solide din rețetă.

5.3.3 Analiza structurii prin microscopie electronică cu baleiaj de electroni (SEM)

Analiza SEM s-a realizat pentru rețelele luate în studiu, respectiv pentru rețeta R50 activată alcalin cu soluție de NaOH 3M și 10M și pentru rețeta R70 de asemenea, activată alcalin cu soluție de NaOH de concentrație 3M și 10M. În figura 5.5. sunt prezentate microstructurile caracteristice probei R50 a) activată alcalin cu soluție de NaOH de concentrație 3M și b) activată alcalin cu 10M.

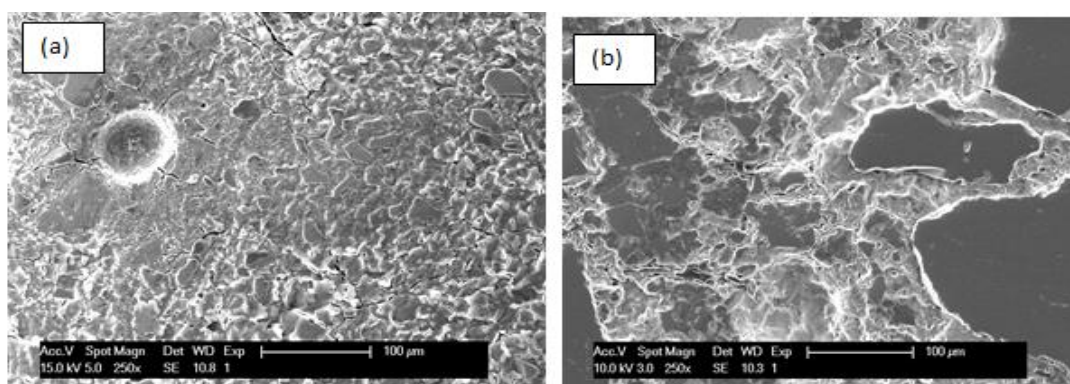


Figura 5.5. Imagini SEM ale materialului cu geopolimer, notate R50Na (a) activată cu NaOH 3M și (b) activată cu NaOH 10M

În figura 5.5.(b) este prezentată microstructura probei materialului ce conține geopolimer corespunzător rețetei R50Na obținut prin activarea alcalină cu soluție de NaOH de concentrație 3M. Se observă că s-au format produși de reacție care formează matricea geopolimerică iar particulele nereactate sau activate insuficiente sunt incluse în matrice

În figura 5.6. sunt prezentate microstructurile probei notate R70Na activată alcalin: a) cu soluție de NaOH de concentrație 10M și b) activată alcalin cu soluție de NaOH de concentrație 3M.

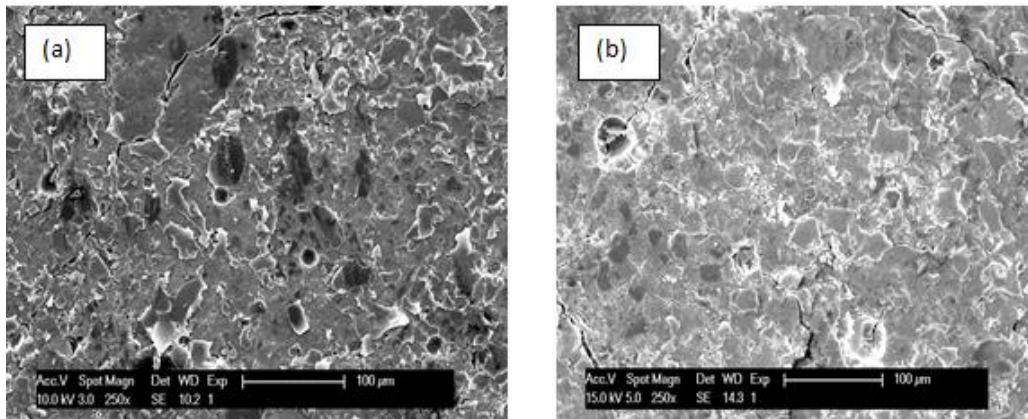


Figura 5.6. Imagini SEM ale probelor de materiale cu geopolimer, notate R70Na (a) activată cu NaOH 3M și (b) activată cu NaOH 10M

În microstructura probei din figura 5.6.a) se observă că s-a format o matrice densă, mai puțin omogenă, dintr-un gel care în urma întăririi a înconjurat unele particule neatacate de activatorul alcalin. De asemenea, se observă prezența microfisurilor

5.3.4. Determinarea rezistenței la compresiune

În figura 5.7. se prezintă variația rezistenței la compresiune a materialelor geopolimerice corespunzătoare rețetelor notate R50Na și R70Na, obținute prin activarea alcalină cu soluție de NaOH la concentrații diferite, la un raport constant de solid/lichid testate la 7 și respectiv 28 de zile.

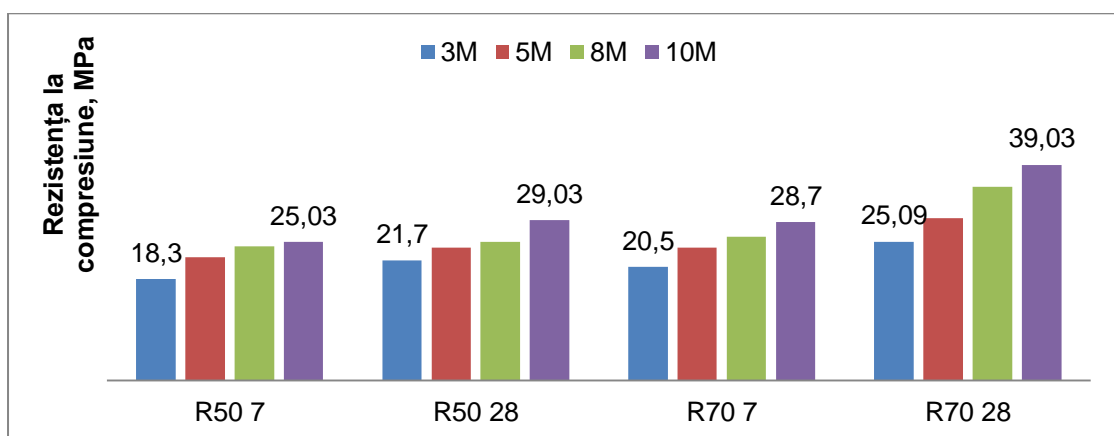


Figura 5.7. Rezistența la compresiune a materialului cu geopolimer din probele notate R50 și R70 activate alcalin cu NaOH la diferite concentrații și testate la 7 și 28 de zile

5.4. Caracterizarea materialelor ce conțin geopolimeri din probele notate R50 și R70

5.4.1. Analiza prin spectroscopia FT-IR

S-au realizat spectre FT-IR pentru probele analizate și s-a observat că acestea prezintă diferențe în ceea ce privește poziția benzii de absorbție a vibrațiilor corespunzătoare legăturilor chimice specifice geopolimerilor în funcție de compoziția chimică a reziduurilor de producție din rețetă pentru sinteza geopolimerilor, de natura activatorului alcalin precum și de perioada de menținere a materialelor finale ce conțin o matrice geopolimerică.

În Fig. 5.8. sunt prezentate spectrele FT-IR ale probelor de materiale rezultate în urma procesului de geopolimerizare obținute conform rețetei notate R50 ce conține nămol roșu necalcat și nămol roșu calcat, activate alcalin cu soluție de NaOH 8M sau cu o soluție obținută prin amestecarea unei soluții de hidroxid de sodiu și silicat de sodiu în proporții egale, analizate după perioada de menținere de 7 și 28 de zile.

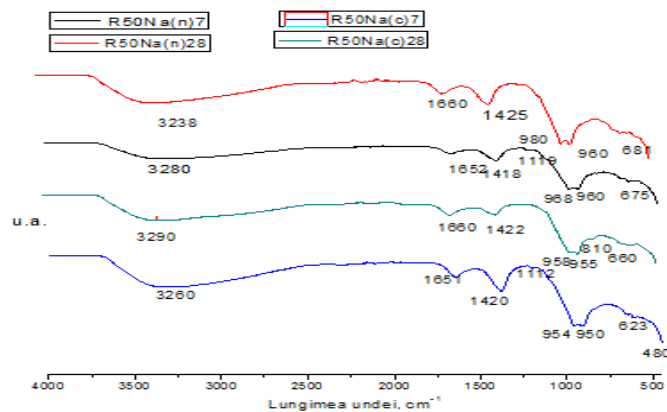


Figura 5.8 Spectrele FT-IR ale probelor de materiale ce conțin geopolimeri, notate R50Na

În Figura 5.9 sunt prezentate spectrele FT-IR ale probelor notate R50Si cu nămol roșu necalcat respectiv calcat, activate alcalin cu soluție obținută prin amestecarea soluției de NaOH de concentrație 8M cu silicat de sodiu în proporții egale, analizate la 7 și 28 de zile.

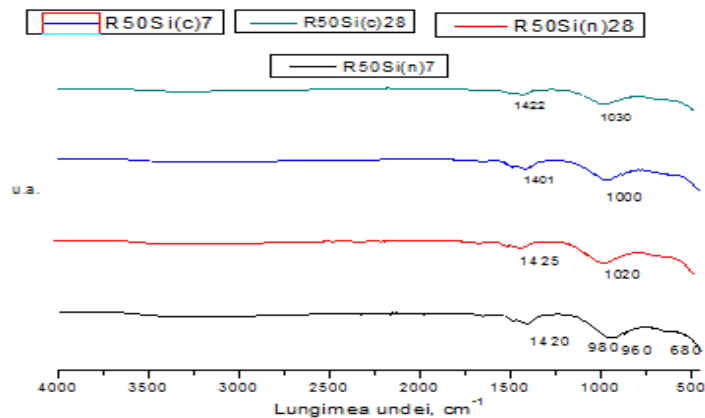


Figura 5.9 Spectrele FT-IR ale probelor de materiale ce conțin geopolimeri, notate R50Si

Același trend crescător în ceea ce privește deplasare picurilor spre lungimi de undă mai mari se păstrează și pentru materialele din probele notate R70Na(n)28 și R70Na(c)7 sau R70Na(c)28, ceea ce indică un grad ridicat de geopolimerizare în structura geopolimerilor obținuți unde probabil, prin policondensare s-a format gelul de tip N-A-S-H (hidratat de silico-aluminat de sodiu) ceea ce este în acord cu rezultatele obținute la analiza EDAX, unde raportul Si/Al este mic. Rezultatele obținute sunt în acord cu studiile realizate de alți cercetători [275].

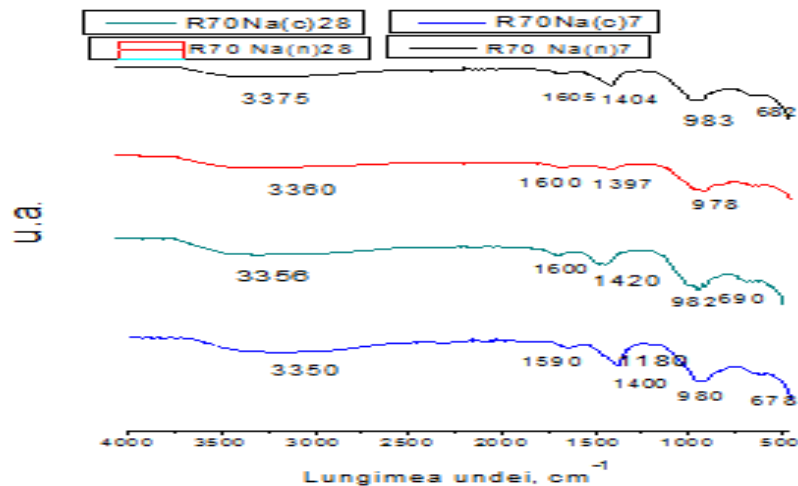


Figura 5.10 Spectrele FT-IR ale probelor de materiale ce conțin geopolimeri,

În figura 5.11. sunt prezentate spectrele FT-IR ale probelor notate R70Si care conțin 70% zgură de furnal în amestec cu 25% cenușă și 5% nămol roșu necalcat sau calcat, activate alcalin cu soluție obținută prin amestecarea unei soluții de NaOH de concentrație 8M cu o soluție de silicat de sodiu în procente egale, care au fost analizate după o perioadă de menținere de 7 și 28 de zile.

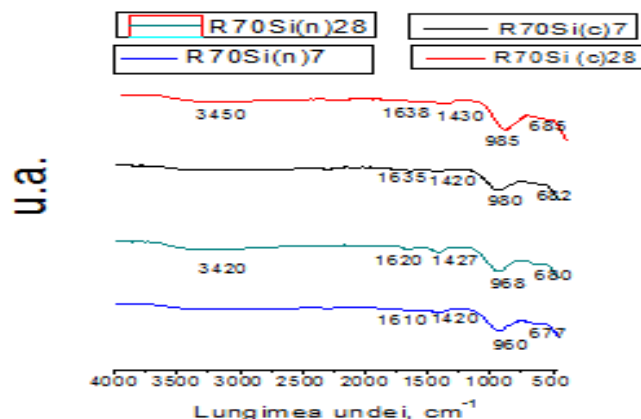


Figura 5.11 Spectrele FT-IR ale probelor de materiale ce conțin geopolimeri, notate R70Si

Pe spectrele FT-IR ale probelor ce conțin geopolimeri notate R70Si se observă benzi de absorbție a vibrațiilor situate la următoarele intervale de lungimi de undă:

a) $677-686\text{ cm}^{-1}$, benzi de absorbție a vibrațiilor datorate deformării legăturilor de Al-OH în gibbsite;

- b) $960-985\text{ cm}^{-1}$, benzi de absorbție datorate vibrațiilor legăturilor de tipul T-O-Si (unde T este Al sau Si) care determină gradul de policondensare în probele studiate;
- c) $1420-1430\text{ cm}^{-1}$, benzi de absorbție a vibrațiilor datorate conținutului de carbonați, a legăturii de tip O-C-O prezentă în materialele din probele studiate, ca urmare a carbonatării suprafeței în timpul perioadei de menținere;
- d) $1610-1638\text{ cm}^{-1}$, benzi de absorbție a vibrațiilor datorate vibrațiilor legăturilor de H-O-H ca urmare a formării gelului de tip N-A-S-H (hidrat de silico-aluminat de sodiu) sau C-A-S-H (hidrat de silico-aluminat de calciu).
- e) 3420 cm^{-1} și 3450 cm^{-1} , benzi de absorbție a vibrațiilor legăturilor de deformare a legăturilor corespunzătoare moleculelor de apă.

5.4.2. Analiza microstructurală

Imaginile SEM spectrele și distribuția elementelor conținute în probele de material care au o matrice din geopolimer sintetizat, ce corespund rețelei notate R70 sunt redată în Figurile 5.12 ÷5.24. Compoziția chimică elementară, determinată prin tehnica EDAX este redată în Tabel 5.5.

În figura 5.14 este prezentată microstructura și spectrul EDAX realizate pentru proba de material cu geopolimer notată R70Na(n)28.

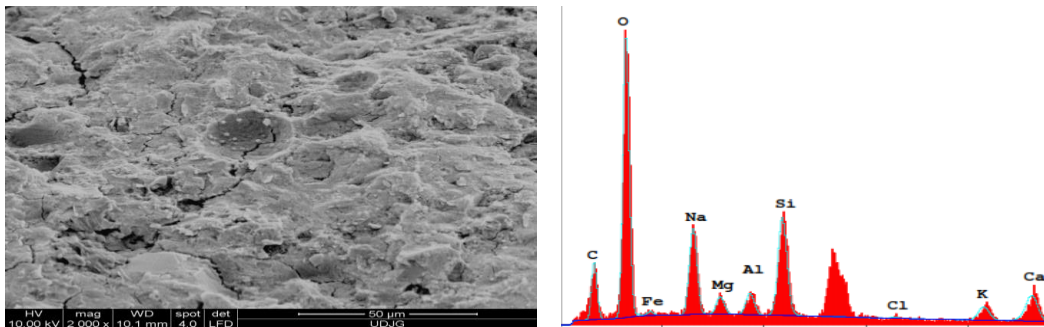


Figura 5.14 Imagine SEM a probei R70Na(n)28 după geopolimerizare și spectrul EDAX pentru proba R70Na(n)28

În acest caz, raportul Si/Al este mai mic de 5,44, iar raportul Ca/Si este de 0,82, ceea ce a determinat o rezistență la compresiune bună.

În figura 5.15 este prezentată distribuția elementelor chimice pentru proba R70Na(n)28 după geopolimerizare.

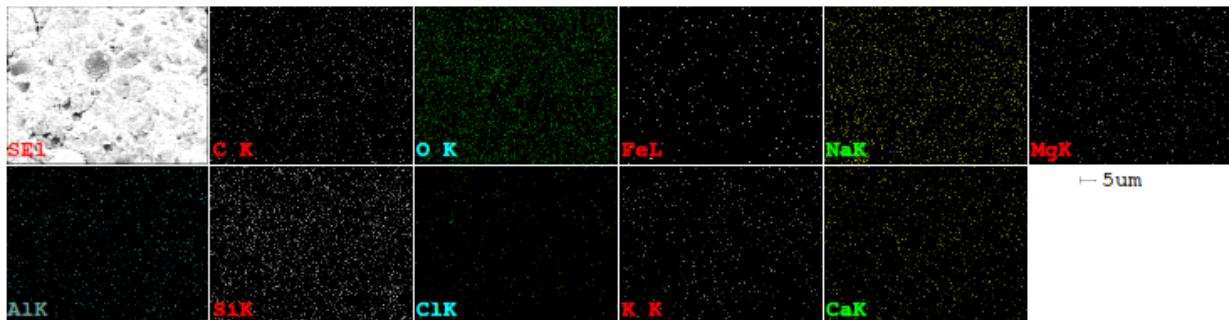


Figura 5.15 Distribuția elementelor chimice pentru proba R70Na(n)28, după geopolimerizare

În harta distribuției elementelor chimice prezente în proba analizată, se observă că predominant este oxigenul, urmat de Si și Na. În acest caz, raportul Si/Al este de 5,33 ceea ce se reflectă și în gradul de geopolimerizare mai mare față de proba realizată la 7 zile.

În figura 5.18 este prezentată microstructura probei notată R70Na(c)28 după sinteza geopolimerului din reziduurile industriale cercetate în acest scop. În imaginea SEM se observă că produșii de reacție formați în urma activării alcaline a materialelor cu un conținut ridicat de Si și Al, au format o structură densă, cu o bună omogenitate dar cu pori și fisuri.

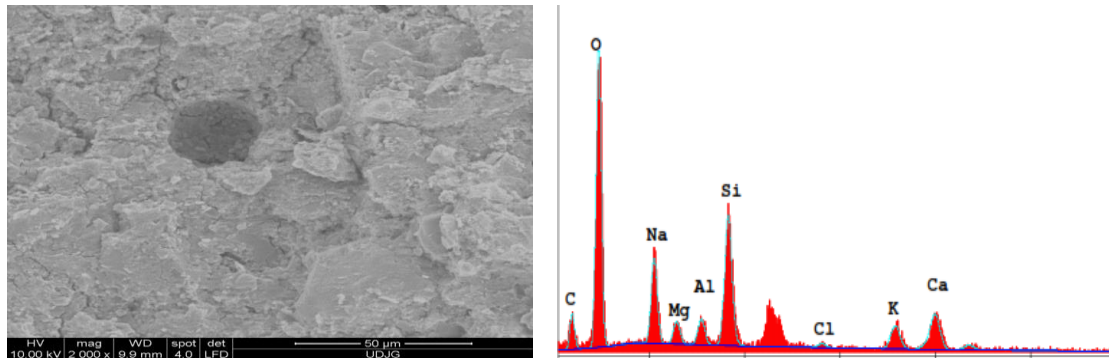


Figura 5.18 Imagine SEM a probei R70Na(c)28 după geopolimerizare și spectrul EDAX pentru proba R70Na(c)28

În acest caz, raportul Si/Al este de 5,74, raportul Na/Si este de 0,05, iar raportul de Ca/Si este de 0,88, ceea ce justifică prezența compușilor de tipul C-A-S-H (hidrat de silico-aluminat de calciu) în sistemul analizat.

În figura 5.19 este prezentată distribuția elementelor pentru proba notată R70Na(c)28, după geopolimerizare.

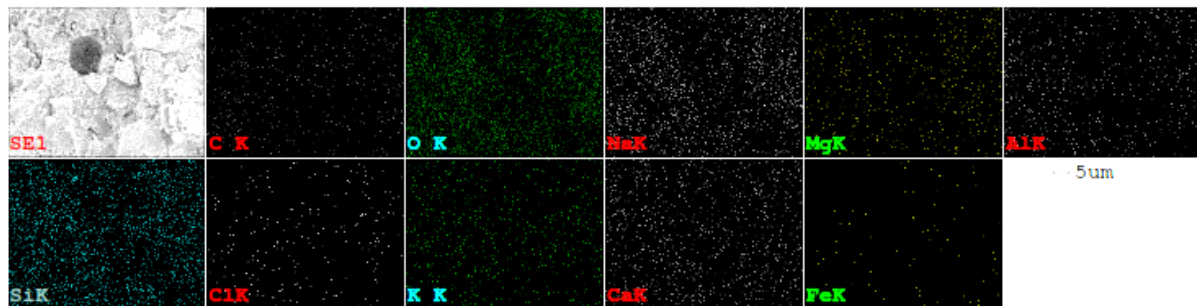


Figura 5.19 Distribuția elementelor chimice pentru proba R70Na(c)28, după geopolimerizare

În microstructura din figura 5.22 se observă că matricea formată în materialul ce conține gelul geopolimeric este în cantitate foarte mare, este uniform distribuită, cu un număr redus de particule nereactate, dar cu multe microcavități și fisuri care pot fi datorate unei policondensări accelerate sau a ruperii în urma aplicării testului de rezistență la compresiune.

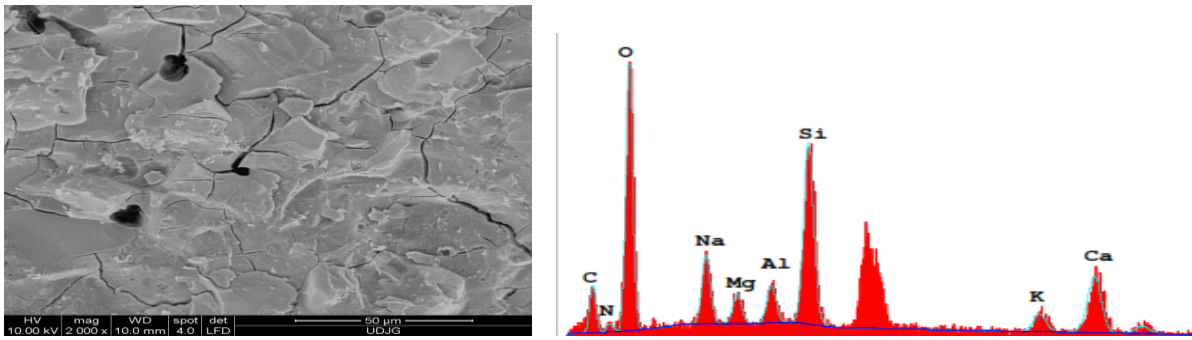


Figura 5.22 Imagine SEM a probei R70Si(n)28 după geopolimerizare și spectrul EDAX pentru proba R70Si(n)28

Microcavitățile din structură se pot datora aerului introdus în urma amestecării materialului supus procesului de geopolimerizare sau a spațiului ocupat de apă înaintea evaporării. În ceea ce privește analiza EDAX se observă că raportul Si/Al este foarte mare, de 5,69, iar raportul Ca/Si de 1,09, ceea ce conform altor studii [120] indică prezența gelului N-A-S-H (hidrat de silico-aluminat de sodiu) în materialul rezultat în urma geopolimerizării. Prezența acestui tip de gel determină o rezistență bună la compresiune.

În figura 5.23 este prezentată harta distribuției elementelor corespunzătoare probei notate R70Si(n)28, după geopolimerizare.

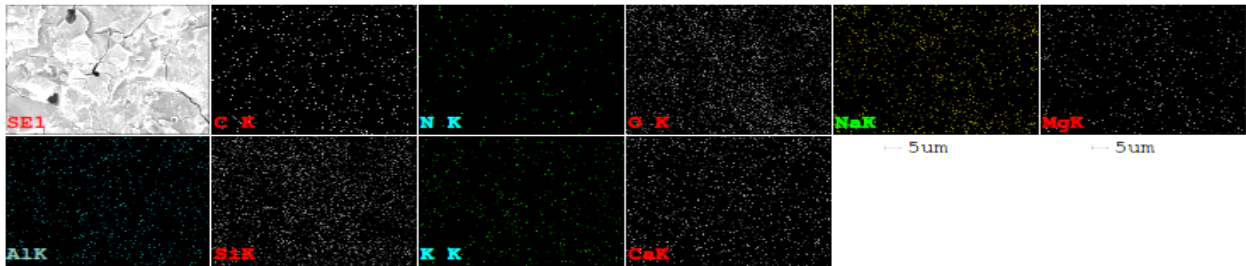


Figura 5.23 Distribuția elementelor chimice pentru proba R70Si(n)28, după geopolimerizare

Pe harta distribuției elementelor chimice din figura 5.23 se observă că elementele prezente au o distribuție uniformă și densă, în acord cu alte studii, în care se afirmă că o distribuție omogenă și densă a elementelor este caracteristică structurii geopolimerilor [258].

În figura 5.26 este prezentată microstructura și spectrul determinat prin analiza EDAX pentru proba notată R70Si(c)28.

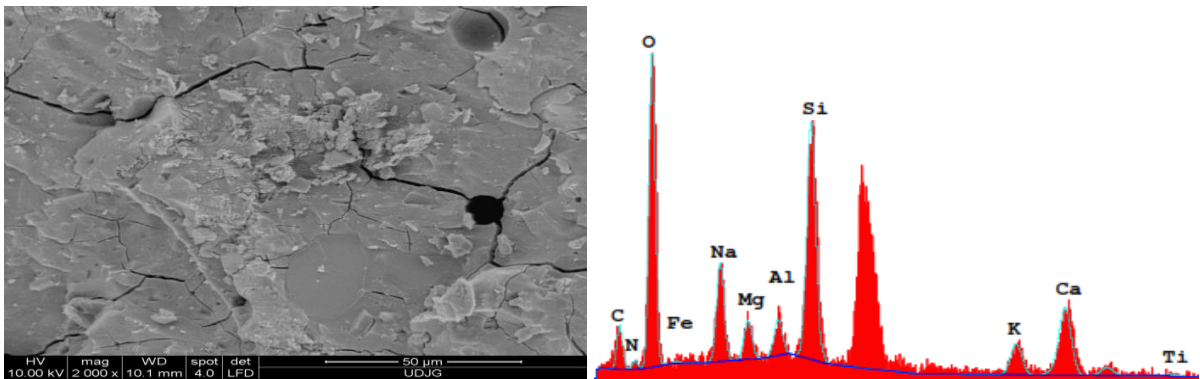


Figura 5.26 Imagine SEM a probei R70Si(c)28, după geopolimerizare și spectrul EDAX pentru proba R70Si(c)28

În microstructura din figura 5.26 se observă că matricea formată din materialul ce conține gelul geopolimeric este în cantitate foarte mare, este uniform distribuită, cu un număr redus de particule nereactate, dar cu multe microcavități și fisuri care pot fi datorate unei policondensări accelerate sau a ruperii în urma aplicării testului de rezistență la compresiune.

În figura 5.27 este prezentată harta distribuției elementelor chimice prezente în proba notată R70Si(c)28, după geopolimerizare.

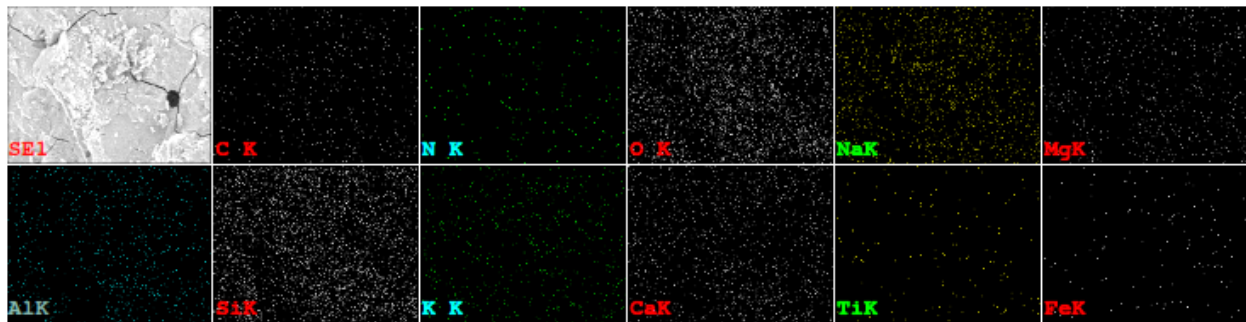


Figura 5.27 Distribuția elementelor chimice pentru proba R70Si(c)28, după geopolimerizare

În cazul probelor din Figurile 5.20; 5.22; 5.24; și 5.26, activate alcalin cu soluția obținută din amestecarea NaOH și silicat de sodiu (50/50 %) s-a observat că microstructurile au un

În ceea ce privește analiza EDAX, Tabelul 5.5. prezintă compozițiile chimice ale geopolimerilor sintetizați. Astfel, s-a observat că pentru probele R70Na(c)7, R70Na(n)7, R70Si(c)7 și R70Si(n)7 elementele care au o pondere ridicată sunt O₂, C și Na iar cantitățile de Si și respectiv de Al sunt mici comparativ cu celelalte probe. Explicația constă în faptul că s-au format puține legături stabile de Si-O, sau de Al-O și mai multe legături instabile de Na₂CO₃, deoarece timpul de întărire a fost foarte scurt de numai 7 zile ceea ce a condus și la valori scăzute ale rezistenței la compresiune.

Tabel 5.5. Compoziția chimică elementală determinată prin analiza EDAX a probelor R70 de material rezultat în urma procesului de geopolimerizare

Proba	Compoziția chimică elementală (%)					
	Carbon	Oxigen	Sodiu	Siliciu	Aluminiu	Calciu
R70Na(n)7	13,66	40,60	6,27	13,39	2,35	14,69
R70Na(c)7	16,56	37,85	9,34	16,71	1,72	7,31
R70Si(n)7	13,92	35,39	5,83	17,78	2,57	1,13
R70Si(c)7	8,10	32,42	5,59	15,91	2,90	12,47
R70Na(n)28	16,69	38,63	8,92	12,75	2,39	10,99
R70Na(c)28	9,81	37,18	7,86	14,77	2,58	13,12
R70Si(n)28	11,35	33,42	5,46	17,17	3,23	18,52
R70Si(c)28	8,64	30,33	6,20	18,18	2,40	17,47

5.4.3. Determinarea rezistenței la compresiune

Valorile rezultate în urma realizării testului de rezistență la compresiune ale geopolimerilor obținuți sunt redate în figura 5.28 și sunt în concordanță cu microstructurile probelor analizate în lucrare. Rezultatele testării au demonstrat că proba de material rezultat după sinteza geopolimerul notat R70N(u)7 a avut cea mai mică valoare, respectiv de

24 MPa, iar pentru testarea la 28 zile, rezistența la compresiune a avut valoarea de 28 MPa. Cele mai mari valori s-au obținut pentru proba notată R70Si(c)7, respectiv de 68 MPa pentru perioada de 7 zile și

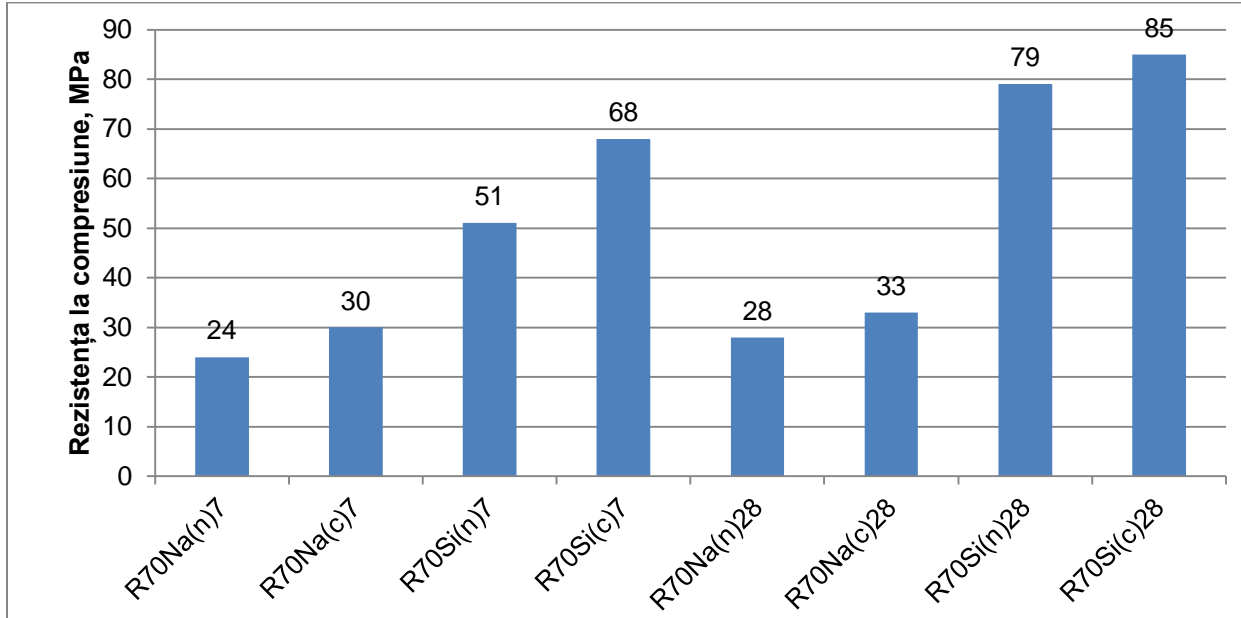


Figura 5.28 Valorile rezistenței la compresiune pentru probele notate R70 după geopolimerizare

85 MPa (la 28 zile). Proba notată R70Si(c)7 a fost obținută din 70% ZG +25% CPG + 5% NR(c), iar amestecul a fost activat alcalin cu o soluție obținută prin amestecarea soluției de hidroxid de sodiu cu o soluție de silicat de sodiu în proporții egale de 50/50, proba fiind păstrată în condiții de laborator pentru o perioadă de 28 zile.

5.5. Factori care influențează rezistența la compresiune a probelor de material rezultat în urma sintezei geopolimerului

Așa cum s-a demonstrat, probele notate R70 și R50 din materiale ce conțin geopolimeri rezultate prin activarea alcalină a unor reziduuri industriale sunt materiale a căror rezistență la compresiune este influențată de o varietate de factori cum ar fi: gradul și măsura geopolimerizării sursei de material, compoziția chimică (de ex. raportul Si/Al) a liantului geopolimeric, și materialul de umplutură, caracteristicile materialului de umplutură (de ex. dimensiunea particulelor, formă și duritate), porozitate, densitate și elementele considerate impurități (de ex. Ca, Mg, Fe).

În figura 5.29 este prezentată influența timpului de uscare și a activatorului alcalin asupra rezistenței la compresiune.

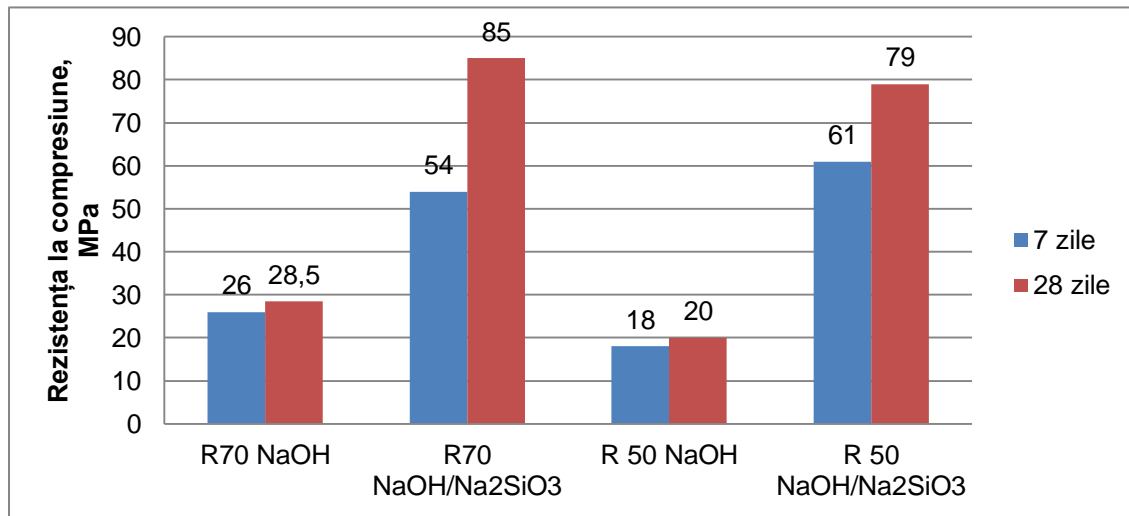


Figura 5.29. Influența timpului de uscare și a activatorului alcalin asupra rezistenței

5.5.1 Influența tipului și concentrației activatorului alcalin

În cazul activării reziduurilor de producție ce conțin alumino-silicați (nămol roșu, zgură de furnal granulată, cenușă sau alți precursori), un rol important în determinarea proprietăților structurale și mecanice îl joacă tipul și concentrația activatorului alcalin cât și natura fizică și chimică a precursorului silico-aluminos solid folosit pentru sinteza geopolimerului

În unele studii de specialitate s-a demonstrat că pentru obținerea celor mai bune caracteristici, funcție de activator, trebuie luați în considerare următorii factori: tipul de activator, starea fizică a activatorului (soluție sau sub formă solidă) și cantitatea adăugată în rețeta de obținere a geopolimerului. În acest caz s-au utilizat soluții de NaOH de diferite concentrații iar valorile rezistenței la compresiune funcție de valorile molarităților sunt date în figura 5.30.

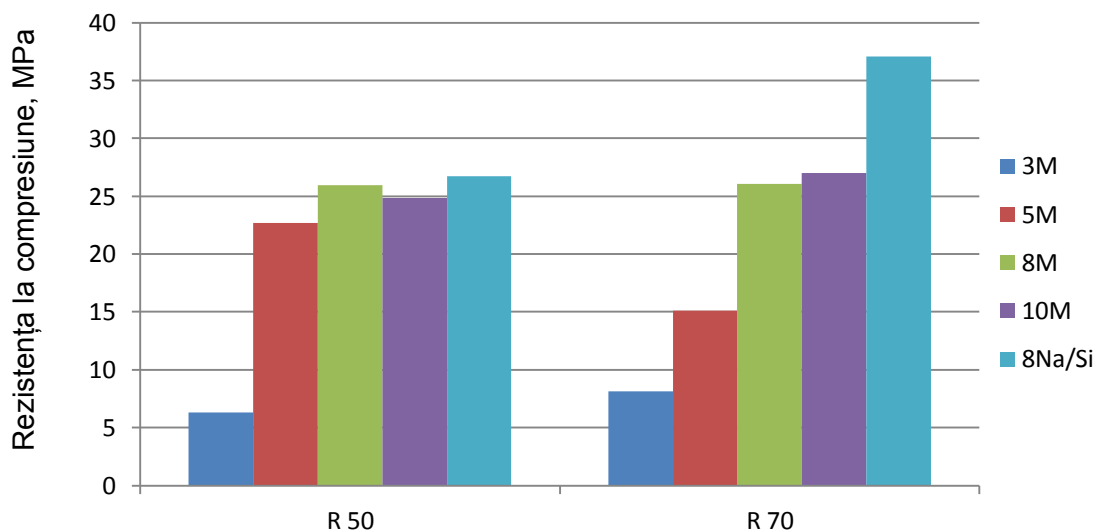


Figura 5.30 Influența naturii și concentrației soluției alcaline asupra rezistenței la compresiune ale probelor notate R50 și R70 rezultate în urma procesului de

5.6. Concluzii parțiale

1) Cercetările experimentale s-au concentrat pe obținerea unui material geopolimeric prin amestecarea celor trei reziduuri industriale propuse în planul de cercetare, în diferite combinații, conform probelor corespunzătoare rețetelor notate R50 și R70 care au fost activate alcalin cu două tipuri de activatori (soluție de NaOH la diferite concentrații și soluție realizată din amestecarea unei soluții de hidroxid de sodiu 8M și o soluție de silicat de sodiu).

2) S-au realizat rețete cu nămol roșu necalcinat și nămol roșu calcinat pentru a observa influența calcinării acestuia, asupra compoziției chimice, a structurii și rezistenței la compresiune a materialului geopolimeric rezultat.

3) În acest caz, analiza chimică de spectroscopie cu plasma cuplată inductiv s-a realizat pe probe din amestecul de reziduuri de producție aflate în stare pulverulentă, fără a fi activate alcalin, pentru a observa influența concentrației de activator alcalin asupra gradului de solubilizarea a Al și Si.

4) În urma analizei, s-a constatat că cenușa are conținutul de siliciu de 53,13% și având în vedere faptul că în proba corespunzătoare rețetei R50 conținutul de cenușă este de 30% iar în proba R70 de 25%, ceea ce explică cantitatea mai mare de Si solubilizat pentru proba notată R50. Se poate considera că solubilizarea Al și a Si este influențată de concentrația activatorului alcalin cât și de cantitatea de Al și Si preexistentă în materialele solide din rețetă.

5) În microstructura caracteristică probei notate R50Na activată alcalin cu soluție de NaOH de concentrație 10M, produșii de reacție au format o structură gelică densă, o matrice în care s-au înglobat particulele nesolubilizate de activatorul alcalin. Proba prezintă pori în structura materialului geopolimeric fracturat.

6) În ceea ce privește activarea alcalină a materialelor corespunzătoare rețetei notate R70Na cu soluție de NaOH de concentrație 10M, se observă că microstructura este mai omogenă, caracteristică unei solubilizări eficiente a elementelor Al și Si din materiile prime în soluția de NaOH de concentrație 3M, în care particulele neatacate sunt înglobate în gelul geopolimeric.

7) S-a observat că există o tendință crescătoare a rezistenței la compresiune a materialelor corespunzătoare probelor notate R50 și R70, în funcție de: compoziția chimică a materialelor din rețetă, de concentrația soluției de activare utilizată și de durata de întărire a probelor. Pentru rețeta R70, rezistența la compresiune este mai mare decât rezistența materialului geopolimeric corespunzător probelor notate R50 indiferent de concentrația soluției alcaline și de durata de întărire. Acest fapt se datorează cantității de zgură din sistem, și anume de 70% pentru rețeta R70 și doar 50% pentru rețeta notată R50, a cantității de silico-aluminați solubilizați în soluția de activare și care formează structura geopolimerului întărit.

8) S-a observat că pentru probele de materiale rezultate în urma geopolimerizării, notate R70, valoarea rezistenței la compresiune pentru proba activată alcalin cu soluție de NaOH 3M, este de 25,9 MPa, iar pentru activarea cu NaOH 10M, valoarea este de 39,03 MPa..

9) S-au realizat spectre FT-IR pentru probele analizate și s-a observat că acestea prezintă diferențe în ceea ce privește poziția benzii de absorbție a vibrațiilor legăturilor chimice specifice geopolimerilor, în funcție de: compoziția chimică a reziduurilor de producție, de natura activatorului alcalin precum și de perioada de menținere a materialelor finale ce conțin o matrice cu geopolimer.

10) Prin compararea celor două probe notate R50Na și R50Si ce conțin geopolimeri în urma activării alcaline cu două soluții diferite (NaOH 8M și soluție obținută prin amestecarea soluției de NaOH cu soluție de silicat de sodiu în proporții egale) s-a observat că în proba R50Si cu geopolimer apare o deplasare a picurilor spre valori mai mari ale lungimilor de undă. Explicația pentru această deplasare este că s-a utilizat o altă soluție de activare care aduce o cantitate mai mare de Si reactiv și care determină un grad de geopolimerizare mai mare, ceea ce a avut un impact pozitiv asupra rezistenței la compresiune.

11) La compararea probelor notate R70Na și R70Si ce conțin geopolimeri în urma activării alcaline cu două soluții diferite (NaOH, 8M și soluție obținută prin amestecarea soluției de NaOH cu soluție de silicat de sodiu în proporții egale) s-au observat următoarele aspecte: în proba notată R70Si cu geopolimer apare de asemenea, o deplasare a picurilor spre valori mai mari ale lungimilor de undă. Explicația pentru această deplasare și în acest caz este utilizarea soluției de activare care conține Si reactiv și care favorizează reacțiile de policondensare, deci un grad de geopolimerizare mai mare cu impact pozitiv asupra rezistenței la compresiune.

12) În ceea ce privește comportarea materialelor corespunzătoare probelor notate cu R70 trendul este asemănător, cu diferența că în acest caz cantitatea de zgură din amestec are o influență pozitivă în accelerarea reacțiilor de policondensare și obținerea unor geopolimeri cu o rezistență la compresiune mult mai bună decât în probele notate R50.

13) Microstructura realizată pentru proba notată R70Na(n)28 a scos în evidență un aspect neomogen și gelul caracteristic care a înglobat în structura sa particule nereactate. Acest fapt se poate datora geopolimerizării incomplete a materialelor solide din amestecul geopolimer, sau a unei cantități insuficiente de silice și alumină. Raportul Si/Al determinat prin analiza EDAX este mai mic de 5,44, iar raportul Ca/Si este de 0,82, ceea ce a determinat o rezistență la compresiune bună.

14) Proba notată R70Na(c)28 prezintă în microstructura produși de reacție formați în urma activării alcaline a materialelor cu un conținut ridicat de Si și Al, care au format o structură densă, cu o bună omogenitate dar cu pori și fisuri. În acest caz, raportul Si/Al este de 5,74, raportul Na/Si este de 0,05, iar raportul de Ca/Si este de 0,88, ceea ce justifică prezența compușilor de tipul C-A-S-H (hidrat de silico-aluminat de calciu) în sistemul analizat.

15) Microstructura probei de material notată R70Si(n)28 pune în evidență o matrice formată din gelul geopolimeric care este uniform distribuită, cu un număr redus de particule nereactate, dar cu multe microcavități și fisuri care pot fi datorate unei policondensări accelerate sau a ruperii în urma aplicării testului de rezistență la compresiune, deoarece analiza microstructurii s-a realizat după determinarea rezistenței la compresiune.

16) În microstructura din proba notată R70Si(c)28 s-a observat că matricea formată din gelul geopolimeric a fost în cantitate foarte mare, uniform distribuită, cu un număr redus de particule nereactate, dar cu multe microcavități și fisuri care pot fi datorate unei policondensări accelerate sau a ruperii în urma aplicării testului de rezistență la compresiune. Microcavitățile din structură se pot datora aerului introdus în urma amestecării materialului supus procesului de geopolimerizare sau a spațiului ocupat de apă înaintea evaporării.

17) Pentru probele de materiale rezultate în urma geopolimerizării, corespunzătoare probelor notate R70 și R50 s-a constatat că rezistența la compresiune este influențată de o varietate de factori cum ar fi: gradul de geopolimerizare, sursa de material, compoziția chimică (de ex. raportul Si/Al) a liantului geopolimeric, și dimensiunea particulelor, forma, densitatea lor și elementele considerate impurități.

18) Cele mai bune valori ale rezistenței la compresiune s-au obținut pentru materialele corespunzătoare probelor notate R70 în comparație cu probele notate R50. Explicația constă în faptul că zgura dispune de o cantitate apreciabilă de CaO (42,61%), SiO₂ (36,91%), Al₂O₃ (8,27%) care activate alcalin cu soluție de NaOH/Na₂SiO₃ intră în reacțiile de geopolimerizare și ajută la formarea matricei geopolimerice.

CAPITOLUL 6. CONCLUZII GENERALE. CONTRIBUȚII ORIGINALE ȘI DIRECȚII NOI DE CERCETARE

6.1. Concluzii generale

1) Materiile solide utilizate în procesul de geopolimerizare pentru obținerea unor materiale de construcție ce conțin în structura lor geopolimeri, sunt diferite și pot fi reprezentate și de reziduuri de producție, cum ar fi: zgura de furnal, nămolul roșu, cenușa volantă de termocentrală, șlamuri, prafuri.

2) Geopolimerii sunt materiale noi, au compoziții chimice similare zeoliților silico-aminați, proprietăți diferite și care, de fapt, sunt polimeri amorfi.

3) S-au realizat foarte multe studii privind obținerea și caracterizarea geopolimerilor din reziduuri de producție activate alcalin. Principalele deșeuri cercetate în această lucrare au fost zgura de furnal granulată, nămolul roșu, dar și alte concentrații și combinații decât cele prezentate în literatura de specialitate. În ceea ce privește utilizarea cenușii din paie de grâu ca adaos în materialele solide ce au fost activate alcalin pentru obținerea geopolimerilor, aceasta este o contribuție proprie.

4) Factorii care influențează proprietățile fizice, chimice și mecanice ale geopolimerilor sunt: dimensiunea particulelor, raportul Si/Al, cantitatea de calciu, tipul și concentrația activatorului alcalin, perioada de menținere și temperatura de sinteză

5) Tehnologia obținerii unor materiale de construcții din deșeuri prin procesul de geopolimerizare este în plină ascensiune și se poate dovedi o tehnologie cu un impact puternic asupra domeniului construcției, atât din punctul de vedere al protecției mediului cât și al aspectelor economice și al producerii materialelor cu proprietăți speciale și care pot fi folosite în diverse domenii, printre care se poate număra și domeniul energetic.

6) Metodele, procedurile de investigare sau de analiză care au stat la baza cercetării, au impus utilizarea aparaturii și instalațiilor din cadrul laboratoarelor Universității „Dunărea

de Jos” din Galați, din laboratoarele Universității Catolice din Leuven, din laboratoarele Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare și Protecția Mediului din București sau din laboratoarele ECOMET ale Universității Politehnica din București.

7) Materiale pulverulente folosite pentru sinteza geopolimerilor au fost: zgura de furnal granulată, nămolul roșu și cenușa din paie de grâu. Cenușa obținută prin arderea controlată a resturilor vegetale a fost folosită ca material de adaos în realizarea lianților geopolimerici cementitici, deoarece aduce un aport important de Si, element care favorizează formarea structurilor stabile în matricea geopolimerică.

8) Soluțiile alcaline folosite în studiu, au fost soluția de NaOH cu diferite concentrații sau amestec de soluție de NaOH cu soluție de Na_2SiO_3 în proporție de 1:1.

9) Realizarea geopolimerilor presupune o serie de operații de preparare a materialelor, cum ar fi de micșorare a dimensiunilor particulelor prin măcinare, urmată de sitare, iar în cazul nămolului roșu s-a realizat și calcinarea acestuia.

10) Materialele solide din rețelele propuse pentru sinteza geopolimerilor au fost caracterizate din punct de vedere al proprietăților fizice, cum ar fi determinarea densității în vrac, a diametrului mediu al particulelor și a suprafeței specifice a materiilor solide utilizate.

11) Analiza chimică prin spectrometrie de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv este o tehnică de determinare a compoziției chimice elementale prin solubilizarea elementului respectiv în diferite medii de reacție, în funcție de concentrația activatorului alcalin utilizat.

12) Cantitatea de Al solubilizat din nămolul roșu a fost de 39,5% în soluția de NaOH de concentrație 8M, iar din zgura de furnal de 6,18%, în timp ce în cazul cenușii conținutul de aluminiu a fost aproape inexistent (0,37%), ceea ce este în conformitate cu valorile înregistrate pentru cantitatea de oxid de aluminiu determinată prin analiza XRF.

13) Siliciu s-a solubilizat în cantități mai mari comparativ cu aluminiu, din toate reziduurile utilizate. De asemenea, s-a observat că s-a solubilizat o cantitate de aproximativ 55% Si din zgura de furnal granulată la o concentrație a soluției de NaOH 8M. Pentru soluții alcaline mai concentrate 10M, cantitatea de Si solubilizată este mai mică ceea ce înseamnă că soluția de NaOH 8M este indicată pentru a dizolva Si din toată masa zgurii.

14) Analiza chimică de spectrometrie cu Transformata Fourier în infraroșu a urmărit stabilirea structurii chimice a materialelor studiate, concomitent cu spectrometria de difracție cu raze X.

15) Prin analiza termogravimetrică s-a constatat că variația masei probelor este în funcție de temperatura de uscare, de natura probei și de perioada de păstrare. S-a analizat variația de masă datorată reacțiilor chimice de oxidare și de descompunere.

16) Prin analiza DSC s-au trasat curbele calorimetrice de scanare diferențială cu ajutorul cărora s-au determinat efectele termice corespunzătoare unor transformări și modificările de masă datorate transformărilor fizice și chimice ale compușilor care intră în structura nămolului roșu.

17) Microstructurile determinate prin analiza SEM și spectrul EDAX corespunzător probei de nămol roșu necalcinat scot în evidență că particulele constituente au forme și dimensiuni variate, de la submicronice la dimensiuni mai mari de 20 μm , iar spectrului EDAX arată că elementul în concentrația cea mai mare este oxigenul urmat de aluminiu și siliciu, iar celelalte elemente fierul, calciul, natriu sau carbonul sunt în cantități mici, sau neglijabile, cum este cazul titanului.

21) În cazul probei de nămol roșu calcinat la temperatura de 600°C s-a observat că dimensiunile particulelor sunt mult mai mici decât 20 μm , uniform distribuite și au forme variate.

22) Testul Vicat a fost realizată respectând metoda de lucru impusă de standard, iar rezultatele obținute se înscriu în categoria valorilor specifice cimenturilor cu întărire rapidă, deoarece diferența dintre perioada de început de priză și perioada de final de priză a fost mai mică de 30 de minute.

23) Una din cele mai importante determinări privind proprietățile mecanice ale unui material de construcție ce conține geopolimer format în urma procesului de geopolimerizare, este cea de rezistență la compresiune. Încercarea presupune ca proba de analizat să fie realizată conform standardului în vigoare, EN 196-1. Valorile înregistrate au reprezentat media a trei probe.

24) S-a investigat influența concentrației activatorului alcalin asupra proprietăților materialului obținut dintr-un reziduu de producție utilizat în studiu (zgura de furnal, nămolul roșu necalcat și cenușa din paie de grâu) care a fost supus acțiunii soluției de NaOH la diferite concentrații.

25) Pentru a scoate în evidență efectul concentrației agentului de activare folosit s-a realizat analiza chimică prin spectroscopie optică de electroni cu plasmă cuplată inductiv. În urma efectuării determinării s-a obținut, în procente, cantitatea de Si și de Al solubilizată în soluția de hidroxid de sodiu la diferite molarități. S-a constatat că procentul de element chimic solubilizat diferă în funcție de cantitatea preexistentă de Al și Si în materialul analizat precum și de concentrația soluției de activare.

26) În cazul solubilizării siliciului în soluțiile de NaOH la diferite molarități s-a ajuns la concluzia că procentul de siliciu solubilizat este cu aproximativ 20% mai mare în cazul zgurii de furnal în comparație cu valorile obținute pentru aluminiu solubilizat din zgura, pentru aceleași molarități, ceea ce se explică prin faptul că dioxidul de siliciu, SiO_2 , liber sau legat este în cantitate mult mai mare decât conținutul de Al_2O_3 din compoziția chimică a zgurii, și pentru că este prezent în cantitate mare ca fază amorfă.

28) În spectrele FTIR ale probelor de zgură de furnal granulată, cenușă din paie de grâu și nămol roșu activate alcalin, fiecare dintre acestea, cu soluție de NaOH de concentrație 3M și 10M s-a constatat că benzile de absorbție ample au apărut la vibrațiile datorate deformării legăturilor de oxigen din tetraedrele corespunzătoare legăturilor de Si-O și care apar la 915 cm^{-1} . În spectrul FTIR pentru cenușă sau pentru nămolul roșu activat alcalin cu soluție de NaOH 3M, banda de absorbție corespunzătoare lungimii de undă 802 cm^{-1} , care corespunde cenușii precum și banda de absorbție corespunzătoare lungimii de undă 1435 cm^{-1} este asociată cu carbonatul de calciu, CaCO_3 . Intensitatea picului în această zonă este crescută și poate fi datorată prezenței carbonatului de calciu (CaCO_3) rezultată în urma activării alcaline. Banda de vibrație de la 3410 cm^{-1} este datorată formării de compuși cu legătura de H-O în produșii de reacție.

29) Pentru zgura activată alcalin cu soluție de NaOH 10M se observă în microstructură particule mici nereactate, microcavități și fisuri. La o concentrație mai mică a soluției de NaOH (3M) a activatorului alcalin s-a observat că microstructura conține mai mulți pori decât cea formată din proba de zgură de furnal granulată activată cu o soluție 10M. Această diferență din microstructură este datorată concentrației soluției alcaline care a favorizat formarea unui gel pe baza compusului C-S-H (hidrat de silicat de calciu) care după întărire are o structură amorfă.

31) Testul de rezistență la compresiune a probelor realizate dintr-un reziduu de producție, arată că rezistența la compresiune a acestora diferă de la o valoare a rezistenței foarte bună de 41,18 MPa în cazul zgurii de furnal granulată până la probe nesolidificate nici după 7 zile cum este cazul nămolului roșu activat alcalin cu soluția de hidroxid de sodiu 10M.

32) Deoarece la activarea alcalină a unui singur reziduu de producție s-a constatat că reactivitatea chimică a materialelor sursă (zgură de furnal granulată, cenușă din paie de grâu și nămol roșu) nu a fost corespunzătoare, s-a luat în considerație combinarea a câte două materiale.

37) Pe spectrul FTIR al probei de material de construcție cu geopolimer, notată ZG95/NR5(60), s-a observat că banda de absorbție specifică vibrației corespunzătoare lungimii de undă de aproximativ 3279 cm^{-1} este datorată vibrației de deformare a legăturilor covalente corespunzătoare moleculelor de apă H-O-H. În ceea ce privește banda de absorbție largă situată în jurul valorii de 954 cm^{-1} , aceasta este caracteristică gelului geopolimeric, ceea ce confirmă rezultatele analizei XRD precum și rezistența la compresiune cea mai ridicată.

38) Pentru probele de materiale de construcție ce conțin geopolimerul format din zgura de furnal granulată (85%) și cenușă din paie de grâu (15%), proba notată ZG85/CPG15, la temperatura de 20°C și respectiv 60°C , curbele termogravimetrice au picurile corespunzătoare temperaturilor de aproximativ 69°C și 71°C care sunt atribuite pierderii apei legate fizic din structura materialului supus analizei. În ceea ce privește picurile corespunzătoare temperaturilor de aproximativ 362°C și 388°C , acestea sunt atribuite formării carbonatului de sodiu, Na_2CO_3 în urma interacțiunii dintre NaOH și CO_2 . Pentru picurile formate la temperaturi de aproximativ 687°C și 692°C , acestea sunt atribuite pierderii grupării hidroxil corespunzătoare legăturilor de Si-OH.

39) În proba notată ZG85/CPG15, la 20°C , matricea gelică de geopolimer este rugoasă și au fost puse în evidență în aceasta unele particule care au reacționat parțial cu soluția alcalină ducând la formarea geopolimerului, unele fisuri și pori. Spectrul EDAX specific acestei probe a scos în evidență faptul că, în structura matricei gelice predomină oxigenul, sodiul și carbonul, iar în cantități mai mici aluminiu și siliciu. Acest fapt s-a datorat prezenței carbonatului de sodiu, scos în evidență la analiza XRD și la analiza termogravimetrică. Carbonatul de sodiu s-a format probabil în prezența CO_2 din atmosferă, în timpul perioadei de menținere la întărire, deși valorile rezistenței la compresiune nu sunt scăzute.

40) În microstructura probei de material cu geopolimer, notată ZG85/CPG15, la 60°C se pun în evidență particule rămase neatacate și prinse în matricea geopolimerică ce conține produșii de reacție rezultați în urma activării alcaline. De asemenea, se observă că s-a format un gel continuu, sunt prezente fisuri și microcavități create probabil de apa care s-a evaporat în timpul tratamentului termic.

41) În proba notată ZG95/CPG5(20) distribuția componentelor nu este omogenă, produșii gelici nu s-au compactat în urma procesului de activare alcalină ceea ce explică slaba rezistență la compresiune.

42) Pentru proba de material cu geopolimer, notată ZG95/NR5, la 60°C , s-a observat că matricea nu este compactă, este fisurată datorită tensiunilor create în urma efectuării testului de rezistență la compresiune, sau a vidului datorat pregătirii probei pentru SEM, și chiar datorită tratamentului termic. Structura pune în evidență o cantitate mare de geopolimer și o cantitate foarte mică de particule nereactate. Din spectrul EDAX se observă că elementul majoritar este oxigenul urmat de siliciu, sodiu și aluminiu, elemente care sunt direct implicate în formarea structurii de geopolimer.

43) În microstructura probei de material de construcție cu geopolimer, ZG85/NR15 sintetizată la temperatura de 20°C , s-a observat o matrice gelică cu mici particule nereactate și particule de formă aciculară care sunt datorate conținutului de carbonat prezent în structură sau a prezenței NaOH recristalizat. În spectrul EDAX cantitatea de sodiu este

foarte mare, situație întâlnită și la proba de zgură cu cenușă (la aceeași cantitate de cenușă, 15% și aceeași temperatură de sinteză 20°C). Prezența fazei de carbonat nu a afectat în mod negativ rezistența la compresiune a probelor.

44) În microstructura probei de material cu geopolimer, notată ZG85/NR15 supusă tratamentului termic la 60°C, s-a observat că matricea este compactă, cu mici particule nereactate și fisuri. De asemenea, din spectrul EDAX rezultă că matricea are un conținut bogat în oxigen, precum și în alte elemente cum ar fi: sodiu și siliciu.

45) Valoarea maximă a rezistenței la compresiune s-a obținut pentru proba de material cu geopolimer, notată ZG95/5NR(60) și anume de 124,33 MPa și se observă că este o diferență de aproximativ 54% față de proba ZG95/CPG5 (60) cu 68 MPa. În acest caz valoarea scăzută poate fi datorată unui raport Si/Al prea mare, care determină o rezistență la compresiune relativ scăzută, sau a temperaturii care a determinat o intensificare a reacțiilor în urma cărora rezultă compusul pentru care sunt specifice legăturile de tipul Al-O, care au inhibat formarea legăturilor stabile de tipul Si-O-Si sau Si-O-Al.

46) Cercetările experimentale s-au concentrat pe obținerea unui material care să conțină geopolimer format prin amestecarea celor trei reziduuri industriale propuse în planul de cercetare, în diferite combinații (R50 și R70) și activate alcalin cu două tipuri de activatori (soluție de NaOH la diferite concentrații și soluție realizată din amestec de hidroxid de sodiu 8M și o soluție de silicat de sodiu) material ce are proprietăți care-l recomandă să fie folosit în construcții.

47) S-au realizat rețete cu nămol roșu necalcinat și nămol roșu calcinat pentru a observa influența calcinării acestuia, asupra compoziției chimice, a structurii și a rezistenței la compresiune a materialului geopolimeric rezultat.

48) În aspectul difractogramei corespunzătoare probei notată R70 activată alcalin cu soluție de NaOH 10M se remarcă un halou între 45-50° 2 θ , ceea ce indică prezența unor faze cum ar fi silicea și alumina în stare amorfă. Având în vedere compoziția chimică, alumina este prezentă în cantitate mare sub formă de fază amorfă, deoarece aceasta nu a fost identificată pe difractograma, în timp ce silicea poate fi prezentă în ambele faze, atât cristalină (cuarț) cât și amorfă. Se poate observa din aspectul difractogramei că faze precum cuarțul nu și-au modificat aspectul pe când faze precum melilite și akermanite s-au diminuat în urma geopolimerizării, mai ales în soluția puternic alcalină (10M). Producții rezultate în urma solubilizării aluminaților și silicaților din sistem, pot forma prin policondensare geopolimeri care sunt amorfi la temperatura mediului ambiant.

50) S-a observat că există o tendință crescătoare a rezistenței la compresiune a materialelor corespunzătoare rețetelor notate R50 și R70, în funcție de compoziția chimică a materialelor din rețetă, de concentrația soluției de activare utilizată și de durata de întărire a probelor. Pentru rețeta notată R70, rezistența la compresiune este mai mare decât rezistența materialului geopolimeric format din rețeta notată R50 indiferent de concentrația soluției alcaline și de durata de întărire. Acest fapt se poate datora cantității de zgură din sistem, de 70% pentru rețeta notată R70 și doar 50% pentru rețeta notată R50, a cantității de silico-aluminați solubilizați în soluția de activare și care formează structura de întărire a geopolimerului rezultat.

51) Din spectrele FT-IR pentru probele de materiale rezultate în urma activării alcaline s-a observat că acestea prezintă diferențe în ceea ce privește poziția benzii de absorbție a vibrațiilor legăturilor chimice specifice geopolimerilor în funcție de: compoziția chimică a reziduurilor industriale din rețetă pentru sinteza geopolimerilor, de natura activatorului alcalin precum și de perioada de menținere a acestora în vederea uscării.

52) Prin compararea celor două probe de materiale ce conțin geopolimeri în urma activării alcaline cu două soluții diferite (NaOH, 8M și soluție obținută prin amestecarea soluției de NaOH cu soluție de silicat de sodiu în proporții egale) notate R50Na și R50Si s-a observat că în proba notată R50Si cu geopolimer apare o deplasare a picurilor spre valori mai mari ale lungimilor de undă. Explicația pentru această deplasare este faptul că s-a utilizat o altă soluție de activare care aduce o cantitate mai mare de Si reactiv în soluție determinand astfel un grad de geopolimerizare mai mare, ceea ce a avut un impact pozitiv asupra rezistenței la compresiune.

53) Microstructura probei de material cu geopolimer, notată R70Na(n)7 are matricea gelică care înglobează particule de zgură nereactate. S-a observat că particulele cu cele mai mici au format gelul în care sunt prinse particulele de mari dimensiuni. Concentrația ridicată de Si a avut ca efect o accelerare a reacțiilor, cu formarea unei structuri bazate preponderent pe compuși de tipul C-A-S-H.

54) Microstructura realizată pentru proba realizată în urma procesului de geopolimerizarea a amestecului corespunzător rețetei notate R70Na(n)28 a scos în evidență că microstructura este poroasă, cu aspect neomogen, iar gelul caracteristic are înglobat în structura sa particule nereactate. Acest fapt se poate datora geopolimerizării incomplete a materialelor solide din amestecul geopolimer, sau a unei cantități insuficiente de silice și alumină amorfă solubilizate în matrice. Raportul Si/Al determinat prin analiza EDAX este mai mic de 5,44, iar raportul Ca/Si este de 0,82, ceea ce a determinat o rezistență la compresiune bună.

56) Proba notată R70Na(c)28 prezintă în microstructura sa produși de reacție formați în urma activării alcaline a materialelor cu un conținut ridicat de Si și Al, care au format o structură densă, cu o bună omogenitate dar cu pori și fisuri. În acest caz, raportul Si/Al este de 5,74, raportul Na/Si este de 0,05, iar raportul de Ca/Si este de 0,88, ceea ce justifică prezența compuşilor de tipul C-A-S-H (hidrat de silico-aluminat de calciu) în sistemul analizat.

59) Se observă o distribuție uniformă a elementelor chimice în produșii de reacție formați în proba notată R70Si(c)28, care constau în oxigen siliciu, natriu și aluminiu, care corespund gelului cu hidrat de silico-aluminat cu sodiu, de tip N-A-S-H. În această probă, gelul realizat are un conținut ridicat de Si și un raport Si/Al de 7,57, care deși este foarte mare a demonstrat și cele mai bune valori ale rezistenței la compresiune.

61) Pentru toate valorile de rezistență la compresiune s-au obținut cele mai bune rezultate pentru proba notată R70 în comparație cu proba notată R50. Explicația pentru acest fenomen este că zgura dispune de o cantitate apreciabilă de CaO (42,61%), SiO₂ (36,91%), Al₂O₃ (8,27%) care, activate alcalin cu soluție de NaOH/Na₂SiO₃ intră în reacțiile de geopolimerizare și ajută la formarea matricei geopolimerice.

6.2. Contribuții originale

Tema abordată de autoarea tezei de doctorat se înscrie într-o direcție largă de cercetare în ceea ce privește reducerea poluării aerului, apei și solului, prin reciclarea reziduurilor de producție (deșeurilor) ce conțin în compoziția lor chimică alumino-silicați, în vederea obținerii unor materiale noi cum ar fi geopolimerii sau a unor materiale de construcții ce conțin geopolimeri și care sunt cunoscute ca materiale nepoluante (verzi).

Contribuțiile autoarei se pot cuantifica în:

1. Realizarea unui studiu bibliografic axat în special pe datele din literatura de

specialitate privind obținerea și caracterizarea geopolimerilor și a materialelor ce conțin geopolimerul rezultat prin activarea alcalină a unor reziduuri de producție ce conțin alumino-silicați, aluminați și /sau silicați;

2. Materialele solide din studiile realizate, ce au fost supuse procesului de geopolimerizare prin activare alcalină, sunt reziduuri de producție (zgură de furnal granulată, nămol roșu și cenușă din paie de grâu) care ridică mari probleme de depozitare și valorificare. Reciclarea acestora în scopul obținerii de geopolimeri sau a unor materiale de construcții ce conțin geopolimerii sintetizați, este o cale de eliminare a deșeurilor, ceea ce determină un impact pozitiv asupra mediului și unele avantaje din punct de vedere economic și financiar;

3. În cercetările experimentale realizate în cadrul lucrării, s-au stabilit rețete pe bază de zgură de furnal granulată, nămol roșu și cenușă din paie de grâu, astfel încât proporțiile acestor materiale aflate în stare solidă și combinațiile dintre ele să difere de cele studiate până în prezent de alți cercetători.

Utilizarea cenușii obținută prin arderea paielor de grâu, în amestec cu zgura de furnal granulată, cu nămolul roșu sau cu amândouă, în vederea activării alcaline, este pentru prima dată cercetată, și a contribuit la creșterea adaosului de siliciu necesar procesului de geopolimerizare, la fel ca și conținutul de aluminiu adus în cantitate mai mare de nămolul roșu;

4. Pentru a scoate în evidență efectul concentrației agentului de activare folosit s-a realizat analiza chimică prin spectroscopie optică de electroni cu plasmă cuplată inductiv (ICP-OES). În urma efectuării determinărilor s-a obținut, în procente, cantitatea de Si și de Al solubilizată în soluția de hidroxid de sodiu cu diferite molarități (3M, 5M, 8M, 10M). S-a constatat că procentul de element chimic solubilizat diferă în funcție de cantitatea preexistentă de Al și Si în materialul analizat precum și de concentrația soluției de activare;

5. În cazul solubilizării siliciului în soluțiile de NaOH la diferite molarități (3M, 5M, 8M, 10M) s-a ajuns la concluzia că procentul de siliciu solubilizat este cu aproximativ 20% mai mare în cazul zgurii de furnal în comparație cu valorile obținute pentru aluminiu solubilizat din zgură, pentru aceleași molarități, ceea ce se explică prin faptul că dioxidul de siliciu, SiO_2 , liber sau legat este în cantitate mult mai mare decât conținutul de Al_2O_3 din compoziția chimică a zgurii, și pentru că este prezent în cantitate mare ca fază amorfă;

6. Pentru a evalua influența naturii reziduului de producție, a combinațiilor dintre acestea pentru anumite condiții specifice procesului de geopolimerizare, s-au realizat cercetări privind obținerea și caracterizarea geopolimerilor și a materialelor de construcții tip beton obținute din reziduurile: zgură de furnal granulată, nămol roșu sau cenușă din paie de grâu, activate alcalin, apoi din două reziduuri (combinat între ele) sau din trei, și care au fost supuse activării alcaline cu soluții obținute prin amestecarea NaOH cu diferite molarități cu o soluție de Na_2SiO_3 , în proporții egale de 50/50. În urma cercetărilor efectuate, s-a constatat că cele mai bune proprietăți s-au obținut pentru probele care au fost realizate din 70%ZG + 25%CPG + 5%NR(c), probe notate R70Si(c)7, pentru care rezistența la compresiune a fost 68 MPa pentru perioada de menținere de 7 zile și de 85 MPa (la 28 zile);

7. S-au trasat și interpretat spectrele FT-IR pentru probele din materialele rezultate în urma activării alcaline a reziduurilor, și s-a observat că acestea prezintă diferențe în ceea ce privește poziția benzii de absorbție a vibrațiilor corespunzătoare legăturilor chimice specifice geopolimerilor, în funcție de compoziția chimică a reziduurilor de producție, conținutul lor din rețetele stabilite în programul de cercetare, de natura activatorului alcalin precum și de perioada de menținere pentru uscare;

8. S-a proiectat și realizat instalația necesară pentru testarea la absorbția apei a probelor din materialele rezultate în urma procesului de geopolimerizare;

9. Materialele cercetate care au în compoziția lor geopolimerii sintetizați prin activarea alcalină a amestecurilor cu diferite conținuturi de zgură de furnal, nămol roșu și cenușă, sunt comparabile din punct de vedere al proprietăților fizice, chimice, structurale, termice, și a rezistenței la compresiune cu betoanele clasice obținute din materii prime naturale;

10. S-a cercetat schimbarea fazelor mineralogice după aplicarea tratamentului termic la 60°C, astfel că difractogramele de raze X justifică cristalizarea și întărirea gelului polimeric. Conținutul de faze diferă în funcție de gradul de geopolimerizare, de proporțiile de material prestabilite cât și de temperatura la care a avut loc geopolimerizarea;

11. Cercetările privind obținerea și caracterizarea geopolimerilor și a materialelor rezultate cu un conținut mai mare sau mai mic de geopolimer, funcție de proporțiile și numărul reziduurilor din amestecurile realizate pe baza unor rețete, precum și funcție de concentrațiile activatorilor alcalini și de condițiile de sinteză, s-au axat pe determinarea proprietăților fizico-chimice, structurale, termice și mecanice ale materialelor solide prin metode de investigare moderne cum ar fi cele bazate pe analize: SEM, EDAX, XRF, ICP-OES, XRD, DSC, TGA, DTA. S-au realizat teste și analize specifice materialelor de construcții, cum ar fi: testul de stabilitate, Le Chatelier, de determinare a timpului de priză, testul Vicat, și cele privind durabilitatea, prin determinarea rezistenței la compresiune și realizarea testului de absorbția apei.

12. Având în vedere proprietățile chimice, structurale, termice și cele specifice materialelor de construcții, se apreciază că materialele obținute în urma activării alcaline cu soluții realizate prin amestecarea NaOH 8M cu o soluție de Na₂SiO₃, în proporții egale, a amestecurilor de reziduuri de producție din două materiale (zgură de furnal granulată, nămol roșu în proporții de 95% ZG și 5% NR sau a amestecurilor din trei materiale (zgură de furnal granulată, nămol roșu și cenușă din paie de grâu) în proporțiile ZG 70% + CPG25% + NR 5%(c), și care au în structura lor diferite conținuturi de geopolimer dar și particule nereactate sau parțial reactate, pot înlocui cu succes betoanele clasice realizate din nisip, agregate mari și ciment, în anumite tipuri de construcții unde se solicită rezistență la foc, la coroziune, izolare termică, fonică și rezistență la compresiune mare.

6.3. Direcții viitoare de cercetare

Având în vedere domeniul larg de utilizare și versatilitatea obținerii materialelor prin tehnica geopolimerizării, se pot contura următoarele direcții viitoare de cercetare:

1. Utilizarea amestecurilor de reziduuri industriale ce conțin în compoziția lor chimică alumino-silicați pentru obținerea de betoane cu geopolimeri dar și cu agregate grosiere, astfel încât acestea să aibă performanțe comparabile cu ale celor realizate din materii prime naturale;
2. Obținerea de geopolimeri ranforșați și caracterizarea acestora din punct de vedere al proprietăților structurale, mecanice și a rezistenței la atacul chimic în medii corozive;
3. Utilizarea altor tipuri de zguri sau subproduse industriale pentru realizarea unor geopolimeri sau materiale de construcții prin utilizarea aditivilor pentru îmbunătățirea proprietăților geopolimerilor cum ar fi rezistența ridicată la foc;
4. Obținerea de geopolimeri poroși, cu greutate mică, care pot fi izolatori fonici și termici, prin activarea alcalină a unor amestecuri de reziduuri industriale.

Mulțumiri

Rezultatele prezentate în această teză au fost obținute cu sprijinul Ministerului Fondurilor Europene prin Programul Operational Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013, Contract nr. POSDRU/159/1.5/S/132397.

Bibliografie selectivă

- [1] Li, C., et al. „A review: The comparison between alkali-activated slag (Si-Ca) si metakaolin (Si-Al), Cement and Concrete Research 40 (2010) 1341-1349
- [2] Atis, C.D., Görür, E.B., Karahan, O., Bilim, C., Ilkentapar, S., Luga, E., Very high strength (120 MPa) class F fly ash geopolymer mortar activated at different NaOH amount, heat curing temperature and heat curing duration, Construction and Building Materials, 96, (2015), 673–678
- [3] Mohamad Sayed, Sayed R. Zeedan „Green binding material using alkali activated-blast furnace slag with silica fume,, H.B.R.C. Journal 8 (2012) 177-184
- [4] Abhishek H.N., M.U.Aswath, Strength studies of red mud based geopolymers concrete, Int. J. of Em. Trends in Eng. and Dev., 6 (2012) 10-32
Engineering 148 (2016) 189 – 193
- [24] Mijarsh, M.J.A., Johari, M.A.M., Ahmad, A.Z., Effect of delay time and Na₂SiO₃ concentrations on compressive strength development of geopolymer mortar synthesized from TPOFA, Construction and Building Materials, 86, (2015), 64–74
- [25] Williamson, T., and Maria C.G. Juenger, The role of activating solution concentration on alkali–silica reaction in alkali-activated fly ash concrete, Cement and Concrete Research 83 (2016) 124–130
- [26] Tippayasam, C., Balyore, P.,Thavorniti, P., Kamseu, E., Leonelli, C., Chindaprasirt, P., Chaysuwan, D.,Potassium alkali concentration and heat treatment affected metakaolin-based geopolymer, Construction and Building Materials 104 (2016) 293–297
- [27] Sakkas, K., Panias, D., Nomikos, P.P., Sofianos, A.I., Potassium based geopolymer for passive fire protection of concrete tunnels linings, Tunnelling and Underground Space Technology 43 (2014) 148–156
- [37] Rashad, M.A., Influence of different additives on the properties of sodium sulfate activated slag, Construction and Building Materials, 79, (2015), 379–389
- [38] Serdar, A., A ternary optimization of mineral additives of alkali activated cement mortars, Construction and Building Materials, 43, (2013), 131-138
- [39] Deb, S.P., Sarker, PK., Barbhuiya, S., Sorptivity and acid resistance of ambient-cured geopolymer mortars containing nano-silica, Cement and Concrete Composites, 72, (2016), 235-245
- [40] Sata, V., Sathonsaowaphak, A., Chindaprasirt, P., Resistance of lignite bottom ash geopolymer mortar to sulfate and sulfuric acid attack, Cement & Concrete Composites 34 (2012) 700–708
- [41] Abdel-Gawwad, .A., Abo-El-Enein, S.A., A novel method to produce dry geopolymer cement powder, HBRC Journal, 12, (2016), 13–24
- [42] Takedan, H., Hashimoto,S., Honda,S., Iwamoto, Y., The coloring of geopolymers by the addition of copper compounds, Ceramics International, 40, (5), (2014), 6503–6507

- [43] Badanoiu, I.A., Al Saadi, T.H.A., Stoleriu, S., Voicu, G., Preparation and characterization of foamed geopolymers from waste glass and red mud, *Construction and Building Materials* 84 (2015) 284–293
- , Palomo, A., Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure, *Microporous Mesoporous Mater* 86,(2005) 207-214
- [274] Garcia -Lodeiro I., Palomo, A., Fernandez-Jimenez, A., Macphee, D., Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, *Cement and Concrete Research*, 41 (2011) 923-931
- [275] Gao, X., Yu, Q.L., Brouwers HJB, Characterization of alkali activated slag-fly ash blends containing nano-silica, *Construction and Building Materials* 98 (2015) 397-406
- [276] Davidovits, J., Recent progresses in concrete for nuclear waste and uranium waste containment, *Concrete International*, 16 (1994) 53-58
- [277] Ye, J., Zhang, W., Shi, D, Effect of elevated temperature on the properties of geopolymer synthesised from calcined ore-dressing tailing of bauxite and ground granulated blast furnace slag, *Construction and Building Materials*, 69 (2014) 41-48
- [278] Zhang N., Liu, X, Sun, H., Li, H., Pozzolanitic behavior of compound-activated red mud-coal gangue mixture, *Cement and Concrete Research* 41 (2011) 270-278

Realizări științifice

Lucrări ISI

1. Ileanuța Severin, Maria Vlad, *The influence of the properties of the material used for obtaining geopolymers on their structure and compressive strength*, *Revista de chimie*, nr.6/2017, volum 68, **acceptat spre publicare, Factor de Impact 0.82**

Lucrări ISI Proceedings

1. Ileanuța Severin, Maria Vlad, *Properties of alkali activated ground granulated blast furnace slag based geopolymers*, *Journal of Advanced Materials, Proceedings of 7th Conference on Material Science & Engineering*, 19-21 Mai, 2016, **acceptat spre publicare**

Lucrări BDI

1. Ileanuța Severin (Spătaru), Maria Vlad, Constantin Gheorghieș, Gelu Movileanu, *Characterization of the red mud resulted from the alumina bayer process production for the future use in geopolymers synthesis*, *THE ANNALS OF "DUNAREA DE JOS" UNIVERSITY OF GALATI FASCICLE IX. METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE* N 0 . 1 – 2014, ISSN 1453 – 083X, **Categoria B+ Cod CNCSIS 215**, Indexări revistă: **Metal Abstracts CSA/METADEX**
2. Ileanuța Severin (Spătaru), Maria Vlad, *Geopolymers obtained with red mud from alumina manufacturing*, *THE ANNALS OF "DUNAREA DE JOS" UNIVERSITY OF GALATI FASCICLE IX. METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE*, N0. 2 – 2014, ISSN 1453 – 083X, **Categoria B+ Cod CNCSIS 215**, Indexări revistă: **Metal Abstracts CSA/METADEX**

Altele

Lucrări comunicate (prezentări orale la Conferințe Internaționale)

1. Ileanuța Severin, Maria Vlad, *Properties of alkali activated ground granulated blast furnace slag based geopolymers*, Proceedings of „7th Conference on Material Science & Engineering,, 19-21 Mai, 2016
 2. Ileanuța Severin, Maria Vlad, Tamara Radu, Stela Constantinescu, Marius Bodor, *The influence of the nature of the materials subjected to the geopolymerization process over the structure and mechanical properties of the synthesised geopolymers*, Scientific Conference of the Doctoral Schools, IV Edition, 2-3 June, 2016, **First Prize Award**
 3. Ileanuța Severin, Maria Vlad, *The effect of dissolution of Al and Si in alkaline environment for geopolymer synthesis*, Third Edition of the Scientific Conference of the Doctoral Schools, 4-5 June, 2015, **Third Prize Award**
 4. Ileanuța (Spătaru) Severin, Maria Vlad, Gelu Movileanu, *The effect of curing temperature and early age on compressive strength and morphology of ground granulated blast furnace slag-based geopolymers*, The third International Conference of Young Researchers-TEME 2015
 5. Ileanuța Severin, Maria Vlad, *Red mud geopolymers obtained from alumina*, Second Edition of The scientific Conference of the Doctoral Schools, 15-16 May, 2014, **Third Prize Award**
- Stagii externe de specializare:**
Mobilitate POSDRU ExcelDoc-132397, Universitatea Catolică din Leuven, Belgia pe o perioadă de 4 luni, 01.02-31.05.2015.