



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. Ilenuța SPĂTARU (SEVERIN)**

**Conducător științific,
Prof. dr. ing. Maria VLAD**

Seria I 5. Ingineria Materialelor Nr.9

**GALAȚI
2016**



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,	Prof.univ.dr.ing. Maria VLAD
Președinte comisie:	Prof.univ.dr.chim. Viorica Domnica MUȘAT
Referenți științifici:	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.ing. 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 profesorilor 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 mulțumesc domnului profesor 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 (Remus Iacobescu, Silvana Onisei, Arne Peys și Lubitz Kalahova).

Calde mulțumiri profesorilor 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. Ionel Neacșu pentru ajutorul acordat în realizarea testelor de rezistență mecanică la compresiune. De asemenea, aș dori să-i mulțumesc doamnei prof. Viorica-Domnica Mușat și doamnei drd. Viorica Ghisman pentru ajutorul acordat pentru realizarea analizelor TG și DSC, domnișoarei ș.l. Cantaragiu Alina-Mihaela pentru analizele SEM. Doresc să le mulțumesc în același timp, tuturor profesorilor care m-au încurajat și sprijinit precum și, colegilor de doctorat, calde mulțumiri.

În ceea ce privește sprijinul financiar, această teză s-a realizat, parțial, cu sprijinul financiar al Ministerului Fondurilor Europene prin Programul Operational Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013, Contract nr. POSDRU/159/1.5/S/132397.

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

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

Cuprins

Cuvânt înainte	ii
Cuprins	iii
INTRODUCERE	VI
Notatii și abrevieri	ix
Listă figuri	xi
Listă tabele	xv
CAPITOLUL 1. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRIILOR PRIVIND UTILIZAREA UNOR REZIDUURI DE PRODUCȚIE CE CONȚIN ALUMINO-SILICAȚI PENTRU OBTINEREA DE GEOPOLIMERI	2
1.1. Noțiuni generale	2
1.1.1. Polimeri	2
1.1.2. Geopolimeri	3
1.1.3. Mecanismul reacțiilor chimice de geopolimerizare	5
1.2. Studii privind folosirea materialelor valorificabile din industrie pentru sinteza geopolimerilor	6
1.2.1. Geopolimeri obținuți prin valorificarea nămolului roșu	7
1.2.2. Caracterizarea fizică a nămolului roșu	10
1.2.3. Caracterizarea chimică și mineralogică a nămolului roșu	10
1.2.4. Geopolimeri realizați prin valorificarea zgurii de furnal	13
1.2.5. Caracterizarea din punct de vedere al proprietăților fizice ale zgurii de furnal	13
1.2.6. Caracterizarea chimică și mineralogică a zgurii de furnal	14
1.2.7. Geopolimeri obținuți din cenuși	16
1.2.8. Caracterizarea fizică a cenușii de termocentrală	17
1.2.9. Caracterizarea chimică și mineralogică a cenușii volante de termocentrală	17
1.2.10. Geopolimeri realizați din alte material	22
1.2.11. Proprietățile fizice ale metacaolinului	22
1.2.12. Caracterizarea chimică și mineralogică a metacaolinului	23
1.2.13. Geopolimeri realizați cu deșeuri de construcții	25
1.2.14. Caracterizarea fizică a deșeurilor de construcții	25
1.2.15. Caracterizarea chimică și mineralogică a deșeurilor de construcții	26
1.3. Factorii care influențează proprietățile fizice, chimice și mecanice ale geopolimerilor	28
1.3.1. Dimensiunea medie a particulelor	28
1.3.2. Raportul Si/Al	29
1.3.3. Cantitatea de calciu	29
1.3.4. Tipul și concentrația activatorului alcalin	30
1.3.5. Perioada de menținere a probei înaintea determinării rezistenței la compresiune	31
1.3.6. Temperatura	32
1.4. Aplicații ale geopolimerilor în construcții	32
1.4.1. Obținerea cimentului/liantului geopolimeric	33
1.4.2. Geopolimeri folosiți în obținerea cărămidilor	33
1.4.3. Geopolimeri folosiți pentru obținerea betonului	34
1.4.4. Geopolimeri folosiți la obținerea pasteii/mortarului	35
1.5. Concluzii parțiale	36
CAPITOLUL 2 MATERIALE, METODE ȘI PROCEDURI EXPERIMENTALE	38
2.1. Generalități	38
2.2. Materiale pulverulente folosite pentru sinteza geopolimerilor	38
2.2.1. Zgura de furnal granulată	38
2.2.2. Nămolul roșu	39
2.2.3. Cenușa din paie de grâu	41
2.3. Activatori alcalini utilizați la sinteza geopolimerilor	42
2.3.1. Pregătirea soluției de NaOH	42

2.3.2. Pregătirea amestecului de NaOH/Na ₂ SiO ₃	43
2.4. Pregătirea materialelor solide	43
2.4.1. Măcinarea și sitarea	43
2.4.2. Calcinarea	44
2.4.3. Pregătirea probelor pentru testare	44
2.5. Caracterizarea fizică a materialelor	46
2.6. Caracterizarea chimică	48
2.6.1. Caracterizarea chimică prin fluorescență de raze X (XRF)	48
2.6.2. Caracterizarea chimică prin Spectroscopia de emisie optică cu plasma cuplată inductiv (ICP-OES)	50
2.6.3. Caracterizarea chimică a materialelor prin Transformata Fourier în infraroșu (FTIR).....	53
2.7. Caracterizarea mineralogică prin difracție de raze X (XRD).....	55
2.7.1. Analiza mineralogică a nămolului roșu	57
2.7.2. Analiza mineralogică a cenușii din paie de grâu.....	58
2.7.3. Analiza mineralogică a zgurii de furnal granulate	59
2.8. Caracterizarea termică.....	60
2.8.1. Caracterizarea termogravimetrică (TG)	60
2.8.2. Caracterizarea termică prin calorimetria cu scanare diferențială (DSC)	62
2.9. Caracterizarea materialelor prin analiza microstructurală (SEM)	63
2.10. Analize specifice materialelor de construcții	67
2.10.1. Testul VICAT	67
2.10.2. Testul Le Chatelier	68
2.10.3. Determinarea rezistenței la compresiune	68
2.10.4. Testul de absorbție a apei.....	69
2.11. Concluzii parțiale	69
CAPITOLUL 3. CERCETĂRI PRIVIND ACTIVAREA ALCALINĂ A REZIDUURILOR ZGURĂ DE FURNAL GRANULATĂ, NĂMOL ROȘU ȘI CENUȘĂ DIN PAIE DE GRÂU	74
3.1. Motivarea și planul experimental	74
3.2. Prepararea materialului.....	74
3.3. Caracterizarea materialelor solide	74
3.3.1. Caracterizarea fizică	74
3.3.2. Caracterizarea chimică prin Spectroscopie de emisie optică cu plasma cuplată inductiv (ICP-OES)	76
3.3.3. Caracterizarea prin difracție de raze X	77
3.3.4. Caracterizarea prin spectroscopie FTIR	81
3.3.5. Caracterizarea prin microscopia electronică de baleiaj (SEM)	85
3.3.6. Analiza rezistenței la compresiune	87
3.4. Concluzii parțiale	88
CAPITOLUL 4. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND OBTINEREA ȘI CARACTERIZAREA GEOPOLIMERILOR ȘI A MATERIALELOR REZULTATE CE CONȚIN GEOPOLIMERUL FORMAT PRIN ACTIVAREA ALCALINĂ A UNUI AMESTEC DIN DOUĂ REZIDUURI DE PRODUCȚIE	93
4.1. Motivarea și planul experimental	93
4.2. Sinteza geopolimerilor.....	93
4.3. Caracterizarea geopolimerilor sintetizați	94
4.3.1. Caracterizarea fizică	94
4.3.2. Analiza chimică prin fluorescență de raze X (XRF)	95
4.3.3. Analiza prin difracție de raze X (XRD)	95
4.3.4. Analiza de spectroscopie FTIR	98
4.3.5. Analiza termică (TG și DTG).....	100
4.3.6. Analiza prin microscopie SEM și EDAX.....	102
4.3.7. Analiza rezistenței la compresiune	112
4.3.8. Testul de absorbție al apei	113

4.4. Concluzii parțiale	114
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	119
5.1. Motivarea și planul experimental	119
5.2. Obținerea geopolimerilor din amestecul zgură/cenușă/nămol roșu	119
5.3. Caracterizarea probelor	121
5.3.1. Analiza de spectroscopie prin emisie optică cu plasmă cuplată inductiv	121
5.3.2 Analiza prin difracție cu raze X (XRD)	123
5.3.3 Analiza structurii prin microscopie electronică cu baleiaj de electroni (SEM).....	125
5.3.4. Determinarea rezistenței la compresiune	127
5.4. Caracterizarea materialelor ce conțin geopolimeri din probele notate R50 și R70	129
5.4.1. Analiza prin spectroscopia FTIR	129
5.4.2. Analiza microstructurală (SEM)	135
5.4.3. Determinarea rezistenței la compresiune	144
5.5. Factori care influențează rezistența la compresiune a probelor de material rezultat în urma sintezei geopolimerului.....	145
5.5.1 Influența perioadei de menținere la uscare/întărire și a activatorului alcalin asupra rezistenței la compresiune	146
5.5.2. Influența tipului și concentrației activatorului alcalin	146
5.6. Concluzii parțiale	147
CAPITOLUL 6. CONCLUZII GENERALE. CONTRIBUȚII ORIGINALE ȘI DIRECTII NOI DE CERCETARE.....	153
6.1. Concluzii generale.....	153
6.2. Contribuții originale	160
6.3. Direcții noi de cercetare	161
REALIZĂRI ȘTIINȚIFICE	163
BIBLIOGRAFIE	164

Introducere

Industrializarea la scară globală a afectat mediul atât din punctul de vedere al utilizării resurselor naturale, prin diminuarea acestora, cât și din punctul de vedere 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 construcții 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 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 materialelor de construcții.

Recent, o nouă clasă de materiale, denumită, geopolimeri, a fost intens studiată în scopul utilizării în diverse aplicații. Această clasă de materiale sunt produse minerale sintetice care combină proprietățile polimerilor, ceramicii sau 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 acestora se face economie de energie și nu produc emisii de CO₂ cum se întâmplă în cazul obținerii cimentului Portland. Geopolimerii pot fi realizați dintr-o varietate de materiale alumino-silicoase ieftine sau chiar din deșeuri care au un conținut ridicat de SiO₂ și Al₂O₃, cum ar fi: metacaolinul [1], cenușa de termocentrale [2], zgura de furnal [3], nămolul 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, sunt 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 de producție) evitând astfel tratarea și depozitarea acestora [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 alumina cu o soluție alcalină concentrată, în urma căreia rezultă polimeri alumino-silicatici cu o structură amorfă spre semi-cristalină, unde cationii de siliciu și cationii de aluminiu 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 divizat 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 cementitice cu proprietăți de liere, în fixarea metalelor radioactive, sau a 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 alumina 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 rezultați.

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 materiale noi sunt: utilizarea unei cantități apreciabile de reziduuri de producție în locul materiilor 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, chimice 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 unui material de construcție, probele din materialele studiate au avut rezistență la compresie, stabilitatea materialului păstos (testul de stabilitate Le Chatelier), timpul de priză (testul Vicat), diferite în funcție de caracteristicile reziduului, concentrația soluției pentru activarea alcalină și condițiile de lucru (temperatură, timp).

Capitolul 3 - prezintă cercetări privind activarea alcalină a reziduurilor: zgură de furnal granulată, nămol roșu, cenușă 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 ce conțin geopolimer, prin activarea alcalină cu o soluție obținută din hidroxid de sodiu (8M) și o soluție de Na_2SiO_3 , utilizate în cantități egale, a 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 ce conțin geopolimer prin activarea alcalină (cu diferite soluții) a unui amestec obținut din trei reziduuri ce conțin silicați, aluminați și alumino-silicați cum ar fi: zgură de furnal granulată, cenușă din paie de grâu și nămol roșu, amestecate pe baza unor rețete.

Materialele rezultate în urma procesului de geopolimerizare au prezentat proprietăți chimice, structurale, termice și mecanice, comparabile cu proprietățile betoanelor clasice, prin urmare s-au analizat posibilitățile folosirii acestora ca materiale de construcții.

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

Notății și abrevieri

- AA = Alkaline activator = activator alcalin;
- BA = *eng.* bottom ash = cenușa obținută de la partea inferioară a unui incinerator;
- BAG = geopolimer realizat cu cenușa colectată de la vatra incineratorului;
- BET = Brunauer-Emmet-Teller, metodă de determinare a densității aparente;
- C-S-H = hidrat de silicat de calciu;
- C-A-S-H = hidrat de silico-aluminat de calciu;
- D[3,2] = diametrul mediu care este exprimat pe baza suprafeței particulelor;
- D[4,3] = diametrul mediu care este exprimat pe baza volumului particulelor;
- DSC = *eng.* Derivative Scanning Calorimetry = scanare calorimetrică derivată;
- DTA = *eng.* Derivative Thermogravimetric Analysis = analiza derivatei termogravimetrice;
- EDAX = *eng.* Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy = spectroscopia prin dispersie a energiei razelor X;
- FA = *eng.* fly ash = cenușă volantă de termocentrală obținută de la partea superioară a unui incinerator, respectiv în filtre;
- FAG = geopolimer obținut cu cenușa colectată de la filtre;
- FTIR = *eng.* Fourier transform infrared spectroscopy = Transformata Fourier în infraroșu;
- GGBFS = *eng.* ground granulated blast furnace slag = zgură de furnal granulată;
- Gp = grad de polimerizare;
- ICP-OES = *eng.* Inductively Coupled Plasma opto-electronic Spectroscopy = spectroscopie cu emisie optică cu plasmă cuplată inductiv ;
- L/S = raportul lichid/solid;
- LOI = *eng.* Loss on ignition = pierdere la calcinare;
- M = masa macromoleculei;
- MK = *eng.* metakaolin = metacaolin;
- N-A-S-H = hidrat de silico-aluminat de sodiu;
- PSD = *eng.* Particle Size Distribution = distribuția dimensiunilor particulelor;
- PS = *eng.* polysilicate = polisialat;
- PSS = *eng.* polysilicate-siloxo = polisialat-siloxo;
- PSDS = *eng.* polysilicate- disiloxo = polisialat-disiloxo;
- ppm = părți per milion;
- RM = *eng.* red mud = nămol roșu;
- R50n = rețetă obținută din zgură de furnal granulată 50% + cenușă din paie de grâu 30% și nămol roșu 20% activate alcalin cu NaOH 8M;
- R50s = rețetă obținută din zgură de furnal granulată 50% + cenușă din paie de grâu 30% și nămol roșu 20% activate alcalin cu amestec realizat din soluție de NaOH 8M și soluție de Na₂SiO₃ în proporții egale;
- R70n = rețetă obținută din zgură de furnal granulată 70% + cenușă din paie de grâu 25% și nămol roșu 5% activate alcalin cu NaOH 8M;
- R70n = rețetă obținută din zgură de furnal granulată 70% + cenușă din paie de grâu 25% și nămol roșu 5% activate alcalin cu amestec realizat din soluție de NaOH 8M și soluție de Na₂SiO₃ în proporții egale;
- R70N(n)7 = rețetă obținută din zgură de furnal granulată 70% + cenușă din paie de grâu 25% și nămol roșu necalcinat 5% activate alcalin cu NaOH 8M testate la rezistența la compresiune la 7 zile;

- R70N(c)7 = rețetă obținută din zgură de furnal granulată 70% + cenușă din paie de grâu 25% și nămol roșu calcinat 5% activate alcalin cu NaOH 8M testate la rezistența la compresiune la 7 zile;
- R70Si(n)7 = rețetă obținută din zgură de furnal granulată 70% + cenușă din paie de grâu 25% și nămol roșu necalcinat 5% activate alcalin cu amestec realizat din soluție de NaOH 8M și soluție de Na_2SiO_3 în proporții egale, testate la rezistența la compresiune la 7 zile;
- R70Si(c)7 = rețetă obținută din zgură de furnal granulată 70% + cenușă din paie de grâu 25% și nămol roșu calcinat 5% activate alcalin cu amestec realizat din soluție de NaOH 8M și soluție de Na_2SiO_3 în proporții egale, testate la rezistența la compresiune la 7 zile;
- R70N(n)28 = rețetă obținută din zgură de furnal granulată 70% + cenușă din paie de grâu 25% și nămol roșu necalcinat 5% activate alcalin cu NaOH 8M testate la rezistența la compresiune la 28 zile;
- R70N(c)28 = rețetă obținută din zgură de furnal granulată 70% + cenușă din paie de grâu 25% și nămol roșu calcinat 5% activate alcalin cu NaOH 8M testate la rezistența la compresiune la 28 zile;
- R70Si(n)28 = rețetă obținută din zgură de furnal granulată 70% + cenușă din paie de grâu 25% și nămol roșu necalcinat 5% activate alcalin cu amestec realizat din soluție de NaOH 8M și soluție de Na_2SiO_3 în proporții egale, testate la rezistența la compresiune la 28 zile;
- R70Si(c)28 = rețetă obținută din zgură de furnal granulată 70% + cenușă din paie de grâu 25% și nămol roșu calcinat 5% activate alcalin cu amestec realizat din soluție de NaOH 8M și soluție de Na_2SiO_3 în proporții egale, testate la rezistența la compresiune la 28 zile;
- SEM = *eng.* Scanning Electron Microscopy = scanare microscopică cu electroni;
- TGA = *eng.* Thermo Gravimetric Analysis = analiza termogravimetrică;
- u.a. = unități arbitrare;
- wt% = *eng.* weight percent = procentul masic;
- XRD = *eng.* X-ray diffraction = difracție cu raze X;
- XRF = *eng.* X-ray fluorescence = fluorescență cu raze X;
- ZG/CPG(15) = rețetă obținută din zgură de furnal granulată 85% și cenușă din paie de grâu 15% activată alcalin cu amestec realizat din soluție de NaOH 8M și soluție de Na_2SiO_3 în proporții egale;
- ZG/CPG(5) = rețetă obținută din zgură de furnal granulată 95% și cenușă din paie de grâu 5% activată alcalin cu amestec realizat din soluție de NaOH 8M și soluție de Na_2SiO_3 în proporții egale;
- ZG/NR(15) = rețetă obținută din zgură de furnal granulată 85% și nămol roșu 15% activată alcalin cu amestec realizat din soluție de NaOH 8M și soluție de Na_2SiO_3 în proporții egale;
- ZG/NR(5) = rețetă obținută din zgură de furnal granulată 95% și nămol roșu 5% activată alcalin cu amestec realizat din soluție de NaOH 8M și soluție de Na_2SiO_3 în proporții egale;
- WSA = *eng.* wheat straw ash = cenușă din paie de grâu;
- μm = micrometri.

Listă figuri

Figura 1.1. Tipuri de polisialați [14]	3
Figura 1.2 Schema bloc de obținere a unui geopolimer [18]	4
Figura 1.3 Reacțiile chimice implicate în procesul de geopolimerizare [45]	5
Figura 1.4. Mecanismul procesului de geopolimerizare în cazul unei cenuși de termocentrală [49].	6
Figura 1.5. Sectoarele industriale de utilizare ale nămolului roșu [89].	7
Figura 1.6. Schema de obținere a aluminiului [93].	9
Figura 1.7. Spectrul FTIR al nămolului roșu calcinat și necalcinat [108].	11
Figura 1.8. Distribuția diametrului particulelor unei probe de zgură granulată, obținută prin difracție laser [123].....	13
Figura 1.9. Spectrele FTIR ale probelor de cenușă volantă, deșeu de construcție și de material ce conține geopolimer, obținut prin varierea cantității de cenușă volantă [153]	19
Figura 1.10. Difractograme de raze X a celor trei probe de metacaolin a=cuarț; b=SiO ₂ ; c= caolin [167]	23
Figura 1.11. Spectrul FTIR pentru metacaolin nereactat și geopolimer pe bază de metacaolin, testat la 28 zile [168].....	24
Figura 1.12. Distribuția diametrului particulelor pentru o probă de deșeu din cărămizi de construcții [173]	26
Figura 1.13. Spectrul FTIR al probelor de deșeu provenit de la demolarea construcțiilor și geopolimerii rezultați [174].....	27
Figura 1.14. Efectul perioadei de menținere la întărire asupra rezistenței la compresiune [190].....	31
Figura 1.15. Schema bloc a fluxului tehnologic de obținere a cărămizilor roșii folosind ca material de adaos nămolul roșu [196].....	34
Figura 1.16. Difractograma de raze X pentru caolin, caolin calcinat, pudra de ciment respectiv pasta obținută din ciment pentru MIX 9 (K=caolin; A=alunite; Q=cuarț; D=dickite; Z=zeolit; HS=hidrosodalite; S=sodalite) [198]	35
Figura 2.1. Probă de zgură de furnal granulată nepreparată (a) și probă de zgură de furnal granulată măcinată și sitată la 80 μm (b)	39
Figura 2.2. Producția mondială și inventarul producției de nămol roșu din perioada 1900-2000 [217]	40
Figura 2.3. Mostră de nămol roșu necalcinat (a) și calcinat la 600°C(b)	40
Figura 2.4. Mostră de cenușă nemăcinată a) și cenușă măcinată b)	42
Figura 2.5 Moară cu rotor de tip Retsch ZM 100	44
Figura 2.6 Cuptor de calcinare tip Nabertherm [221].....	44
Figura 2.7 Probe de material de construcții cu diverse conținuturi de geopolimer (drept liant), de la stânga la dreapta zgură de furnal granulată, cenușă din paie de grâu, nămol roșu, activate alcalin cu soluție de NaOH 8M.....	45
Figura 2.8 Mixer Hobart [222]	46
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)	47
Figura 2.10 Spectrometru de fluorescență cu raze X de tip S8 Tiger.....	49
Figura 2.11 Schema instalației pentru analiza prin spectroscopie de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv [224]	51
Figura 2.12 Recipiente cu probe în soluție de NaOH la diferite concentrații	51
Figura 2.13. Solubilizarea Al în soluție de NaOH cu diferite concentrații	52
Figura 2.14. Solubilizarea Si în soluție de NaOH cu diferite concentrații	53
Figura 2.15 Spectrometrul Nicollet™ iS™ 50 [226]	53
Figura 2.16 Spectrele FT-IR ale probelor analizate.....	54
Figura 2.17 Micro-moara de tip McCrone Micronising Mill	55
Figura 2.18 Suport probă pentru analiza XRD.....	55
Figura 2.19 Difractometrul cu raze X – DRON 3	56
Figura 2.20 Schema goniometrului [229]	57
Figura 2.21. Difractograma de raze X a probei de nămol roșu necalcinat	58
Figura 2.22. Difractograma de raze X a probei de nămol roșu calcinat	58
Figura 2.23. Difractograma de raze X a probei de cenușă din paie de grâu	59
Figura 2.24. Difractograma de raze X a zgurii de furnal granulate	59
Figura 2.25 Instrument de analiză termogravimetrică tip Q5000 IR [230]	60
Figura 2.26. a) Curbele TGA,DTA ale probei de nămol roșu necalcinat și b) ale probei calcinate de nămol roșu.....	61

Figura 2. 27. Curba DTA a probei de cenușă	62
Figura 2.28 Instrument de analiză DSC, tip Q20 [231]	62
Figura 2.29.a)- Curba DSC a probei de nămol roșu necalcinat și b)- Curba DSC a probei calcinate..	63
Figura 2.30. Schema de principiu a microscopului electronic cu baleiaj, SEM [234]	64
Figura 2.31 Microscopul electronic Quanta Fei 200	64
Figura 2.32. Imaginea SEM și spectrul EDAX ale probei de nămol roșu necalcinate	65
Figura 2.33 Distribuția elementelor chimice în proba de nămol roșu necalcinat	65
Figura 2.34. Imaginea SEM și spectrul EDAX ale probei de nămol roșu calcinat la 600°C	66
Figura 2. 35 Distribuția elementelor chimice pentru proba de nămol roșu calcinat la 600°C	66
Figura 2.36. Imaginea SEM a probei de zgură de furnal granulată.....	67
Figura 2.37 Aparatul Vicat.....	67
Figura 2.38. Dispozitive pentru determinarea stabilității	68
Figura 2.39 Instalația pentru realizarea testului de absorbție a apei	69
Figura 3.1. Distribuția valorilor medii ale dimensiunilor particulelor reziduurilor de producție	75
Figura 3.2. Variația cantității de Si și Al solubilizate, în funcție de concentrația soluției de NaOH.....	76
Figura 3.3. Difractograma de raze X a probei de zgură de furnal activată cu soluție de NaOH 3M.....	77
Figura 3.4. Difractograma de raze X a probei de zgură de furnal activată cu soluție de NaOH 10M...	78
Figura 3.5. Difractograma de raze X a probei de nămol roșu activată cu soluție de NaOH 3M.....	79
Figura 3.6.Difractograma de raze X a probei de nămol roșu activată cu soluție de NaOH 10M.....	79
Figura 3.7 Difractograma de raze X a probei de cenușă activată cu soluție de	80
NaOH 3M	80
Figura 3.8. Difractograma de raze X a probei de cenușă activată cu soluție de	81
NaOH 10M	81
Figura 3.9 Spectrul FTIR al probei de zgură de furnal granulată, activată alcalin cu soluție de NaOH	
3M	82
Figura 3.10 Spectrul FTIR al probei de zgură de furnal granulată, activată alcalin cu soluție de NaOH	
10M	82
Figura 3.11 Spectrul FTIR al probei de nămol roșu, activată alcalin cu soluție de	83
NaOH 3M	83
Figura 3.12 Spectrul FTIR al probei de nămol roșu, activată alcalin cu soluție de	84
NaOH 10M	84
Figura 3.13. Spectrul FTIR al probei de cenușă, activată alcalin cu NaOH 3M	84
Figura 3.14 Spectrul FTIR al probei de cenușă activată cu soluție de NaOH 10M	85
Figura 3.15. Imagini SEM ale zgurii granulate activate cu soluție de NaOH de 3M (a) și 10M (b)	86
Figura 3.16. Imagini SEM ale cenușii activate cu soluție de NaOH de 3M (a) și	87
NaOH 10M (b).....	87
Figura 3.17. Imagine SEM a nămolului roșu activat cu soluție de NaOH 3M.....	87
Figura 3.18. Influența concentrației de NaOH asupra rezistenței la compresiune	88
Figura 4.1. Difractograma de raze X a probei de material cu geopolimer, notată ZG85/NR(15)60	96
Figura 4.2. Difractograma de raze X a probei de material cu geopolimer, notată ZG95/NR(5)60	97
Figura 4.3. Difractograma de raze X a probei de material cu geopolimer, notată ZG85/CPG(15)60..	97
Figura 4.4. Difractograma de raze X a probei de material cu geopolimer, notată ZG95/CPG(5)60....	98
Figura 4.5 Spectrul FTIR al probei de material cu geopolimer, notată ZG95/CPG(5)60.....	99
Figura 4.6 Spectrul FTIR al probei de material cu geopolimer, notată ZG95/NR(5)60	100
Figura 4.7 Curbele privind analiza TG și DTG pentru proba de material cu geopolimer notată	
ZG85/NR(15)20 și proba notată ZG85/NR(15)60	101
Figura 4.8 Curbele privind analiza TG și DTG pentru proba de material cu geopolimer notată	
ZG85/CPG(15)20 și proba notată ZG85/CPG(15)60.....	102
Figura 4.9. Imaginea SEM și spectrul EDAX ale probei de material cu geopolimer, notată	
ZG85/CPG(15), la 20°C	103
Figura 4.10 Distribuția elementelor chimice pentru proba de material cu geopolimer, notată	
ZG85/CPG(15), la 20°C	103
Figura 4.11. Imaginea SEM și spectrul EDAX ale probei de material cu geopolimer notată	
ZG85/CPG(15), la 60°C	104
Figura 4.12 Distribuția elementelor chimice pentru proba de material cu geopolimer, notată	
ZG85/CPG(15), la 60°C	104
Figura 4.13 Imaginea SEM și spectrul EDAX ale probei de material cu geopolimer, notată	
ZG95/CPG(5), la 20°C	105
Figura 4.14 Distribuția elementelor chimice pentru proba de material cu geopolimer, notată	
ZG95/CPG(5), la 20°C	105

Figura 4.15 Imaginea SEM și spectrul EDAX ale probei de material cu geopolimer, notată ZG95/CPG(5), la 60°C	106
Figura 4. 16 Distribuția elementelor chimice pentru proba de material cu geopolimer, notată ZG95/CPG(5), la 60°C	106
Figura 4.17 Imaginea SEM și spectrul EDAX ale probei de material cu geopolimer, notată ZG95/NR(5), la 20°C.....	107
Figura 4.18 Distribuția elementelor chimice pentru proba de material cu geopolimer, notată ZG95/NR(5), la 20°C.....	108
Figura 4.19 Imaginea SEM și spectrul EDAX ale probei de material cu geopolimer, notată ZG95/NR(5), la 60°C.....	108
Figura 4.20 Distribuția elementelor chimice pentru proba de material cu geopolimer, notată ZG95/NR(5), la 60°C.....	109
Figura 4.21. Imaginea SEM și spectrul EDAX ale probei de material cu geopolimer, notată ZG85/NR(15), la 20°C.....	109
Figura 4.22 Distribuția elementelor chimice pentru proba de material cu geopolimer, notată ZG85/NR(15), la 20°C.....	110
Figura 4.23. Imaginea SEM și spectrul EDAX ale probei de material cu geopolimer, notată ZG85/NR(15), la 60°C.....	110
Figura 4.24 Distribuția elementelor chimice pentru proba de material cu geopolimer, notată ZG85/NR(15), la 60°C.....	111
Figura 4.25. Influența cantității de zgură și a temperaturii de uscare asupra rezistenței la compresiune	112
Figura 4.26.Rezultatele testului de absorbție a apei, testarea la 7 zile	113
Figura 5.1. Solubilizarea Al din probele de material cu geopolimer, notate R50 și R70	122
Figura 5.2. Solubilizarea Si din probele de material cu geopolimer, notate R50 și R70	123
Figura 5.3.Difractograma de raze X a probelor din amestecul de reziduuri notate R70: a) neactivată alcalin ;b) activată alcalin cu NaOH 3M; c) activată alcalin cu NaOH 10M	124
Figura 5.4 Difractograma de raze X a probelor din amestecul de reziduuri notate R50: a) neactivată alcalin ;b) activată alcalin cu NaOH 3M; c) activată alcalin cu NaOH 10M	125
Figura 5.5. Imagini SEM ale materialului cu geopolimer, notate R50Na (a) activată cu NaOH 3M și (b) activată cu NaOH 10M.....	126
Figura 5.6. Imagini SEM ale probelor de materiale cu geopolimer, notate R70Na (a) activată cu NaOH 3M și (b) activată cu NaOH 10M.....	127
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	128
Figura 5.8 Spectrele FT-IR ale probelor de materiale ce conțin geopolimeri, notate	130
R50Na	130
Figura 5.9 Spectrele FT-IR ale probelor de materiale ce conțin geopolimeri, notate R50Si	131
Figura 5.10 Spectrele FT-IR ale probelor de materiale ce conțin geopolimeri,	133
notate R70Na	133
Figura 5.11 Spectrele FT-IR ale probelor de materiale ce conțin geopolimeri,	134
notate R70Si	134
Figura 5.12 Imagine SEM a probei R70N(n)7, după geopolimerizare și spectrul EDAX pentru proba R70Na(n)7.....	135
Figura 5.13 Distribuția elementelor chimice pentru proba R70Na(n)7, după geopolimerizare.....	136
Figura 5.14 Imagine SEM a probei R70Na(n)28 după geopolimerizare și spectrul EDAX pentru proba R70Na(n)28	136
Figura 5.15 Distribuția elementelor chimice pentru proba R70Na(n)28, după geopolimerizare.....	137
Figura 5.16 Imagine SEM a probei R70Na(c)7 după geopolimerizare și spectrul EDAX pentru proba R70Na(c)7.....	137
Figura 5.17 Distribuția elementelor chimice pentru proba R70Na(c)7, după geopolimerizare.....	138
Figura 5.18 Imagine SEM a probei R70Na(c)28 după geopolimerizare și spectrul EDAX pentru proba R70Na(c)28.....	138
Figura 5.19 Distribuția elementelor chimice pentru proba R70Na(c)28, după geopolimerizare.....	139
Figura 5.20 Imagine SEM a probei R70Si(n)7 după geopolimerizare și spectrul EDAX pentru proba R70Si(n)7	139
Figura 5.21 Distribuția elementelor chimice pentru proba R70Si(n)7, după geopolimerizare	140
Figura 5.22 Imagine SEM a probei R70Si(n)28 după geopolimerizare și spectrul EDAX pentru proba R70Si(n)28	140
Figura 5.23 Distribuția elementelor chimice pentru proba R70Si(n)28, după geopolimerizare	141

<i>Figura 5.24 Imagine SEM a probei R70Si(c)7, după geopolimerizare și spectrul EDAX pentru proba R70Si(c)7</i>	<i>141</i>
<i>Figura 5.25 Distribuția elementelor chimice pentru proba R70Si(c)7, după geopolimerizare</i>	<i>142</i>
<i>Figura 5.26 Imagine SEM a probei R70Si(c)28, după geopolimerizare</i>	<i>142</i>
<i>și spectrul EDAX pentru proba R70Si(c)28.....</i>	<i>142</i>
<i>Figura 5.27 Distribuția elementelor chimice pentru proba R70Si(c)28, după geopolimerizare</i>	<i>143</i>
<i>Figura 5.28 Valorile rezistenței la compresiune pentru probele notate R70 după geopolimerizare ...</i>	<i>145</i>
<i>Figura 5.29. Influența timpului de uscare și a activatorului alcalin asupra rezistenței la compresiune</i>	<i>146</i>
<i>Figura 5.30 Influența naturii și concentrației soluției alcaline asupra rezistenței la compresiune ale probelor notate R50 si R70 rezultate în urma procesului de geopolimerizare</i>	<i>147</i>

Listă tabele

<i>Tabel 1.1. Principalele faze ale nămolului roșu necalcinat și calcinat, determinate prin analiza FTIR [108]</i>	12
<i>Tabel 1.2. Avantajele și barierele în vederea introducerii N.R. ca materie primă secundară în procesul de obținere a cimentului [109]</i>	12
<i>Tabel 1.3. Compoziția chimică oxidică a zgurii de furnal [124]</i>	14
<i>Tabel 1.4. Variația proprietăților fizice ale unei probe de mortar geopolimeric realizat cu cenușă colectată de la filtre (FAG) și o probă realizată cu cenușă colectată de la arzător (BAG) [149].</i> .	17
<i>Tabel 1.5. Compoziția chimică a cenușii [151]</i>	18
<i>Tabel 1.6. Benzile caracteristice vibrațiilor specifice undei și cadrul de referință [153]</i>	19
<i>Tabel 1.7. Proprietățile fizice ale metacaolinului [166]</i>	22
<i>Tabel 1.8. Conținutul de SiO_2 și Al_2O_3 în probe de metacaolin provenite din surse diferite, determinate prin analiza XRF [167]</i>	23
<i>Tabel 1.9. Proprietățile mecanice ale geopolimerilor inițiali (S) sintetizați din amestec de metacaolin cu 50% cuarț (Q) la un raport constant de Si/Al [185]</i>	29
<i>Tabel 2.1. Compoziția chimică oxidică a cenușii de la vatra incineratorului (BA) și a cenușii din paie de grâu [218]</i>	41
<i>Tabel 2.2. Valorile densității în vrac și a suprafeței specifice a materialelor solide utilizate pentru sinteză</i>	46
<i>Tabel 2.3. Compoziția chimică oxidică a reziduurilor de producție analizate</i>	49
<i>Tabel 4.1. Caracteristicile amestecurilor care au stat la baza rețetelor</i>	94
<i>Tabel 4.2. Proprietățile fizice ale reziduurilor de producție utilizate pentru obținerea geopolimerilor</i> ...	94
<i>Tabel 4.3 Compoziția chimică oxidică a reziduurilor de producție</i>	95
<i>Tabel 5.1 Notarea probelor, proporția reziduurilor de producție, concentrația activatorului alcalin și perioada de testare a rezistenței la compresiune</i>	120
<i>Tabel 5.2 Notarea probelor, proporția reziduurilor de producție, concentrația activatorului alcalin și perioada de testare a rezistenței la compresiune</i>	120
<i>Tabel 5.3 Notarea probelor, proporția reziduurilor de producție, concentrația activatorului alcalin și perioada de testare a rezistenței la compresiune</i>	121
<i>Tabel 5.4. Fazele mineralogice din difractogramele de raze X, ale materialelor cu geopolimeri rezultate din materialele corespunzătoare rețetelor R50Na și R70Na</i>	123
<i>Tabel 5.5. Compoziția chimică elementală determinată prin analiza EDAX a probelor R70 de material rezultat în urma procesului de geopolimerizare</i>	144

CAPITOLUL 1. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRIILOR 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 [11]. Formula chimică generală a unui polimer este [12]:

$$M_n \{-(SiO_2)_z-AlO_2-\}_n \quad (1)$$

unde:

n = reprezintă gradul de polimerizare;

z = reprezintă raportul Si/Al.

Gradul de polimerizare reprezintă numărul de unități repetitive din macromoleculă și este legat de masa moleculară (M) a polimerului, exprimat de ecuația:

$$G_p = M/m \quad (2)$$

Unde: G_p = reprezintă gradul de polimerizare;

M = reprezintă masa macromoleculei;

m = reprezintă masa monomerului.

Clasificarea polimerilor

A) După originea lor, polimerii pot fi clasificați în:

- polimeri naturali, organici (cauciuc, mătase, amidon, proteine);
- polimeri semi-sintetici (celuloză);
- polimeri sintetici (polivinil alcool, polietilenă).

B) După modul de formare acești polimeri pot fi:

- polimeri formați prin adăugare (polietilena, polipropilena);sau
- polimeri formați prin condensare (au în rețea grupări funcționale ca: $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$).

C) Funcție de comportamentul la temperatură, polimerii se clasifică în două mari grupe, și anume în polimeri termoplastici de tipul nilonului sau în polimeri termorigizi, de tipul fenolilor sau a rășinilor.

De interes pentru acest studiu este polimerizarea prin condensare deoarece în cazul acestui tip de polimerizare reacția chimică care are loc se realizează între monomeri similari sau diferiți cu eliberarea unor molecule foarte mici din structura polimerului, în cazul de față, prin geopolimerizare fiind eliminate molecule de apă.

1.1.2. Geopolimeri

Geopolimerii sunt materiale polimerice anorganice care se obțin în urma combinării unui amestec format dintr-un material solid, uscat (bogat în silicați și aluminați) cu o soluție puternic alcalină. Timpul de obținere a acestora este relativ scurt, temperatura de lucru este scăzută, iar produsul rezultat prezintă o structură tri-dimensională, asemănătoare cu cea a materialelor silico-aluminoase naturale, de tip zeolit [13]. 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 [14]. De asemenea, Glukhovsky, [15] a obținut un sistem liant cu o cantitate scăzută de calciu (din argile silico-aluminoase fără calciu și soluții de metale alcaline), pe care l-a denumit „ciment de sol” iar betonul realizat cu acest liant: „silicat de pământ”. Aceste materiale, cu un conținut bogat de silicați și aluminați, activate alcalin, au primit și alte denumiri, cum ar fi: polimeri anorganici [16] sau cimenturi activate alcalin [17] deoarece cimentul geopolimeric care se obține în urma reacțiilor chimice de policondensare se consolidează sub forma unei structuri silico-aluminoase, tri-dimensionale. 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 z este 1, 2, 3, sau un număr mult mai mare decât 3 [12]. Aceste legături chimice (-Si-O-Al-O-) se unesc pentru a forma structura tri-dimensională specifică unui geopolimer pe bază de polisialați. Davidovits a realizat o tipizare a acestor legături chimice în funcție de numărul de sialați (-Si-O-) din sistem care se repetă, prezentate în figura 1.1 [14]:

PS Poly(sialate)	$\begin{array}{c} (-) \\ \quad \\ (-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-) \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \end{array}$
PSS Poly(sialate-siloxo)	$\begin{array}{c} (-) \\ \quad \quad \\ (-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-) \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \end{array}$
PSDS Poly(sialate-disiloxo)	$\begin{array}{c} (-) \\ \quad \quad \quad \\ (-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-) \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \end{array}$

Figura 1.1. Tipuri de polisialați [14]

Astfel, în cazul în care, raportul dintre numărul atomilor de Al și al atomilor de Si este de 1:1, atunci polimerul care rezultă va fi numit polimer polisialat (-Si-O-Al-O-); dacă raportul dintre numărul de atomi de Al/Si este de 1:2, atunci polimerul rezultat se numește poli-sialat-siloxo (-Si-O-Al-O-Si-O-); iar pentru polimerii în care raportul de atomi de Al/Si este de 1:3, sau mai mare, polimerul se va numi poli-sialat-disiloxo (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-).

Schema bloc de obținere a unui geopolimer este descrisă în figura 1.2 [18].

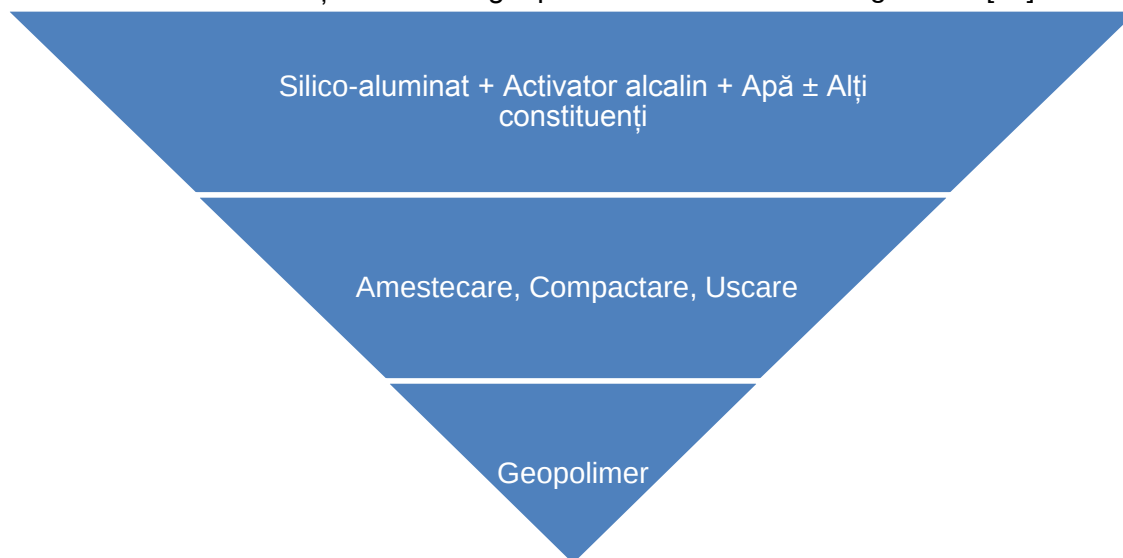


Figura 1.2 Schema bloc de obținere a unui geopolimer [18]

Materialul silico-aluminos este reprezentat de partea solidă, bogată în silicați și aluminați. Cele mai folosite soluții pentru activarea alcalină a materialului silico-aluminos sunt: hidroxidul de sodiu (NaOH) și/sau silicatul de sodiu [19-22], hidroxidul de potasiu (KOH), și/sau silicatul de potasiu [23-25], mai puțin folosită pentru activarea alcalină fiind soluția de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [26]. Prin „alți constituenți” sunt considerați surfactanții, fibrele folosite pentru ranforsare sau aditivii. Astfel, prin utilizarea surfactanților se obțin geopolimeri de tip spumă [27-29] iar pentru geopolimerii ranforșați, se folosesc, de exemplu, bare din fibră [30, 31]. În cazul utilizării aditivilor, rezultă geopolimeri aditivați folosiți pentru îmbunătățirea unor proprietăți precum rezistența la compresiune [32-34]; de micșorare a volumului prin uscare [35, 36] sau de creștere a rezistenței la atacul acid [37]. Materialul silico-aluminos, solid este amestecat cu activatorul alcalin care poate fi în stare uscată [38] sau în stare lichidă [19-25, 39]. În cazul în care activatorul alcalin este în stare uscată se adaugă o anumită proporție de apă care asigură mediul de reacție, dizolvarea speciilor silicatice și aluminoase în soluție precum și prelucrabilitatea pastei. Pentru geopolimerii activați alcalin cu activatorul în stare lichidă nu se mai adaugă apă, mediul de reacție fiind asigurat de soluția alcalină. Amestecul omogen, obținut prin amestecarea materialului solid cu soluția de activator, este vâscos, cu o colorație diferită în funcție de cantitatea de oxizi preponderentă (de exemplu oxizii de Fe care dau colorația roșie sau oxizii de Cu care dau colorația albastru-verde) din materialul de bază [40, 41]. De asemenea, acest amestec este supus operațiilor de compactare, în diferite forme, și de uscare, la temperatură ambiantă [30,31] sau ridicată [27-29], în funcție de utilizarea ulterioară. Materialul geopolimeric rezultat are proprietăți fizice și chimice diferite față de cele ale materialelor de bază iar proprietățile mecanice sunt mult îmbunătățite.

Procesul de geopolimerizare are loc în urma reacțiilor chimice eterogene dintre un material solid silico-aluminos și o soluție hidroxică, puternic alcalină [42]. Reacțiile au loc la presiune atmosferică și la o temperatură prestabilită (de la temperatura de 20 °C la aproximativ 1000 °C) în funcție de utilitatea materialului sintetizat [34, 35, 42-44]. Reacțiile chimice care au loc în procesul de geopolimerizare sunt redate în figura 1.3 [45].

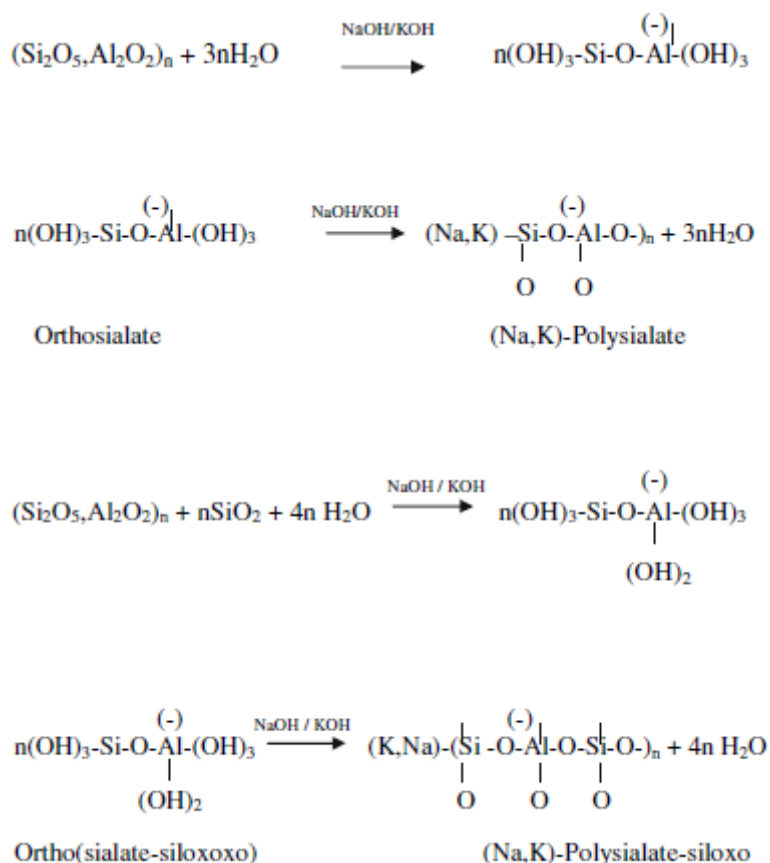


Figura 1.3 Reacțiile chimice implicate în procesul de geopolimerizare [45]

Rolul elementelor alcaline (Na și K) în procesul de geopolimerizare este de a genera un pH suficient de mare pentru a activa materialul solid în reacție și de a echilibra speciile chimice formate în matrița gelului silico-aluminos.

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 tetraedrale specifice structurilor aluminaților în care sunt prezente grupuri de (AlO_4) , iar la silicați grupuri de (SiO_4) sunt așezate în structură tri-dimensională iar legătura dintre aceste tetraedre este echilibrată de ioni alcalini de: Na^+ , K^+ sau Li^+ [46-48]. 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 1.4. descrie mecanismul reacției chimice de geopolimerizare în cazul unei cenuși de termocentrală [49]. Etapele caracteristice mecanismului de geopolimerizare sunt: dizolvarea, precipitarea, formarea gelului, rearanjarea și polymerizarea constituenților chimici în gel și întărirea materialului obținut. În prima etapă, materialul solid silico-aluminos se dizolvă în prezența apei și a soluției concentrate de activator alcalin. În etapa a doua, în urma reacțiilor chimice, are loc combinarea speciilor chimice prezente cu eliberarea unei cantități de apă. A treia etapă este caracterizată de formarea materialului vâscos din care apa este eliminată la nivel interstițial.

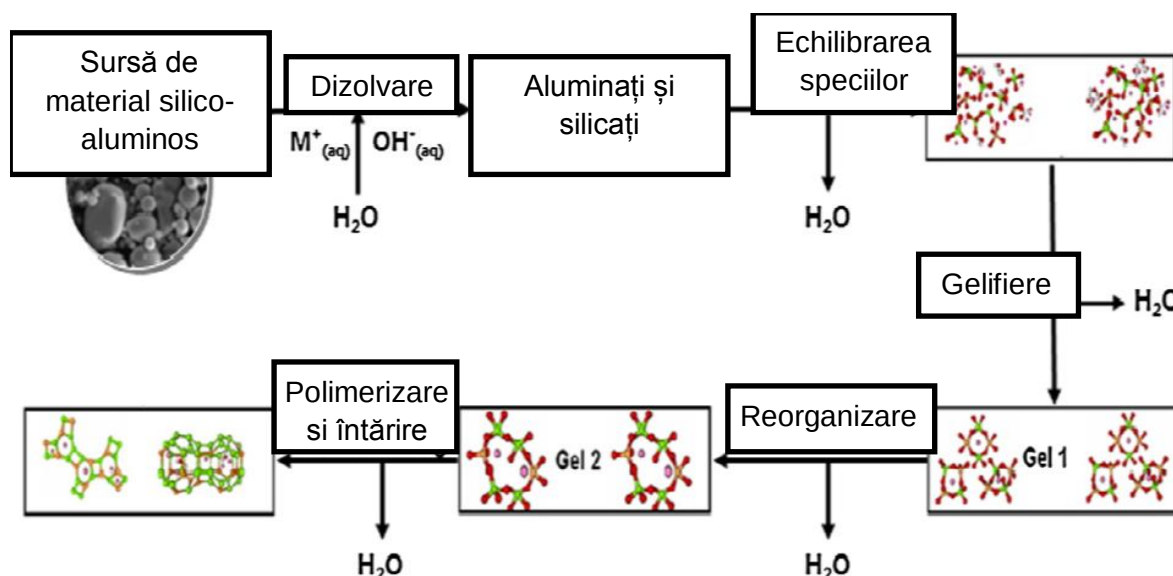


Figura 1.4. Mecanismul procesului de geopolimerizare în cazul unei cenuși de termocentrală [49].

În ultima etapă are loc o reorganizare a speciilor chimice, de asemenea, cu eliberarea unei cantități din apa interstițială, gelul având proprietăți diferite de cele ale gelului format în stadiul precedent. În final va rezulta un material geopolimeric cu structura și proprietățile deosebite.

1.2. Studii privind folosirea materialelor valorificabile din industrie pentru sinteza geopolimerilor

În literatura de specialitate s-au utilizat o varietate de materiale care au fost folosite ca sursă principală de silico-aluminați pentru obținerea geopolimerilor cu diferite aplicații în domeniul materialelor de construcții [50-58]. De asemenea, sunt raportate o multitudine de cercetări experimentale care au subliniat rezultatele excelente obținute din utilizarea unor sub-produse sau deșeuri de producție ca materiale de bază în producerea geopolimerilor pentru sectorul construcții. În acest sens, aceste materiale de tip geopolimer au fost folosite ca materiale de construcții de tipul: ciment [59-62], pastă [63-65], mortar [66, 67], beton [68-70], cărămizi [71, 72] sau de zidărie [73]. De asemenea, trebuie precizat faptul că materialele geopolimerice, datorită proprietăților fizice, chimice și mecanice deosebite, prezintă un interes deosebit pentru o varietate de aplicații și în alte domenii industriale [74-76]. În general, reziduurile de producție bogate în silicați și aluminați folosite pentru obținerea geopolimerilor sunt: zgura de furnal granulată, cenușa volantă de termocentrală, metacaolinul și nămolul roșu. Oxizii prezenți în compoziția chimică a acestora, în ordinea importanței, sunt: SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , Na_2O și K_2O , alți oxizi fiind prezenți în cantități foarte mici, deci fără o influență semnificativă asupra proprietăților materialului rezultat. Mai mult decât atât, aceste reziduuri de producție sau subproduse industriale, prin conținutul majoritar de SiO_2 și de Al_2O_3 , joacă un rol decisiv în reacțiile de geopolimerizare și implicit influențează rezistența la compresiune a materialului geopolimeric rezultat. Astfel, raportul Si/Al poate fi modificat atât prin schimbarea concentrației soluției de activare [77 - 79] cât și prin controlarea compoziției chimice a materialelor de bază [80-82]. Pentru a obține o rezistență la compresiune cu valori optime, este suficientă adăugarea unui material cu un conținut bogat în silicați și aluminați deoarece, în final, cantitatea de SiO_2 și de Al_2O_3 din

materialul activat alcalin este cea care influențează atât formarea structurii chimice cât și a tipului de rețea, ceea ce implicit determină rezistența la compresiune finală a geopolimerului [83-85].

1.2.1. Geopolimeri obținuți prin valorificarea nămolului roșu

Utilizarea nămolului roșu ca material de adaos pentru obținerea unor materiale de construcții de tipul geopolimerilor este comparabilă calitativ cu cea a materialelor de construcții obținute din resurse naturale, atât din punct de vedere tehnic, al metodei de procesare cât și economic. Deși sunt multe domenii de utilizare ale nămolului roșu, totuși, cantitatea generată anual în procesul de obținere a aluminei (în urma producerii unei tone de aluminiu rezultă, aproximativ două tone de deșeu umed, respectiv, nămol roșu), este cu mult peste capacitatea de reutilizare ceea ce determină grave probleme de mediu [86].

Nămolul roșu este un deșeu semi-solid obținut în timpul procesului de extragere a aluminei din bauxită prin procedeul umed Bayer sau prin metoda de calcinare. Reutilizarea acestui deșeu ca sursă de material silico-aluminos pentru obținerea materialelor geopolimerice a fost îndelung studiată [87, 88]. În urma cercetărilor efectuate, s-a ajuns la concluzia că nămolul roșu, poate înlocui, parțial, agregatul solid din componența geopolimerului. Totuși, este necesar ca acesta să fie utilizat și în alte aplicații industriale pentru a rezolva astfel o parte din problemele datorate depozitării în mediu deschis a nămolului roșu uscat (transportul unor particule în suspensie, infiltrarea unor substanțe toxice în pânza freatică, etc.).

Sunt cunoscute o varietate de tehnologii de obținere a geopolimerilor din nămolul roșu, tehnologii care folosesc anumite cantități de nămol roșu, în funcție de viitoarea direcție de utilizarea a geopolimerului cum ar fi: în construcții ca liant, mortar, beton, cărămizi pline de construcție sau pavele, respectiv în alte domenii de activitate. În figura 1.5. sunt reprezentate sectoarele industriale, în care, utilizarea nămolului roșu prin geopolimerizare este posibilă.

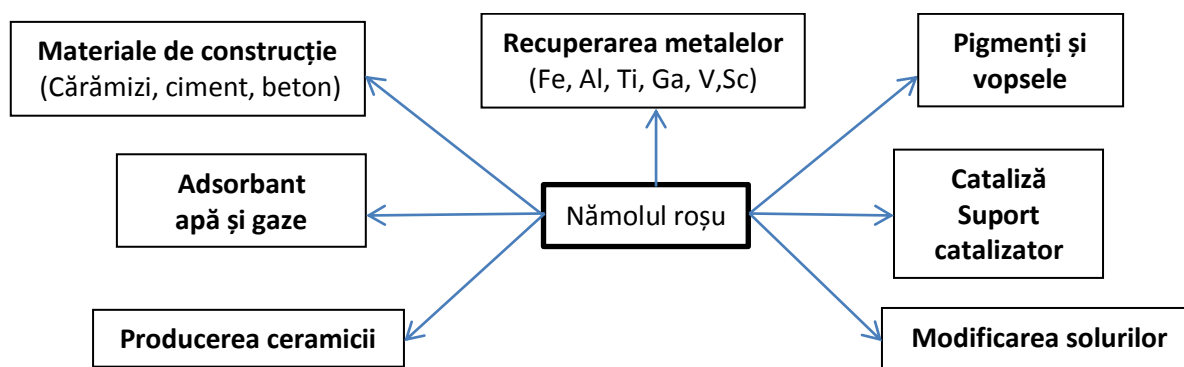


Figura 1.5. Sectoarele industriale de utilizare ale nămolului roșu [89].

În studiul realizat de Haijaji W. și alții [80], s-a realizat comparația între o pastă geopolimerică obținută din metacaolin, nămol roșu și oxid de fier (utilizat pentru a observa reactivitatea probelor cu nămol roșu) cu o pastă obținută doar din metacaolin. S-au utilizat în cercetare următorii parametri de sintetizare: un raport molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=1$, raportul de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$, probele obținute fiind tratate la temperatura de 50°C pentru 24 h și

menținute la întărire/uscare la temperatura mediului ambiant pentru restul perioadei până la 28 de zile. S-a studiat efectul sursei de material asupra microstructurii, precum și asupra rezistenței la compresiune. În funcție de conținutul de oxizi și de cantitatea de fază amorfă din sistem s-a observat un grad de geopolimerizare diferit. Astfel, pentru geopolimerii obținuți prin activarea alcalină cu silicatul de sodiu, siliciul prezent în soluție a fost cu mult mai reactiv decât siliciul prezent în oxidul de siliciu din compoziția chimică a metacaolinului. Pentru geopolimerii realizați, valorile rezistenței la compresiune au crescut în funcție de perioada de întărire, de la aproximativ 8 MPa (perioada de testare de 1 zi) la aproximativ 12 MPa după o perioadă de 28 zile.

În cercetările realizate de He J. și alții [90], s-au obținut geopolimeri pastă din cenușă din paie de orez și nămol roșu la un raport cenușă/nămol roșu de 0,3; 0,4; 0,5 și 0,6 care au fost activați alcalin cu soluție de NaOH de concentrații diferite (2, 4 și 6 M). Probele obținute au fost menținute la întărire pentru o perioadă de 60 de zile. S-a observat că gradul de geopolimerizare este afectat de: perioada necesară pentru întărirea completă, raportul Si/Al, alcalinitatea soluției de activare precum și de dimensiunile particulelor cu influențe directe asupra proprietăților de rezistență la compresiune. Astfel, s-a observat că la creșterea concentrației soluției alcaline (6 M NaOH), a crescut gradul de geopolimerizare, dar s-a observat că vâscozitatea mare a împiedicat dizolvarea Si și Al ceea ce a determinat un grad de geopolimerizare scăzut și o valoare mică a rezistenței la compresiune. De asemenea, suprafața specifică mare a cenușii din paie de orez, poate determina ductilitatea materialului geopolimeric obținut. De asemenea, s-a observat și faptul că dimensiunile particulelor au o anumită influență asupra gradului de geopolimerizare, care este în strânsă legătură cu raportul Si/Al. Astfel, pentru geopolimerii cu dimensiunile particulelor mici și suprafața specifică mare, gradul de geopolimerizare este mai mare comparativ cu geopolimerii cu dimensiunile particulelor mari și raportul Si/Al mic. Perioada de menținere mare a avut un efect pozitiv pentru toți geopolimerii obținuți în sensul creșterii rezistenței la compresiune de la 3,2 MPa la 20,5 MPa, pentru valori ale raportul Si/Al de la 1,68 la 3,35. După efectuarea testelor și caracterizarea geopolimerilor obținuți s-a ajuns la concluzia că geopolimerii testați pot fi folosiți în domeniul materialelor de construcții.

Pentru geopolimerii de tip spumă, izolatori termici și fonici obținuți din cenușă volantă de termocentrală și nămol roșu din studiul elaborat de Chen X. și alții [91], s-a observat efectul raportului cenușă/nămol roșu, a aditivilor și a temperaturii de sintetizare asupra microstructurii, porozității precum și asupra rezistenței la compresiune. Din rezultatele testelor s-a ajuns la concluzia că geopolimerii de tip spumă obținuți prin amestecarea cenușii volante de termocentrală cu nămol roșu în diferite cantități au prezentat proprietăți diferite în funcție de aditivul utilizat și temperatura de sintetizare aplicată. Astfel, pentru geopolimerii aditivați cu silicat de sodiu porozitatea a fost redusă (33,67%) iar rezistența la compresiune a avut valori cuprinse între 4,04 MPa la 17,29 MPa. În cazul geopolimerilor cu 60% nămol roșu, 20% cenușă volantă de termocentrală, activați cu 5% silicat de sodiu și aditivați cu borat de sodiu (20%), porozitatea a prezentat valori ridicate de până la 74,15%, iar rezistența la compresiune a avut valori de la 6,32 MPa la 10,63 MPa pentru temperaturi de sintetizare cuprinse între 800°C și 900°C. S-a observat că la creșterea proporției de nămol roșu (60%) a crescut numărul de pori și s-a redus absorbția apei, ceea ce a determinat și creșterea valorilor rezistenței la compresiune și performanțe specifice foarte bune (porozitate mare, cantitate de apă absorbită foarte mică și stabilitate termică).

Scopul principal al cercetărilor efectuate de Vukcevic M. și alții [92], a constatat în observarea influenței concentrației activatorului alcalin, a conținutului de Si și a cantității de metacaolin adăugată (2, 8 și 15 % procente de masă) asupra geopolimerizării nămolului

roșu. Pentru materialul geopolimeric obținut, s-a testat rezistența la compresiune, s-a determinat densitatea aparentă și s-a analizat microstructura. Rezultatele testelor au relevat valori satisfăcătoare pentru rezistența la compresiune (aproximativ 16 MPa) și pentru densitatea aparentă ($2,2816 \text{ g/cm}^3$). În reacția de geopolimerizare, pentru compensarea deficitului de Si, s-a folosit un amestec realizat dintr-o soluție concentrată de NaOH (3, 7 și 10 M) și o soluție diluată de Na_2SiO_3 (1, 1,5 și 3,5 M). Microstructurile analizate au evidențiat un material compact, mai puțin poros, în care particulele de materiale nereactate de activantul alcalin sunt înconjurate de o fază gelatinoasă, ceea ce confirmă rezultatele ridicate ale testului de rezistență la compresiune. S-a ajuns la concluzia că nămolul roșu poate fi folosit ca material de construcție dacă sunt respectate anumite condiții de obținere. Astfel, la creșterea concentrației de NaOH (10M) sau de metacaolin (15%), s-a observat că valorile rezistenței la compresiune scad. Acest fenomen s-a explicat în studiu prin aceea că în mediu alcalin, s-a dizolvat o cantitate constantă de Si și Al din materialul de bază ceea ce a determinat scăderea raportului $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ din soluția concentrată sau, a faptului că, au avut loc reacții de polimerizare în defavoarea reacțiilor de policondensare care au încetinit.

Generarea nămolului roșu în procesul de producere a aluminei are loc în primele stadii ale filtrării, minereul de bauxită fiind supus unor tratamente fizice și chimice cu scopul extragerii hidroxidului de aluminiu din care, în final, va rezulta alumina.

În figura. 1.6. este prezentat schematic modul în care se obține alumina și nămolul roșu, din minereu, prin procedeul umed Bayer. Minereul de aluminiu (bauxita), în primul stadiu al procesului de obținere, este supus prelucrării mecanice (zdrobire, măcinare) deoarece extragerea aluminei din minereu este influențată direct de dimensiunile particulelor. Minereul măcinat este amestecat cu soluție de hidroxid de sodiu (NaOH), într-un vas sub presiune (autoclavă) la o temperatură de lucru de $170\text{--}180^\circ\text{C}$. Aluminiul din minereu reacționează cu hidroxidul de sodiu ceea ce determină și separarea sterilului din minereu sub forma nămolului roșu și a soluției de aluminat de sodiu. Sterilul semisolid rezultat este filtrat, apoi spălat cu apă în contra-curent cu scopul recuperării unei cantități importante de hidroxid de sodiu în soluție și reducerii, în același timp, a alcalinității soluției inițiale. Aluminatul de sodiu format este răcit cu apă.

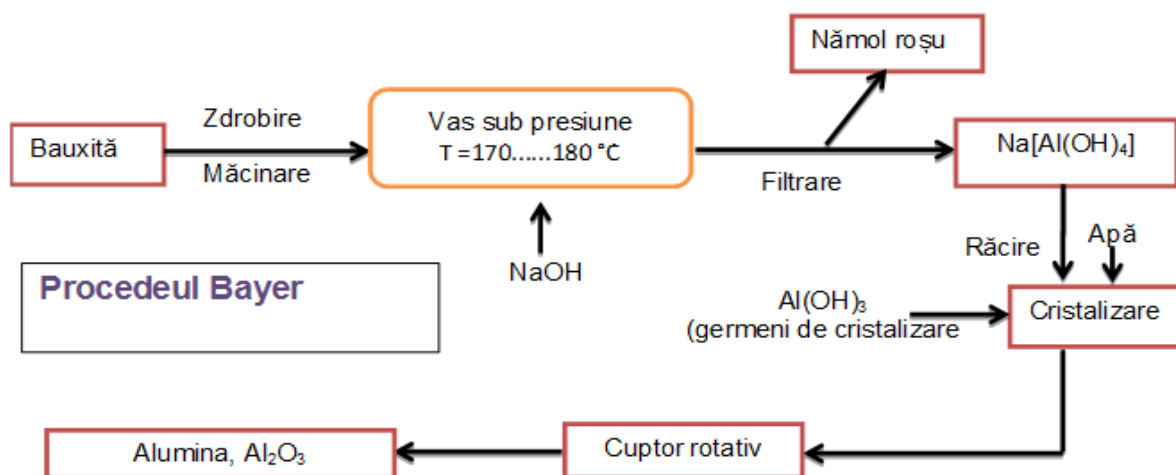


Figura 1.6. Schema de obținere a aluminei [93].

În următorul stadiu, se adaugă, hidroxid de aluminiu pentru a realiza primii germeni de cristalizare, grăbind astfel procesul. Masa cristalizată, obținută sub formă de Al(OH)_3 este

calcinată în cuptorul rotativ rezultând astfel alumina [93] Sterilul, numit și nămol roșu, este colectat și direcționat către zona de depozitare care poate fi: o lagună, o zonă din mare, mine dezafectate sau halde.

Indiferent de originea minereului prelucrat cât și de procedeul de fabricație folosit, nămolul roșu produs ridică probleme de mediu la nivel local cât și la nivel internațional (cazul Ajka [94]). Reutilizarea nămolului roșu se poate face în funcție de următoarele caracteristici: originea minereului de bauxită, tratamentul aplicat pentru obținerea aluminei, conținutul de apă existent în nămolul roșu în momentul depozitării, cantitatea de metale radioactive din compoziția chimică a nămolului, alcalinitate, dimensiunile particulei precum și compoziția mineralogică a acestuia. Deoarece nămolul roșu reprezintă o problemă de mediu, modul în care poate fi valorificat acest reziduu este de o importanță majoră. Cercetări privind refolosirea acestui steril s-au îndreptat către producerea în condiții optime a: cărămizilor pline [95,96], ceramică [97,98], ciment [99-101], glazuri [102], în extracția metalelor grele [103] sau ca adsorbant pentru îndepărtarea H_2S din emisiile industriale [104].

1.2.2. Caracterizarea fizică a nămolului roșu

Sterilul bauxitic este un material semi-solid de culoare roșu-cărămiziu datorată cantității ridicate de oxid de fier. Nămolul roșu obținut prin procedeul Bayer este de consistență vâscoasă, pastă cu densitatea de $1,69 \text{ t/m}^3$, conținutul de apă de 40%, cantitatea de sare de $101,4 \text{ nmol, L}^{-1}$, conductivitatea electrică cuprinsă între $7,4\text{-}28,4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ și o bună plasticitate. În nămolul roșu dimensiunea particulelor este caracteristică fiecărui tip de minereu de bauxită și variază între limitele de $10\text{-}106 \mu\text{m}$ [105].

De asemenea, în cazul depozitării deșeurii bauxitice, o importanță deosebită o au caracteristicile fizice ale acestuia care determină evoluția nămolului roșu în lagună. În cazul unui eveniment ecologic datorat ploilor torențiale, a distrugerii zidului de protecție în urma unui cutremur sau a infiltrării soluției apoase din compoziția chimică a deșeurii, aceste caracteristici sunt cele care au o influență deosebită în minimalizarea efectelor dezastrului. Cel mai probabil aspect negativ este leșierea, modul prin care soda caustica și metalele grele solubile ar putea trece în pânza freatică de suprafață, contaminând astfel solul din împrejurimi. Acest lucru se poate întâmpla mai ales dacă nămolul depozitat are un conținut ridicat de apă, acesta fiind mai puțin vâscos.

1.2.3. Caracterizarea chimică și mineralogică a nămolului roșu

Nămolul roșu este un amestec de minerale, în care, faza solidă reprezintă 20% până la 80% din cantitatea acestuia, cu o compoziție chimică complexă în care elementul preponderent este fierul, urmat de aluminiu, siliciu, titan, calciu și sodiu dar și urme de elemente din categoria pământurilor rare cum ar fi: Dy, Er, Yb, Nd, Sm, Eu, Gd, Sc, La, Ce, Y, Pr, elemente care sunt de o importanță economică deosebită. Mineralele cu ponderea cea mai mare sunt, în ordine, următoarele: Hematitul ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Goethitul ($\alpha\text{-FeOOH}$), Magnetitul (Fe_3O_4) ca oxizi ai fierului cu o medie de 40,9%; urmate de Boehmit ($\gamma\text{-AlOOH}$), Gibbsit ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$), Diaspor ($\gamma\text{-AlOOH}$), ca oxizi ai aluminiului cu o medie de 16,3%; în ceea ce privește conținutul de oxizi ai siliciului, acesta este în medie de 9,6%, un procent relativ, cu următoarele minerale: Sodalit ($\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{NaOH, Na}_2\text{SO}_4$)^d), Cancrinit ($\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]2[\text{CaCO}_3]\text{-O[H}_2\text{O}]^c$), Cuarț (SiO_2) și altele, Illit, Muscovit; oxizii de titan care intră în componență sunt în cantități mai mici, de 8,8% sub forma mineralelor: Rutil (TiO_2),

Anatas (TiO_2), Perovskit ($\text{CaTi}^{\text{IV}}\text{O}_3$) și Ilmenit ($\text{Ti}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_3$). Alte minerale sunt prezente în cantități foarte mici și sunt reprezentate de oxizii de sodiu și de calciu [106].

În studiul cercetătorilor Liu X. și alții [107], s-au analizat probe de nămol roșu rezultate din procesul de calcinare a bauxitei, cu o vechime de trei ani. Aceste probe au fost inițial supuse uscării într-un cuptor la 100°C , s-au mărunțit pentru a obține o pudră care a fost supusă calcinării într-un cuptor electric la temperaturi cuprinse între 400°C și 900°C . Rezultatul analizei spectrului FTIR este redat în figura 1.7.

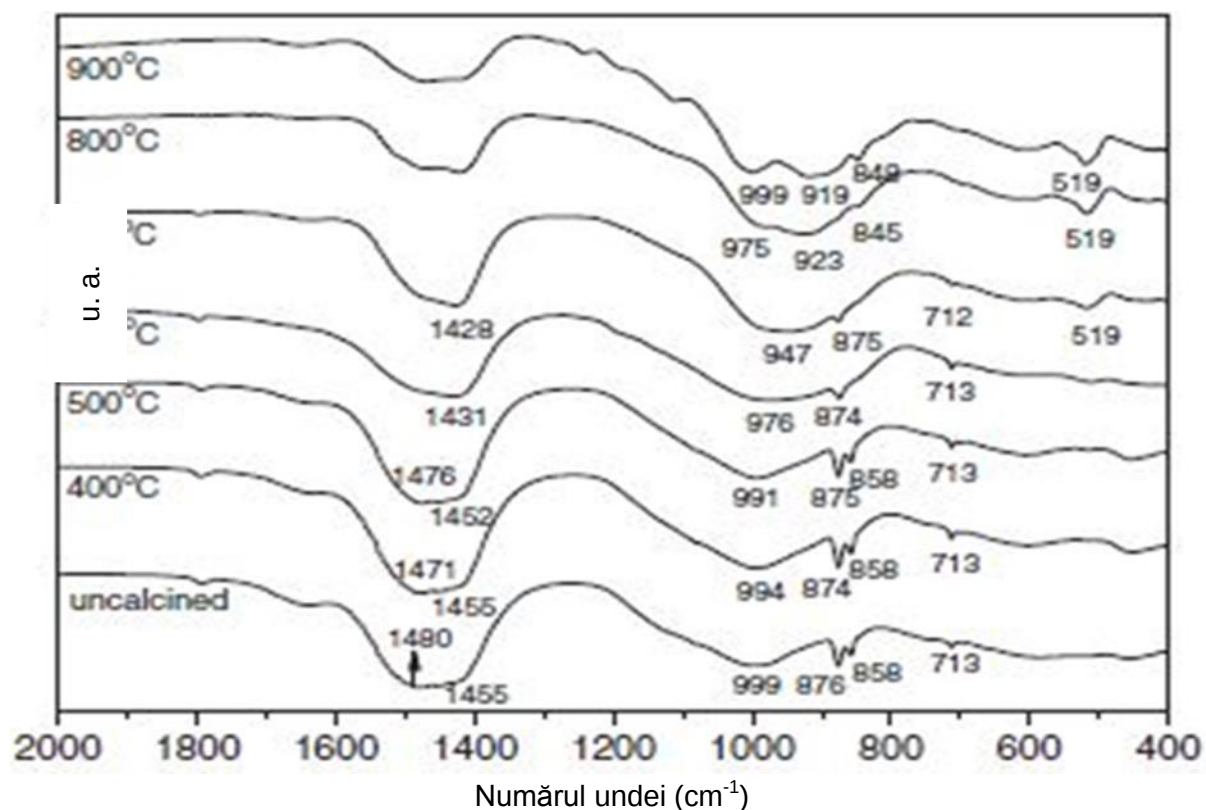


Figura 1.7. Spectrul FTIR al nămolului roșu calcinat și necalcinat [107].

În urma analizării spectrului probelor de nămol calcinat și necalcinat, realizate la temperaturi cuprinse între 400°C și 900°C , s-a ajuns la concluzia că atât spectrul pentru nămolul roșu necalcinat cât și cel pentru nămolul roșu calcinat la diferite temperaturi, valorile sunt asemănătoare, benzile de absorbție fiind analoge. Astfel, benzile de vibrație corespunzătoare valorilor $1471\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$ sunt atribuite vibrației asimetrice a legăturii C-O, a vibrației ionilor CO_3^{2-} în aragonit, care ulterior dispar la temperaturi superioare celei de 600°C , datorită descompunerii acestora și formarea silicaturii dicalcic. După cum se observă, toate spectrele din jurul benzii $919\text{--}999\text{ cm}^{-1}$ corespund vibrațiilor întinderii asimetrice a legăturilor Si-O în formarea SiO_4 în rețea tetraedrală din componența Ca_2SiO_4 care, mai departe, în prezența CaO și a Al_2O_3 foarte reactive favorizează formarea de galhenit.

În tabelul 1.1. sunt expuse principalele faze determinate prin analiza FTIR a probelor de nămol roșu necalcinat și nămol roșu calcinat la diferite temperaturi.

Tabel 1.1. Principalele faze ale nămolului roșu necalcinat și calcinat, determinate prin analiza FTIR [107]

Faza							
Necalcinată	400°C	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C	
1480	1471	1476	-	-	-	-	Aragonit
1455	1455	1452	1431	1428	-	-	Calcit
999	994	991	976	947	975	999	Ca ₂ SiO ₄
876	874	875	874	-	-	-	Calcit
858	858	858	-	-	-	-	Aragonit
713	713	713	713	712	-	-	Calcit
-	-	-	-	519	519	519	Ca ₂ SiO ₄
-	-	-	-	-	845	848	Ca ₂ SiO ₄
-	-	-	-	-	923	919	Ca ₂ SiO ₄

Compoziția mineralogică a nămolului roșu, constituită în principal din silicat dicalcic, este compoziția care s-a obținut încă din primele faze ale calcinării, deoarece acesta s-a observat și în proba calcinată inițial la 100°C. De asemenea, s-a observat că la creșterea temperaturii au apărut schimbări în spectrul FTIR, temperatura fiind un parametru care determină activitatea cementitică a probelor supuse analizei. Astfel, la temperaturi superioare celei de 100°C procentul de silicat dicalcic s-a mărit considerabil, deci se poate aprecia că activitatea cementitică a nămolului roșu crește odată cu creșterea temperaturii de calcinare. S-a demonstrat că temperatura la care activitatea cementitică a nămolului roșu caracterizat atinge un optim, este în jurul a 600°C.

Ținând cont de analizele și determinările efectuate (analize fizice, chimice și mineralogice) pentru probe de nămol roșu, s-a ajuns la concluzia că, acesta se poate introduce în procesul de obținere al unui ciment mai ales ca materie primă secundară. Astfel, pentru realizarea acestui deziderat, trebuie să se țină cont de avantajele și dezavantajele pe care le implică. Așadar, introducerea nămolului roșu ca materie primă secundară în rețeta pentru obținerea unui ciment determină următoarele avantaje, respectiv bariere, redate în tabelul 1.2 [108].

Tabel 1.2. Avantajele și barierele în vederea introducerea N.R. ca materie primă secundară în procesul de obținere a cimentului [108]

Avantaje	Bariere
Sursă bogată în Fe și Al	Conținut ridicat de apă
Nu este sursă unică de material disponibil în rețetă	Conținutul ridicat de Na poate stabili o limită superioară în volumul maxim de N.R. care poate fi folosit
Reduce energia necesară mărunțirii	Un nivel ridicat de Cr în N.R. poate avea ca rezultat creșterea adăugării agenților reducători
Reducerea temperaturii de ardere a clinkerului	Cr(IV) în tratamentul de după producție poate crește prețul de cost
Afectează în mod pozitiv emiterea de CO ₂ pe masa de clincher (îmbunătățirea arderii și reducerea timpului de măcinare)	Nivelul de Ti poate fi un factor care reglează cantitatea de N.R. adăugată pentru situațiile în care conținutul de Ti este bogat

Cost scăzut de utilizare	Calitatea scăzută a calcarului și conținutul mare de cenușă rezultată din ardere pot stabili un plafon în utilizarea N.R.
O soluție demonstrată pentru producția industrială	Calitatea N.R. poate varia funcție de minereul de bauxită și de procedeul aplicat
Imagine consolidată în ceea ce privește sustenabilitatea	Necesitatea unui siloz pentru stocare N.R. și evitarea transferul particulelor și a leșierii
-	Costul privind transportul

Luând în considerare aspectele menționate, se poate concluziona că nămolul roșu poate fi folosit ca materie primă secundară în obținerea unui ciment cu un conținut alcalin ridicat, ciment care este obținut la un cost de preț scăzut, cu o amprentă scăzută de CO₂, cu un raport preț/calitate bun și, de asemenea, un produs sustenabil.

1.2.4. Geopolimeri realizați prin valorificarea zgurii de furnal

Zgura de furnal granulată este un reziduu de producție rezultat în procesul de obținere a fontei brute. În acest proces, minereul de fier se topește și se amestecă cu diferiți fondanți pentru colectarea în zgură a sterilului din minereuri. Zgura lichidă care plutește la suprafață este colectată și răcită rapid în apă. Materialul rezultat, zgura, are o structură amorfă și are în compoziția chimică silicați și aluminați de calciu precum și alte baze [109]. Zgura ca atare poate fi folosită și în alte sectoare de activitate [110-113], dar prin geopolimerizare este folosită cu precădere în sectorul materialelor de construcții ca material de bază în obținerea lianților [114], a pastei [115-117] a mortarului [118], a betonului [119], a betonului autocompactant [120], a betonului ranforsat [121] sau a betonului rezistent la foc [122].

1.2.5. Caracterizarea din punct de vedere al proprietăților fizice ale zgurii de furnal

Caracterizarea proprietăților fizice ale zgurii de furnal care urmează a fi folosită ca materie primă pentru obținerea geopolimerilor este o condiție de bază în determinarea porozității acesteia. În figura 1.8 este prezentată distribuția diametrului mediu al particulelor unei probe de zgură granulată, obținută prin difracție laser [123].

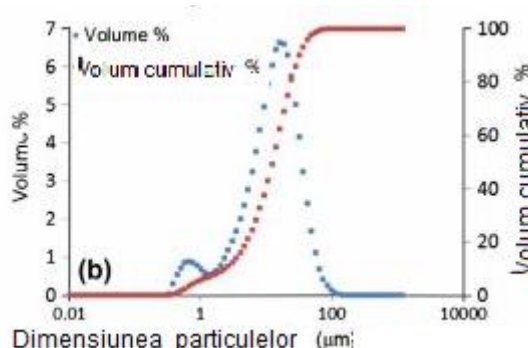


Figura 1.8. Distribuția diametrului particulelor unei probe de zgură granulată, obținută prin difracție laser [123]

Din figură se observă că dimensiunile particulelor de zgură sunt mari cu un procent de peste 80% de particule ce au între 1 μm și 100 μm , procentul de particule cu dimensiuni submicronice fiind foarte mic, sub 10%.

1.2.6. Caracterizarea chimică și mineralogică a zgurii de furnal

În tabelul următor (Tabel 1.3.) este redată, în procente, compoziția chimică, oxidică a zgurii de furnal. Din tabelul 1.3., se observă că oxidul majoritar este cel de calciu urmat de oxidul de siliciu și de oxidul de aluminiu, oxizii care sunt implicați în procesul de geopolimerizare. Mineralele care intră în compoziția structurală a zgurii de furnal, pot fi diferite în funcție de conținutul minereului din care sunt extrase și de condițiile de obținere (cantitatea de piatră de var adăugată sau de granulometria cocsului adăugat).

Tabel 1.3. Compoziția chimică oxidică a zgurii de furnal [124]

Oxid	Compoziția chimică (%)
SiO ₂	31,08
Al ₂ O ₃	13,98
Fe ₂ O ₃	3,03
CaO	43,92
MgO	1,79
SO ₃	0,66
Pierdere la calcinare	2,08

Pentru probele de zgură de furnal din studiul [124], carora li s-a adăugat 5% carbonat de sodiu (Na₂CO₃) și 15% soluție apoasă de metasilicat de sodiu sau 27% hidroxid de sodiu (NaOH) s-au realizat analize prin difracție de raze X. În urma cercetării difractogramelor pastelor obținute din zgura de furnal, s-a observat că faza care predomină în toate probele este C-S-H (hidratul de calciu și siliciu) care are un caracter amorf. În cazul probelor în care s-a adăugat carbonatul de sodiu, s-a observat că produsul de hidratare obținut este carbonatul de calciu (CC). În spectrele FTIR ale zgurii de furnal neactivate în banda de absorbție 960 și 510 cm^{-1} sunt prezente unități de sorosilicat, conectate prin legături de oxigen, reprezentând vibrațiile interne ale unităților tetraedrale de [SiO₄]⁴⁻ și respectiv cele de [AlO₄]⁵⁻, tipice pentru melilita. Aceste vibrații asimetrice de întindere în banda 960 cm^{-1} corespund legăturilor (Si)Al-O, în timp ce vibrațiile de încovoiere din banda 510 cm^{-1} corespund legăturilor de O-Si-O. În cazul benzii de 1415 cm^{-1} vibrațiile sunt produse de grupările carbonat [CO₃]²⁻, iar pentru banda de 3450 cm^{-1} vibrațiile de încovoiere sunt datorate grupării OH⁻. În ceea ce privește spectrele pentru probele hidratate, datorită prezenței grupării OH⁻, benzile devin mai largi, diferența în structura mineralogică fiind creșterea cantității de aluminiu coordonat octaedral.

În sensul refolosirii zgurii de furnal granulată ca material cementitic suplimentar s-au realizat foarte multe cercetări care evidențiază calitatea materialului geopolimeric obținut. Prin geopolimerizarea zgurii de furnal granulate cu diferite adaosuri au fost obținute rezultate deosebite. Astfel, în studiul lui Ravikumar D., și alții [125], s-a studiat efectul caracteristicilor activatorului alcalin asupra produșilor de reacție rezultați prin activarea zgurii cu silicat de sodiu și hidroxid de sodiu în stare solidă. S-a utilizat în studiu un raport de Na₂O/ zgură (*n*) de 0,05, 0,15 și 0,25 și un raport SiO₂/ Na₂O (*Ms*) cuprins între 0,60 și 1,50 și un raport de

apă/ pudră de 0,4 pentru toate probele. Rezultatele efectuării testului de rezistență la compresiune au demonstrat că un nivel ridicat de alcalinitate, dat de raportul n , crește valoarea rezistenței la compresiune atât pentru testul efectuat la 7 zile cât și pentru cel efectuat la 28 de zile. Alegerea activatorului, a modului potrivit (M_s) a influențat valoarea rezistenței la compresiune care, în acest caz, a avut valori cuprinse între 20 MPa și 30 MPa pentru zgura activată cu amestecul format din NaOH și silicat de sodiu cu $n=0,25$ și $M_s=1,5$.

În studiul realizat de Burciaga-Diaz O., și alții [126], s-a utilizat un liant obținut din zgură activată alcalin cu soluție de silicat de sodiu din care s-a realizat un mortar pentru cărămizi. S-a analizat efectul cantității de Na_2O și a temperaturii de lucru asupra rezistenței la compresiune. Cele mai bune rezultate ale rezistenței la compresiune, de 20 MPa, s-au obținut pentru proba de mortar cu raportul agregat liant de 8:1, $M_s=1,7$ și 3,5 % Na_2O , menținută la temperatura de 60°C și analizată la 28 de zile sau pentru proba de mortar activată cu 6,5 % Na_2O , obținută la temperatura de 20°C, de 13,3 MPa.

Deb PS., și alții [127], au evaluat efectul adăugării zgurii de furnal în diferite proporții în amestecul de zgură și cenușă volantă de termocentrală activată alcalin cu silicat de sodiu și hidroxid de sodiu asupra prelucrabilității și rezistenței la compresiune a betonului obținut la temperatura ambiantă. Astfel, pentru un adaos de zgură de 20% prelucrabilitatea betonului a scăzut dar a crescut valoarea rezistenței la compresiune pentru ambele testări la 28 de zile cu 24 MPa și, respectiv, la 180 de zile de 51 MPa. Explicația constă în faptul că ionii de Ca din zgură reacționează rapid și determină o întărire suplimentară a materialului sau datorită formelor particulelor, unghiulare pentru zgură și sferice pentru cenușă, care ușurează înglobarea particulelor nereactate în masa liantului.

Studiul lui Ben Haha M., și alții [128], a constatat în observarea influenței compoziției chimice, respectiv a cantității de Al_2O_3 asupra zgurii activate alcalin cu hidroxid de sodiu sau soluție de silicat de sodiu. Din cercetările efectuate s-a observat formarea hidratului de silico-aluminat de calciu, simbolizat C-(A)-S-H și a hidrotalcitei. La creșterea cantității de Al_2O_3 din sistem a scăzut raportul Mg/Al din Hidrotalcită și a crescut cantitatea de Al încorporată în sistemul C-(A)-S-H cu formarea de stratlingit. Acest fapt a determinat și o scădere a rezistenței la compresiune mai pronunțată pentru zgura activată alcalin cu NaOH decât pentru cea activată cu silicatul de sodiu, deoarece, așa cum s-a observat și în alte studii, aportul de Si determină o creștere a valorilor rezistenței la compresiune [11-13, 80].

De asemenea, în cercetările realizate de Wardhono A., și alții [129], s-a urmărit evoluția rezistenței la compresiune a unui amestec realizat din zgură de furnal granulată și cenușă volantă de termocentrală activată alcalin cu o soluție preparată din hidroxid de sodiu (15 M) și silicat de sodiu. Cele mai bune rezultate pentru rezistența la compresiune, de 62,5 MPa, au fost obținute pentru rețeta Mix 6 cu 50% zgură și 50% cenușă, pentru modulul de activare, $M_s=1,25$. Concluziile studiului au fost că reacțiile de hidratare din zgură și cele de polimerizare din cenușă pot decurge separat sau în același timp și se influențează reciproc. Astfel, reacțiile chimice care au loc simultan sunt cele datorate silicaților și aluminaților din zgură care determină astfel și o creștere a reactivității cenușii la temperatura mediului ambiant. Adaosul de cenușă în amestec implică scăderea densității ceea ce se reflectă asupra stabilității probelor, respectiv determină îmbunătățirea acestora.

Materiile prime joacă un rol esențial în stabilirea reacțiilor chimice care au loc în timpul hidratării timpurii a materialelor activate alcalin. Astfel, în studiul realizat de Deir E., și alții [130], s-a observat influența cantității de materii prime asupra compoziției materialului rezultat, asupra microstructurii precum și asupra rezistenței la compresiune. Probele s-au obținut din zgură de furnal granulată, ca bază a geopolimerului și două tipuri de cenuși (clasă F și clasă C), acestea fiind activate alcalin cu două soluții diferite. Pentru analize s-au

realizat eșantioane activate cu soluții alcaline cu 5% Na_2O și 7% Na_2O și un raport de soluție/amestec de zgură și cenușă de 0,45 la o temperatură de 50°C pentru 24 h, respectiv 48 h. S-a observat că pentru zgura activată alcalin, rezistența la compresiune a fost de 119,8 MPa pentru perioada de menținere la 50°C de 24 h. Pentru perioada de păstrare la temperatura de 50°C mai mult de 24 h, s-a observat că au apărut fisuri pe toată suprafața sistemului obținut ceea ce a determinat o scădere a rezistenței la compresiune. De asemenea, s-a observat că la creșterea concentrației activatorului alcalin, în proba cu cenușă de clasă F crește și rezistența la compresiune, scade raportul Ca/Si și raportul Al/Si, deci crește cantitatea de Si în sistem ceea ce conduce la formarea legăturilor stabile de SiO_2 . În zgură însă, crește raportul Ca/Si la creșterea concentrației de activator alcalin favorizând dizolvarea CaO cum este observat și în studiul lui Yip și alții [131]. Geopolimerii realizați cu zgură de furnal și cenușă de clasă C au demonstrat o activitate mult mai complexă. S-a observat că în sistem coexistă două tipuri de gel. În primul gel, raportul Ca/Si este mic, iar în al doilea gel, acest raport este cu mult mai mare față de cele două sisteme analizate. În cazul creșterii concentrației de activator s-a observat că raportul Na/Si a avut o tendință de creștere în geopolimerul sintetizat cu cenușă de clasă C și respectiv de descreștere în sistemul geopolimeric sintetizat cu cenușa de clasă F. Explicația cercetătorilor a fost pusă pe seama pH-ului soluției, care la o valoare sub 13 favorizează coexistența a două faze de gel cum ar fi gelul de tip C (N)-A-S-H și a gelului N-A-S-H, iar la o valoare a pH-ului mai mare de 13 este favorizată existența unei singure faze de gel a cărui raport Ca/Si este mult mai mic.

Tanzer R., și alții [132], au studiat efectul compoziției chimice a unei zguri de furnal granulate modificate în cazul activării alcaline cu NaOH și două soluții de KOH cu molarități diferite 1M și 2M ($\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$). S-a studiat printre altele și efectul cantității de Al_2O_3 asupra reactivității zgurii activate. Cercetările au demonstrat că la o creștere a conținutului de Al_2O_3 în materialul activat alcalin cu NaOH, crește valoarea rezistenței la compresiune în comparație cu același material activat alcalin cu KOH. Explicația dată de cercetători a fost că a fost posibilă această schimbare deoarece a crescut lungimea lanțului de legături de C(-A-)-S-H, din structura creată prin adăugarea grupărilor tetraedrale de Al-O, ceea ce a condus la scăderea raportului de Si/Al și la scăderea intensității reacțiilor la activarea cu KOH.

1.2.7. Geopolimeri obținuți din cenuși

Necesarul de materiale de construcție este în continuă creștere ceea ce a determinat o scădere a cantității de agregat din resurse naturale, astfel că refolosirea cenușilor ca material de adaos, ce înlocuiește agregatul solid în obținerea unui ciment, mortar sau beton a devenit o sursă suplimentară. Prin procesul de geopolimerizare, utilizarea cenușii volante ca înlocuitor al cimentului Portland în realizarea lianților geopolimerici [133-135] a pastei [136-138], a mortarului [139-141], betonului [142-144] sau a ceramicii [145] se regăsește în literatura de specialitate. Pe lângă proprietățile fizice, chimice și mecanice deosebite, a efectului pozitiv asupra mediului vizând reducerea emisiei de carbon și aspectul economic este de asemenea un factor care influențează decizia refolosirii acestui reziduu.

Cenușa volantă este un reziduu de producție obținut în urma arderii combustibilului solid (cărbune) în termocentrale. Cenușa se poate recupera din electrofiltre (engleză „fly ash”) sau direct din arzător (engleză „bottom ash”). S-a demonstrat că cenușa deține proprietăți asemănătoare materialelor pozzolanice și poate fi folosită în industria materialelor de construcție ca înlocuitor al cimentului [133]. Datorită cantității ridicate de silice și alumină

amorse, pentru a se realiza geopolimerizarea este necesară introducerea în proces a unui activator alcalin cu o concentrație ridicată care să dizolve particulele de cenușă. În acest sens, s-a demonstrat că solubilitatea ionilor de aluminiu și a ionilor de siliciu este mult mai ridicată în soluția de NaOH decât în cea de hidroxid de potasiu [146, 147] iar reactivitatea cenușii în produsul geopolimeric este scăzută la temperatura ambiantă [148].

1.2.8. Caracterizarea fizică a cenușii de termocentrală

Deoarece compoziția chimică și mineralogică a cenușii de termocentrală influențează proprietățile fizice ale materialului geopolimeric rezultat, aplicațiile ulterioare ale acestor surse de material silico-aluminos vor fi influențate. În tabelul 1.4 sunt redate proprietățile fizice (densitatea aparentă, densitatea în vrac, porozitatea etc) ale unor probe de mortar geopolimeric; una în care s-a utilizat cenușa volantă de termocentrală colectată prin electrofiltre (FAG) și a doua cenușă colectată direct din arzător (BAG) [149]:

Tabel 1.4. Variația proprietăților fizice ale unei probe de mortar geopolimeric realizat cu cenușă colectată de la filtre (FAG) și o probă realizată cu cenușă colectată de la arzător (BAG) [149].

Proba	Densitate aparentă (g/cm ³)	Densitate în vrac (g/cm ³)	Porozitate (%)	Conductivitate termică (W/mK)	Rezistența la compresiune (MPa)	Modulul lui Young (GPa)
FAG	2,45	1,45	37	0,58	61,4	2,9
BAG	2,48	1,65	33,5	0,848	55,2	2,8

După cum se observă din tabel (Tabel 1.4) pentru proba de mortar geopolimeric obținută cu cenușa colectată de la electrofiltre, valoarea densității este de 2,45 g/cm³, iar rezistența la compresiune de 61,4 MPa, cu aproximativ 20% mai mare față de valoarea rezistenței la compresiune pentru proba de mortar geopolimeric obținută din cenușa colectată de la arzător.

1.2.9. Caracterizarea chimică și mineralogică a cenușii volante de termocentrală

Compoziția chimică a cenușii variază, în general, în funcție de tipul de cărbune și de condițiile de ardere ale termocentralei respective [150]. Un exemplu de cenușă volantă de termocentrală folosită pentru obținerea unui material geopolimeric în cazul studiului realizat de van Deventer și alții [151] are compoziția chimică exprimată în oxizi și este redată în tabelul 1.5.

Așa cum reiese din tabelul 1.5 ponderea cea mai mare este reprezentată de dioxidul de siliciu, SiO₂, urmată de oxidul de aluminiu și oxidul de calciu, compoziție chimică care evidențiază ce cantități de silicați și aluminați sunt disponibile în materialului de bază care contribuie semnificativ la formarea structurii de întărire a geopolimerului.

Tabel 1.5. Compoziția chimică a cenușii [151].

Oxidul	Compoziția chimică (%)
SiO ₂	48,90
Al ₂ O ₃	19,63
Fe ₂ O ₃	11,56
MgO	4,31
Na ₂ O	0,73
K ₂ O	2,06
SO ₃	1,65
CaO	6,06
LOI*	2,32
Total	97,22

LOI* = pierdere la calcinare

Cenușile volante de termocentrală sunt clasificate conform standardului românesc, ASTM C- 618 [152], în cenuși de clasă F și cenuși de clasă C, în funcție de suma conținutului de calciu, siliciu, alumină și fier din cenușă, respectiv 70% pentru cenușile de clasa F și 50% pentru cenușile de clasa C.

În cazul obținerii unui liant geopolimeric din reziduuri de construcții amestecate cu cenuși volante de clasă F, o echipă de cercetători condusă de Saeed Ahmari [153], a analizat compoziția mineralogică a amestecului respectiv, pentru a evidenția efectul cantității de deșeu, a concentrației soluției alcaline și a cantității de calciu asupra compoziției liantului. Deoarece în structura geopolimerului, pe lângă cantitatea de hidrat de siliciu și calciu, se află și hidrat de aluminiu și calciu, s-a demonstrat că o creștere a cantității de compuși pe bază de calciu în materialul de bază, poate îmbunătăți proprietățile mecanice ale geopolimerului rezultat [154, 155]. Pentru a demonstra acest fapt, echipa a inițiat experimentul prin realizarea unei probe de beton. Această probă de beton a fost considerată sursa de deșeu din beton din construcție. Pentru a realiza experimentul, proba a fost supusă operațiilor de mărunțire și, respectiv, de amestecare cu diferite cantități de cenușă volantă și concentrații diferite de activator alcalin, NaOH, apă și soluție de silicat de sodiu. Materialul geopolimeric nou format a fost analizat din punct de vedere chimic și mineralogic. În figura 1.9 este prezentat spectrul de absorbție al undelor provenite de la cenușa volantă, deșeurile de construcție și de la două probe în care s-a variat procentul de cenușă (0 și 50%). Probele au fost activate alcalin cu soluție de NaOH 10 M, la un raport soluție de silicat de sodiu și soluție de hidroxid de sodiu egal cu 2, păstrate la întărire, la temperatura camerei, pe o perioadă de 7 zile.

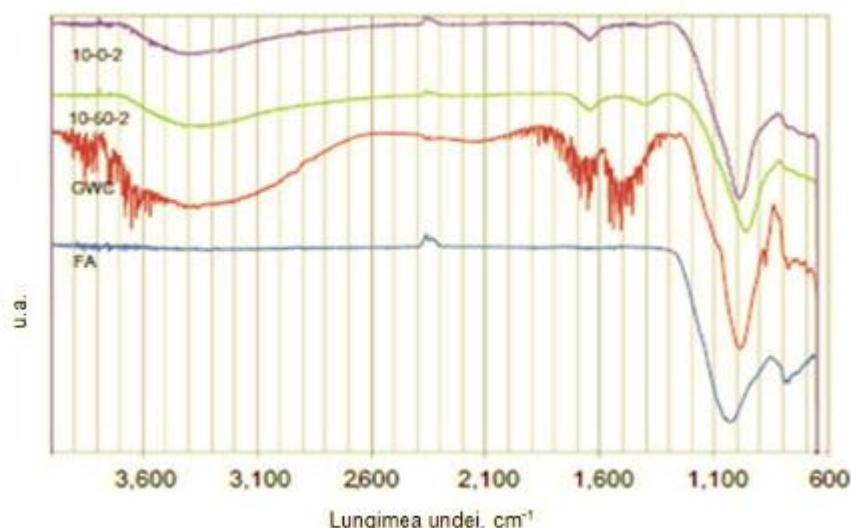


Figura 1.9. Spectrele FTIR ale probelor de cenușă volantă, deșeu de construcție și de material ce conține geopolimer, obținut prin varierea cantității de cenușă volantă [153]

În tabelul 1.6 sunt descrise benzile caracteristice vibrațiilor speciilor chimice care se regăsesc în spectrul de absorbție al undelor, precum și referințele care indică mișcarea specifică speciei chimice la unda respectivă.

Tabel 1.6. Benzile caracteristice vibrațiilor specifice undei și cadrul de referință [153].

Numărul undei/cm ⁻¹	Banda caracteristică	Referințe
800-1200	Si-O vibrația la întindere a SiO ⁴	[34,39,40,74,75]
872	-CO ³ vibrațiile în CaCO ₃	[34,76]
970	Modul în care vibrează SiO în gelul C-S-H	[34,76,77]
1400	Vibrații ale legăturii Si-O	[47]
1650	Modul de deformare a H-O-H	[34,76]
2350	Vibrațiile C-O în CO ₂ constrânse în faza amorfă	[78,79]
2920	Vibrațiile C-O în CO ₂ constrânse în faza amorfă	[78,79]
3645	Vibrarea la întindere a O-H în portlandita	[34,76]

Așadar, în urma analizării spectrului, s-a observat că toate probele, inclusiv materialul geopolimeric, prezintă o bandă largă în jurul undei 1000 cm⁻¹, atribuită de altfel vibrațiilor speciei Si-O, datorate deformării rețelei tetraedrale a (SiO₄) din materialele silico-aluminoase [39, 40, 57, 74, 75]. De asemenea, pentru pudra obținută din deșeu de construcție, banda de vibrație a undelor s-a concentrat în jurul valorii de 970 cm⁻¹, atribuită vibrațiilor de deformare a speciei de Si-O din rețeaua tetraedrică a SiO₄, benzile fiind mult mai clare decât ale cenușii volante, ceea ce înseamnă că, aceasta din urmă, are o cantitate mai mare de fază amorfă decât deșeu provenit din construcții, lucru confirmat și prin analiza XRD.

În studiul lui Kazemian A., și alții [156], s-au studiat principalii factori care influențează rezistența la compresiune a lianților pe bază de cenușă volantă de

termocentrală activați alcalin. În aceste cercetări, s-a studiat influența compoziției activatorului, raportul activator/cenușă și durata de menținere la întărire/uscarea asupra rezistenței la compresiune. Rezultatele au demonstrat că pentru a atinge o rezistență la compresiune cu valori foarte bune este necesar ca pH-ul soluției de activare să fie foarte mare (peste 15) sau mare (peste 14) și modul de activitate să fie moderat ($n = 0,75$).

Activatorul alcalin este unul din factorii care influențează rezistența la compresiune a geopolimerilor. În studiul realizat de Hwang C-L și Huynh T-P [157], pentru realizarea probelor de geopolimeri s-au utilizat diferite proporții de cenușă volantă și cenușă din paie de orez care au fost activate cu soluție alcalină obținută prin amestecarea unei soluții de NaOH de 8, 10, 12 și 14 M cu soluție de Na_2SiO_3 (25,7% SiO_2 ; 8,26 Na_2O ; 66,04% H_2O și raportul $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,11$). Astfel, analizând prin comparație probele obținute, cercetătorii au observat că proporția pentru care rezultatele testării la rezistență la compresiune au avut cele mai bune valori (35 MPa) a fost cenușă volantă amestecată cu 35% cenușă din paie de orez activată alcalin cu amestecul hidroxid de sodiu 10M și silicat de sodiu. De asemenea, s-a observat că la creșterea concentrației activatorului alcalin (NaOH 12M și 14 M) valorile rezistenței la compresiune au scăzut. Explicațiile autorilor evidențiază faptul că la o concentrație ridicată a activatorului alcalin, crește vâscozitatea soluției ceea ce împiedică dizolvarea Al și Si din materialul de bază, cu efecte negative asupra gradului de geopolimerizare și implicit asupra rezistenței la compresiune; sau a faptului că excesul de ioni din soluția concentrată determină precipitarea timpurie a gelului silico-aluminos și încetinește geopolimerizarea, rezultatul fiind valori scăzute ale rezistenței la compresiune. S-a apreciat că, în acest caz, rezistența la compresiune depinde de concentrația activatorului alcalin și de cantitatea de cenușă din paie de orez adăugată, concluziile fiind în acord cu rezultatele obținute și în alte studii [11-13, 99,128].

În ceea ce privește cercetările efectuate de Jang JG. și alții [158], s-au realizat investigații privind proprietățile geopolimerilor de tip pastă, obținuți din cenușă volantă și zgură de furnal activate alcalin cu amestec de soluție de hidroxid și soluție de silicat de sodiu, menținute la întărire/uscarea la temperatura mediului ambiant. Pentru îmbunătățirea prelucrabilității amestecului s-au adăugat superplastifianți, probele fiind analizate atât pe pasta în stare proaspătă cât și după întărirea acesteia. Rezultatele testelor au arătat că la creșterea conținutului de zgură crește și valoarea rezistenței la compresiune, dar, în același timp apar și fisuri pentru o concentrație de 70% sau 100% zgură în raport cu masa liantului. În ceea ce privește natura superplastifiantului, s-a dovedit că prelucrabilitatea pastei cu superplastifiant de tip policarboxilat s-a îmbunătățit evident în comparație cu pasta care conținea superplastifiant de tip naftalenă, deși, la analiza microstructurală nu s-au observat modificări în formarea produșilor de hidratare în funcție de superplastifiantul utilizat.

De asemenea, prelucrabilitatea, rezistența la compresiune, capacitatea de absorbție a apei precum și alte proprietăți ale unui set de 10 probe de beton geopolimeric au fost investigate de către Xie T și Ozbakkaloglu T. [159], în comparație cu o mostră de beton realizată cu ciment Portland. Probele au fost realizate din diferite proporții de cenușă volantă cu un conținut scăzut de calciu și o cenușă colectată de la baza incineratorului, activate alcalin cu soluție de hidroxid de sodiu amestecată cu silicat de sodiu și apă în proporție de 65,3% H_2O , 24,8% Na_2SiO_3 și 9,9% NaOH din greutatea totală. Rezultatele testelor au arătat că parametrii investigați afectează geopolimerii realizați atât din punctul de vedere al comportamentului cât și microstructural. Astfel, prelucrabilitatea pastei se îmbunătățește la creșterea raportului cenușă volantă/cenușă de la baza incineratorului și a raportului lichid/solid. Valorile rezistenței la compresiune variază în sensul creșterii, odată cu creșterea

conținutului de cenușă volantă, ceea ce este în acord și cu rezultatele testului de capacitate de absorbție a apei pentru care valorile scad la creșterea cantității de cenușă volantă.

Studiul realizat de Oh J.E. și alții [160], evidențiază importanța sursei de silico-aluminați în formarea unei paste geopolimerice din două tipuri de cenuși volante activate alcalin cu soluție de NaOH de concentrație 5 M și un raport solid/lichid = 0,6 tratate la temperatura de 60°C și analizate la 1 zi și respectiv la 28 de zile. S-au caracterizat probele din punct de vedere al proprietăților fizice, mineralogice, chimice, structurale și ale rezistenței la compresie. Astfel, s-a determinat că proba FA2 cu diametrul mediu al particulelor de 15,6 μm a prezentat valori ale rezistenței la compresie mai ridicate (42 MPa) pentru testarea la 28 de zile decât proba FA1 cu diametrul mediu al particulelor de 19,9 μm (9 MPa) testată în aceleași condiții. S-a ajuns la concluzia că în probele FA2 reactivitatea a fost mai mare, datorită atât dimensiunilor mici ale particulelor constituite cât și a produșilor de reacție formați în urma activării alcaline (chabazite-Na și chabazite-Na cu Al, care fac parte din familia de zeoliți ABC-6), concluzie întărită și de celelalte analize efectuate (XRF, XRD și microscopia nano cu ajutorul sincrotronului).

S-a demonstrat că reactivitatea cenușilor poate fi îmbunătățită atât prin activarea mecanică (micșorarea dimensiunilor particulelor prin măcinare) cât și prin amestecarea cu materiale mult mai reactive cum este cazul zgurii de furnal. Astfel, în cercetările realizate de Marjanovic N. și alții [161], s-au investigat, prin comparație, două sisteme realizate din cenușă volantă activată mecanic și cenușă volantă amestecată cu zgură de furnal. Pentru studiu, s-a activat mecanic cenușa într-o moară planetară cu bile iar amestecul obținut din cenușă și zgură s-a realizat în diferite proporții ((FA/(FA+BFS)=1; 0,75; 0,50; 0,25; 0). Activatorul alcalin utilizat a fost o soluție de silicat de sodiu cu raportul $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, $M_s=1$ și 1,5, și concentrația silicatlui de sodiu =10% Na_2O și o temperatură de tratare de 90°C pentru 4h respectiv, 24h. Probele au fost analizate microscopic (SEM), elemental (EDS) și testate la rezistența la compresie. Rezultatele obținute au evidențiat faptul că probele cu diametrul mediu al particulelor mic au o reactivitate mai mare ceea ce determină o valoare crescută a rezistenței la compresie. De asemenea, prin comparație s-a observat că activarea mecanică a cenușii a determinat formarea unui material omogen în comparație cu cenușa neactivată mecanic. În cazul activării mecanice a cenușii, s-au obținut produși de reacție cu un raport Al/Si mare și un gel de tip N-A-S-H (N= Na_2O , A= Al_2O_3 , S= SiO_2 , H= H_2O). În acest caz, rezistența la compresie cu valoarea cea mai ridicată a fost obținută pentru un raport Al/Si~40 și raportul de Na/Al~70. Pentru probele obținute prin amestecarea cenușii cu zgură (FA-BFS), s-au obținut valori diferite datorită formării unor produși de reacție diferiți. Pentru proba FA/(FA+BFS)1 produsul de reacție rezultat a fost majoritar un gel de tip N-A-S-H (hidrat de silico-aluminat de sodiu), în timp ce pentru proba FA/(FA+BFS)0, produsul de reacție principal a fost un gel de tip C-A-S-H (C= CaO , A= Al_2O_3 , S= SiO_2 , H= H_2O). Prin amestecarea celor două tipuri de cenuși, s-a obținut un optim al rezistenței la compresie pentru un raport Ca/Si~0,40 și Al/Si de ~0,20.

Un factor important care influențează proprietățile geopolimerilor este temperatura de tratare, la care are loc procesul de geopolimerizare. Arioiz E. și alții [162], au investigat efectul temperaturii de tratare asupra proprietăților unor probe de geopolimer realizate din cenuși activate alcalin cu o soluție obținută prin amestecarea unei soluții de hidroxid de sodiu 8M cu o soluție de silicat de sodiu. Temperatura de tratare a fost de 80°C pe o durată de timp diferită (6h, 15h și 24h). Probele au fost supuse analizelor (XRD, FTIR, SEM) iar determinarea rezistenței la compresie s-a efectuat după o perioadă de menținere la uscare/întărire de 7 și 28 de zile. Cea mai bună valoare a rezistenței la compresie (40,35 MPa) a fost obținută pentru proba testată la 28 zile, tratată la temperatura de 80°C timp de

24 h, deși la analiza privind microstructura, XRD și FTIR nu s-au observat schimbări semnificative față de proba menținută la tratament timp de 15 h la temperatura de 80°C.

Cercetările efectuate de către Rickard Daw., și alții [163], s-au concentrat asupra unui geopolimer structurat celular, obținut din trei tipuri de cenuși activate alcalin cu soluție de silicat de sodiu ($\text{SiO}_2 = 29,4\%$; $\text{NaOH} = 14,7\%$ și $\text{H}_2\text{O} = 55,9\%$ procente de masă) sau soluție de aluminat de sodiu ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 19\%$; $\text{NaOH} = 25,5\%$ și $\text{H}_2\text{O} = 55,5\%$ procente de masă) și un geopolimer la care s-au adăugat fibre de polipropilenă monofilament la o concentrație de 0,25% (procente de masă). Pentru realizarea porilor s-a adăugat aluminiu metalic (0,05% procente de masă). Rezultatele au scos în evidență rezistența la foc a geopolimerilor celulari sintetizați. Astfel, probele rezultate au prezentat proprietăți diferite în funcție de grosimea stratului și de densitatea obținută. Pentru geopolimerul cu densitate scăzută și grosimea stratului de 50 mm, rezistența la foc a fost mai bună, deoarece acesta conține o cantitate mai mare de hidrați în sistem, în comparație cu geopolimerul a cărui densitate este mică, deci legăturile de hidrat din sistem sunt mai puține. Deși valorile au fost sub limitele normale pentru acest tip de geopolimer totuși aceștia, se pot utiliza la grosimi mai mari ale stratului.

1.2.10. Geopolimeri realizați din alte material

Tehnica geopolimerizării este o tehnică care permite oricărei surse de material silico-aluminos activat alcalin să devină un geopolimer. Cum sursele de aluminați și silicați din deșeuri sunt diverse și materialele geopolimerice rezultate vor fi realizate din surse diverse. Proprietățile fizice, chimice și mecanice ale reziduurilor trebuie să îndeplinească criteriile de calitate care să le permită refolosirea. Luând în considerare faptul că s-au realizat studii de specialitate privind geopolimerizarea ca tehnică de obținere a materialelor cu potențial cementitic, au fost studiate, ca atare, doar acele surse care prezintă importanță ecologică și economică deosebită. Ținând cont de aceste aspecte, vor fi tratate ca precursori pentru obținerea geopolimerilor, doar metacaolinul și deșeurile din construcții.

Metacaolinul este un material amorf obținut prin calcinarea caolinitului la temperaturi de peste 650°C [164] sau prin calcinarea pastei rezultate de la obținerea hârtiei [165] la temperaturi cuprinse între 650°C și 750°C. În condiții de laborator, metacaolinul se obține în cuptorul de calcinare cu care este dotat laboratorul dar, la scară largă, acesta se obține în cuptoare asemănătoare cu cele în care se fabrică clincherul pentru cimentul Portland dar în condiții diferite.

1.2.11. Proprietățile fizice ale metacaolinului

Conform studiilor realizate de echipa cercetătorului Peys A. [166], proprietățile fizice ale metacaolinului sunt redată în tabelul următor, Tabel 1.7:

Tabel 1.7. Proprietățile fizice ale metacaolinului [166]

Proprietatea	Valoarea
Greutatea specifică (g/cm^3)	2,60
Densitatea în vrac (g/cm^3)	între 0,3-0,4
Forma fizică	pudră
Culoarea	aproape alb
Indicele de luminozitate	79-82

1.2.12. Caracterizarea chimică și mineralogică a metacaolinului

În ceea ce privește caracterizarea chimică a unei probe de metacaolin, în tabelul 1.8 este prezentat conținutul de SiO_2 și Al_2O_3 ale acestuia, determinate prin analiza XRF, exprimată în masă de oxizi, care sunt provenite din surse distincte:

Tabel 1.8. Conținutul de SiO_2 și Al_2O_3 în probe de metacaolin provenite din surse diferite, determinate prin analiza XRF [167].

Proba	Compoziție chimică (%)				Diametrul mediu (μm)
	SiO_2	Al_2O_3	Alți oxizi	Pierdere prin calcinare	
MK MetaStar 501	56,0	38,1	5,1	0,8	5,4
MK Argical M1200	55,0	39,0	4,9	1,0	6,5
MK MetaMax	53,0	43,8	3,1	1,0	4,4

Analiza mineralogică, calitativă a diferitelor probe de metacaolin care au fost obținute prin analiza XRD este prezentată în figura 1.10:

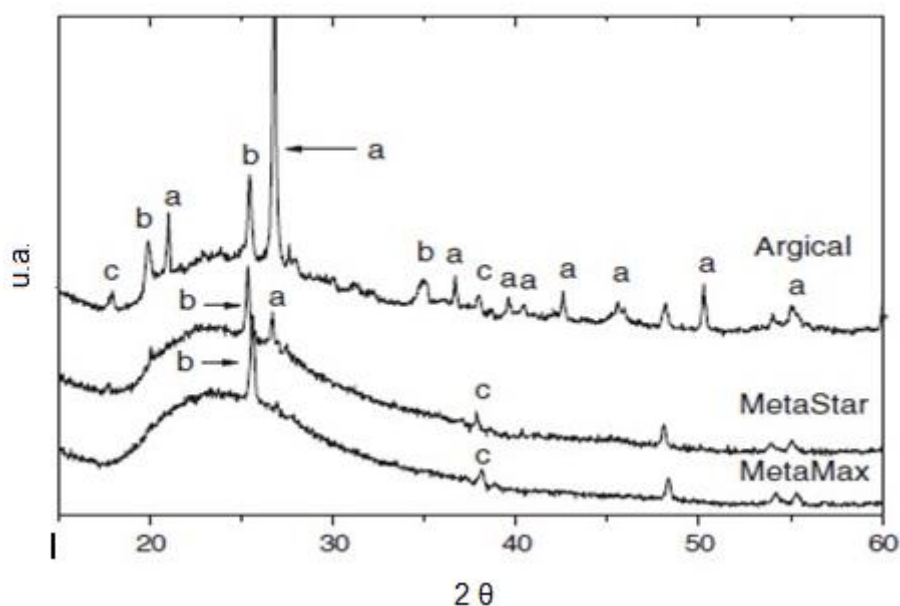


Figura 1.10. Difractograme de raze X a celor trei probe de metacaolin a=cuarț; b= SiO_2 ; c= caolinit [167]

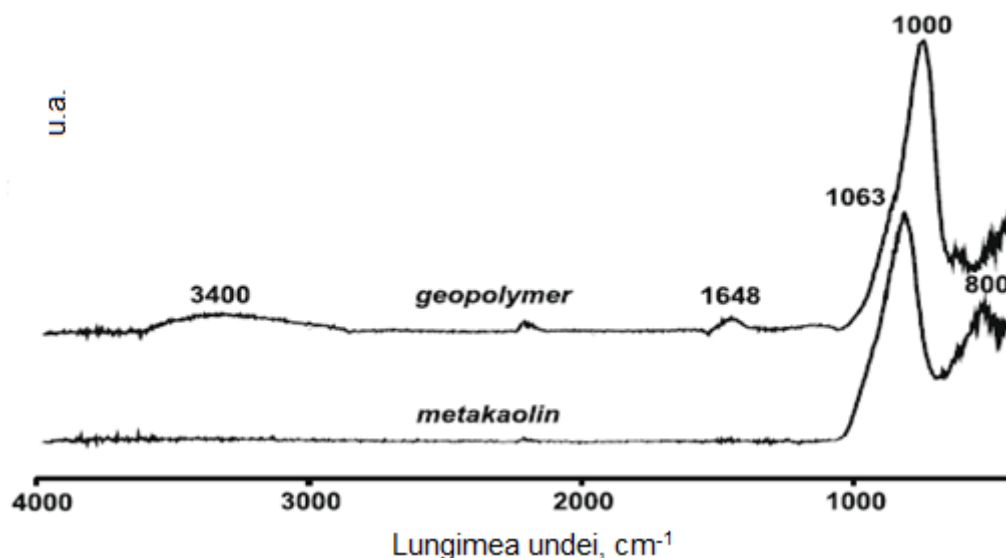


Figura 1.11. Spectrul FTIR pentru metacaolin nereactat și geopolimer pe bază de metacaolin, testat la 28 zile [168]

În urma analizării spectrului FTIR al probelor de metacaolin și geopolimer care a fost activat alcalin (NaOH cu Na_2SiO_3 și apă) s-a ajuns la concluzia că punctul de absorbantă maximă este în jurul benzii de $1300\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ datorată vibrațiilor de întindere asimetrice ale legăturilor Si-O-T (T= Si sau Al). Vibrațiile de întindere asimetrice ale benzilor 1169 și 1063 cm^{-1} sunt asociate metacaolinului ca material pur și se regăsesc în toate spectrele analizate. Celelalte benzi prezente, sunt slabe între 1116 și 1042 cm^{-1} și sunt datorate existenței în material a caolinului necalcinat, iar banda din jurul punctului de 995 cm^{-1} este datorată vibrației asimetrice a legăturilor de oxigen din tetraedrele care formează structura geopolimerului și care este cunoscută ca fiind sensibilă la variația raportului Si/Al din rețea [80,82]. Datorită prezenței silicei și a caolinului în cantități foarte mari, acest material rezidual poate fi folosit în obținerea unor materiale geopolimerice cu proprietăți deosebite.

În studiul realizat de Yao X. și alții [169], s-a studiat procesul prin care are loc fenomenul de geopolimerizare a metacaolinului prin activarea alcalină cu soluție de hidroxid de sodiu, hidroxid de potasiu sau un amestec realizat cu soluție de silicat de sodiu și silicat de potasiu. În urma analizării probelor, s-a stabilit că gradul de geopolimerizare a materialului sintetizat este influențat de temperatura de tratament a probelor, de tipul și concentrația activatorului utilizat. Astfel, s-a ajuns la concluzia că temperatura are o influență pozitivă asupra gradului de geopolimerizare, la creșterea temperaturii fiind favorizate reacțiile chimice. De asemenea, concentrația și tipul de activator influențează semnificativ gradul de geopolimerizare. La creșterea concentrației activatorului alcalin utilizat se observă un grad de geopolimerizare mai ridicat.

În lucrarea de cercetare a echipei conduse de Gharzouni A. și alții [170], s-a determinat efectul reactivității soluției de activare asupra formării geopolimerilor cu metacaolin ca material de bază. S-au activat alcalin patru probe de metacaolin cu două soluții diferite tocmai pentru a pune în valoare diferențele care pot exista la schimbarea parametrilor. Rezultatele determinărilor efectuate au evidențiat faptul că anumite specii

chimice silicatică și oxigenul liber din amestecul obținut controlează reactivitatea acestuia. Astfel, s-a observat că metacaolinul reacționează chiar și în soluții alcaline slabe. Gradul de polimerizare a amestecului în soluțiile alcaline și reactivitatea metacaolinului sunt parametrii care influențează policondensarea și implicit rezistența la compresie a materialelor obținute.

În ceea ce privește cinetica reacțiilor chimice implicate în geopolimerizarea metacaolinului Zhang Z. și alții [171], au studiat, prin comparație, termodinamica activării metacaolinului cu soluție de silicat de sodiu sau cu soluție de hidroxid de sodiu. S-a observat că din punct de vedere al reactivității metacaolinului în soluția de silicat de sodiu geopolimerul format are o structură dezordonată, iar prezența silicaturii de sodiu solubil împiedică reorganizarea locală în structura specifică de geopolimer. Având în vedere studiile anterioare, s-a observat că ionii de sodiu au o influență mai pronunțată asupra gradului de geopolimerizare decât temperatura sau concentrația activatorului alcalin utilizat. De asemenea, dimensiunea particulelor de silice din materialul precursor determină un grad mai mare de geopolimerizare ceea ce rezultă în formarea unui gel cu o structură mult mai compactă și cu rezistență la compresie mai bună.

În lucrarea realizată de Zhang Y.H. și alții [172], s-a studiat efectul temperaturii asupra proprietăților mecanice ale unui mortar geopolimeric. În lucrare, s-a observat că geopolimerul obținut rezistă la creșterea temperaturii, ceea ce confirmă capacitatea acestora de rezistență la foc, dar pe de altă parte rezistența la compresie este scăzută. Explicația dată de specialiști a fost că distrugerea microstructurii datorită temperaturii ridicate (a hidratării și a deshidratării forțate) și incompatibilitatea dintre geopolimerul de tip pastă și agregatele utilizate a determinat o rezistență la compresie scăzută a mortarului geopolimeric la temperaturi ridicate.

1.2.13 Geopolimeri realizați cu deșeuri de construcții

Deșeurile de construcții sunt generate în cantități foarte mari în orice țară civilizată din lume, de aceea orice încercare de re folosire a acestora reprezintă o alternativă ecologică la depozitare. În toate lucrările de specialitate, re folosirea deșeurilor, pune accent pe impactul ecologic (se evită depozitarea și celelalte aspecte legate de depozitare), tehnic (o nouă generație de materiale rezistente mecanic și durabile) și financiar (produse ieftine). Tehnologia de obținere, geopolimerizarea, implică costuri de producție scăzute, materie primă foarte ieftină și din abundență. Deșeurile de construcții, în funcție de conținutul silico-aluminos, sunt folosite la obținerea materialelor geopolimerice din care se realizează: cărămizi, pastă, mortar sau beton care vor fi utilizate ulterior tot în domeniul sectorului construcții.

1.2.14. Caracterizarea fizică a deșeurilor de construcții

În funcție de proveniență (deșeuri din cărămizi, deșeuri din beton) proprietățile fizice sunt diferite, dar obținerea anumitor dimensiuni ale particulelor este o caracteristică care se poate controla. În cazul unui deșeu provenit din demolarea construcțiilor civile [173], realizate din cărămizi roșii, diametrul particulelor s-a obținut prin măcinarea uscată a deșeurilor cu bile de porțelan, timp de 40 minute cu scopul de a crește suprafața specifică. În

figura 1.12 este descrisă distribuția diametrului particulelor și se observă, la studierea graficului, că diametrul mediu al particulelor este de aproximativ 20,9 μm .

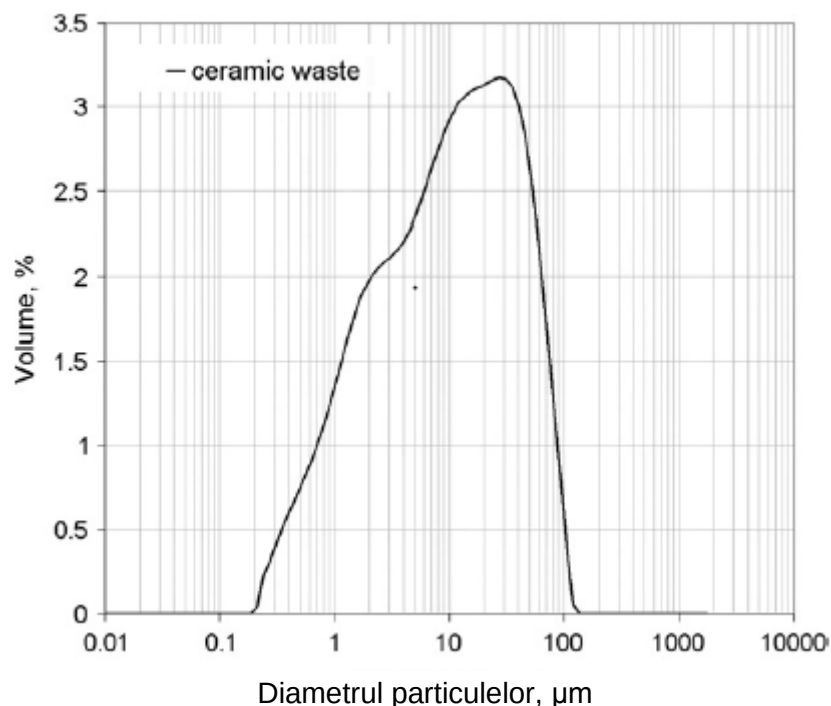


Figura 1.12. Distribuția diametrului particulelor pentru o probă de deșeu din cărămizi de construcții [173]

1.2.15. Caracterizarea chimică și mineralogică a deșeurilor de construcții

În lucrarea sa, L. Reig și alții [174], au studiat deșeurile provenite de la demolarea clădirilor. S-au efectuat mai multe seturi de analize, printre care și analiza FTIR (Figura 1.13). Scopul studiului a fost evaluarea și propunerea geopolimerizării ca principal proces prin care se poate obține un material cu proprietăți mecanice comparabile cu cele ale materialului de construcție în care cimentul Portland este folosit ca liant. În acest caz, activatorul alcalin folosit a fost hidroxidul de sodiu și silicatul de sodiu. Probele obținute, au fost tratate termic la o temperatură de lucru de 65°C pentru 7 zile și au fost folosite, pentru a compara direct materialul rezultat prin geopolimerizare cu deșeul inițial, pentru a face diferența între proprietățile inițiale și cele obținute ulterior. În urma acestui tratament, la analiza mineralogică, s-au observat particule care nu au intrat în reacție (în zona de vibrație 1145, 1084, 796-778, 697, 668, 522 și 460 cm^{-1}) s-au care au reactionat parțial, explicația fiind că aparțin cuarțului în spectrul IR, așa cum s-a raportat și în studiile altor cercetători [170]. O altă regiune cu o vibrație intensă este observată de la 950 cm^{-1} până la 1200 cm^{-1} unde se consideră de către autori ca fiind o zonă în care se suprapun diferiți compuși. În jurul benzii de 1045 cm^{-1} al deșeului inițial și la poziția benzii la 1011 cm^{-1} în cel refolosit, se presupune că se formează gelul silico-aluminos raportat de altfel și în alte studii [175] datorate formării noii rețele de Si-O-T (unde este T = Al sau Si) o nouă bandă care crește la 960 cm^{-1} .

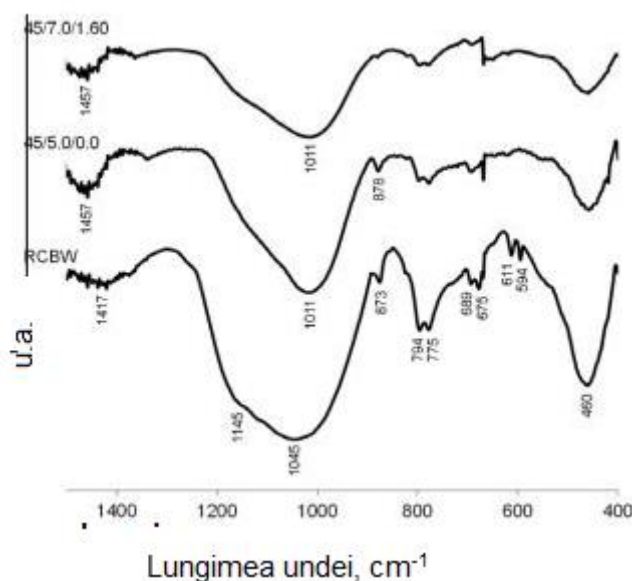


Figura 1.13. Spectrul FTIR al probelor de deșeu provenit de la demolarea construcțiilor și geopolimerii rezultați [174]

De asemenea, s-a observat că în cazul mostrei în care raportul Si/Al este mai mare, gelul format nu se distinge clar din rezultatele analizei FTIR, de aceea s-a folosit și analiza XRD. În spectrul realizat pe proba de reziduu inițială, fără adaos de activatori, banda 871 cm^{-1} și banda 1415 cm^{-1} este asociată carbonatului de calciu pur (CaCO_3) și atribuită deformărilor și respectiv vibrațiilor planelor datorate ionilor de CO_3^{2-} . Acest amănunt împreună cu faptul că pentru proba de deșeu activată doar cu NaOH intensitatea vârfului este foarte crescută, corelată de asemenea cu rezultatele obținute de la analizele SEM și XRD, scoate în evidență și prezența Natritei (Na_2CO_3). Din analiza FTIR efectuată rezultă că procesul de geopolimerizare a avut loc, concentrația activatorului alcalin precum și temperatura de tratament fiind cele care influențează atât viteza procesului de geopolimerizare cât și proprietățile materialului geopolimeric rezultat.

În studiul realizat de Komnitsas K. și alții [176], s-a studiat efectul parametrilor procesului de obținere a unui geopolimer din deșeurile de construcții asupra calității acestuia. În acest studiu, s-a investigat gradul de geopolimerizare a deșeurilor de construcții prin activarea alcalină a acestora. S-a analizat influența timpului de obținere, a dimensiunilor medii ale particulelor, temperatura de tratament precum și molaritatea soluției alcaline asupra rezistenței la compresiune. Materialele precursor pentru studiu au fost: cărămizi, tigle și beton care au fost supuse unor operații de măcinare și care apoi au fost amestecate cu soluție de hidroxid de sodiu și silicat de sodiu. De asemenea, prin comparație s-a observat că rezultate satisfăcătoare pentru rezistența la compresiune, s-au obținut pentru geopolimerii realizați din cărămizi și tigle cu 57,8 MPa și 49,5 MPa, în timp ce pentru geopolimerul realizat cu betonul refolosit valorile rezistenței la compresiune au fost scăzute, de numai, 13 MPa. Concluziile studiului au evidențiat importanța dimensiunilor particulelor. Astfel, cu cât dimensiunile particulelor constituente sunt mai mici cu atât reactivitatea materialului crește, îmbunătățind calitatea geopolimerului, ceea ce se reflectă asupra rezistenței la compresiune. Temperatura de tratament este un parametru care determină o

reactivitate mai mare a materialului de bază și care, în acest caz, a avut o influență pozitivă asupra procesului de geopolimerizare.

În concluzie, se poate preciza că, atât caracterizarea fizică a geopolimerilor obținuți din diferite surse de material silico-aluminos activate alcalin în diferite cantități, cât și caracterizarea chimică și mineralogică oferă informații valoroase cu privire la modul în care se pot obține cele mai bune proprietăți mecanice. Astfel, s-a constatat că pentru a obține o bună solubilizare a aluminiului și a siliciului din aluminații și silicații din sursa inițială de deșeu, este necesar ca această sursă să aibă un grad de mărunțire ridicat, reactivitatea amestecului crescând proporțional cu variația dimensiunilor particulelor, a concentrației soluției de activare din rețetă precum și a cantității de apă din sistem. De asemenea, cunoașterea cu exactitate a compoziției chimice reprezintă un avantaj în sensul ajustării rețetei de obținere, adăugând acele elemente și specii chimice fără de care nu se poate realiza un material cementitic cu proprietățile necesare folosirii în construcții. Compoziția mineralogică oferă informații despre mineralele existente în sistem și influența acestora în structura geopolimerului.

1.3. 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;
- perioada de menținere la întărire/uscare;
- temperatura (de tratament, rezistența la temperaturi înalte).

1.3.1. Dimensiunea medie a particulelor

În multe studii de specialitate, dimensiunea medie a particulelor este un factor determinant în ceea ce privește rezistența la compresiune. În funcție de dimensiunile particulelor se poate stabili diferența dintre un geopolimer poros, cu rezistență la compresiune scăzută și un geopolimer mai puțin poros a cărui rezistență la compresiune este mare. Astfel, pentru proba cu dimensiuni medii ale particulelor mici va rezulta o rezistență bună la compresiune iar pentru proba la care dimensiunile medii ale particulelor sunt mari, implică o porozitate ridicată, deci o rezistență mecanică scăzută. În studiul lui Rovnanik și alții [177], efectul temperaturii de tratament s-a concretizat prin creșterea dimensiunilor porilor și a volumului cumulativ de pori ceea ce a condus la reducerea proprietăților mecanice. De asemenea, echipa lui R. Arellano-Aguilar și alții [178], pentru un mortar geopolimeric realizat la 20°C cu metacaolin, microstructura probei B3 a fost densă, fără pori ceea ce a crescut valoarea rezistenței mecanice a geopolimerului respectiv. Pe de altă parte, tot în același studiu, s-a observat că pentru mortarul obținut la o temperatură de tratament de 75°C s-au format pori de aproximativ 10 μm, datorati probabil evaporării rapide a apei ceea ce a condus la creșterea bruscă a densificării liantului ca efect al temperaturii de tratament ridicate, în deplin acord cu Muniz-Villareal și alții [179]. Acesta a demonstrat că rezistența la compresiune a unui geopolimer realizat din metacaolin, în funcție de temperatura de sintetizare, este dependentă de dimensiunea porilor precum și de procentul

porozității acestuia, respectiv de volumul cumulativ de pori, cum este precizat și în alte studii [180-183].

1.3.2. Raportul Si/Al

În studiul realizat de A. Auteș și alții [184], pentru a cerceta influența raportului de Si/Al din sursa inițială asupra produsul obținut, s-au efectuat studii preliminare pe trei probe de metacaolin. Aceste probe au fost supuse calcinării în diferite condiții, tocmai pentru a scoate în valoare acest aspect. Astfel, proba de metacaolin notată MI, realizată din metacaolin foarte pur, s-a supus calcinării în cuptorul de calcinare la 750°C, timp de 4 ore. Această probă, a avut un raport de Si/Al = 1,00, pentru care s-a obținut suprafața specifică, BET, în jurul valorii de 7 m²/g și diametrul mediu al particulei de 7,5 μm. În cazul probei M-1000, cu raportul Si/Al de 1,19, proba de metacaolin a prezentat impurități, diferența în condițiile de calcinare fiind cuptorul rotativ folosit. S-a dovedit că pentru raportul de Si/Al de 1,19 comparativ cu raportul de Si/Al=1 din MI, s-a obținut materialul cu structura potrivită în care proprietățile mecanice au avut cele mai bune rezultate, respectiv 50 MPa la perioada de menținere la întărire de 7 zile pentru M-1200 și 36 MPa la perioada de menținere la întărire de 7 zile pentru proba notată MI.

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 determină o creștere a conținutului de legături Si-O-Si, legături care sunt mai puternice decât cele formate din Si-O-Al sau legăturile formate din Al-O-Al [185]. Practic însă, s-a dovedit că în proba de metacaolin notată M-1200, la un raport Si/Al de 1,19, dizolvarea este foarte rapidă și se formează doar rețeaua geopolimerului. În proba notată MI, datorită faptului că straturile de caolin sunt incomplet dehidroxilate nu are loc dizolvarea completă, amestecul final fiind o rețea geopolimerică acoperită cu un strat de soluție silicatică cu o rezistență mecanică scăzută.

Pentru proba notată M-1000, datorită fenomenului de segregare, în rețeaua geopolimerului apar straturi de oxizi de siliciu (mica) și faze bogate în Si respectiv Al fapt care conduce de asemenea la slăbirea rezistenței mecanice, cum reiese din tabelul următor:

Tabel 1.9. Proprietățile mecanice ale geopolimerilor inițiali (S) sintetizați din amestec de metacaolin cu 50% cuarț (Q) la un raport constant de Si/Al [185]

Proba	M-1000S ₁₀₀	M-1000S ₅₀ Q ₅₀	M-1200S ₁₀₀	M-1200S ₅₀ Q ₅₀	MI S ₁₀₀	MI S ₅₀ Q ₅₀
Rezistența la compresie (MPa)	40	27	55	30	44	27

1.3.3. Cantitatea de calciu

Cantitatea de calciu utilizată ca adaos în masa materialului geopolimeric a demonstrat îmbunătățirea proprietăților mecanice [158-159, 179-184] atât în cazul unui gel geopolimeric cât și pentru realizarea unei rețele de C-S-H (hidrat de calciu și siliciu). În cazul unui material geopolimeric cu metacaolin, concentrația de activator alcalin este determinantă

în formarea legăturilor C-S-H (hidrat de calciu și siliciu) în rețeaua geopolimerului. Astfel, s-a constatat că, la o concentrație scăzută a activatorului alcalin, produsul de reacție este C-S-H care se datorează unei cantități mari de ioni de calciu concentrate în rețeaua geopolimerică și a unui minim de grupări hidroxil [186], în timp ce pentru o concentrație de 10 M activator alcalin a rezultat un gel geopolimeric deoarece la o concentrație ridicată de grupări hidroxil sunt favorizate dizolvarea speciilor de silicați și aluminați și se reduce dizolvarea ionilor de calciu. În cazul materialelor geopolimerice realizate cu cenuși de termocentrală [187], menținute la întărire/uscare 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 [188], deoarece dezvoltarea structurii rețelei tridimensionale a gelului geopolimeric este împiedicată de prezența calciului. Totuși, pentru a rezolva problema efectului adaosului de calciu în rețeaua materialului geopolimeric, în ceea ce privește creșterea rezistenței mecanice, este necesară o studiere aprofundată.

1.3.4. 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 alcalini utilizați frecvent sunt: hidroxidul de sodiu sau hidroxidul de potasiu și/ sau silicatul de sodiu sau de potasiu [22-29]. În unele studii de specialitate s-a demonstrat că pentru obținerea celor mai bune caracteristici, funcție de activatorul alcalin utilizat, trebuie luați în considerare următorii factori: tipul de activator, starea fizică a activatorului (soluție sau sub formă solidă) și de cantitatea adăugată în rețeta de obținere a geopolimerului. De asemenea, s-au efectuat cercetări privind rolul cationilor alcalini care intră în componența soluției alcaline și s-a ajuns la concluzia că aceștia influențează primul stadiu de formare al liantului precum și performanța mecanică a geopolimerului obținut.

În lucrarea sa, E.D. Rodriguez și alții [189], au studiat efectul utilizării activatorilor asupra performanței unui liant nanosilicatic obținut din cenușă volantă de termocentrală activată alcalin. În acest sens, echipa de cercetători, a folosit patru soluții în care s-au dizolvat pelete de hidroxid de sodiu (99%) sau potasiu (85%) pentru a obține un raport molar de $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O} = 1,6$ (M= cationi de Na, K) în soluția alcalină rezultată. Pentru a studia efectele adăugării sursei de nanosilicat activate alcalin cu hidroxid de sodiu sau de potasiu, asupra proprietăților mecanice, s-au realizat probele astfel: s-a amestecat mecanic timp de 4 minute sursa de material silico-aluminos cu activatorul alcalin, apoi au fost introduse într-o formă cilindrică și lăsate la întărit pentru 48 de ore la o temperatură de tratament de 65°C în atmosferă cu o umiditate relativă de 90%. Rezultatele obținute în urma analizării acestor probe cu diferite tehnici, au pus în evidență faptul că, liantul obținut cu nanosilice, a determinat o întârziere a reacțiilor chimice de geopolimerizare care au avut loc, ceea ce a condus la încetinirea procesului de formare a gelului în liantul geopolimeric în comparație cu liantul obținut cu activator pe bază de sodiu, deși performanțele mecanice sunt similare. Explicația dată de autori a fost că în cazul probei activată alcalin cu nanosilice, necesarul de apă a fost mai mic și pentru că diametrul porilor probei de asemenea, a fost mai mic, ceea

ce a determinat ca eliberarea silicei din particulele solide de nanosilice să fie întârziată și prelungirea reacțiilor în proces, indiferent de natura activatorului alcalin introdus în rețetă.

Pentru probele obținute prin amestecarea cenușii volante de termocentrală cu diferite cantități de activator alcalin, concentrația soluției de NaOH utilizată în activarea alcalină a probelor a fost cea care a influențat proprietățile mecanice, respectiv rezistența la compresie a acestora. De asemenea, s-a observat, în studiu că pe lângă influența benefică pe care a fost demonstrată prin utilizarea unui activator alcalin cu o concentrație ridicată, și tipul acestuia, respectiv KOH, a fost cel care a determinat obținerea celor mai bune rezultate în ceea ce privește rezistența la compresie.

1.3.5. Perioada de menținere a probei înaintea determinării rezistenței la compresie

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

Pentru probele obținute de echipa cercetătorilor Prakash Vora și Urmil Dave [190], prin amestecarea cenușilor volante de termocentrală, soluție de activator alcalin în diferite concentrații și superplastifiant (sulfonat naftalena), perioada de menținere la întărire a fost de 24 h respectiv 48 h în cuptor, la o temperatură de tratament de 75°C. Rezultate optime, prezentate în Figura 1.14, s-au obținut pentru probele care au fost menținute la uscare/întărire pe o perioadă de 48 de ore, ceea ce înseamnă că la creșterea perioadei de menținere la uscare/întărire, rezistența la compresie a geopolimerului obținut este mai bună, ceea ce este în acord cu rezultatele obținute și în alte studii [35,36, 86,87].

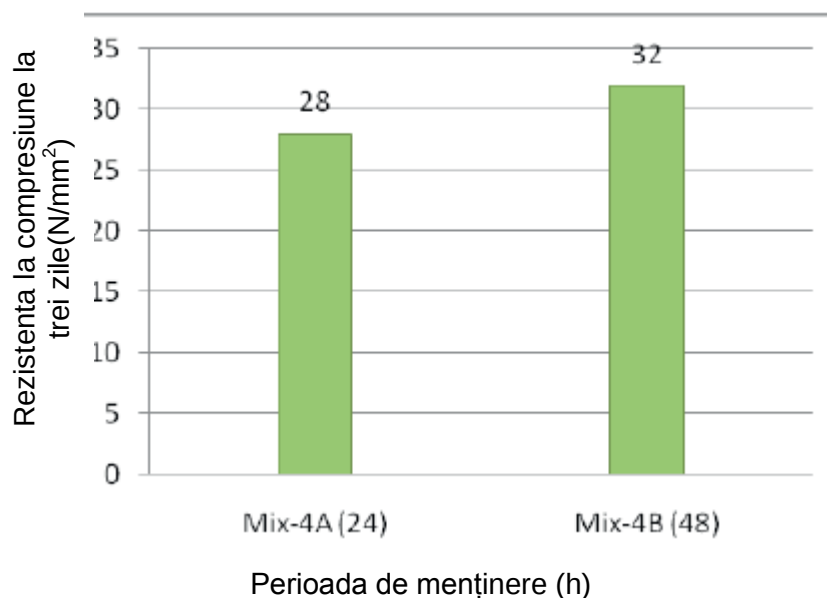


Figura 1.14. Efectul perioadei de menținere la întărire asupra rezistenței la compresie [190]

1.3.6. Temperatura

Pentru a caracteriza din punct de vedere al temperaturii un beton geopolimeric este necesar ca variațiile de temperatură care provoacă diferențe în volum să fie cât mai mici. Deoarece conținutul de apă din fiecare component scade diferit, rezultatul va fi că în toată masa betonului vor apărea fisuri ceea ce va determina o scădere a durabilității în timp. Acest fenomen implică o cercetare cât mai amănunțită a efectului temperaturii asupra betonului geopolimeric, deși s-a demonstrat că, la temperaturi relativ mici, sub 100°C, activarea alcalină a unei surse silico-aluminoase determină formarea de unități tetraedrale libere de SiO_4 și AlO_4 din care se obține o structură polimerică complexă [191] .

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, liantul (cimentul Portland) 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. Prin studierea mecanismului reacțiilor chimice care au loc și folosirea unor tehnici analitice performante se obțin informații utile privind procesul de geopolimerizare precum și proprietățile produsului final.

În procesul de geopolimerizare, etapa de întărire este una dintre cele mai importante etape deoarece, în funcție de conținutul de apă existent în amestec, depind și proprietățile compoziționale și mecanice viitoare ale betonului, mortarului sau pastei obținute din cenușa volantă de termocentrală activată alcalin.

Intr-o lucrare de cercetare recentă, Gebregziabiher și alții [192] au prezentat un studiu în care s-a utilizat ca activator alcalin, o combinație de cinci soluții de hidroxid de sodiu cu un raport cenușă/activator alcalin egal cu 2, pentru a induce cenușii volante de termocentrală folosite, proprietăți pozzolanice la temperaturi de tratare începând de la cea a mediului ambiant la 50°C, 60°C, 70°C și până la 80°C. După șapte zile de menținere la întărire în condițiile de temperatură amintite, s-a ajuns la concluzia că pentru proba întărită la 60°C s-a obținut cea mai bună valoare a rezistenței la compresiune (67,04 MPa). Valoarea obținută se încadrează în limitele obținute și de alți cercetători [37, 38, 45, 46], în timp ce pentru proba întărită la temperatura ambiantă, valoarea înregistrată pentru rezistența la compresiune a fost cea mai mică, de numai 22,9 MPa.

1.4. 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 acestui proces de geopolimerizare 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. Deși s-au realizat studii pe minerale naturale cu un conținut ridicat de Si și Al [193] și s-au obținut rezultate foarte bune, totuși privind prin prisma economisirii resurselor naturale și nu numai, re folosirea reziduurilor de producție, bogate în silico-aluminați, provenite din diferite sectoare industriale se impune în prezent și în viitor. Principalele sectoare industriale în care reziduurile de producție sunt o bogată sursă de

silico-aluminați sunt: sectorul metalurgic (zgura de furnal, oțelărie), sectorul minier (steril rezultat în urma extragerii/recuperării elementelor pure), sectorul de producere a energiei electrice (cenușa volantă de termocentrală), sectorul municipal (nămolul rezultat prin decantarea apei menajere) și nu în ultimul rând sectorul de construcții (reziduuri din demolări). În ceea ce privește aplicațiile în construcții ale geopolimerilor obținuți acestea sunt în: obținerea cimentului/ lianților, cărămidilor, betonului și a pastei sau mortarului.

1.4.1. Obținerea cimentului/liantului geopolimeric

Este foarte cunoscut faptul că în realizarea cimentului Portland se consumă o cantitate foarte mare de energie în procesul de fabricație [194] și, în același timp, se eliberează în mediu o cantitate foarte mare de dioxid de carbon [195], cel mai cunoscut gaz cu efect de seră. Ținând cont de aceste două aspecte, și luând în considerare faptul că, în sectorul construcții cererea de ciment este foarte mare datorată ritmului de construire alert, realizarea unui ciment geopolimeric din reziduuri de producție, poate rezolva unele probleme de mediu și chiar economice. Obținerea unui ciment geopolimeric din reziduuri, la o temperatură inferioară celei de obținere a cimentului Portland, o amprentă de dioxid de carbon înjumătățită sunt doar o parte din beneficiile pe care le oferă obținerea cimentului geopolimeric .

Reziduurile de producție care s-au folosit pentru realizarea cimentului/liantului geopolimeric, studiate în literatura de specialitate sunt: cenușa volantă de termocentrală, zgura de furnal granulată, caolinul și metacaolinul, nămolul roșu, deșeurile din construcții, precum și altele neprecizate în acest studiu. S-au realizat mai multe încercări de obținere a geopolimerilor de tip liant pentru care s-a modificat rețeta în funcție de cei mai importanți factori (cantitatea de sursă de material silico-aluminos; cantitatea și tipul de activator alcalin; temperatura de tratare și timpul de menținere) factori care contribuie la obținerea celor mai bune proprietăți fizice, chimice și mecanice care fac din materialul geopolimeric rezultat un material accesibil.

1.4.2. Geopolimeri folosiți în obținerea cărămidilor

Una din alternativele refolosirii nămolului roșu în cantități foarte mari este industria materialelor de construcții, în special industria ceramicii. O tehnologie de obținere a cărămidilor roșii, folosite în construcții civile și industriale, din deșeu bauxitic (n.n. nămolul roșu) și argilă este prezentată în lucrarea cercetătorilor L. Șerban și D.C.Hâncu [196] și are următoarele faze, redată în figura 1.15:

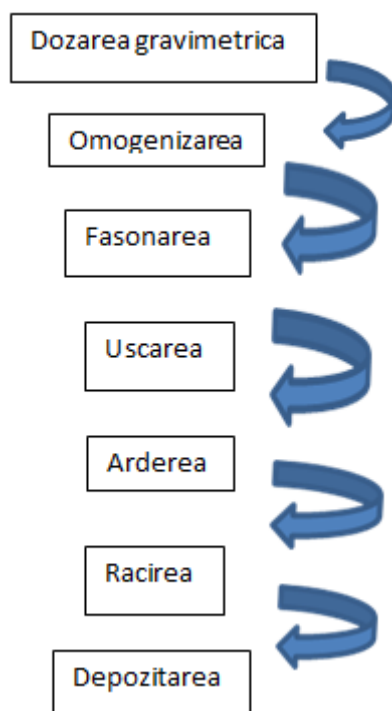


Figura 1.15. Schema bloc a fluxului tehnologic de obținere a cărămidelor roșii folosind ca material de adaos nămolul roșu [196]

1.4.3. Geopolimeri folosiți pentru obținerea betonului

Betonul geopolimeric conține un polimer anorganic ușor, de înaltă rezistență, care poate înlocui cu succes betonul normal. Principala diferență între betonul normal și un beton geopolimeric constă în faptul că betonul normal utilizează cimentul Portland obișnuit (OPC) ca un liant, al particulelor din agregatul adăugat în beton, în timp ce betonul geopolimeric folosește un amestec realizat prin combinarea unei soluții puternic alcaline cu un material solid silico-aluminos (care poate fi un deșeu) ca liant; sau chiar se poate obține un material de construcție de tip compozit asemănător betoanelor, dar care au aplicabilitate în domenii bine stabilite. Betonul geopolimeric se regăsește în multiple aplicații deoarece cererea pentru un material de construcție verde și durabil crește în fiecare an. Datorită unei varietăți de proprietăți, betonul geopolimeric are multe domenii posibile de aplicare care dau acestui material un avantaj imens față de betonul standard. Important de reținut este faptul că un singur amestec de beton geopolimeric nu va avea în mod obligatoriu toate proprietățile necesare pentru fiecare dintre următoarele aplicații: construcția și repararea de autostrăzi, drumuri comunale sau piste de aeroport, deoarece proprietățile finale ale betonului geopolimeric sunt în funcție de natura materialului de bază utilizat, de concentrația și tipul de activator, temperatura de obținere sau perioada de menținere la întărire și de aplicabilitatea acestuia. Astfel, un exemplu de utilizare a betonului geopolimeric poate fi în construirea de piste pentru avioane, deoarece în timpul decolării acestora se degajă o cantitate mare de căldură iar betonul obținut cu ciment Portland are dezavantajul că nu suportă variații mari ale temperaturii, și supus șocului termic se dezintegrează. De asemenea, în acest caz este necesar ca timpul de întărire să fie scurt. În Statele Unite, armata folosește deja un astfel de beton geopolimeric realizat cu cenușă care îndeplinește aceste criterii [197].

Aplicații ale geopolimerilor în alte domenii de activitate includ: stabilizarea/ imobilizarea deșeurilor periculoase [199], absorbant pentru vopsele din medii apoase [200] sau ca material pentru reabilitarea infrastructurilor [201]. Geopolimerii pot fi folosiți pentru a obține biomateriale [202], în literatura de specialitate fiind realizate studii și aplicații de implant unde testele de bioactivitate au arătat o tendință scăzută de solubilizare a ionilor.

Geopolimerii compoziți au trei proprietăți principale care îi fac superiori compozitelor cu matrici ceramice, materialelor plastice și materialelor compozite organice și anume:

- 1) Geopolimerii sunt foarte ușor de realizat și nu necesită căldură mare.
- 2) Compozitele geopolimerice au o toleranță la căldură mai mare decât compozitele organice. Testele efectuate pe compozite geopolimerice pe bază de carbon au arătat că nu vor arde, indiferent de câte ori s-ar putea să fie încercat la aprindere.
- 3) Proprietățile mecanice ale compozitelor geopolimerice sunt la fel de bune ca cele ale compozitelor organice. În plus, geopolimerii rezistă la toți solvenții organici (sunt afectate doar de acidul clorhidric tare).

Studiul durabilității materialelor geopolimerice în diverse medii agresive este o problemă complexă și necesită multe investigații, luând în considerare diferiți parametri (cum ar fi natura și pH-ul soluției de acid, compoziția materiei prime, durata și metoda de obținere aplicată).

1.5. 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 (cenușa volantă de termocentrală, șlamuri sau prafuri) pentru că au în compoziția lor silicați, aluminați și/sau 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 izolan sau material pentru sechestrarea metalelor radioactive.

3) În literatura de specialitate s-au realizat foarte multe studii privind obținerea și caracterizarea geopolimerilor realizați din deșeuri cum ar fi: zgura de furnal granulată, nămolul roșu, cenușa volantă de termocentrală, metacaolinul sau deșeuri provenite din construcții.

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 la întărire/uscare și temperatura de sinteză.

5) Obținerea din reziduuri de producție, prin procesul de geopolimerizare, a unor materiale ce conțin geopolimeri care pot fi folosite în construcții are un impact puternic asupra sectorului construcții atât din punctul de vedere al protejării mediului cât și din punct de vedere economic.

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. Tehnologia geopolimerizării permite reutilizarea acestor reziduuri de producție în sensul transformării acestora în produse utile prin care se realizează economii de energie și de materii prime naturale.

Pentru analiza materiilor prime folosite pentru obținerea unui material de tip geopolimer, s-a utilizat aparatura și instalațiile 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 Politehnice din București. Astfel, analize precum determinarea distribuției și dimensiunilor particulelor, difracția de raze X, Transformata Fourier în infraroșu s-au realizat în cadrul Departamentului de Geologie al Universității Catolice din Leuven, iar analize pentru determinarea compoziției chimice oxidice prin spectroscopia de fluorescență cu raze X, XRF, determinarea conținutului de Si și Al prin spectroscopia cu emisie optică cu plasmă cuplată inductiv (ICP-OES), determinări morfo-structurale prin microscopie electronică de baleiaj, s-au realizat în cadrul Departamentului de Metalurgie și Materiale al Facultății de Metalurgie și Știința Materialelor al Universității Catolice din Leuven, sub îndrumarea directă a cercetătorului Yiannis Pontikes și a profesorului Bart Blanpain. În cadrul laboratoarelor Universității „Dunărea de Jos” s-au realizat determinări termogravimetrice precum și analize morfologice și structurale prin microscopia electronică de baleiaj. Analize precum rezistența la compresie au fost realizate atât în laboratoarele Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare și Protecția Mediului din București cât și în cadrul laboratoarelor din Universitatea Catolică din Leuven, Belgia, folosind aceeași parametri de testare.

2.2. Materiale pulverulente folosite pentru sinteza geopolimerilor

2.2.1. Zgura de furnal granulată

În scopul refolosirii zgurii de furnal granulate în sectorul construcții, s-au realizat foarte multe studii în care s-a evidențiat calitatea materialului obținut. În ultimii ani, mai multe echipe de cercetători, au obținut rezultate deosebite în ceea ce privește geopolimerizarea zgurii de furnal cu diferite adaosuri de cenușă volantă de termocentrală [203-206] sau de nămol roșu [207]. Având în vedere acest aspect, utilizarea zgurii de furnal granulate ca material de bază în procesul de sinteză a unui liant geopolimeric cu caracteristici cementitice, a prezentat un interes deosebit pentru elaborarea acestei lucrări.

În funcție de procedeul de elaborare a fontei și de metoda de răcire, zgura rezultată, are o compoziție chimică diferită bazată, în principal, pe sistemul cuaternar $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$. În ceea ce privește compoziția mineralogică, zgura de furnal are o cantitate mare de Gehlenit ($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) și Akermanit ($2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$) alături de alte forme de silicat de calciu [208]. De asemenea, în funcție de minereul folosit și de procedeul de obținere

utilizat, zgura de furnal granulată prezintă un conținut ridicat de fază sticloasă, clasificată ca fiind un material hidraulic cu energie latentă [209].

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

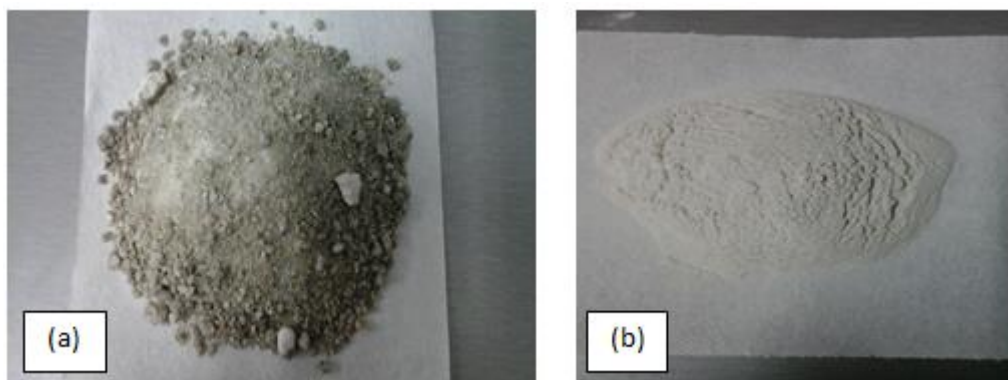


Figura 2.1. Probă de zgură de furnal granulată nepreparată (a) și probă de zgură de furnal granulată măcinată și sitată la 80 μ m (b)

Din Figura 2.1. se observă că în urma operațiilor de măcinare și sitare, dimensiunile particulelor constituente s-au micșorat, de asemenea, culoarea s-a schimbat din culoarea gri preponderentă, într-o nuanță albicioasă, datorată prezentei în cantitate mare, de aproximativ 60% (procente de masă) a oxizilor de siliciu și de calciu care au o culoare deschisă (albă).

2.2.2. Nămolul roșu

Nămolul roșu, șlamul sau sterilul bauxitic este un deșeu rezultat în urma procesului de obținere a aluminei din bauxită. După parcurgerea etapelor procesului de extragere a aluminei (Al_2O_3), va rezulta ca subprodus și nămolul roșu. Acesta, aflat în stare semi-solidă imediat după filtrare, este puternic alcalin ($\text{pH} = 10,5 - 13$) și are un conținut ridicat de apă și de metale grele ceea ce face ca reutilizarea să fie limitată. Prin folosirea nămolului roșu ca material de adaos la obținerea diferitelor materiale cementitice geopolimerice, se face o economie de resurse naturale și un pas în soluționarea problemei de mediu pe care o ridică depozitarea acestuia (transportul de particule în suspensie, infiltrarea unor substanțe în pânza freatică, etc.) [210].

Nămolul roșu care s-a folosit în cercările experimentale, a fost adus de la Combinatul de fabricare a aluminei prin procedeul alcalin umed Bayer, ALUM Tulcea, respectiv din halda aferentă acestui combinat. Materialul achiziționat, a fost adus în stare solid-prăfoasă, de culoare roșu-cărmiziu, culoare datorată cantității ridicate de oxizi de fier, în mod deosebit Fe_2O_3 (hematit) sulfat de fier și silico-aluminați, dioxid de titan și altele. În literatura de specialitate este subliniat faptul că dimensiunea particulelor este caracteristică fiecărui tip de minereu de bauxită și variază între limitele 100 milimetri și 200 micrometri, iar faza solidă reprezintă 20% până la 80% din cantitatea totală de nămol roșu generat [112]. În sectorul construcții, nămolul roșu este folosit în cantități mari, alături de alte deșeuri, pentru obținerea de: liant [211], mortar [212], beton [213], țigle [214], pavele, [215] sau agregat în

materiale de construcții [216], dar în procent foarte mic în raport cu cantitatea generată. În Figura 2.2, este prezentată producția mondială de nămol roșu din perioada 1900-2000 care depășește 120 MT (milioane de tone), anual [217].

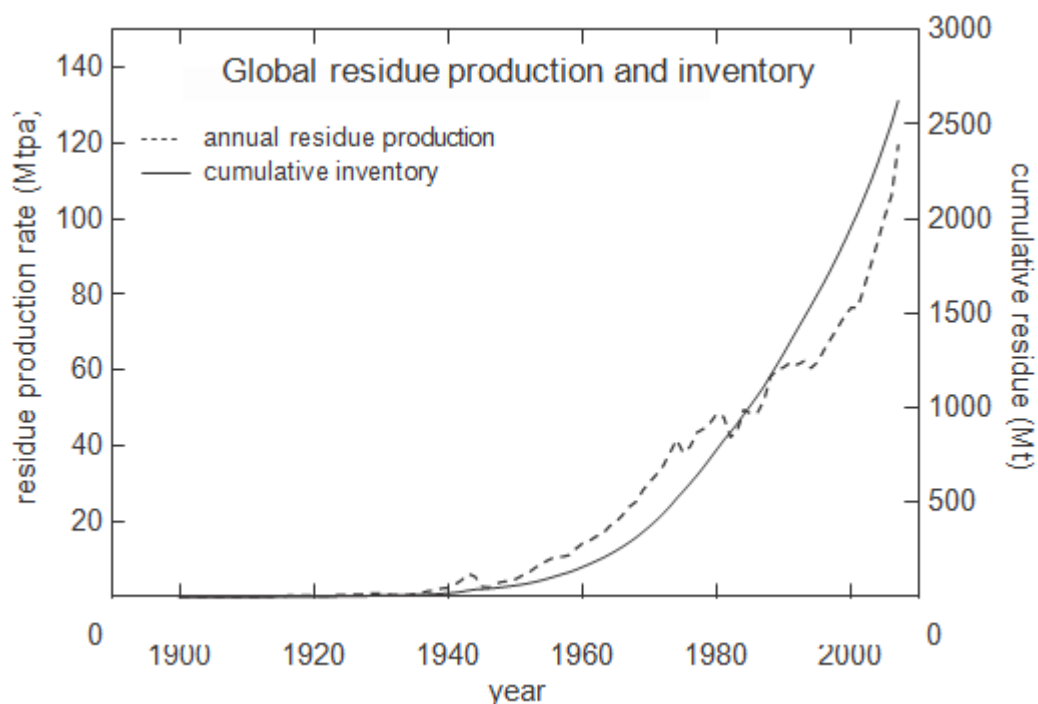


Figura 2.2. Producția mondială și inventarul producției de nămol roșu din perioada 1900-2000 [217]

De asemenea, în acest studiu s-a utilizat și nămol roșu care s-a calcinat pentru a observa influența calcinării asupra proprietăților fizice, chimice, morfo-structurale și mecanice ale geopolimerilor obținuți.

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

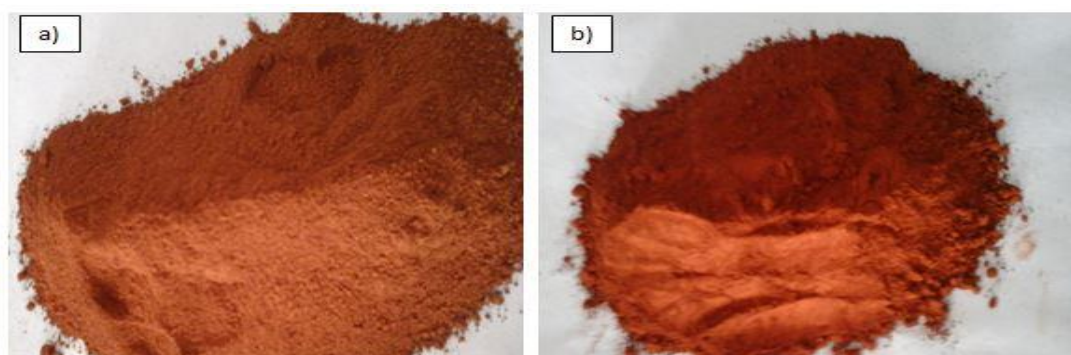


Figura 2.3. Mostră de nămol roșu necalcinat (a) și calcinat la 600°C(b)

Legislația de mediu actuală impune reglementări drastice în privința modului de eliminare fără a trata sau prelucra deșeurile. Nămolul roșu fiind un deșeu cu tratament restrictiv, intră sub incidența acestor reglementări. Ținând cont de acest aspect depozitarea acestuia în orice condiții este interzisă [7, 210]. Sectoarele de activitate în care deșeul bauxitic, respectiv nămolul roșu poate fi reutilizat sunt numeroase, totuși, nu există o tehnologie prin care reciclarea nămolului să poată satisface toate cerințele în ceea ce privește protecția mediului.

2.2.3. Cenușa din paie de grâu

Deoarece România este o țară preponderent agrară și suprafața cultivată cu cereale este mare, deșeurile care provin din arderea necontrolată a paielor rezultate în urma recoltării grâului, prezintă o sursă de poluare a mediului înconjurător. Cenușa folosită în cercetările experimentale, obținută prin arderea controlată a resturilor vegetale rezultate în urma recoltării grâului și cenușa obținută prin arderea cărbunilor din vatră (eng. *bottom ash*) au compoziția chimică asemănătoare. Există studii experimentale care atestă folosirea cenușilor din cărbune [218] ca material de adaos în realizarea lianților geopolimerici cementitici și ținând cont de faptul că au compoziția chimică asemănătoare, s-a luat în calcul folosirea cenușii din paie de grâu în acest studiu. Tabelul 2.1 cuprinde compoziția chimică oxidică a cenușii din cărbune colectată din vatra cuptorului (eng. *Bottom ash*, BA) și compoziția chimică oxidică a cenușii din paie de grâu din studiu (CPG).

Tabel 2.1. Compoziția chimică oxidică a cenușii de la vatra incineratorului (BA) și a cenușii din paie de grâu [218]

Oxizi	Compoziția chimică (%)	
	CPG	BA
SiO ₂	53,13	54
Al ₂ O ₃	3,45	25
Fe ₂ O ₃	2,75	4
Na ₂ O	-	3
CaO	5,21	5
K ₂ O	28,27	1
TiO ₂	-	2
MgO	1,99	2
P ₂ O ₅	2,15	1
SO ₃	<0,1	0
LOI*	2	2

*Pierdere prin calcinare (eng. *LOI*)

Din tabelul 2.1. se observă că oxidul de siliciu, SiO₂ este în procent de 54% în BA (cenușa de la baza incineratorului) și 53,13% pentru CPG (cenușa din paie de grâu); CaO este în procent de 5% pentru BA și 5,21% pentru CPG; conținutul de oxizi de fier, Fe₂O₃ aproximativ egal cu un procent de 4% pentru BA și 2,75% pentru CPG; conținutul de MgO de asemenea este egal cu valoare 2 % pentru ambele cenuși. Diferența este foarte mare în cazul K₂O la care conținutul de BA are un procent de 1% în comparație cu CPG cu un conținut de 28,27%.

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).

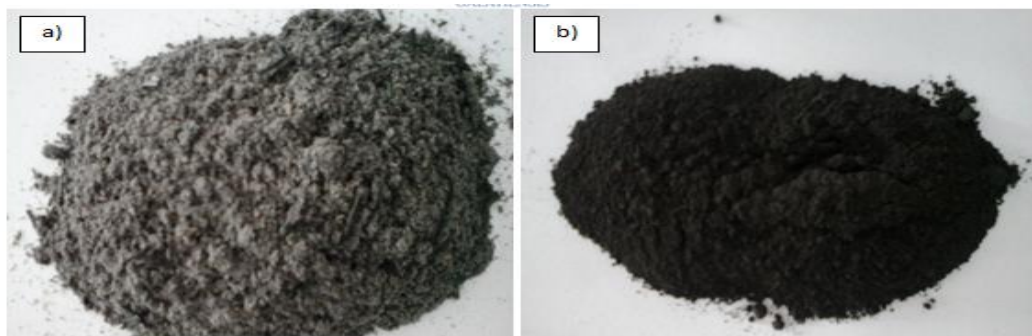


Figura 2.4. Mostră de cenușă nemăcinată a) și cenușă măcinată b)

Se observă diferența de culoare apărută în cazul mostrei de cenușă macinată și sitată comparativ cu cenușă brută. Diferența dintre culoarea gri a cenușii inițiale și culoarea neagră a cenușii măcinate și sitate, se explică prin faptul că în urma măcinării particulele de K_2O , care au culoarea neagră și sunt în proporție de 28,27% (procente de masă) din masa totală, s-au dezintegrat și au schimbat culoarea mostrei.

2.3. Activatori alcalini utilizați la sinteza geopolimerilor

În literatura de specialitate, activatorii alcalini ai materiilor prime utilizați în vederea obținerii unui geopolimer sunt alcalii caustici sau săruri alcaline. Glukhovsky [18], a realizat o clasificare a acestora în funcție de compoziția chimică. Astfel, alcalii caustici (MOH), silicații ($M_2O \cdot nSiO_2$), aluminații ($(M_2O \cdot nAl_2O_3)$), alumino-silicații ($M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2-6)SiO_2$) sau săruri ale acizilor nonsilicatici (M_2SO_4) sunt cele mai des întâlnite forme de activatori alcalini. Dintre aceștia, s-au selectat pentru studiu $NaOH$ și Na_2SiO_3 deoarece a fost demonstrat în studiile anterioare [22-28], că prin activarea alcalină a unor materiale cementitice cu aceste tipuri de activatori alcalini s-au obținut rezultate foarte bune și de asemenea, pentru că sunt disponibile pe piață la un preț de cost scăzut. Indiferent de forma sub care este achiziționat (pelete, granule sau pudră), hidroxidul de sodiu are aceeași compoziție chimică (99% puritate). Apa de sticlă sau silicatul de sodiu, este comercializat sub formă de pudră sau de lichid, în diferite concentrații ale dioxidului de siliciu, Si_2O și respectiv ale oxidului de sodiu, Na_2O .

Soluțiile alcaline folosite în cercetările experimentale (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 $20^\circ C$ și umiditate de aproximativ 50%. Amestecul de $Na_2SiO_3/NaOH$ (50% procente de masă) a fost păstrat în etuvă la $60^\circ C$ pentru a se evita decantarea silicatlui de sodiu. Înainte de utilizarea amestecului de $Na_2SiO_3/NaOH$, 50% procente de masă fiecare, acesta a fost lăsat să se răcească până la temperatura mediului ambiant.

2.3.1. Pregătirea soluției de $NaOH$

Soluția de $NaOH$ utilizată pentru efectuarea experimentelor s-a obținut în laborator prin dizolvarea peletelor de hidroxid de sodiu, în apă distilată pentru a obține soluții cu

diferite concentrații (3M, 5M, 8M, și 10M). Diluarea unei soluții concentrate de NaOH se poate realiza după formula [219]:

$$D = A (B-C)/C \quad (3)$$

unde: A = greutatea specifică a soluției concentrate;

B = % din soluția concentrată de NaOH;

C = % NaOH în soluția dorită;

D = volumul de apă adăugat pentru fiecare volum de soluție concentrată.

Deoarece în momentul dizolvării, peletelor de NaOH se eliberează o cantitate mare de căldură este recomandată precauția în realizarea soluției.

2.3.2. Pregătirea amestecului de NaOH/Na₂SiO₃

Silicatul de sodiu a avut următoarea compoziția chimică: SiO₂ reprezentând 28,5% (procente de masă), Na₂O 8,5 % (procente de masă), H₂O 63% (procente de masă), iar densitatea de 1,38 g/mL la un raport SiO₂/Na₂O = 3,35. Cele două soluții s-au amestecat respectând proporția de 50% procente din masa de soluție de NaOH și 50 % procente din masa de Na₂SiO₃. S-a utilizat acest amestec deoarece s-a demonstrat în studii anterioare [187] că materialul rezultat din zgura de furnal granulată activată alcalin cu acest amestec a avut rezistența la compresiune mai mare în comparație cu cel rezultat din zgura activată alcalin cu soluție de NaOH. De asemenea, s-a observat că silicatul de sodiu utilizat ca singur activant, fiind mai vâscos are o reacție rapidă cu materialul prăfos, zgura de furnal, ceea ce determină o creștere a necesarului de lichid, iar materialul final rezultat este casant.

2.4. 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. În urma calcinării, dimensiunile medii ale particulelor au scăzut cu 20% față de dimensiunile medii ale particulelor nămolului roșu necalcinat. S-au realizat aceste operații și cu scopul de a facilita analiza proprietăților geopolimerilor în funcție de dimensiunile particulelor solide care s-a dovedit un parametru cu o influență importantă asupra caracteristicilor acestora [183-186].

2.4.1. Măcinarea și sitarea

O primă operație la care au fost supuse materialele solide a fost operația de măcinare mecanică cu scopul de a micșora dimensiunile particulelor. Măcinarea zgurii de furnal granulată s-a realizat în moara cu bile de tip PM 400 în recipiente de ZrO₂ cu capacitatea de 10g/cm³ în laboratoarele Universității Catolice din Leuven. Bilele utilizate la măcinarea materialului sunt realizate tot din ZrO₂, diametrul unei bile fiind de 5 mm. Raportul dintre cantitatea de pudră și cantitatea de bile a fost de 8:1 iar viteza de măcinare s-a presetat la 200 rpm pentru o perioadă de 4 h. Pentru a evita aderarea pudrei la suprafața bilelor s-a adăugat în moară o cantitate de 1ml etanol. Pudra obținută a fost păstrată în

recipiente din mase plastice închise ermetic pentru a se evita contactul pudrei cu vaporii de apă din atmosferă și formarea aglomeratelor de Ca(OH)_2 [220].

Reducerea dimensiunilor particulelor de zgură, nămol roșu și cenușă din paie de grâu s-a realizat în moara cu rotor de tip Retsch ZM 100, prezentată în Fig. 2.5, care are un sistem de măcinare și sitare încorporat, pudra obținută în urma măcinării fiind adusă la un diametru mediu de 80 μm .



Figura 2.5 Moară cu rotor de tip Retsch ZM 100

Sitarea materialului solid s-a realizat și manual, la dimensiunea de 80 μm , pe un set de site Retsch cu diametrul sitei de 200/203 mm și înălțimea acesteia de 50 mm.

2.4.2. Calcinarea

Calcinarea în cazul cenușii s-a realizat la o temperatură de lucru de 500°C pe o durată de 6 h cu o rată de încălzire de 10°/min și răcire odată cu cuptorul, iar pentru nămolul roșu, calcinarea s-a efectuat la o temperatură de lucru de 600°C, pe o durată de 5 h cu o rată de încălzire de 10°/min și răcire odată cu cuptorul, în cuptorul de calcinare tip Nabertherm, prezentat în Fig. 2.6.



Figura 2.6 Cuptor de calcinare tip Nabertherm [221]

2.4.3. Pregătirea probelor pentru testare

Deoarece s-a urmărit obținerea unui material de construcție în care geopolimerul să îndeplinească rolul de liant, a fost necesară testarea pe probe solide a materialelor pulverulente activate alcalin sub formă de pastă. Pentru aceasta, s-au realizat probe numai din zgură de furnal granulată, din nămol roșu sau cenușă din paie de grâu (Fig. 2.7) care au fost obținute prin activarea alcalină cu soluție de NaOH în diferite concentrații, respectiv de 3M, 5M, 8M și 10M.

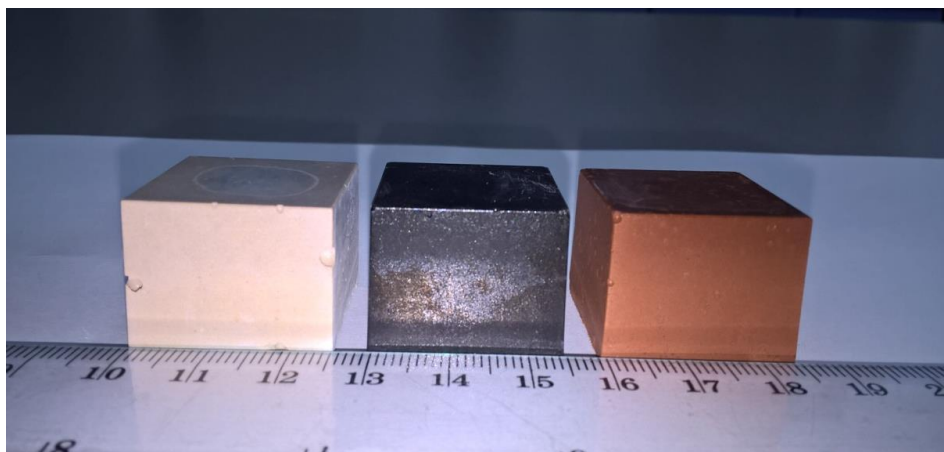


Figura 2.7 Probe de material de construcții cu diverse conținuturi de geopolimer (drept liant), de la stânga la dreapta zgură de furnal granulată, cenușă din paie de grâu, nămol roșu, activate alcalin cu soluție de NaOH 8M

De asemenea, s-au realizat diferite rețete în care s-a variat proporția de zgură, cenușă și/sau nămol roșu care s-au activat alcalin cu soluție de NaOH sau cu un amestec de soluții format din NaOH/ Na_2SiO_3 în proporție de 50% (procente de masă). Pentru toate probele realizate raportul solid/lichid a fost menținut constant la valoarea 0,4.

Probele au fost obținute prin amestecare manuală în cazul celor realizate dintr-un singur material solid sau cu ajutorul mixerului HOBART (Fig. 2.8) [222] pentru probele realizate după diferite rețete. Pentru toate probele, procedura de amestecare a fost următoarea: s-a combinat pudra cu soluția de activare sub amestecare continuă, pentru 5 min., în cazul probelor dintr-un singur material solid, sau după STAS-ul de obținere a betoanelor pentru probele realizate din rețetele stabilite.

Inițial, s-a obținut un material vâscos care apoi a fost turnat în forme cubice din mase plastice cu dimensiunile de 2,5 x 2,5 x 2,0 cm, care mai departe au fost supuse vibrațiilor pentru a se asigura îndepărtarea aerului introdus în probe prin amestecarea acestora.



Figura 2.8 Mixer Hobart [222]

Formele utilizate au fost prevăzute cu capac, astfel că probele de pastă obținute au fost acoperite și păstrate în aceleași condiții pe o perioadă de 7 zile sau 28 de zile și apoi au fost supuse la diferite teste.

Pentru a se asigura reproductibilitatea datelor pentru fiecare mărime determinată, s-au analizat câte trei probe.

2.5. 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. Pentru a determina densitatea materialelor utilizate în studiu, fiecare probă a fost adusă la o dimensiune medie a particulelor de 80 μm . Pentru analiză s-a folosit aparatul MicroMeritics Accupyc 1330. În urma analizei, valorile înregistrate și abaterea standard au fost înscrise în tabelul 2.2.:

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)	Abaterea 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 necalcat	2,6715	0,0029	7,3087
Nămol roșu calcat	2,8019	0,0065	7,3679

Din tabelul 2.2., în care sunt înscrise valorile densităților probelor de material și abaterea standard corespunzătoare, se observă că există o variație mică a valorilor, respectiv cea mai mică valoare este atribuită cenușii din paie de grâu cu 2,3813 g/cm^3 iar cea mai mare fiind valoarea înregistrată pentru zgura de furnal, de 2,8801 g/cm^3 . Explicația diferenței pentru valorile densităților în vrac poate fi dată de compoziția chimică diferită a materialelor analizate, respectiv de prezența mineralelor cu greutatea specifică diferite, atât în zgură cât și în nămolul roșu, cum ar fi hematitul care are o greutate specifică de 5,3 g/cm^3 .

Zgura este un material de culoare alb-gri, cu densitatea de 2,88 g/cm^3 , suprafața specifică de 4,2653 g/cm^2 și diametrul mediu al particulelor de 45,2 μm . Cenușa din paie de

grâu are culoarea gri deschis, iar după măcinare, culoarea neagră. Prezintă densitatea de $2,38 \text{ g/cm}^3$, suprafața specifică de $4,1187 \text{ g/cm}^2$ și dimensiunea medie a particulelor de $22,06 \text{ }\mu\text{m}$. Nămolul roșu brut are culoarea roșu-cărămiziu, densitatea de $2,67 \text{ g/cm}^3$, suprafața specifică de $7,3087 \text{ g/cm}^2$ și dimensiunea medie a particulelor de $14,86 \text{ }\mu\text{m}$. După calcinare, culoarea nămolului roșu s-a schimbat în culoare roșie intensă cu următoarele caracteristici: densitatea de $2,80 \text{ g/cm}^3$, suprafața specifică de $7,3679 \text{ g/cm}^3$ și dimensiunea medie a particulelor de $10,28 \text{ }\mu\text{m}$.

În scopul determinării dimensiunilor medii ale particulelor constituate din probele analizate, s-a folosit instrumentul Malvin Mastersizer S, care folosește difracția laser pe baza fenomenului de dispersie, iar ca mediu de dispersie s-a folosit apa distilată și o agitare ultrasonică suplimentară de 60 secunde pentru o împrăștiere uniformă a solidului în faza lichidă.

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.

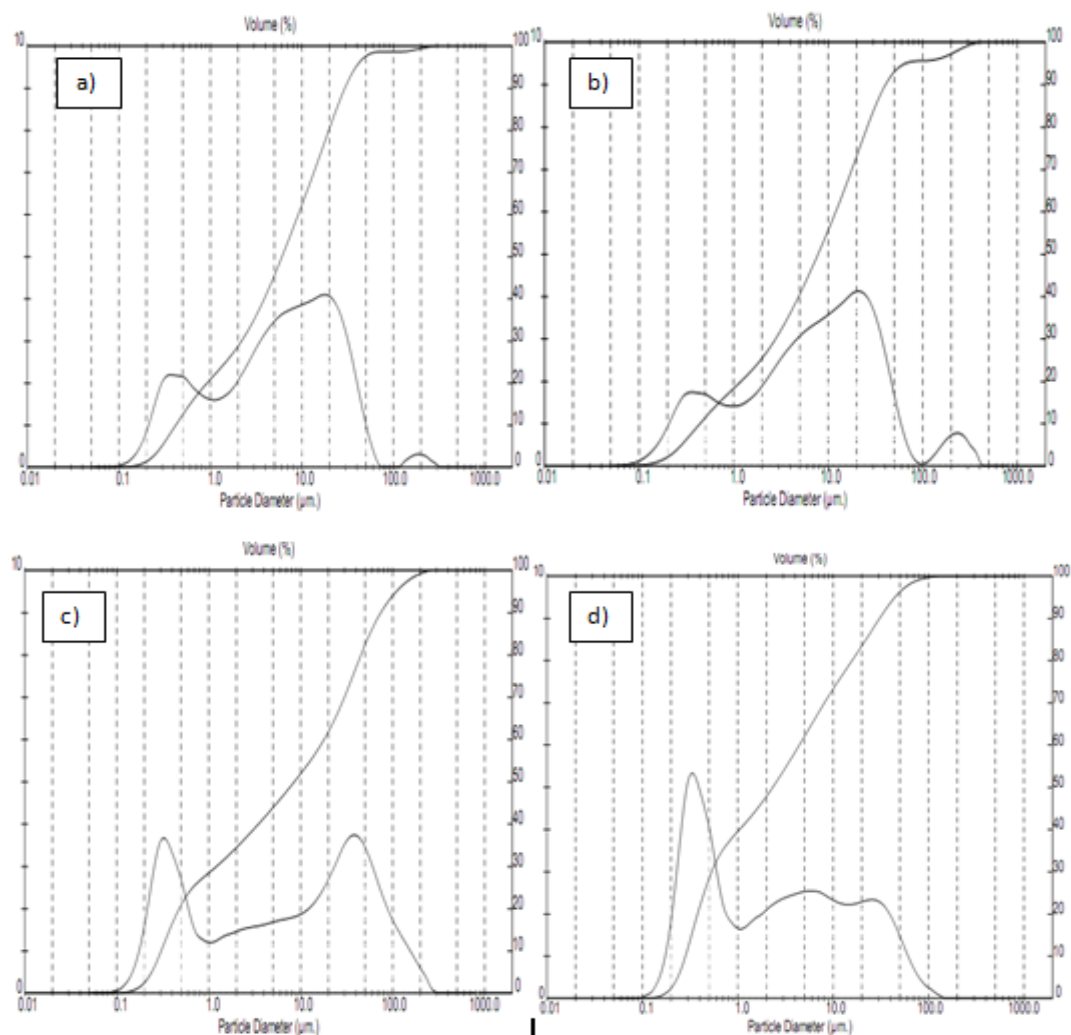


Figura 2.9. Distribuția dimensiunilor medii ale particulelor de: zgură de furnal granulată (a), cenușă din paie de grâu (b); nămol roșu necalcinat (c); și nămol roșu calcinat (d)

Din analiza comparativă a diagramelor se observă că zgura de furnal granulată are o distribuție uniformă a particulelor, în care aproximativ 40% din volumul total al particulelor

are un diametru mediu de 45,2 μm . Valoarea diametrului mediu al cenușii din paie de grâu este de 22,06 μm , cu 50% mai mică decât a zgurii de furnal granulate. În cazul nămolului roșu diferența dintre nămolul roșu calcinat și cel necalcinat este evidentă prin micșorarea dimensiunilor particulelor după calcinare datorate atât dezintegrării prin pierderea apei legate fizic cât și datorită diferitelor reacții chimice cum ar fi cele de descompunere care au avut loc în timpul calcinării. Astfel, nămolul roșu necalcinat are un volum de particule a căror 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 .

Valorile determinate sunt necesare deoarece geopolimerizarea ca proces este influențată direct de dimensiunile particulelor, astfel, cu cât dimensiunile particulelor sunt mai mici cu atât reactivitatea materialului crește [183-186].

2.6. Caracterizarea chimică

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

O altă metodă de investigare a materialelor aflate atât în stare solidă, prăfoasă cât și în stare lichidă este metoda care permite determinarea compoziției chimice prin fluorescență de raze X (XRF). În cazul acestei determinări, iradierea probei se realizează cu un fascicul de raze X (sursa de excitare) care provine de la o anumită sursă primară emițând radiații cu o energie suficient de mare necesară pentru îndepărtarea electronilor de pe învelișurile interne ale atomilor [223]. Metoda are la bază următorul principiu de funcționare: fasciculul emis de către tubul de radiații X iradiază prin fasciculul focalizat proba de analizat, efectul fiind de excitare a atomilor probei pe nivele energetice. Revenirea la starea normală, fundamentală a atomilor se realizează cu emisie de radiații X caracteristice speciilor atomice iradiate. Această emisie secundară de electroni este caracteristică radiației prin fluorescență de raze X.

Pentru a utiliza pulberile ca materiale de adaos în realizarea unui liant pentru industria materialelor de construcții a fost necesară cunoașterea compoziției chimice elementare și oxidice a acestora, deoarece, în vederea realizării procesului de geopolimerizare este necesar ca materiile prime să dețină un conținut ridicat de silico-aluminați.

Analiza chimică determinată prin această metodă de investigare s-a realizat pe analizorul de tip *Brucker S8 Tiger* (Fig. 2.10) în cadrul laboratoarelor Universității Politehnice din București. S-a efectuat analiza chimică pe oxizi a probelor solide luate în studiu.



Figura 2.10 Spectrometru de fluorescență cu raze X de tip S8 Tiger

În tabelul 2.3 este prezentată compoziția chimică în funcție de conținutul de oxizi a materialelor 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	-

În tabelul 2.3 sunt date valorile conținuturilor chimice ale oxizilor principalelor elemente prezente în probe. Se observă prezența oxizilor de Al, Si, Ca și ai fierului în toate cele trei probe analizate, în diferite concentrații. Cea mai mare valoare a conținutului de oxid de Si de 53,13% este în cenușă, urmată de o valoare de 36,91%, în zgura de furnal granulată, iar cea mai mică valoare de 13,86 %, în proba de nămol roșu. Oxidul de aluminiu, la fel de important, are cea mai mare valoare în nămolul roșu, respectiv de 21,7 %, iar în zgură de 8,2 și o cantitate neglijabilă, sub valoarea 1% în cenușă. Un alt oxid important este cel de calciu, care se află în cantitate mare în zgură și anume de 42,61%, iar în cenușă de 5,21%, valoare apropiată de cea a nămolului roșu, respectiv de 5,86%.

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

Analiza prin spectroscopia 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. Prezintă interes compoziția chimică și modul de solubilizare a elementelor chimice componente ale materialelor din probe, deoarece în funcție de gradul de solubilizare se poate determina reactivitatea materialului analizat. Reactivitatea materialului brut este o caracteristică care poate fi influențată prin micșorarea dimensiunilor particulelor constituente. Cu cât dimensiunea particulei este mai mică cu atât reactivitatea crește, ceea ce determină creșterea gradului de geopolimerizare și implicit creșterea rezistenței la compresiune a materialului rezultat. Testul de reactivitate pentru aceste reziduuri de producție a fost realizat cu scopul de a observa efectul solubilizării aluminiului și a siliciului în soluții alcaline de NaOH de concentrație 3M, 5M, 8M și 10M, deoarece aceste elemente chimice (Al și Si) sunt elementele care formează structura de rezistență a geopolimerilor.

Principiul acestei metode se bazează pe energia plasmei care excită atomii unei probe supuse analizei. Energia care este necesară atomilor pentru a reveni la starea inițială se realizează cu emisie de fotoni a căror lungime de undă este măsurată. Tipul de element se determină prin poziția acestuia în raza fotonului iar cantitatea se determină pe baza intensității razei emise. Toate aceste date sunt înregistrate și corelate cu o bază de date preexistentă. Plasma este generată în argon care este eliberat într-o incintă (tun) prevăzută cu o bobină electrică căreia i se aplică o frecvență înaltă de curent electric. Câmpul electromagnetic de înaltă frecvență creat ionizează argonul și astfel se generează plasma.

În plasmă, densitatea de electroni este foarte mare ceea ce determină o temperatură ridicată (în jur de 10000 K), care este utilizată pentru a excita și emite electroni în probă. Soluția supusă analizei este introdusă în incinta cu plasma ionizată care antrenează atomii printr-un tub îngust către capătul orificiului îngust al tunului. Metodologia de lucru implică prepararea soluției și a standardelor pentru analizare. Aceasta este o etapă care depinde de natura și caracteristicile probei. De obicei proba este diluată, sau dacă este o substanță complexă poate fi supusă unor reacții chimice complexe pentru ușurința analizării înaintea introducerii în aparat. Un alt pas, este cel de programare a aparatului, calibrarea și condițiile de operare fiind parametri foarte importanți în obținerea unui răspuns cât mai complet. Se introduce soluția standard și apoi soluția supusă analizei. Rezultatele sunt înregistrate și tabelate automat de către un calculator.

Pentru determinarea cantității de Al și Si solubilizate în soluția de NaOH la diferite concentrații, s-a folosit instalația de tip VARIAN 720 – ES. În figura 2.11 este prezentată schema instalației pentru analiza prin spectroscopie de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv.

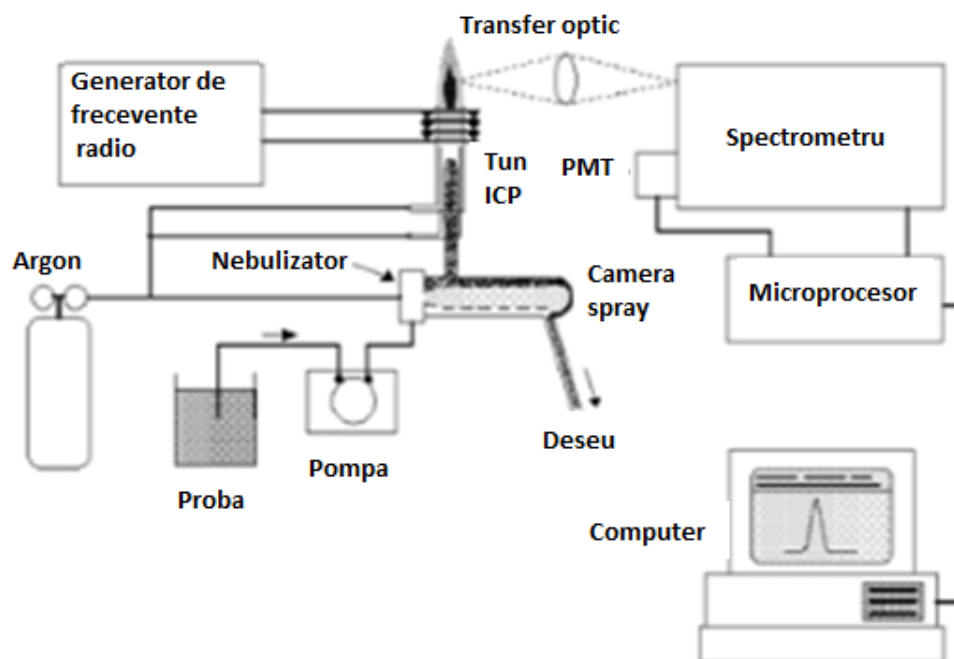


Figura 2.11 Schema instalației pentru analiza prin spectroscopie de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv [224]

Modul de realizare a testului de reactivitate este descris și în [225]. S-au amestecat 0,5 (± 0001) g de material prăfos cu 20 mL de soluție alcalină într-un recipient din mase plastice. Recipientele, închise ermetic, au fost așezate în aparatul de tip Heindolph Rotamax 120, pentru 12 h sub agitație continuă, de aproximativ 190 rot./min. Soluția a fost filtrată, pe filtre sub 45 μm , lichidul rezultat fiind diluat cu apă distilată până la 250 mL. S-a ajustat pH-ul soluției la o valoare mai mică de 1 prin adăugarea de acid azotic, HNO_3 (65%). S-a folosit un acid mai slab pentru protejarea instalației, deoarece un acid puternic precum HCl corodează incinta.



Figura 2.12 Recipiente cu probe în soluție de NaOH la diferite concentrații

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.

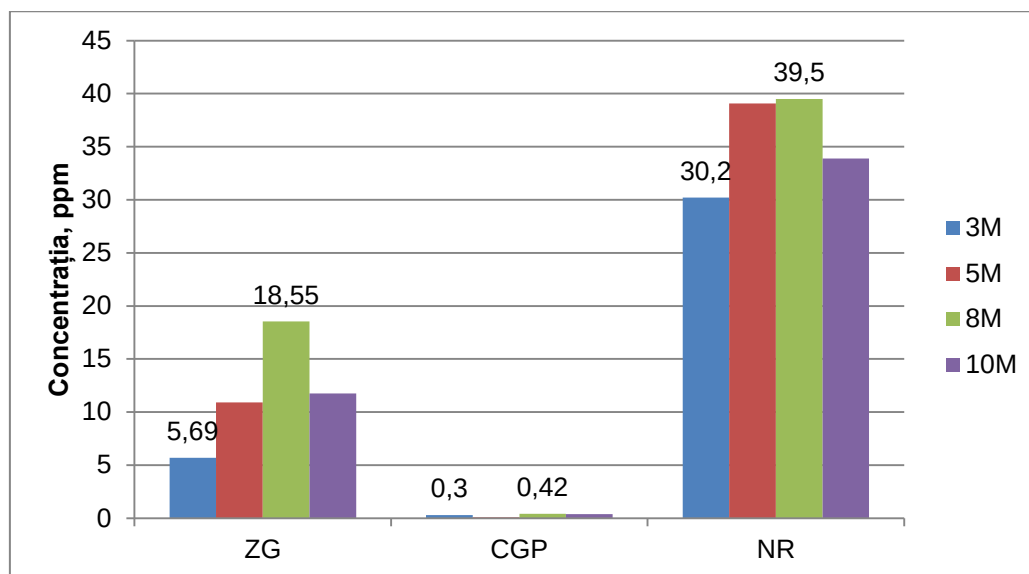


Figura 2.13. Solubilizarea Al în soluție de NaOH cu diferite concentrații

Astfel, din Figura 2.13. se observă că Al din nămolul roșu este dizolvat în cantități mari datorită faptului că procentul de oxid de aluminiu prezent în nămolul roșu este cel mai mare, așa cum s-a determinat la analiza XRF. Cantitatea de Al solubilizat în nămolul roșu este de 39,5% pentru soluția de NaOH de concentrație 8M, urmat ca podere de zgura de furnal cu un procent de 18,55 % la aceeași molaritate. Pentru materialele supuse analizei la o concentrație a soluției de NaOH de 5M rezultatele, în toate situațiile, sunt intermediare cu valori crescătoare. În ceea ce privește cantitatea de Al solubilizat pentru concentrația soluției alcaline de 3M, aceasta este cea mai mică în toate materialele supuse analizei, în cazul nămolului roșu de 30,2 %, pentru zgura de furnal, procentul fiind de 5,69%, iar în cazul cenușii aproape inexistent (0,3%) ceea ce este în conformitate cu valorile înregistrate pentru cantitatea de oxid de aluminiu prezentă în materialele inițiale determinată prin analiza XRF.

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

Din Fig. 2.14 se observă că Si este solubilizat în cantități mai mari comparativ cu Al, în toate materialele luate în studiu, indiferent de concentrația soluției de activare. S-a observat că, s-a solubilizat o cantitate de aproximativ 55% Si din zgura de furnal granulată la o concentrație a soluției alcaline de 8M, pentru concentrații mai mari (10M) cantitatea de Si solubilizată fiind mai mică ceea ce înseamnă că soluția de NaOH 8M este indicată pentru a dizolva Si din toată masa zgurii, o cantitate mai mare împiedicând procesul de dizolvare. Deoarece în cenușă cantitatea totală de oxizi este formată majoritar din SiO_2 , în urma dizolvării Si în soluția alcalină de NaOH de concentrație 10M a rezultat un procent de 60% de Si dizolvat ceea ce înseamnă cu 20% mai mult decât Al dizolvat în aceeași soluție alcalină, de unde rezultă că în structura materialului obținut vor predomina legăturile de Si.

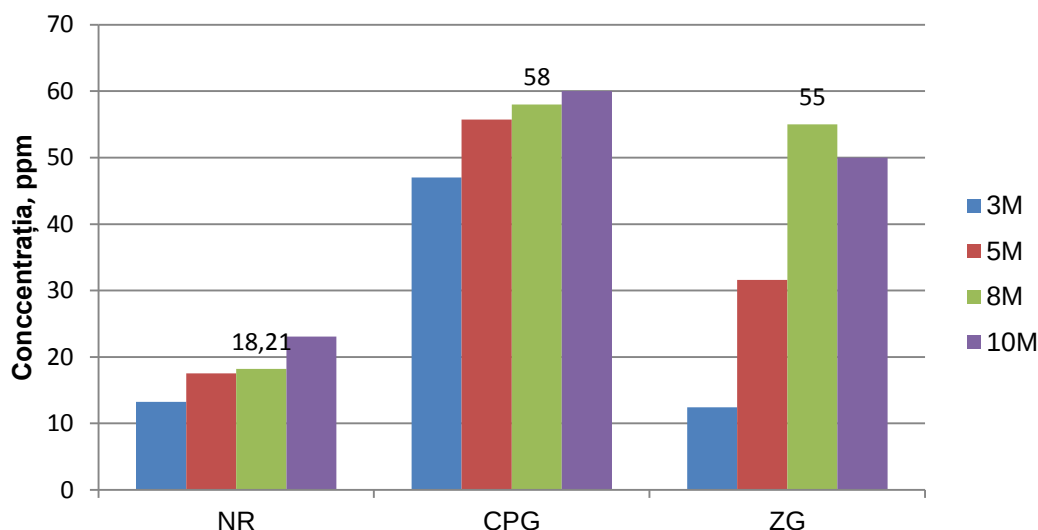


Figura 2.14. Solubilizarea Si în soluție de NaOH cu diferite concentrații

De asemenea s-a observat că în nămolul roșu cantitatea de Si solubilizat este mai mică de numai 18,21% pentru concentrația soluției de NaOH de 8M, ceea ce este în acord cu determinarea realizată la analiza XRF unde cantitatea de Si din nămolul roșu este mai mică în comparație cu cantitatea de Si din zgură sau din cenușă.

2.6.3. Caracterizarea chimică a materialelor prin Transformata Fourier în infraroșu (FTIR)

Analiza de spectroscopie cu Transformata Fourier în infraroșu a urmărit stabilirea structurii chimice a materialelor studiate, concomitent cu analiza prin difracție de raze X. Analizele s-au efectuat cu un aparat de tip Nicolet™ iS™ 50 [226] în spectrul de difracție $4000-450\text{ cm}^{-1}$, cu un detector de diamant cu vârf ascuțit. Pulberile au fost măcinate sub dimensiunea de $80\text{ }\mu\text{m}$ pentru a se asigura corectitudinea înregistrărilor.



Figura 2.15 Spectrometrul Nicolet™ iS™ 50 [226]

Această metodă de analiză are la bază fenomenul de absorbție a radiației infraroșii emise de către atomii probei prin schimbarea energiei de vibrație a legăturilor interatomice. Ca și în cazul celorlalte metode de determinare a compușilor chimici, analizele XRF și XRD, și această metodă, a stabilit că fiecare atom are vibrații unice, o

amprentă proprie, deci spectre IR diferite. Analiza calitativă este potrivită pentru determinarea prezenței grupărilor funcționale din structura compușilor analizați iar cea cantitativă se exprimă conform legii Lambert-Beer.

Principiul de funcționare este următorul: radiația electromagnetică din domeniul infraroșu care este emisă de sursa de lumină baleiază proba, apoi se analizează radiația emergentă pentru care intensitatea se schimbă în funcție de interacțiunea cu substanța de analizat [227].

Spectrele FTIR pentru probele de zgură de furnal granulată, cenușă din paie de grâu precum și o probă de nămol roșu, reziduurile utilizate în studiu, sunt prezentate în figura 2.16.

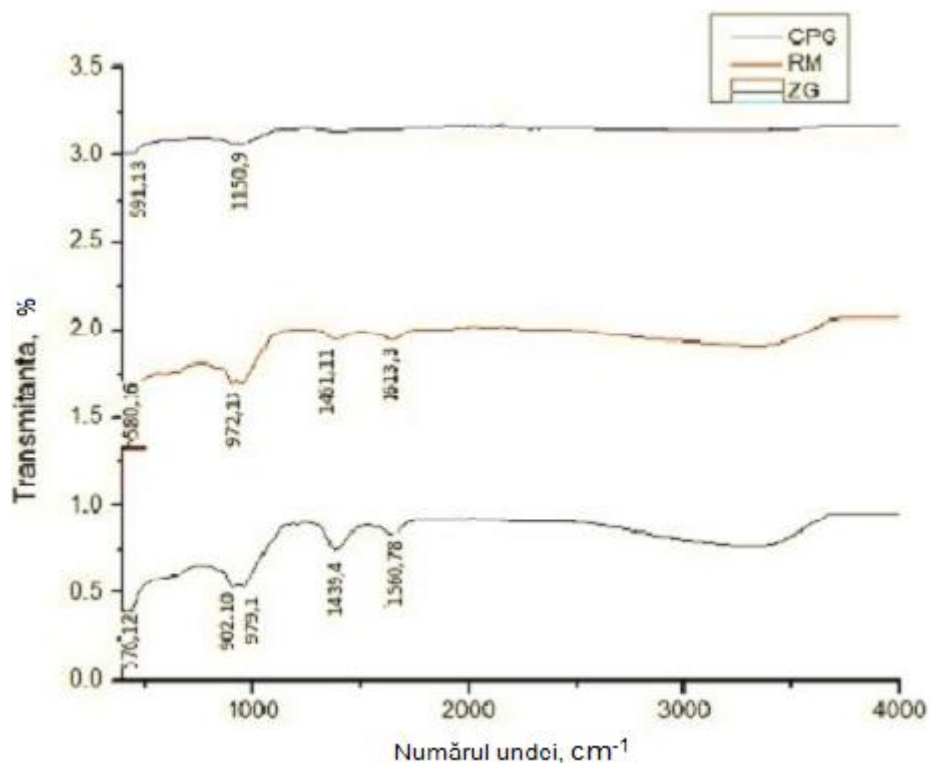


Figura 2.16 Spectrele FTIR ale probelor analizate

În spectrele analizate se observă că intensitatea vibrațiilor corespunde unor anumite legături chimice. Astfel, vibrații datorate legăturilor de H-OH se pot observa în jurul valorii numărului de undă de aproximativ 1600 cm^{-1} pentru toate probele și mai ales în proba de nămol roșu, unde vibrația este mai accentuată fapt datorat probabil prezenței apei sau a prezenței $\text{Al}(\text{OH})_3$. Banda de absorbție din jurul valorii numărului de undă de 1480 cm^{-1} este asociată carbonaților din sistem, a vibrațiilor de întindere a legăturilor de O-C-O din ionul de CO_3^{2-} . De asemenea, se poate observa o diferență în modul de absorbție a unei vibrații în jurul valorilor numerelor de undă de 1480 cm^{-1} și respectiv 980 cm^{-1} care sunt în funcție de compoziția chimică a materialului studiat, a fazei cristaline din structură. Banda de absorbție aflată în jurul valorii numărului de undă de 670 cm^{-1} este asociată vibrației de întindere a legăturilor grupării tetraedrale de T-O (unde T este Al sau Si). Banda care este poziționat în intervalul numerelor de undă, 600 cm^{-1} - 800 cm^{-1} poate indica prezența unei cantități mici de cuarț.

2.7. Caracterizarea mineralogică prin difracție de raze X (XRD)

În urma analizei XRD a materialelor aflate în stare pulverulentă s-a observat o varietate de faze care au fost determinate cu ajutorul unui difractometru de tip PHILIPS PW3719 care are un detector de radiație $\text{CuK}\alpha$ și unghiul de difracție 2θ , pe intervalul cuprins între 5° și $70^\circ 2\theta$, cu pasul de 0.02° și 2 sec/pas timpul de numărare. Această instalație se află la Facultatea de Geologie din Leuven, Belgia. Alte analize XRD, au fost realizate la ECOMET, în cadrul Universității Politehnice din București păstrând aceeași parametri. Pentru analiza XRD, au fost necesare câteva operații suplimentare. Astfel, probele au fost cântărite la o balanță analitică (cu o precizie de $0,0001 \text{ g}$). S-a cântărit $1 \text{ g} \pm 0,001$ de pudră de dimensiunea sub $80 \mu\text{m}$ care apoi a fost supusă unei măcinări umede suplimentare cu 5 mL de etanol într-o micro-moară cu bile de oxid de zirconiu de tip McCrone Micronising Mill (Figura 2. 17) pentru o durată de 5 min. Recipientele în care s-a măcinat pudra au fost spălate cu etanol până la curățarea completă. Soluția astfel pregătită s-a lăsat pentru 24 ore la uscat în laborator.



Figura 2.17 Micro-moara de tip McCrone Micronising Mill

Pudra rezultată în urma măcinării a fost așezată într-un dispozitiv special (Figura 2.18) și apoi supusă analizei prin difracție cu raze X.



Figura 2.18 Suport probă pentru analiza XRD

Analiza de difracție cu raze X, XRD, are la bază principiul următor: fiecare constituent al probei de analizat are propria rețea cristalină, cu parametri bine delimitați cărui îi corespunde un sistem propriu de linii de difracție. În urma excitării cu fasciculul de raze X, difractograma obținută are înregistrate liniile de difracție ale tuturor fazelor mineralogice care alcătuiesc proba analizată. Forma și mărimea celulei elementare a cristalului determină direcțiile de difracție date de unghiurile θ . Mărimea distanțelor interplanare, (d_{hkl}) se poate exprima prin Legea lui Bragg, prin măsurarea pozițiilor maximelor de difracție (2θ), cu ajutorul relației:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (5)$$

unde :

n - reprezintă ordinul maximului de difracție;

λ - reprezintă numărul de undă a radiației X utilizate;

d_{hkl} - reprezintă distanța interplanară;

θ - reprezintă unghiul realizat de fasciculul incident cu planele de difracție și este jumătate din unghiul de difracție 2θ , fasciculul incident și cel difractat [228].

Metodologia de identificare a fazelor mineralogice cristaline constă în identificarea calitativă și/sau cantitativă a tuturor fazelor prezente în proba supusă analizei. Metoda constă în compararea difractogramei rezultate cu o difractogramă de referință (aflată într-o bază de date) obținută de la o probă monofazică. Orice compus cristalin se poate identifica calculând distanțele interplanare care sunt influențate de periodicitatea distanțelor interatomice ale cristalelor, de intensitățile relative ale maximelor de difracție corespunzătoare precum și de natura și compoziția chimică a acestor atomi în celula elementară. Se poate considera ca fiind "amprenta" fiecărei faze cristaline deoarece aceasta apare de fiecare dată când faza respectivă este prezentă în probă indiferent că este fază unică sau prinsă în alte combinații chimice. Parametrii de lucru sunt specifici aparatului utilizat. Difractogramele care s-au realizat cu difractometrul DRON 3.0 (ECOMET, în cadrul Universității Politehnice din București), utilizează ca metodă de focalizare a fascicolului de raze X, metoda de focalizare Bragg-Bretano, este prezentat în figura 2.19.



Figura 2.19 Difractometrul cu raze X – DRON 3

Compararea difractogramelor obținute cu proba standard, se poate realiza pe porțiuni sau pe toată difractograma. Identificarea unei faze implică apariția pe difractogramă a cel puțin trei vârfuri, în funcție de intensitate. În cazul unui compus complex, format din mai multe faze cristaline, amestecate, vârfurile de difracție corespunzătoare unei faze cristaline se identifică pe rând prin eliminarea liniilor de difracție care pot fi atribuite altei faze. Se

consideră încheiată identificarea fazelor în momentul în care toate maximele de difracție din spectrul considerat au fost identificate și atribuite unei faze sau mai multor faze în funcție de complexitatea probei supuse analizei. În detectarea fazelor mineralogice proba și tubul de raze X se rotesc în mod sincron, iar viteza detectorului este dublă față de cea a probei pentru a capta toate undele difractate [229].

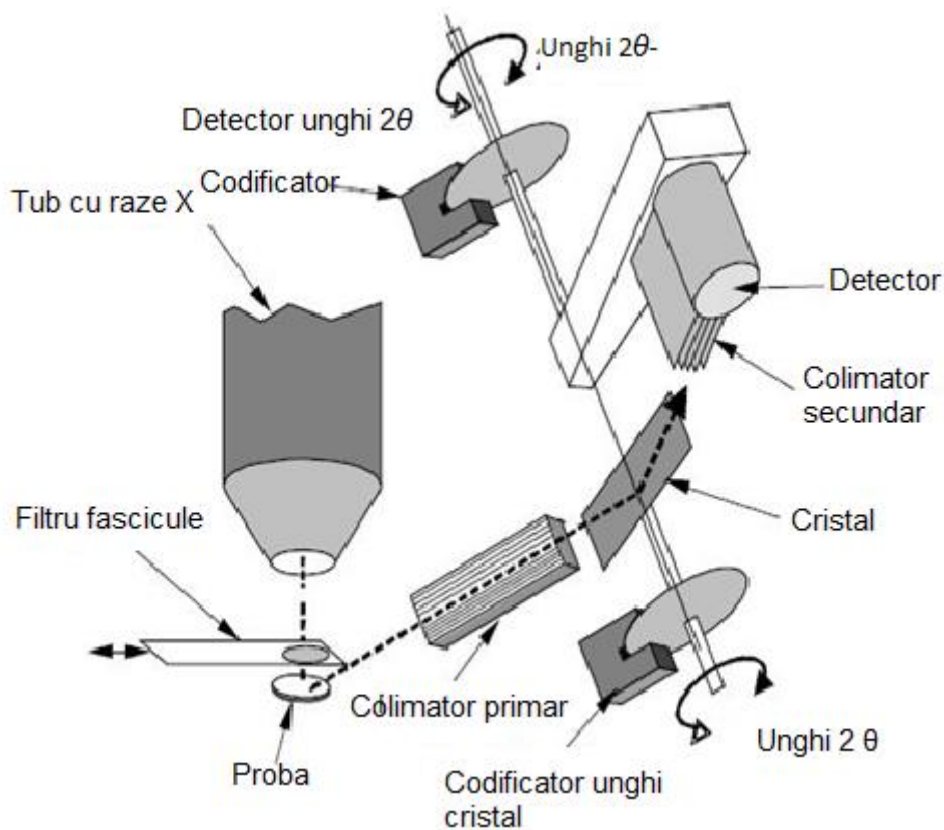


Figura 2.20 Schema goniometrului [229]

2.7.1. Analiza mineralogică a nămolului roșu

Nămolul roșu este un amestec de minerale, a cărui compoziție chimică este în funcție de minereul bauxitic (diaspore, boehmite, gibbsite) care este utilizat pentru a extrage alumina. În figura 2.21 este prezentată difractograma unei probe de nămol roșu necalcinat. Analiza modelului de difracție scoate în evidență cele mai importante faze prezente în nămolul roșu necalcinat și anume: oxizii de aluminiu, corundum și gibbsite însumând 37,6%, oxizii de fier, goethite și magnetite, cu un procent de 21,2%, oxidul de siliciu și cuarț, cu 21,7% și oxidul de titan, rutil cu 11,4%.

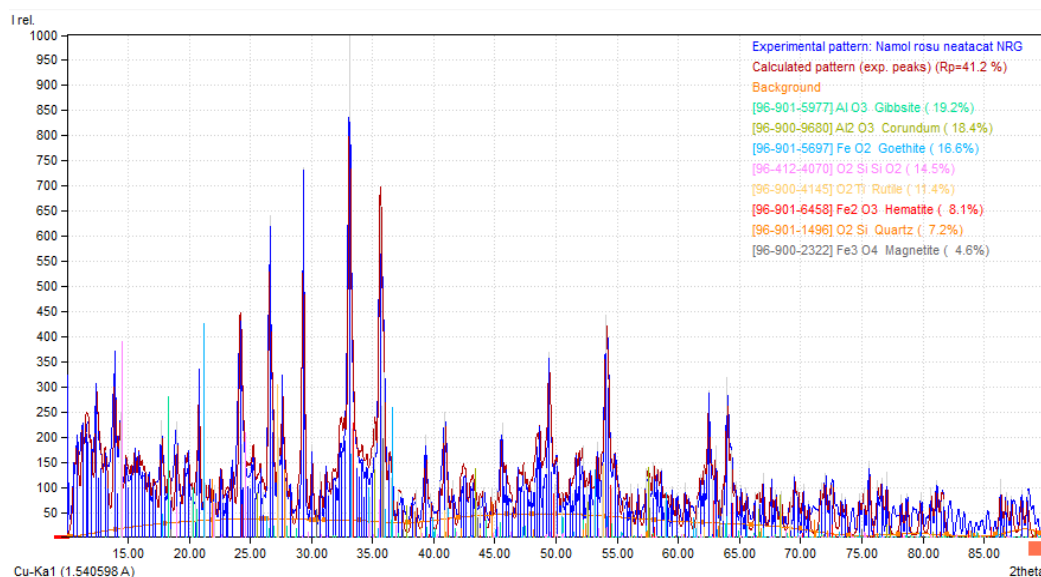


Figura 2.21. Difractograma de raze X a probei de nămol roșu necalcinată

În figura 2.21 este prezentată, prin comparație difractograma de raze X a probei de nămol roșu calcinată.

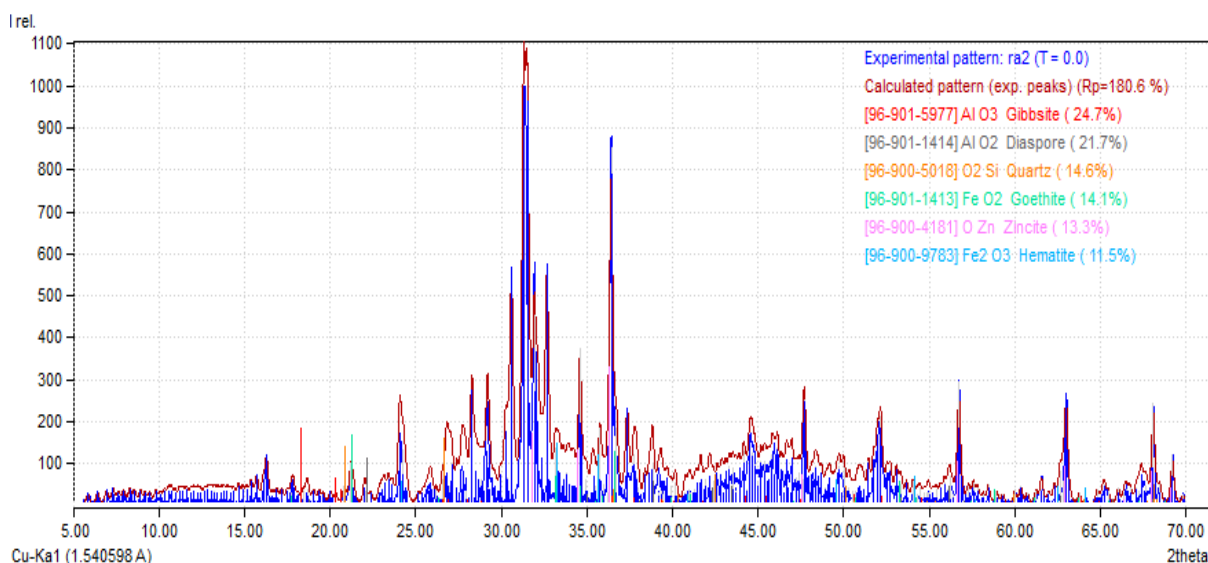


Figura 2.22. Difractograma de raze X a probei de nămol roșu calcinată

Din analiza difractogramei nămolului roșu calcinat la 600°C se observă că unele vârfuri ale fazelor au crescut sau au scăzut în funcție de reacțiile chimice care au rezultat în urma calcinării. Fazele prezente în nămolul roșu calcinat sunt: oxizii de aluminiu, diaspor și gibbsit însumând 46,4%, oxizii de fier, goethit și hematit, cu un procent de 25,6%, oxidul de siliciu, cuarț, cu 14,6% și oxidul de zinc cu 13,3% care a fost utilizat ca standard intern.

2.7.2. Analiza mineralogică a cenușii din paie de grâu

În figura 2.23 este prezentată difractograma probei de cenușă din paie de grâu.

Analiza mineralogică a cenușii din paie de grâu scoate în evidență principalele minerale existente după cum urmează Clinoptolite –Ca cu o pondere de 19 %, Dipotasiu

Trisodium trifosfat cu o pondere de 13,4%, Diopsid cu 11,1%, Cuarț cu 5%, Tridimit 7,8%, Periclas sub trei forme alotropice cu o valoare totală de 8%, Ferit de magneziu 2,3% și Lime 2,1%.

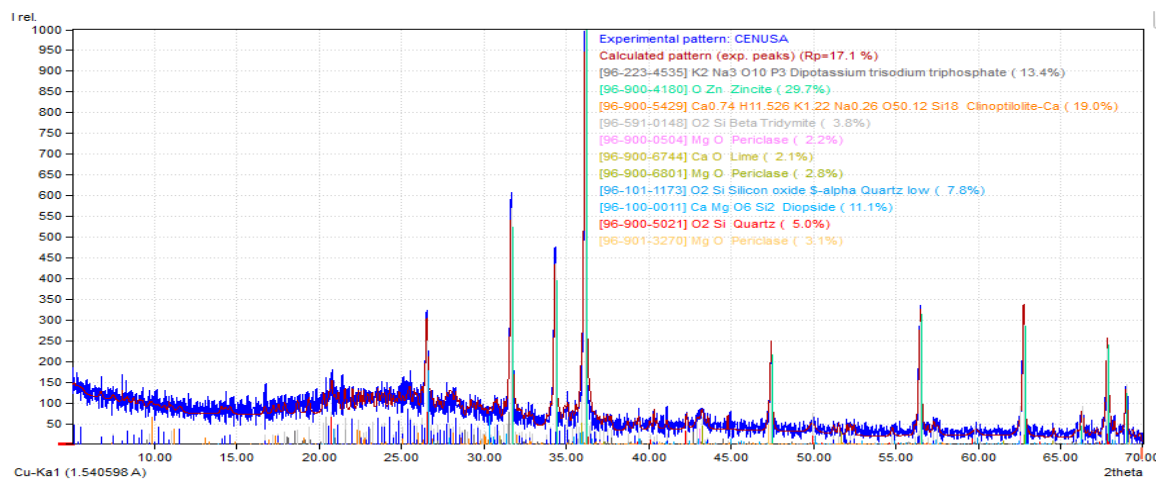


Figura 2.23. Difractograma de raze X a probei de cenușă din paie de grâu

Se observă pe difractogramă că între valoarea 15° și 35° grade 2θ există un halou care se datorează conținutului de fază amorfă din materialul analizat.

2.7.3. Analiza mineralogică a zgurii de furnal granulate

În figura 2.24 este prezentată difractograma probei de zgură de furnal granulate, cu dimensiunea particulelor sub 5 μm.

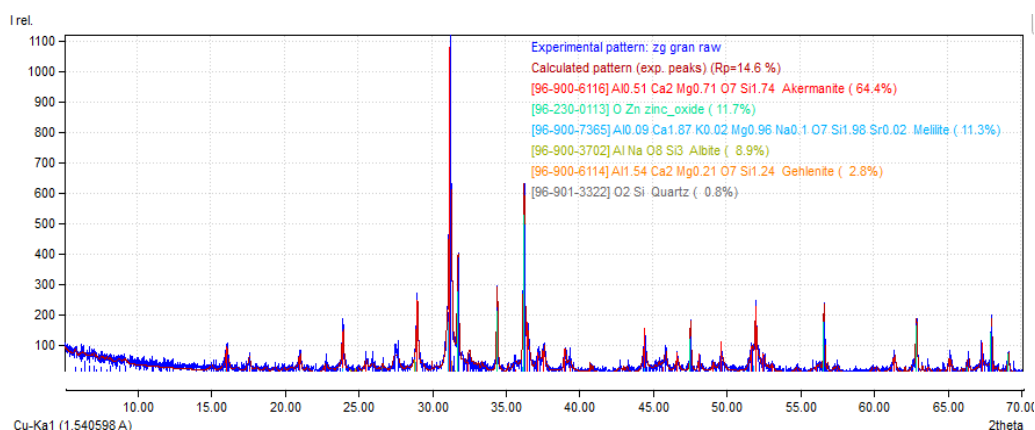


Figura 2.24. Difractograma de raze X a zgurii de furnal granulate

Din analiza spectrului de difracție se observă că faza mineralogică cu cea mai mare pondere este akermanit (fază determinată și în alte studii) cu un conținut de 64.4% urmată de melilit și albit cu 8.9%. În cantități mici se regăsesc gehlenit (2.8%) și urme de cuarț (0.8%).

2.8. Caracterizarea termică

2.8.1. Caracterizarea termogravimetrică (TG)

Prin analiza termogravimetrică se urmăresc variațiile de masă ale substanțelor prăfoase utilizate în studiu, la diferite temperaturi și intervale de timp. Aceste variații în masa probei se înregistrează prin cântărirea probelor după fiecare etapă. Aparatură de ultimă generație (Fig 2.25) asigură o cântărire continuă a probelor în incinta care este încălzită constant. Aparatele sunt prevăzute cu termobalanțe și cu creuzet de Al sau Pt în care se află proba etalon și proba de analizat și care permite înregistrarea continuă a masei probei funcție de temperatură, aceste variații fiind înregistrate pe termogramă. Variația de masă a probelor în funcție de temperatură și de timp se datorează transformărilor suferite de probă, transformări care de obicei sunt pierderi de masă, creșterile de masă datorate oxidării fiind cazuri rare. Termogramele sunt dispuse pe paliere în intervalul de temperatură pentru care nu au loc transformări și sub formă de pante sub diferite unghiuri, pentru cazurile în care au loc transformări, în funcție de viteza de încălzire. S-a constatat că variația de masă a probelor este în funcție de temperatura de uscare aplicată, de natura probei și de perioada de menținere la uscare/întărire.

Principiul metodei constă în cântărirea inițială atât a probei supuse încălzirii cât și a creuzetului utilizat. Se etelonează aparatul și se introduce creuzetul ce conține proba în incintă, variațiile fiind înregistrate constant.



Figura 2.25 Instrument de analiză termogravimetrică tip Q5000 IR [230]

S-a analizat, prin tehnica de termogravimetrie, pierderea de masă datorată reacțiilor chimice de oxidare și descompunere în special a carbonaților din proba supusă analizei (proba de nămol roșu necalcinat, proba de nămol roșu calcinat și cenușa din paie de grâu) prin disociere la temperaturi înalte, și anume pe intervalul de temperatură cuprins între 25°C, 700°C sau 1000°C.

Curbele de analiză termogravimetrică au fost realizate cu ajutorul analizorului termogravimetric Q5000 IR, în atmosferă inertă de azot, cu masa probei de nămol roșu necalcinate de 12,5 mg și de 13,33 mg pentru proba de nămol roșu calcinată. Aceste curbe termogravimetrice 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.

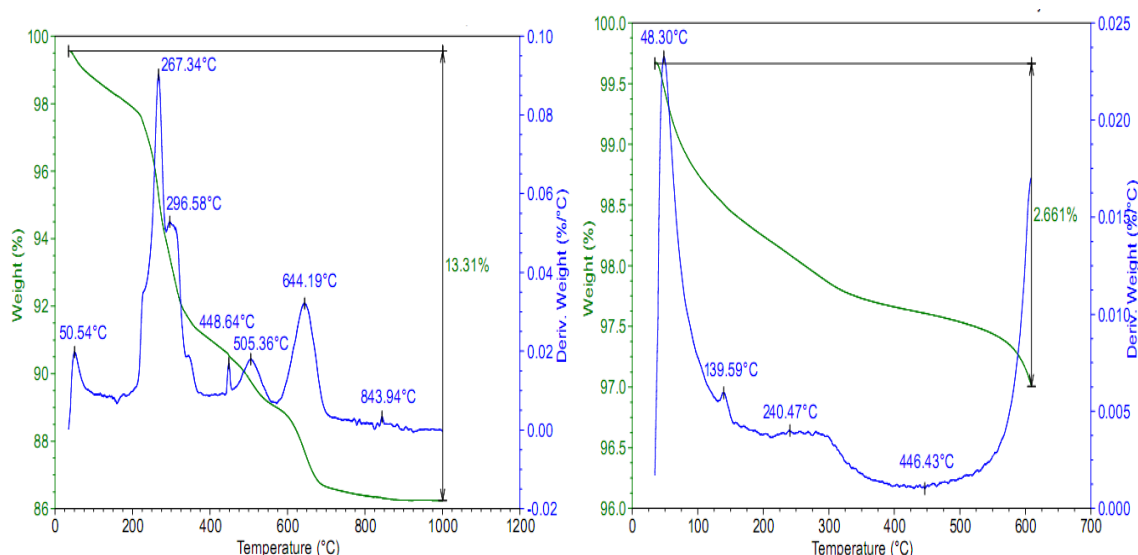


Figura 2.26. a) Curbele TGA și DTA ale probei de nămol roșu necalcinat și b) ale probei de nămol roșu calcinat

Pe măsură ce temperatura probei crește liniar cu timpul, pierderea de masă se datorează proceselor fizice sau chimice care au loc în nămolul roșu ca urmare a creșterii temperaturii. Această scădere este de 2,66 % pentru proba calcinată inițial și de 10,96% pentru proba necalcinată. După cum s-a observat în cazul curbelor DTG și DSC, apare un vârf în jurul temperaturii de 50°C care se datorează eliminării apei de hidratare, iar a apei de cristalizare la temperaturi de peste 170 °C, cu un maxim al vârfului de 267°C pe curba DTG. Și în cazul curbelor termogravimetrice apar vârfurile specifice transformării de fază a silicei din tridimit în cristobalit inferior, dar în acest caz, transformarea de fază este pusă în evidență în jurul temperaturii de 296°C sau, de asemenea, transformarea magnetitei în Fe cu eliberarea de CO₂ [231] în jurul temperaturii de 300°C. De luat în considerare sunt vârfurile care apar la temperaturi superioare celei de 400°C, temperaturi la care se desfășoară și alte procese, sau eventual se continuă cele începute deja (cum este cazul cristobalitului care își continuă transformarea până la temperaturi apropiate de 1000°C). Astfel, la temperaturi de peste 450°C apare un vârf care poate fi atribuit formării carbonatului de sodiu (Na₂CO₃). La temperaturi de peste 550°C începe calcinarea hidroxidului de aluminiu când se formează γAl₂O₃. Tot în jurul temperaturii de 600°C poate avea loc reacția de descompunere a carbonatului de calciu (CaCO₃) din compoziția nămolului roșu.

În figura 2.27 este prezentată curba derivatei termogravimetrice a probei de cenușă. În ceea ce privește proba de cenușă supusă analizei de termogravimetrie, aceasta a avut masa de 11,9 mg, și s-a observat că pierderea de masă înregistrată este de 8,95 %. Astfel, în intervalul de temperatură cuprins între 0°C și aproximativ 180°C are loc pierderea de apă legată fizic și chimic, după care au loc procese de oxidare-reducere. Și în acest caz, tridimitul se poate transforma în cristobalit inferior în jurul temperaturii de 400°C.

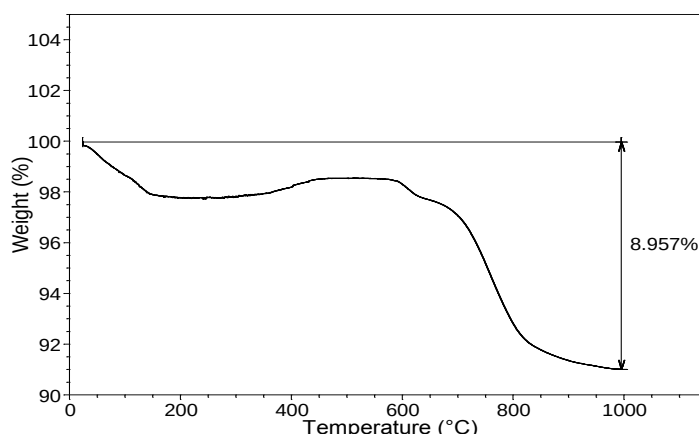


Figura 2. 27. Curba DTA a probei de cenușă

Pe intervalul de temperaturi 450-550°C nu au avut loc transformări, concluzie trasă din aspectul curbei, care apare ca fiind un palier drept, fără modificări. În jurul temperaturii de 600°C poate avea loc reacția de descompunere a carbonatului de calciu (CaCO_3) din sistemul analizat, respectiv din proba de cenușă.

2.8.2 Caracterizarea termică prin calorimetria cu scanare diferențială (DSC)

Deoarece comportarea la temperatură a tuturor surselor de materiale silico-aluminoase este foarte importantă în obținerea unui geopolimer, nămolul roșu a fost caracterizat din punctul de vedere al efectelor termice, al proceselor fizico-chimice care au loc. Analizele de calorimetrie cu scanare diferențială s-au realizat în laboratorul de Nanostructuri al UDJG, cu ajutorul analizorului Q20 (Fig. 2.28) aflat în dotarea laboratorului, care este prevăzut cu un creuzet de Platină, temperatura de lucru fiind pe domeniul 20°C-400°C, cu o rată de încălzire de 10°/minut în atmosferă inertă (cu azot). Fiecare probă a fost cântărită în prealabil și apoi supusă analizei.



Figura 2.28 Instrument de analiză DSC, tip Q20 [232]

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 probelor analizate, respectiv a nămolului roșu supus analizei. Datorită acestei tehnici s-au evaluat rapid interacțiunile dintre componenți pe baza modificărilor vârfurilor endoterme și

exoterme determinate de aparat. Curbele rezultate sunt prezentate în Figura 2.29 (a) și (b). În urma analizelor s-au făcut următoarele aprecieri: în jurul temperaturii de 40°C cu un maxim la temperatura de 68°C apare un vârf care se explică prin pierderea apei higroscopice atât din proba de nămol roșu calcinată cât și din proba necalcinată [233].

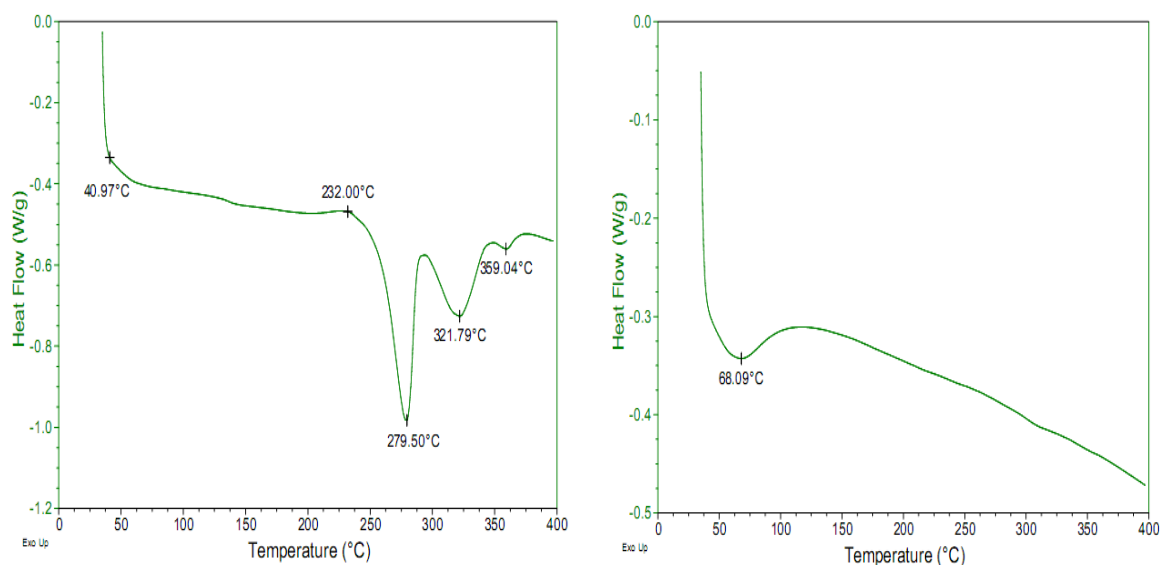


Figura 2.29. a)- Curba DSC a probei de nămol roșu necalcinat și b)- Curba DSC a probei calcinate

De asemenea, în jurul temperaturii de 230°C apare un alt vârf care se explică prin pierderea apei legate chimic cu un maxim al vârfului în jurul temperaturii de 279°C sau a transformării silicei din Tridimit în Cristobalit inferior (fază metastabilă) în jurul temperaturii de 275°C care mai departe se va transforma sub acțiunea temperaturii în Cristobalit superior. Alte transformări exoterme posibile în urma analizării probelor este reducerea magnetitei cu CO la fier și formarea de CO_2 cu un maxim al vârfului la temperatura de 321°C [233]. Pentru vârful corespunzător temperaturii de 380°C, aspectul curbei DSC este atribuit formării carbonatului de sodiu, Na_2CO_3 în urma interacțiunii dintre NaOH din nămolul roșu și CO_2 atmosferic.

Astfel, din analiza diagramelor rezultă că o mare parte a reacțiilor exoterme prezentate de curbele de scanare calorimetrică și respectiv de curbele de analiză termogravimetrică sunt datorate, în general, pierderii de apă legată fizic și chimic, a transformărilor de fază sau a altor procese chimice dintre componenții nămolului roșu, sau a proceselor de descompunere a unor componenți.

2.9. Caracterizarea materialelor prin analiza microstructurală (SEM)

Analiza materialelor prin microscopia electronică cu baleiaj are la bază interacțiunea dintre un fascicul focalizat de electroni (de energie mare, fotoni sau particule grele) și proba supusă analizei. În urma excitării acestor electroni sunt generate semnale variate. Aceste semnale sunt înregistrate în funcție de mișcarea fascicului de electroni care baleiază pe suprafața probei, și se determină, în funcție de intensitatea energiei electronilor secundari eliberați de probă și/sau a electronilor împrăștiați. Prin această tehnică de analiză, în funcție de performanțele aparatului se pot analiza probele în detaliu, deoarece o caracteristică a acestui tip de analiză este rezoluția și magnitudinea mare. Acuratețea rezultatelor este

influențată nu numai de sensibilitatea aparatului dar și de natura probei sau de condițiile de lucru.

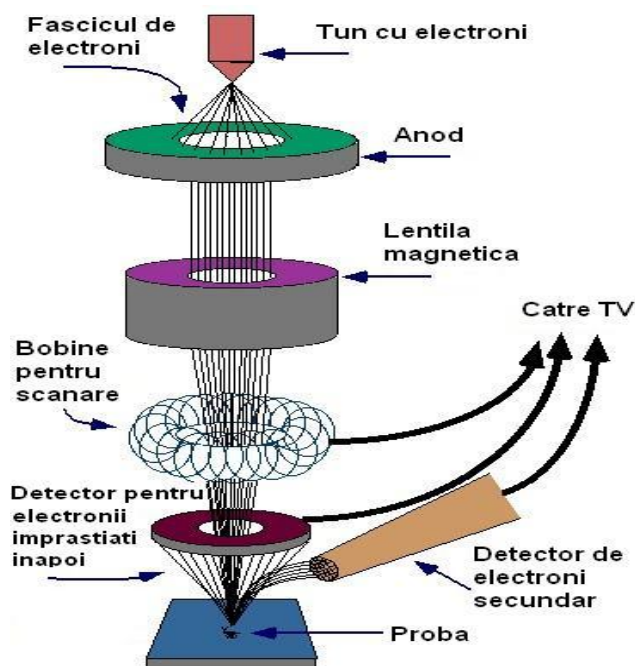


Figura 2.30. Schema de principiu a microscopului electronic cu baleiaj, SEM [234]

Analiza SEM a structurilor probelor analizate a fost efectuată în laboratoarele UDJG, pe un aparat tip QUANTA Fei 200, care este prevăzut cu un analizor tip EDAX.



Figura 2.31 Microscopul electronic Quanta Fei 200

Microanaliza cu radiații X, este o tehnică de analiză chimică elementală prin care se pot identifica elementele chimice aflate în proba de analizat. Această tehnică de detectare are la bază o sondă sau un spectrometru EDAX și lucrează în tandem cu microscopia cu scanare de electroni.

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 analiza s-a realizat 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 chimice în probele de nămol roșu necalcinat și calcinat la 600°C.

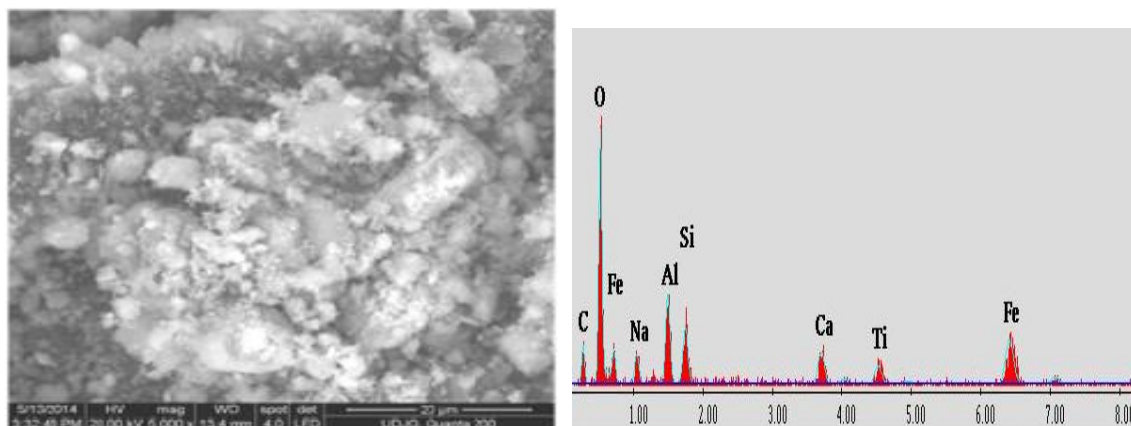


Figura 2.32. Imaginea SEM și spectrul EDAX ale probei de nămol roșu necalcinate

În Fig. 2.32 este prezentată imaginea SEM și spectrul EDAX corespunzător probei de nămol roșu necalcinat. Din analiza microstructurii se poate constata că particulele constitutive au forme și dimensiuni variate, de la submicronice la dimensiuni mai mari de 20 μm. Se observă, de asemenea, o distribuție neuniformă a particulelor. Conform spectrului EDAX oxigenul reprezintă elementul majoritar urmat de Al și Si iar celelalte elemente sunt: Fe, Ca, Na sau C în cantități mici, sau neglijabile cum este cazul elementului Ti.

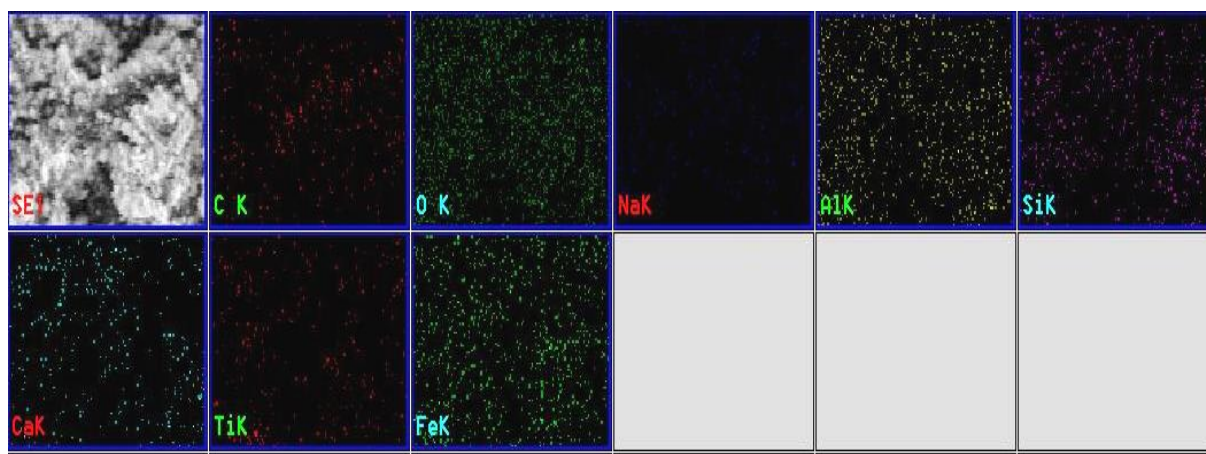


Figura 2.33 Distribuția elementelor chimice în proba de nămol roșu necalcinat

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.

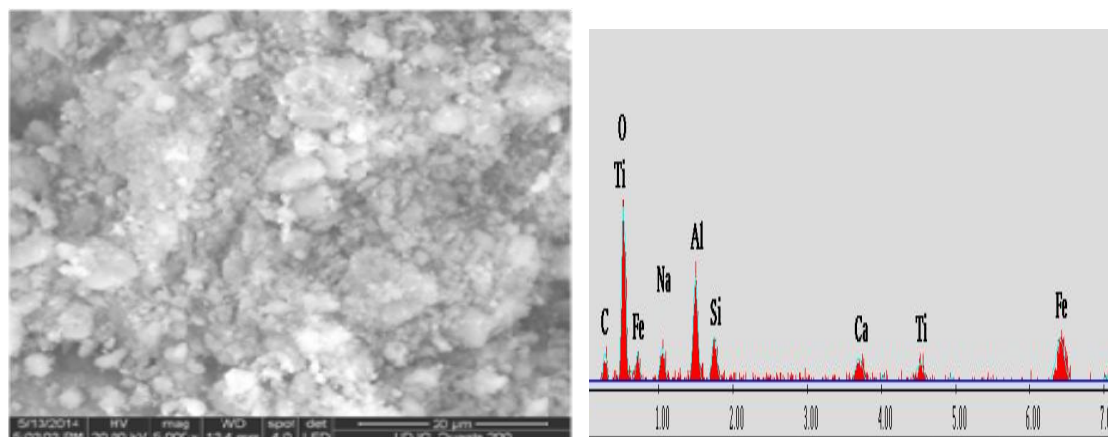


Figura 2.34. Imaginea SEM și spectrul EDAX ale probei de nămol roșu calcinat la 600°C

În ceea ce privește spectrul EDAX, se observă că elementul cu cea mai mare concentrație este oxigenul urmat de Ti. Alte elemente cu aport pentru obținerea structurii de geopolimer sunt Al și Si care de asemenea se regăsesc în cantități mari, urmat de fier, calciu și carbon în cantitate mică.

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

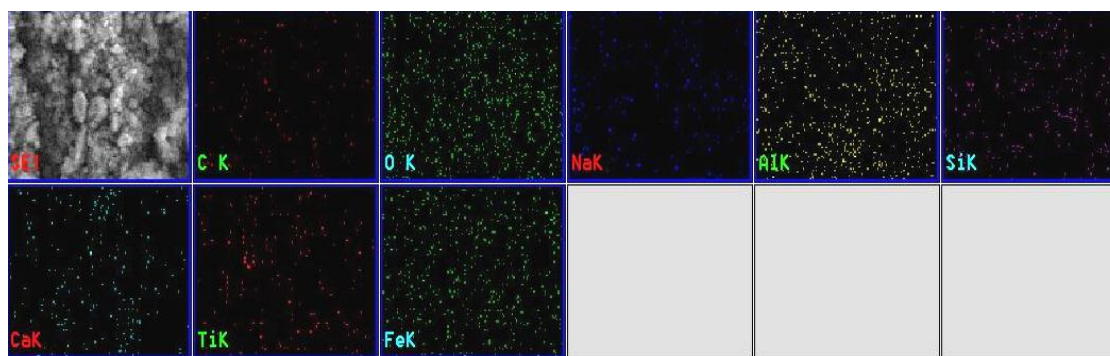


Figura 2. 35 Distribuția elementelor chimice pentru proba de nămol roșu calcinat la 600°C

Se observă că elementele sunt uniform distribuite, cea mai mare concentrație, conform spectrului EDAX o are oxigenul fiind urmat de titan, aluminiu și siliciu.

Prin compararea microstructurilor obținute prin analiza SEM, a nămolului roșu calcinat și necalcinat, se remarcă faptul că principalii constituenți ai nămolului roșu sunt în stare cristalină sau în stare amorfă cu o dimensiune a particulelor sub 20 μm și forme neregulate. Astfel, s-a observat că proba de nămolul roșu care s-a calcinat la 600°C a avut dimensiunile particulelor mai mici, și o suprafață specifică mai mare, ceea ce a determinat o reactivitate mult mai ridicată decât în proba necalcinată unde particulele au avut dimensiuni mai mari, deci o suprafață specifică mai mică. Acest avantaj poate permite obținerea unui

material cementitic bun atunci când este utilizat în combinație cu alte materiale pentru a obține o nouă formă de liant geopolimeric, cum se precizează de altfel și în alte studii [103, 104, 108].

În figura 2.36 este prezentată microstructura zgurii de furnal granulate.

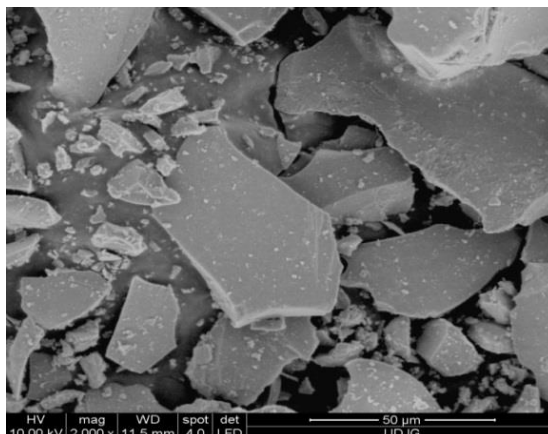


Figura 2.36. Imaginea SEM a probei de zgură de furnal granulată

Din imaginea SEM a microstructurii zgurii de furnal granulate se observă că particulele sunt plate, au forme hexagonale, colțuroase și dimensiuni variate, în general, mai mari de 50 μm.

2.10. Analize specifice materialelor de construcții

2.10.1. Testul VICAT

Acest test s-a efectuat conform standardului SR-EN 196-3 [235] pentru determinarea timpului de priză. Deoarece prin activarea alcalină a reziduurilor de producție utilizate în studiu rezultă un material care are geopolimerul format (acesta având rol de liant) și care poate fi utilizat pentru obținerea unui material de construcție, acest test este necesar. În acest scop, determinările s-au realizat cu ajutorul unui aparat tip Vicat din dotarea laboratorului Institutului Național de Cercetare Dezvoltare și Protecția Mediului, București, care este prezentat în Figura 2.37 .



Figura 2.37 Aparatul Vicat

Pasta utilizată pentru analiză 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.

2.10.2. Testul Le Chatelier

Testul Le Chatelier s-a realizat cu ajutorul unor dispozitive speciale. Pasta proaspăt obținută a fost așezată în aceste dispozitive pentru determinarea stabilității materialului păstos, (Fig 2. 38) cu respectarea STAS-ul 196-3 [235] pentru realizarea corectă a testului. Stabilitatea la expansiune a pastelor s-a determinat pentru a aprecia care este riscul ca materialul 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. Prin hidratarea oxizilor de calciu și/sau magneziu se realizează o creștere în volum a probelor hidratate, expansiunea, ceea ce determină o rezistență scăzută la compresiune a sistemului nou creat. În urma efectuării testului, toate rețetele prezintă stabilitate la expansiune.



Figura 2.38. Dispozitive pentru determinarea stabilității

2.10.3. 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 [236]. Astfel, amestecul prăfos din rețetă, a fost cântărit la o balanță analitică cu precizie de $\pm 0,001\text{g}$. S-a utilizat pentru studiu 450g de amestec sub formă de praf, pentru care raportul solid/lichid utilizat a fost de 0,4. Conform cerințelor standardului, pasta obținută în mixerul Hobart, s-a turnat în forme cubice ($2,5 \times 2,5 \times 2\text{ mm}$) din mase plastice prevăzute cu capac. Formele cu probele au fost așezate pe o masă vibratoare pentru a înlătura aerul oclus introdus prin amestecare. După efectuarea acestei operații, probele au fost lăsate la întărit (perioada de menținere) în camera cu umiditate controlată (până la 90% umiditate) până în momentul testării (la 7 sau 28 de zile). Testele de rezistență la compresiune pentru unele probe s-au efectuat în cadrul laboratoarelor din Universitatea Catolică din Leuven, Belgia, cu ajutorul aparatului INSTRON 5567 care folosea programul **Bluehill 3** pentru prelucrarea datelor. Valorile înregistrate reprezintă media a trei probe. Pentru alte probe, determinările s-au realizat la INCDPM, București, folosind aceeași parametri de testare.

2.10.4. Testul de absorbție a apei

Absorbția apei este un parametru de calitate important pentru un material de construcție solid, mai ales pentru cel de tipul cărămizilor (ASTM C642-13 [237]). Acest parametru indică permeabilitatea materialelor (deci arată gradul de reactivitate în proba realizată), astfel că în funcție de gradul de geopolimerizare (reactivitate) 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. În figura 2.39 este arătată instalația pentru realizarea testului de absorbție a apei realizată de către autoare.



Figura 2.39 Instalația pentru realizarea testului de absorbție a apei

2.11. 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 geopolimerice cementitice, determină o economie de resurse naturale și un pas în soluționarea problemei de mediu pe care o ridică depozitarea acestuia.

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 (în urma căreia dimensiunile medii ale particulelor au scăzut cu aproximativ 25%), 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) Din analiza comparativă a diagramelor în ceea ce privește distribuția dimensiunilor medii ale particulelor, se observă că zgura de furnal granulată are o distribuție uniformă a particulelor, cu diametrul mediu de 45,2 μm , valoarea diametrului mediu al cenușii din paie de grâu este de 22,06 μm , al nămolului roșu necalcinat de 14,86 μm , iar nămolul roșu calcinat are diametrul mediu al particulei de 10,28 μm .

8) Cantitatea de Al solubilizat din nămolul roșu este de 39,5% pentru soluția de NaOH 8M, urmată de zgura de furnal cu un procent de 18,55%, iar în cazul cenușii aproape inexistent (0,37%) ceea ce este în conformitate cu valorile înregistrate pentru cantitatea de oxid de aluminiu determinată prin analiza XRF.

9) Siliciu este solubilizat în cantități mai mari comparativ cu Al, din toate materialele luate în studiu, inclusiv în cele două rețete preparate pentru concentrația soluției de NaOH de 10M. 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 alcaline de 8M, pentru concentrații mai mari (10M) cantitatea de Si solubilizată fiind mai mică ceea ce înseamnă că soluția de NaOH 8M este indicată pentru a solubiliza Si din toată masa zgurii.

10) Analiza chimică de spectroscopie cu Transformata Fourier în infraroșu a urmărit stabilirea structurii chimice a materialelor studiate, concomitent cu spectroscopia de difracție cu raze X. În spectrele realizate pentru cele trei reziduuri industriale utilizate în studiu (zgura de furnal, nămolul roșu și cenușa din paie de grâu) se observă că intensitatea vibrațiilor corespunde unor anumite legături chimice.

11) În urma analizei XRD a materialelor aflate în stare pulverulentă s-a observat o varietate de faze mineralogice specifice materialelor din care provin.

12) Nămolul roșu conține un amestec de minerale, iar compoziția lui chimică este în funcție de minereul bauxitic (diaspor, boehmit, gibbsit) care este utilizat pentru a extrage alumina. Analiza XRD arată că cele mai importante faze prezente în nămolul roșu necalcinat sunt: oxizii de aluminiu, corundum și gibbsit însumând 37,6%, oxizii de fier, goethit și magnetit, cu un procent de 21,2%, oxidul de siliciu și cuarț, cu 21,7% și oxidul de titan, rutil cu 11,4%.

13) Fazele prezente în nămolul roșu calcinat sunt: oxizii de aluminiu, diaspor și gibbsit însumând 46,4%, oxizii de fier, goethit și hematit, cu un procent de 25,6%, oxidul de siliciu, cuarț, cu 14,6% și oxidul de zinc cu 13,3% care a fost utilizat ca standard intern.

14) Analiza mineralogică a cenușii din paie de grâu scoate în evidență principalele minerale existente, și anume: clinoptolite –ca cu o pondere de 19 %, dipotasiu trisodiu trifosfat cu o pondere de 13,4%, diopsid cu 11,1%, cuarț cu 5%, tridimit 7,8%, periclas sub trei forme alotropice cu o valoare totală de 8%, ferit de magneziu 2,3% și oxid de calciu 2,1%.

15) Din analiza difractogramei zgurii de furnal, se observă că faza mineralogică cu cea mai mare pondere este akermanit (fază determinată și în alte studii) cu un conținut de 64,4% urmată de mellit și albit cu 8,9%. În cantități mici se regăsesc goethit (2,8%) și urme de cuarț (0,8%).

16) Prin analiza termogravimetrică s-a constatat că variația masei probelor este în funcție de tratamentul termic aplicat, de natura probei și de perioada de menținere la întărire/uscare. S-a analizat prin tehnica de termogravimetrie pierderea de masă datorată reacțiilor chimice de oxidare și descompunere în special a carbonaților din proba supusă analizei.

17) Pe măsură ce temperatura probei crește liniar cu timpul, pierderea de masă se datorează proceselor fizice sau chimice care au loc în nămolul roșu ca urmare a creșterii temperaturii, iar această scădere este de 2,66 % pentru proba calcinată inițial și de 10,96% pentru proba necalcinată.

18) 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 transformărilor 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 vârfurilor datorate reacțiilor endoterme și exoterme determinate de aparat.

19) Reacțiile exoterme prezentate de curbele de scanare calorimetrică și respectiv de curbele de analiză termogravimetrică sunt datorate, în general, pierderii de apă legată fizic și chimic, a transformărilor de fază sau a altor procese chimice dintre componenții nămolului roșu, sau a proceselor de descompunere a unor componenți.

20) Imaginea SEM și spectrul EDAX corespunzător probei de nămol roșu necalcinat a scos în evidență faptul că particulele constitutive au forme și dimensiuni variate, de la submicronice la dimensiuni mai mari de 20 μm .

21) Din distribuția elementelor chimice în proba de nămol roșu necalcinată, s-a observat că elementele sunt uniform distribuite, elementul aflat în concentrația cea mai mare a fost oxigenul, urmat de Si și Al, elemente care asigură baza formării structurii de geopolimer.

22) 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.

23) 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.

24) Stabilitatea la expansiune a pastelor s-a determinat pentru a aprecia care este riscul ca materialul rezultat, ce conține geopolimer, 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.

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

26) 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 ROȘU ȘI CENUȘĂ 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, cenușă 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, densitatea, suprafața specifică și distribuția particulelor asupra rezistenței la compresie a materialelor obținute. În atingerea acestui obiectiv reziduurile utilizate în studiu, au fost supuse acțiunii soluției de NaOH la diferite concentrații, materialele rezultate după activarea alcalină au fost analizate din punct de vedere al proprietăților fizice, chimice, structurale și de rezistență la compresie.

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 soluție de hidroxid de sodiu la diferite concentrații. Pentru ușurința prezentării, s-au folosit în cercetare 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 soluție de NaOH având concentrația de 3, 5, 8, și 10 molar. Materialul păstos, obținut în urma reacțiilor chimice, cu o consistență vâscoasă, a fost turnat în forme cubice cu dimensiunile de 2,5 x 2,5 x 2 mm. Probele au fost acoperite cu capac pentru 24 de ore pentru a se evita uscarea accelerată și a permite reacțiilor care au loc să se desfășoare în mod corespunzător. Aceste probe au fost păstrate în condiții de laborator, la temperatura mediului ambiant și presiunea atmosferică normală. După 24 ore, probele au fost scoase din forme și uscate în aer liber, pentru o perioadă de menținere la întărire/uscare de 7 sau 28 de zile după care au fost supuse analizelor. S-au realizat aceste analize pentru a corela interdependența rezistență la compresie –compoziție chimică și microstructură. Probele obținute, pentru fiecare set de teste, respectiv câte 3 probe pentru materialele rezultate în urma activării alcaline au fost caracterizate privind proprietățile fizice, chimice, structurale și ale rezistenței la compresie.

3.3. Caracterizarea materialelor solide

3.3.1. Caracterizarea fizică

În scopul determinării dimensiunilor medii pentru particulele constitutive ale probelor de material analizate, s-a folosit instrumentul Malvin Mastersizer S, iar determinările s-au realizat la Facultatea de Geologie din Leuven, Belgia. În Figura 3.1. este reprezentată distribuția dimensiunilor medii precum și volumul particulelor determinate pentru zgura de

furnal, nămolul roșu și cenușa din paie de grâu. Valorile înregistrate sunt necesare deoarece geopolimerizarea ca proces este influențată direct de dimensiunile particulelor, astfel, cu cât dimensiunile particulelor sunt mai mici cu atât reactivitatea materialului crește. Dimensiunea particulelor supuse solubilizării a fost sub $80\text{ }\mu\text{m}$, iar cea mai bună distribuție a particulelor, cu diametrele medii între $10\text{-}80\text{ }\mu\text{m}$ a fost în cazul nămolului roșu, urmat de zgură și în final, de cenușă. În figura 3.1. este prezentată distribuția valorilor medii ale dimensiunilor particulelor determinate pentru zgura de furnal, nămolul roșu și cenușa din paie de grâu.

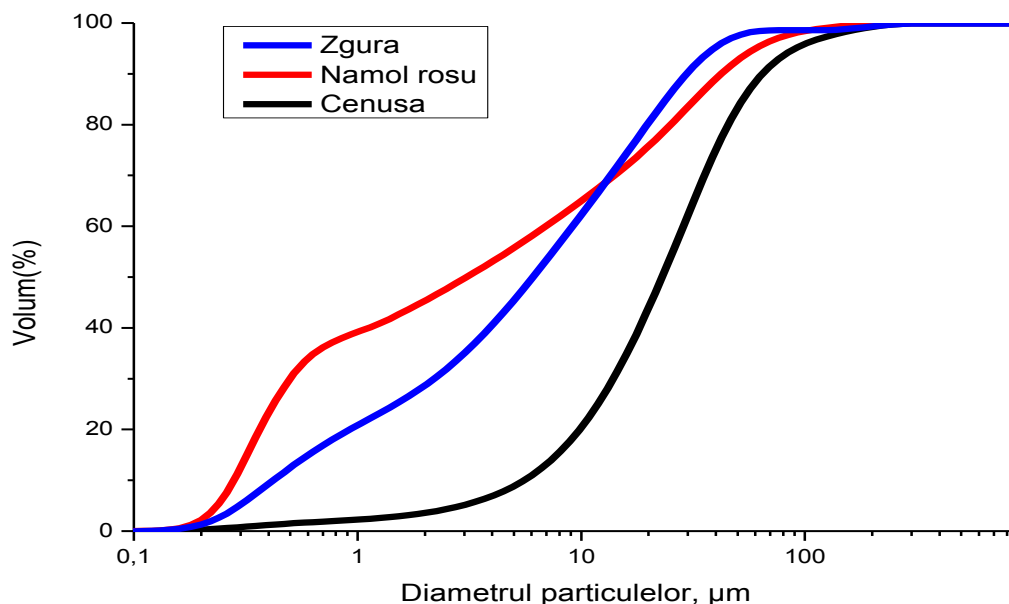


Figura 3.1. Distribuția valorilor medii ale dimensiunilor particulelor reziduurilor de producție

Distribuția valorilor medii ale dimensiunilor particulelor este exprimată în procente volumice. Din grafic se observă o diferență notabilă între procente volumice rezultate pentru nămolul roșu, la care volumul de particule cu diametrul mediu pentru intervalul $0,1$ și $1\text{ }\mu\text{m}$ este de aproximativ 40% comparabil cu 20% reprezentat de volumul de particule de zgură de furnal granulată și cu un procent foarte mic, de aproximativ 2% de volumul de particule pentru cenușa din paie de grâu. Pentru următorul interval, cuprins între 1 și $10\text{ }\mu\text{m}$, dimensiunile medii ale particulelor de nămol roșu au un volum de 40%, iar pentru zgura de furnal granulată, care prezintă cel mai mare volum pe acest interval, și anume de 50%, în comparație cu diametrul mediu al particulelor de cenușă pe același interval, care este de 18% procente volumice. În intervalul de valori ale diametrelor medii cuprins între 10 și $100\text{ }\mu\text{m}$, se observă că nămolul roșu prezintă un volum de 20%, zgura de furnal granulată prezintă aproximativ 15% procente volumice, iar pe acest interval distribuția valorilor medii ale diametrelor particulelor de cenușă indică cea mai mare valoare, de aproximativ 80%. Astfel, se observă, din graficul distribuției valorilor medii ale dimensiunilor particulelor, că distribuția în cazul nămolului roșu (pe intervalul $0,1\text{-}100\text{ }\mu\text{m}$) a fost cea mai omogenă, în comparație cu cenușa pentru care valorile distribuției dimensiunilor particulelor au fost în domeniul dimensiunilor cuprinse în intervalul $10\text{-}100\text{ }\mu\text{m}$.

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

Pentru a scoate în evidență efectul concentrației agentului de activare folosit, asupra reactivității materialelor din studiu, s-a realizat analiza chimică prin spectroscopie de emisie optică cu plasma cuplată inductiv (ICP-OES). 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 acestei determinări 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).

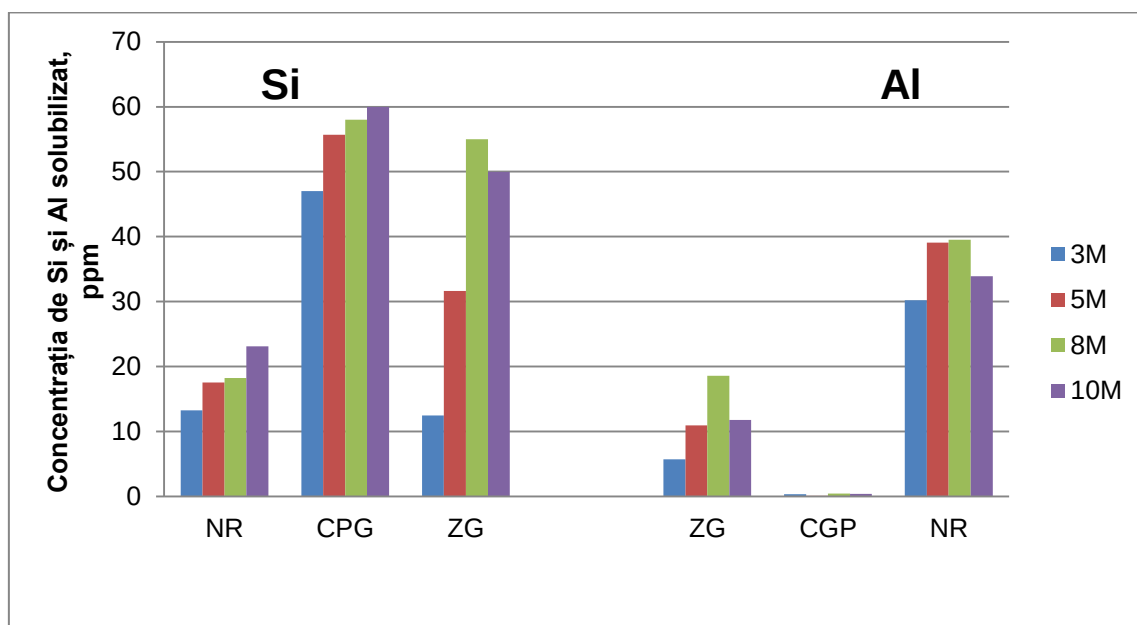


Figura 3.2. Variația cantității de Si și Al solubilizate, în funcție de concentrația soluției de NaOH

Din prezentarea grafică se observă 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. Astfel, în cazul zgurii de furnal granulată cantitatea de Al solubilizată este apreciabilă, de aproximativ 40% la o soluție de activare de 5M și de 8M, ceea ce indică faptul că la aceste molarități solubilizarea aluminiului are loc cu ușurință. În comparație, cantitatea de Al solubilizată pentru concentrația activatorului alcalin de 3M este mai mică de aproximativ 25%. Pentru cenușă, cantitatea de Al solubilizată este în funcție de cantitatea preexistentă, și cum, în conformitate cu determinările XRF, Al din cenușă apare în urme, deci și cantitatea solubilizată este foarte mică. În cazul nămolului roșu necalcinat, cantitatea de Al solubilizată este mică. Deși conform analizei XRF, nămolul roșu are cea mai mare cantitate de aluminiu, respectiv de 21,7%, totuși se pare că în nămolul roșu necalcinat 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 aluminiu în stare liberă sau în combinații din care se solubilizează mai ușor [238].

În cazul solubilizării siliciului în soluțiile de NaOH la diferite molarități se observă că procentul de Si solubilizat este cu aproximativ 20% mai mare în cazul zgurii de furnal în comparație cu valorile obținute în cazul solubilizării aluminiului, 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 în cantitate mare ca fază amorfă [239]. În cazul cenușii, așa cum era de așteptat, valorile cantităților de Si dizolvat sunt de aproximativ 60% pentru toate molaritățile ceea ce înseamnă că SiO_2 din compoziția chimică a acesteia este sub formă amorfă ceea ce este în concordanță cu literatura de specialitate [240]. În cazul nămolului roșu necalcat, Si este solubilizat în cantități mari, de aproximativ 55% pentru o concentrație a soluției de activare de 8M, ceea ce se explică prin faptul că Si se regăsește sub formă de combinații din care se extrage mai ușor sau sub formă amorfă, ceea ce permite solubilizarea. La molarități mai mici cantitatea de NaOH nu este suficientă pentru a solubiliza Si din compușii săi.

3.3.3. Caracterizarea prin difracție de raze X

Pentru a observa fazele mineralogice apărute în materialele rezultate ce conțin geopolimerul în urma activării cu soluții alcaline la diferite molarități, s-a realizat analiza XRD. Astfel, pentru proba de zgură de furnal granulată, activată alcalin cu soluție de hidroxid de sodiu de concentrație 3M, difractograma are următorul aspect:

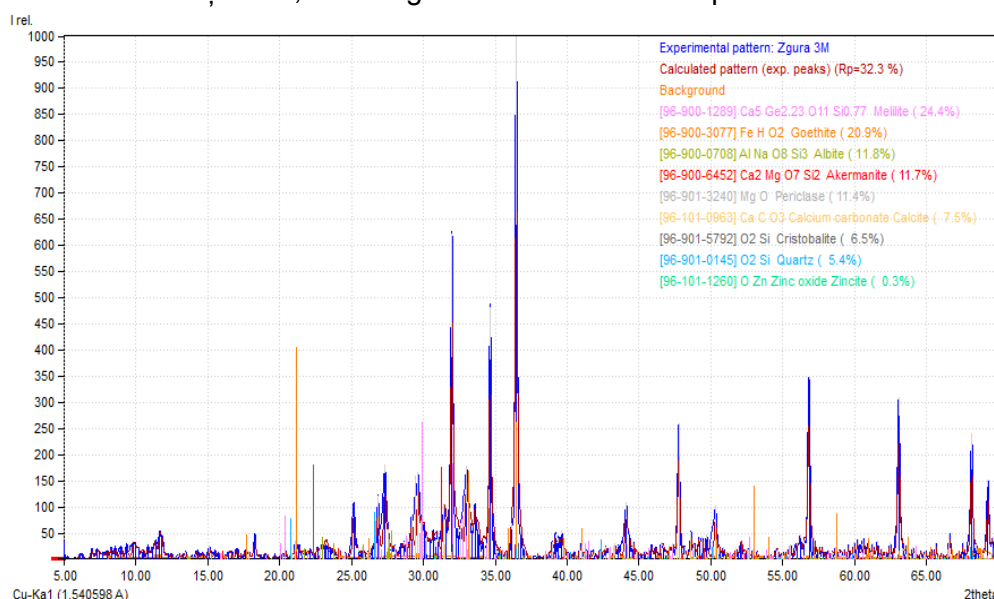


Figura 3.3. Difractograma de raze X a probei de zgură de furnal activată cu soluție de NaOH 3M

Se observă că faza mineralogică predominantă este melilit (24,4%), cu un maxim al intensității la $32,61^\circ$ 2θ , goethit (20,9%) cu un maxim al intensității la $63,04^\circ$ 2θ , urmată de albit (11,8%) cu un maxim al intensității la $36,78^\circ$ 2θ , periclas (11,4%) cu un maxim al intensității la $56,90^\circ$ 2θ , carbonatul de calciu (7,5%) cu un maxim al intensității la $29,64^\circ$ 2θ , cristobalitul este în proporție de 6,5% cu un maxim al intensității la $25,47^\circ$ 2θ iar cuarțul are un procent de 5,4% cu un maxim al intensității la $50,12^\circ$ 2θ . Oxidul de zinc a fost utilizat ca standard intern. Prin compararea difractogramei probei de zgură de furnal granulată activată

alcalin cu soluție de NaOH de concentrație 3M cu difractograma probei de zgură neatacată s-a observat că s-au păstrat fazele existente dar în procente diferite deoarece unele minerale au reacționat cu soluția alcalină, și s-au format faze noi cum este cazul fazei mineralogice periclas, care probabil s-a format din melilit în urma acțiunii soluției alcaline.

În ceea ce privește analiza calitativă a probei de zgură activată alcalin cu soluție de NaOH 10M, în urma analizei XRD s-a trasat difractograma din figura 3.4. care pune în evidență următoarele faze mineralogice: melilit cu 48.2% cu un maxim al intensității la $36,08^\circ$ 2θ , akermanit cu 24,80% cu un maxim al intensității la $36,16^\circ$ 2θ , urmat de calcit cu un procent de 10,5% cu un maxim al intensității la $62,79^\circ$ 2θ , wustit cu 10,4% cu un maxim al intensității la $56,54^\circ$ 2θ . Faza mineralogică goethit este în procent de 4,9% cu un maxim al intensității la $52,35^\circ$ 2θ . De asemenea, o fază mineralogică din clasa alumino-silicaților de sodiu are un procent de 1,2 cu un maxim al intensității la $34,43^\circ$ 2θ . Și în acest caz a fost folosit ca standard intern oxidul de zinc.

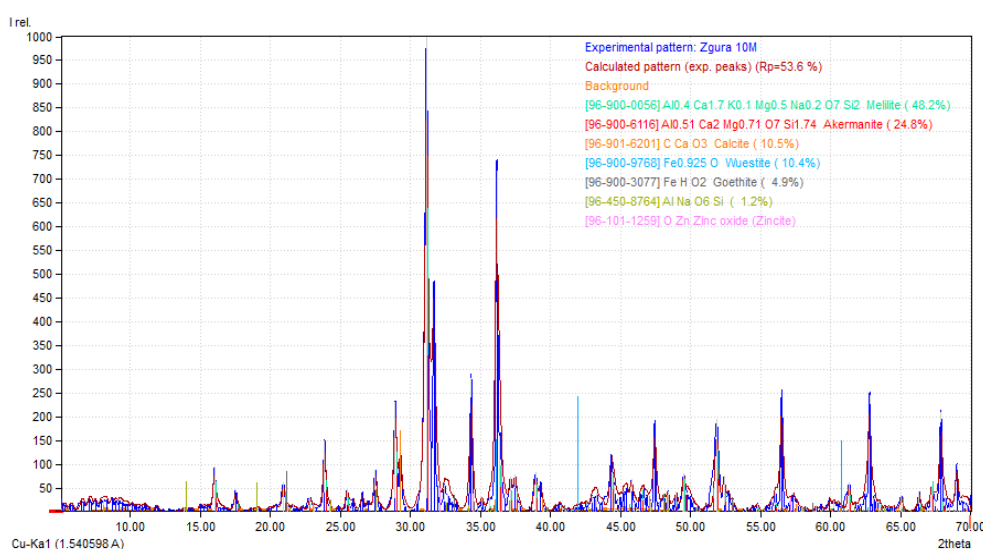


Figura 3.4. Difractograma de raze X a probei de zgură de furnal activată cu soluție de NaOH 10M

Prin compararea celor două difractograme s-a observat că în urma activării alcaline cu soluție de NaOH 10M, a crescut concentrația de melilit ceea ce înseamnă că aluminații și silicații din sistem au reacționat, că s-au format legături stabile în sistemul nou creat, fapt confirmat și de testul de rezistență la compresiune efectuat. De asemenea, s-a observat că a scăzut cantitatea de fază mineralogică goethit în favoarea formării fazei mineralogice akermanit, care deține un procent ridicat, de 24,8 %. De asemenea, s-a format faza mineralogică wustit tot din solubilizarea formei de aluminosilicat de sodiu prezente în zgura activată alcalin cu soluție de NaOH de concentrație 3M.

Pentru nămolul roșu activat cu soluție alcalină de NaOH de concentrație 3M, aspectul difractogramei este prezentat în figura 3.5.

Din figura 3.5. se observă că mineralul cu ponderea cea mai mare este silicatul de calciu (Ca_2SiO_4) aflat în concentrație de 31,9% cu un maxim al intensității la $36,8^\circ$ 2θ , urmat de hematit cu 24,1 cu un maxim al intensității la $34,12^\circ$ 2θ . Un alt mineral important din compoziția nămolului roșu este oxidul de siliciu cu 19,6% cu un maxim al intensității la $26,33^\circ$ 2θ . Gibbsit, are o valoare de 9,9% cu un maxim al intensității la $18,76^\circ$ 2θ .

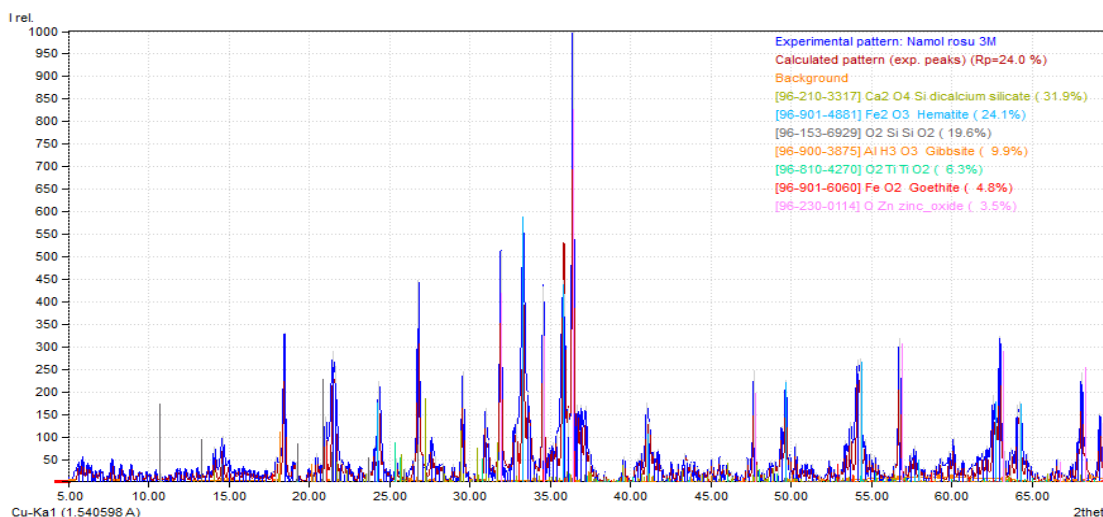


Figura 3.5. Difractograma de raze X a probei de nămol roșu activată cu soluție de NaOH 3M

Faza mineralogică cu titan, dioxidul de titan are o concentrație de 6,3% cu un maxim al intensității la $41,92^\circ 2\theta$. De asemenea, geothit are o concentrație de 4,8% cu un maxim al intensității la $54,99^\circ 2\theta$.

Prin compararea difractogramei nămolului roșu neatacat cu difractograma nămolului roșu activat alcalin cu soluție de NaOH de concentrație 3M se observă că s-a format faza mineralogică silicat de calciu prin solubilizarea oxidului de siliciu în mediu puternic alcalin.

Prin comparație, difractograma probei de nămol roșu activată cu soluție de NaOH de concentrație 10 M din figura 3.6 pune în evidență următoarele aspecte:

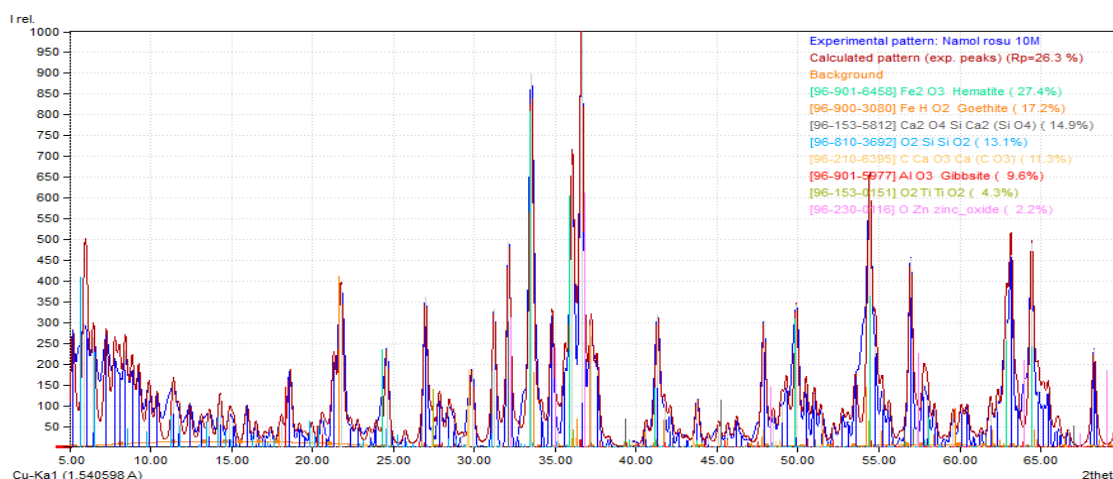


Figura 3.6. Difractograma de raze X a probei de nămol roșu activată cu soluție de NaOH 10M

Se observă din figura 3.6 că ponderea mineralului silicat de calciu a scăzut față de valoarea inițială, în proba activată alcalin cu o soluție de NaOH de concentrație 3M, cu aproximativ 40% ceea ce înseamnă că soluția alcalină a reacționat cu acesta ceea ce a permis formarea de noi combinații chimice cum este cazul goethitului prin punerea în comun de silicat și aluminat, fază care s-a format cu o valoare de 17,2% față de 4,8% cât era în

nămolul roșu activat cu 3M. S-a modificat compoziția chimică a principalelor minerale în sensul creșterii conținutului de hematit cu aproximativ 3%. Se poate aprecia că au apărut modificări datorate reactivității crescute a fazei de silicat de calciu, care prin descompunere a favorizat formarea și a carbonatului de calciu, prezent într-un procent de 11,3%.

În figura 3.7 este prezentată difractograma pentru proba de cenușă activată alcalin cu soluție de NaOH de concentrație 3M, care pune în evidență următoarele:

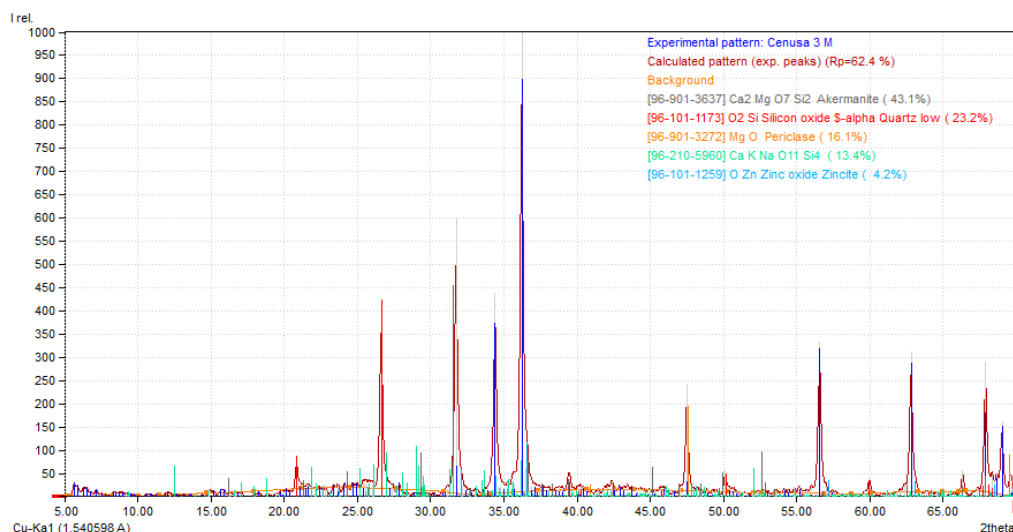


Figura 3.7 Difractograma de raze X a probei de cenușă activată cu soluție de NaOH 3M

Principala fază mineralogică este akermanit cu 43,1% și cu un maxim al intensității la $36,78^\circ$ 2θ , urmată de o formă de cuarț cu 23,2%, o cantitate apreciabilă, cu un maxim al vârfului la $32,14^\circ$ 2θ . Conținutul de periclas a crescut (16,1%) de la inițial (5,9%) ceea ce înseamnă că a avut loc o solubilizare a fazei mineralogice clinoptilolite-Ca existentă inițial, cu formarea de periclas și akermanit. Și în acest caz, conținutul de oxid de siliciu (sub formele existente, tridimite, lime și cuarț) a crescut de la o concentrație de 18,7% în proba neatacată cu soluție alcalină la 23,2% în proba activată alcalin cu soluție de NaOH de concentrație 3M. De asemenea, se observă un halou pronunțat pentru intervalul 22° - 28° 2θ care se datorează conținutului de fază amorfă din sistem, ceea ce este în acord și cu analiza ICP-OES, în care s-a observat că Si s-a solubilizat în cantitatea cea mai mare, deoarece se regăsește în formă amorfă și nu cristalină ca în nămolul roșu.

În urma analizei XRD, difractograma probei de cenușă activată cu soluție de NaOH de concentrație 10M este prezentată în figura 3.8. Se observă că faza mineralogică cu cea mai mare pondere este diopsid cu 35,7% cu un maxim al vârfului la $35,89^\circ$ 2θ , urmată de faza mineralogică clinoptilolite -Ca cu 22,3% și un maxim al vârfului de difracție la $33,21^\circ$ 2θ . De asemenea, se observă că a apărut o nouă fază, periclas cu 6,8% cu un maxim al vârfului la $47,05^\circ$ 2θ . Și în acest caz se observă un halou în aspectul difractogramei în intervalul 5° - 12° 2θ și 22° - 30° 2θ datorat de asemenea, prezenței fazelor amorfe în structura cenușii.

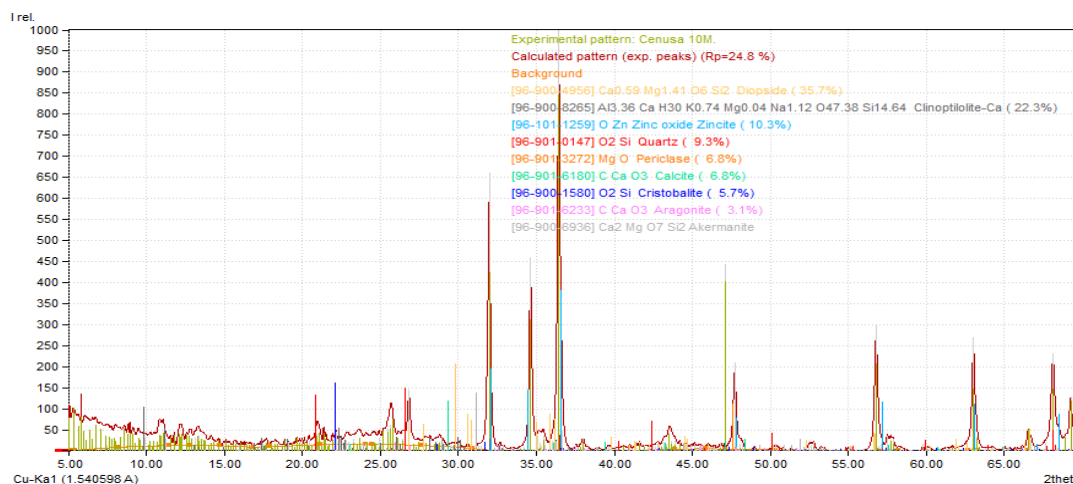


Figura 3.8. Difractograma de raze X a probei de cenușă activată cu soluție de NaOH 10M

S-a observat că la activarea alcalină cu soluție de NaOH de concentrație 3M aspectul difractogramei în ceea ce privește numărul fazelor prezente este cu mult diminuat în comparație cu numărul fazelor mineralogice prezente în difractogramele probelor activate alcalin cu soluție de NaOH de concentrație 10M. Așadar, la o concentrație ridicată a activatorului alcalin și reactivitatea materialului crește, se formează noi faze sau în cazul fazelor deja existente acestea se solubilizează sau crește concentrația acestora prin modificarea vârfurilor, în funcție de conținutul de combinații chimice (faze) amorfe existente sau nou formate care au interacționat mai ușor cu soluția alcalină.

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}) sau 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 realizării 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, neactivată alcalin, 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 vârfului în această zonă este crescută și poate fi datorată prezenței carbonatului de calciu (CaCO_3) rezultată în urma activării alcaline.

Din figura 3.9, în care este prezentat spectrul FTIR al probei de zgură de furnal granulată activată alcalin cu soluție de NaOH de concentrație 3M, se observă că banda de absorbție datorată vibrației de întindere de la 537 cm^{-1} are o amplitudine mică, ca de altfel și pentru banda de absorbție corespunzătoare numărului de undă din punctul 576 cm^{-1} , vibrații care sunt atribuite ruperii legăturilor de Si-O-Si din structura chimică a fazei mineralogice numită melilit cu formare de akermanit. Vârful de intensitate mică de la 678 cm^{-1} și cel de la 788 cm^{-1} sunt atribuite vibrației grupărilor tetraedrice (T, T = Al sau Si) nou formate în sistem.

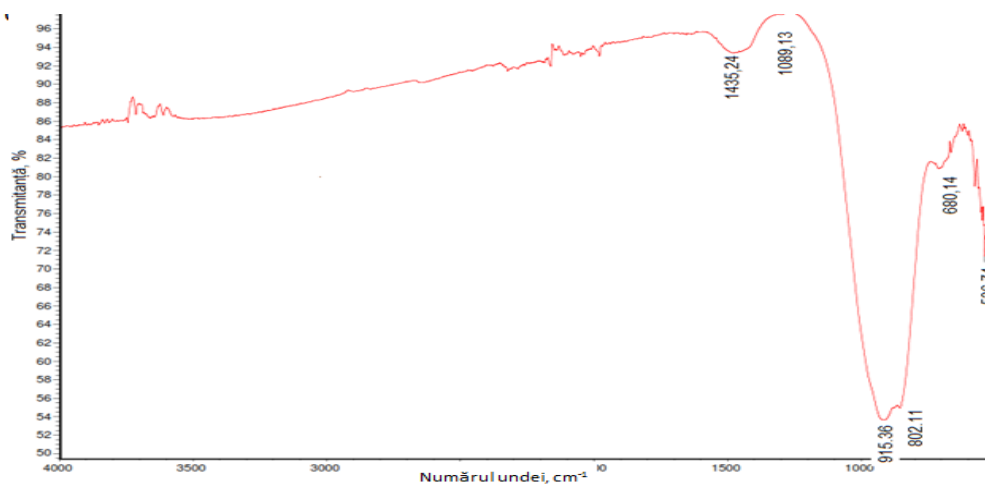


Figura 3.9 Spectrul FTIR al probei de zgură de furnal granulată, activată alcalin cu soluție de NaOH 3M

Pentru spectrul FTIR al probei de zgură de furnal granulată activată alcalin cu soluție de NaOH de concentrație 10M, prezentată în figura 3.10, benzile de absorbție datorate vibrațiilor specifice legăturilor chimice din produșii de reacție rezultați, s-au mutat către valori mai mari ceea ce înseamnă că au avut loc reacții chimice cu formare de produși noi de reacție. Benzile noi, de la 680 cm^{-1} , respectiv 802 cm^{-1} , pot fi corelate cu formarea unor compuși alumino-silicatici, în care grupările tetraedrale de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ sunt înlocuite cu grupări de $[\text{AlO}_4]^{5-}$ cum este cazul silicatlui de sodiu care se solubilizează și permite formarea de hematit [36].

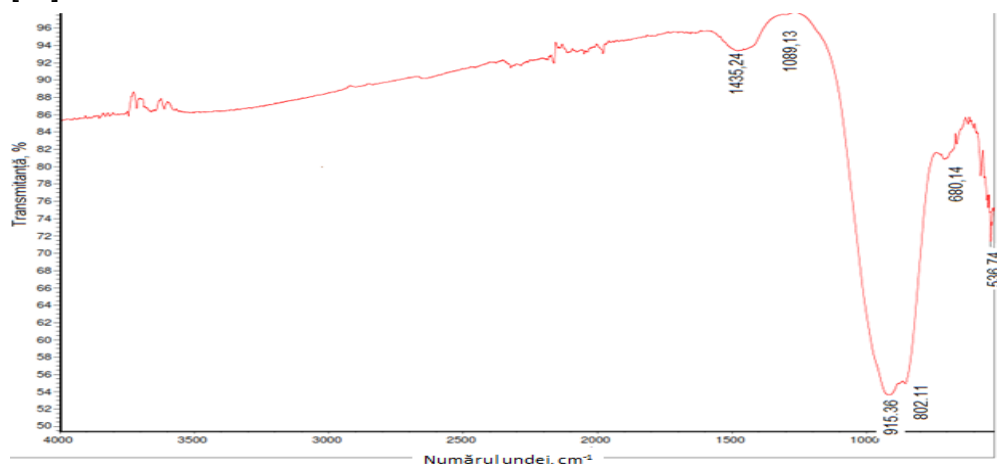


Figura 3.10 Spectrul FTIR al probei de zgură de furnal granulată, activată alcalin cu soluție de NaOH 10M

De asemenea, vârful situat la numărul de undă 1089 cm^{-1} , poate fi atribuit benzii de absorbție a vibrațiilor legăturilor corespunzătoare legăturilor Si-O și Al-O din grupările tetraedrale ale sistemului nou creat.

În figura 3.11. este prezentat spectrul FTIR al probei de nămol roșu activate cu soluție de NaOH de concentrație 3M.

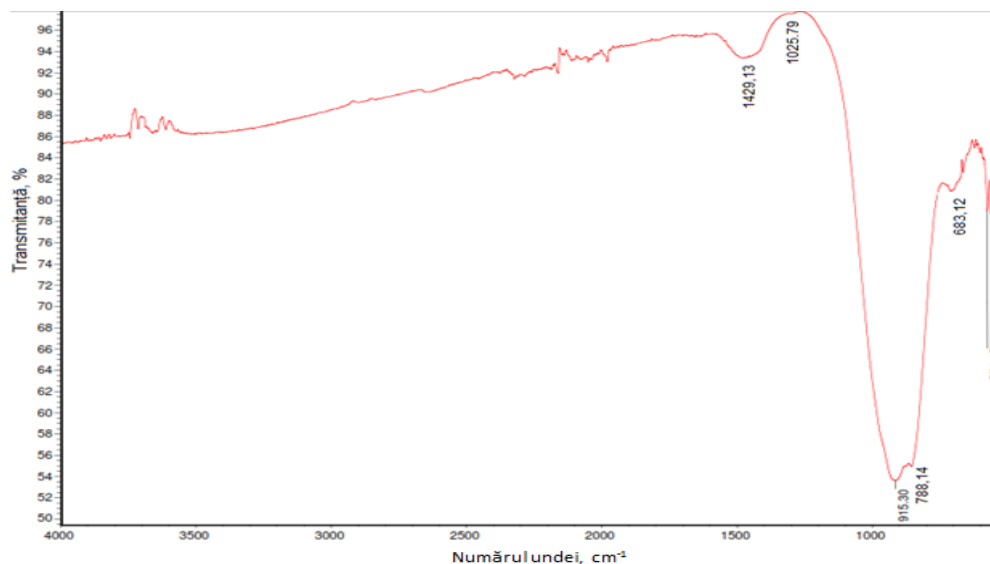


Figura 3.11 Spectrul FTIR al probei de nămol roșu, activată alcalin cu soluție de NaOH 3M

În spectru se observă că banda de absorbție de mare amplitudine la 915 cm^{-1} este datorată vibrației legăturilor care influențează formarea structurii geopolimerice și care este cunoscută ca fiind sensibilă la variația raportului Si/Al din rețea [80, 82]. Numărul de undă 1025 cm^{-1} cu o bandă de mică amplitudine corespunde vibrației legăturilor de valență care au loc de-a lungul legăturilor Si-O și Al-O din grupările tetraedrale ceea ce denotă faptul că în materialul obținut sunt puține legături stabile, ceea ce este în acord cu microstructura și cu rezistența mecanică foarte mică a sistemului nou creat. O bandă de mică amplitudine, la 788 cm^{-1} este corespunzătoare, de asemenea, vibrației legăturilor de Si-O din cuarț și Al-O din rețelele cristalografice tetraedrale ale fazelor specifice din zgură, ceea ce a fost menționat și în literatura de specialitate [4, 35, 37]. Se observă o bandă de absorbție bine conturată, cu maximum la 1428 cm^{-1} care corespunde legăturilor de C-O din faza mineralogică calcit, fază care s-a format în timpul activării alcaline deoarece nu exista în spectrul probei neactivate alcalin.

În figura 3.12 este prezentat spectrul FTIR al probei de nămol roșu activată alcalin cu 10M. Acestui spectru îi corespund benzile de absorbție cu amplitudine mică, de la $536\text{--}574\text{ cm}^{-1}$ care pot fi atribuite legăturii Al-O din gibbsit sau diaspor. Minerale care conțin aceste legături, sunt mai clar definite decât în cazul nămolului roșu activat alcalin cu soluția de NaOH 3M. Și în acest caz se observă că intensitatea benzii de absorbție corespunzătoare vibrațiilor pentru numărul de undă la 915 cm^{-1} nu se modifică, ceea ce înseamnă că s-a solubilizat inițial (încă de la activarea alcalină cu soluție de concentrație 3M) o fază importantă din nămol roșu, cum este cazul akermanitei care s-a solubilizat și a permis, probabil formarea în sistem a fazei mineralogice diopsid și a fazei aragonit.

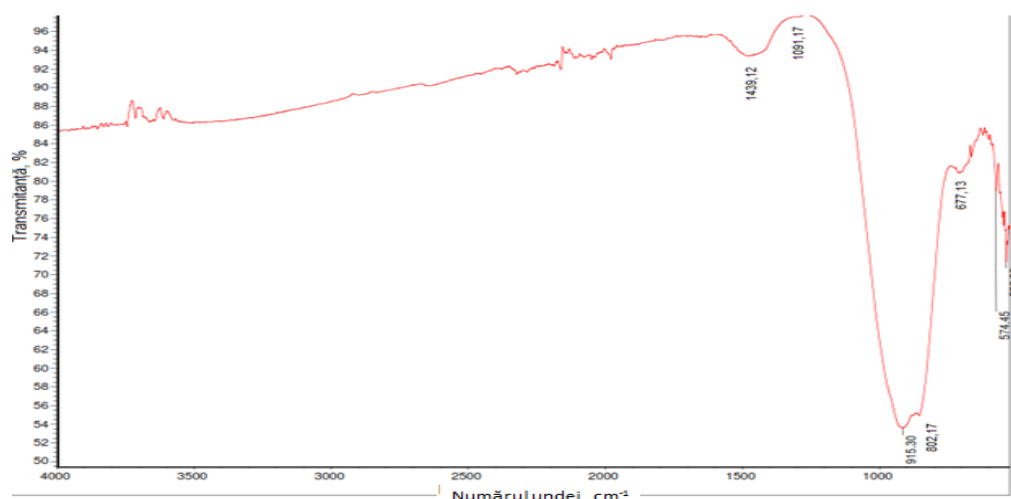


Figura 3.12 Spectrul FTIR al probei de nămol roșu, activată alcalin cu soluție de NaOH 10M

În spectrul FTIR din figura 3.13 corespunzător cenușii activate alcalin cu soluție de NaOH 3M, se observă că banda de absorbție corespunzătoare numărului de undă mai mic, de 910 cm^{-1} denotă formarea de noi compuși în matricea gelică pe bază de cenușă. În acest caz vibrațiile legăturii de Si-O sunt datorate formării akermanitei prin solubilizarea fazei mineralogice clinoptilolite –Ca.

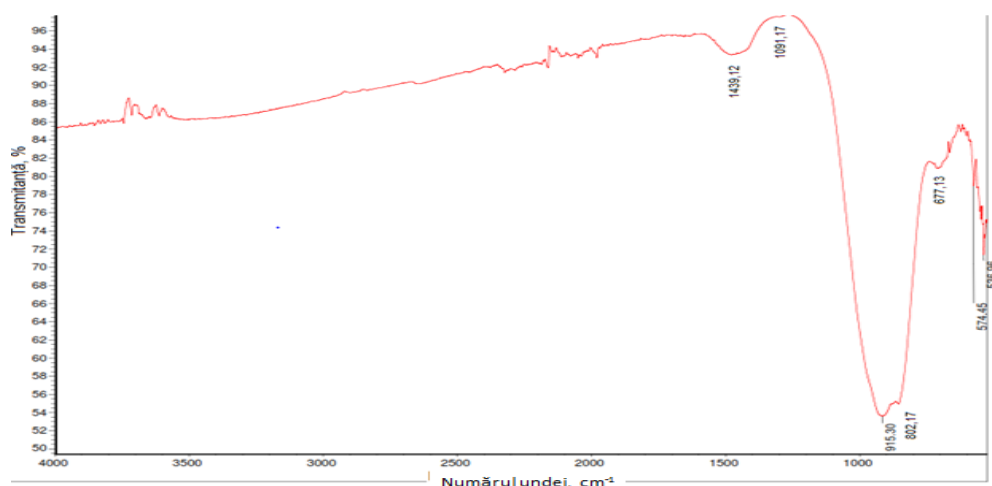


Figura 3.13. Spectrul FTIR al probei de cenușă, activată alcalin cu NaOH 3M

În spectrul din Fig. 3.14 a apărut o bandă de absorbție nouă, la numărul de undă de aproximativ 3410 cm^{-1} care este atribuit vibrației de valență ce are loc de-a lungul legăturii H-O din produșii de reacție formați. Celelalte benzi de absorbție datorate vibrațiilor diferitelor legături chimice din sistem, sunt poziționate către valori ale numerelor de undă mai mari ceea ce denotă formarea de noi compuși în cenușa activată alcalin cu soluție de NaOH de concentrație 10M.

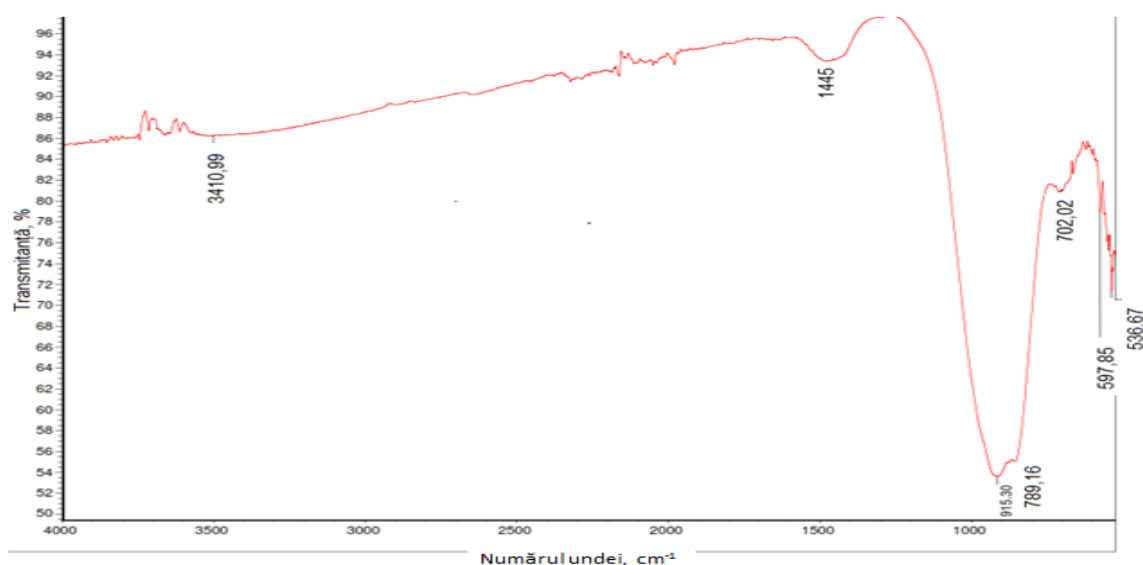


Figura 3.14 Spectrul FTIR al probei de cenușă activată cu soluție de NaOH 10M

Se poate concluziona că benzi de absorbție ample apar la vibrațiile datorate deformării legăturilor de oxigen din sistemele tetraedrale cărora le corespund legături de tipul Si-O ce apar la 915 cm^{-1} , și care practic nu se mai modifică ulterior. Acest fapt, s-ar putea corela cu solubilizarea inițială a unei fracțiuni importante din fiecare probă, cu formarea unui tectosilicat cu raport Si/Al, mic, care ulterior prin solubilizare produce un precursor zeolitic cu raportul Si/Al mai mare, ceea ce este menționat și în literatura de specialitate [46]. În spectrul FTIR pentru cenușă sau pentru nămolul roșu activate alcalin cu soluție de NaOH de concentrație 3M, banda de absorbție corespunzătoare numărului de undă 802 cm^{-1} precum și banda de absorbție corespunzătoare numărului de undă 1435 cm^{-1} este asociată carbonatului de calciu (CaCO_3) și atribuită deformărilor, respectiv vibrațiilor datorate legăturilor specifice ionilor de CO_3^{2-} . Intensitatea vârfului în această zonă este mare și poate fi datorată prezenței calcitei, a carbonatului de calciu (CaCO_3) rezultată în urma activării alcaline. Banda de vibrație de la 3410 cm^{-1} este datorată formării compuşilor cu legătură de H-O.

Din analiza FTIR efectuată, rezultă că procesul de geopolimerizare a fost pus în evidență diferit, deoarece fiecare materie primă activată alcalin are nevoie de prezența unei cantități suficiente de aluminați și silicați în compoziția chimică a probei. De asemenea, s-a observat că o concentrație scăzută a activatorului alcalin influențează atât viteza procesului de geopolimerizare cât și proprietățile materialului rezultat.

3.3.5. Caracterizarea 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 o perioadă 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. 3.15., se observă o matrice cu aspect omogen, iar masa de bază înglobează particule de zgură nereactate.

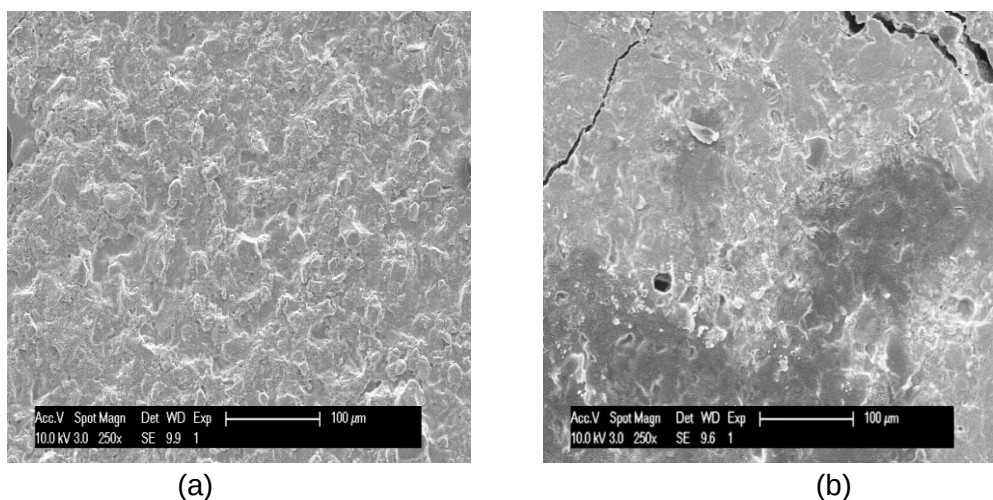


Figura 3.15. Imagini SEM ale zgurii granulate activate cu soluție de NaOH de 3M (a) și 10M (b)

De asemenea, se observă că particulele cu cele mai mici dimensiuni au format gelul în care sunt prinse particulele de dimensiuni mai mari ce au reacționat parțial, datorită concentrației scăzute de activator alcalin, a dimensiunilor particulelor sau a perioadei de menținere la întărire/uscare foarte scurt, de 7 zile.

Pentru zgura activată alcalin cu soluție de NaOH de concentrație 10M se observă o suprafață cu mici particule nereactate, microcavități și microfisuri. La o concentrație mai mică a soluției de NaOH, s-a observat că microstructura conține mai mulți micropori decât cea formată din proba de zgură de furnal granulată activată cu o soluție de NaOH 10M, cum se poate observa în Fig. 3.15.(b). Această diferență observată în microstructură este datorată concentrației soluției alcaline care a favorizat formarea unui gel pe baza compusului C-S-H (hidrat de calciu și siliciu) care după întărire are o structură amorfă.

Prin scanarea microscopică a probelor de cenușă activate alcalin, imaginile rezultate sunt redată în Fig. 3.16. (a) și respectiv (b).

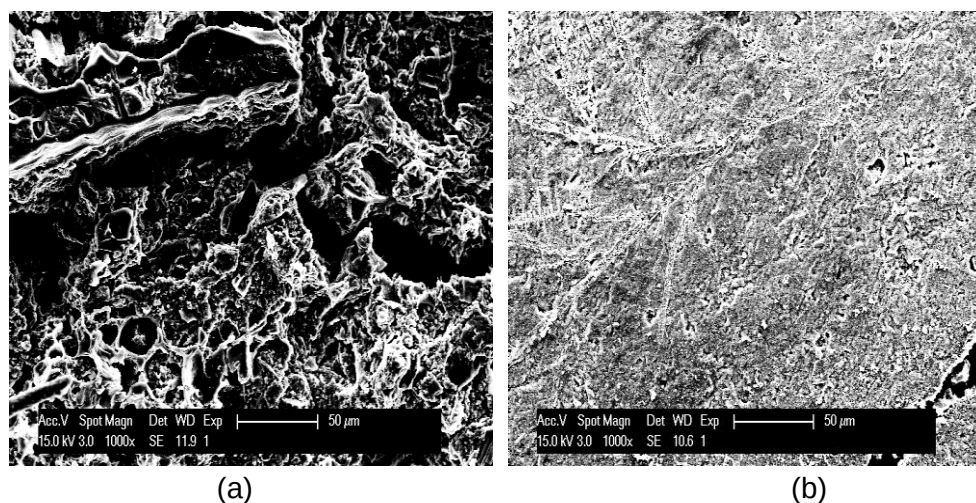


Figura 3.16. Imagini SEM ale cenușii activate cu soluție de NaOH de 3M (a) și NaOH 10M (b)

În ceea ce privește proba de cenușă activată alcalin cu soluție de NaOH de concentrație 10M, după cum se poate observa din figura. 3.16. (b), structura materialului rezultat este omogenă, dar cu microfisuri largi, care se datorează contracției în urma uscării, sau a preparării probei pentru analiza SEM.

În Fig. 3.17 este prezentată microstructura probei de nămol roșu activată alcalin cu soluție de NaOH de concentrație 3M, deoarece proba de nămol roșu activată alcalin cu 10M nu s-a uscat după 7 zile.

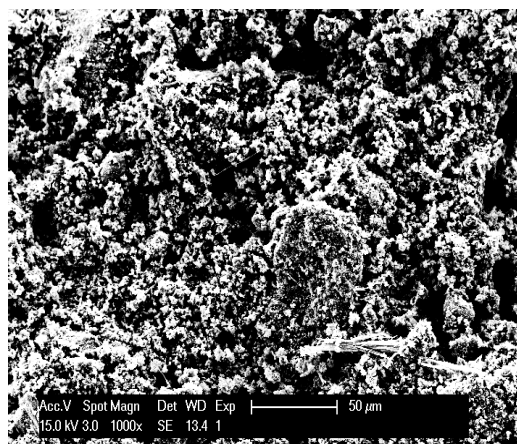


Figura 3.17. Imagine SEM a nămolului roșu activat cu soluție de NaOH 3M

Din microstructura probei de nămol roșu s-a observat că suprafața este rugoasă cu aspect neomogen, particulele deși sunt dispersate totuși sunt prinse în matrice, combinația dintre compusul hidratat și particulele nereactate fiind evidentă.

3.3.6. Analiza rezistenței la compresiune

Pentru a observa modul în care concentrația soluției de NaOH influențează gradul de reactivitate al reziduurilor utilizate în studiu, s-a realizat testul de rezistență la compresiune conform STAS 196-1 [236]. Rezultatele obținute în urma realizării testului de rezistență la compresiune pentru probe obținute dintr-un singur reziduu activat alcalin, care au fost testate după o perioadă de întărire de 7 zile, sunt prezentate în Fig. 3.18. 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 granulate până la probe nesolidificate nici după 7 zile cum este cazul nămolului roșu activat alcalin cu soluția de hidroxid de sodiu la concentrația de 10M. S-a observat că rezistența la compresiune este influențată de cantitatea preexistentă de Al și Si în materialul de bază și de concentrația soluției de activare. Pentru proba obținută din zgură de furnal granulată activată alcalin la o concentrație de 3M a soluției de NaOH, valoarea rezistenței la compresiune este mică, de 24,88 MPa, comparativ cu aceeași probă dar activată alcalin cu o soluție de NaOH de concentrație 10M pentru care valoarea rezistenței la compresiune a fost de 41,18 MPa ceea ce scoate în evidență influența pozitivă a concentrației soluției de activare. La un raport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ scăzut,

rezistența la compresiune este scăzută iar pentru raportul dintre conținutul de Na_2O și Al_2O_3 din compoziția chimică a reziduurilor industriale cuprins între 1 și 3 crește valoarea rezistenței la compresiune [241].

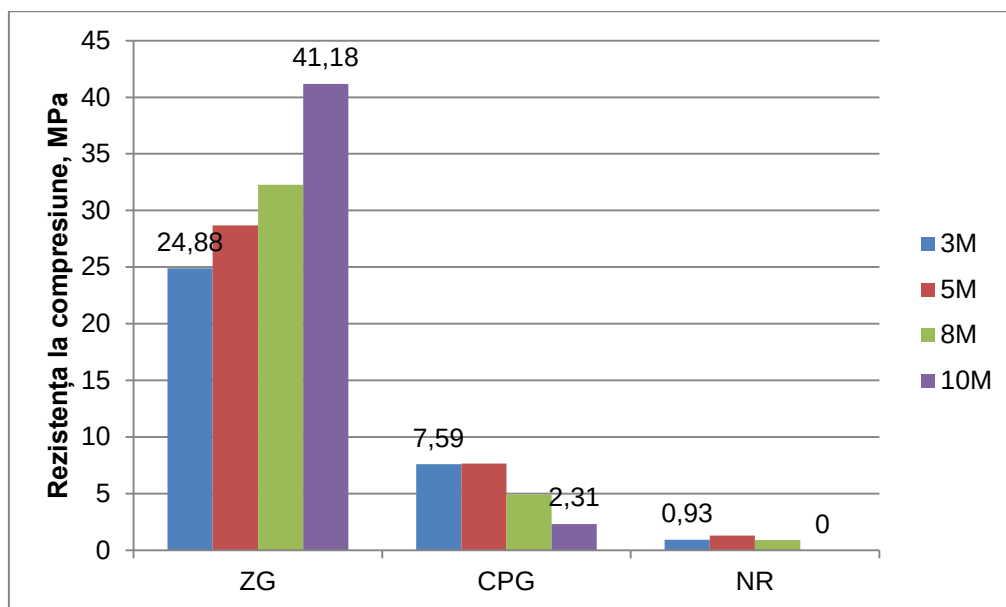


Figura 3.18. Influența concentrației de NaOH asupra rezistenței la compresiune

Astfel, după cum se observă din grafic (Fig. 3.18.) zgura de furnal granulată are valori ale rezistenței la compresiune ridicate deoarece din compoziția chimică, determinată la analiza XRF, s-a observat că are o cantitate de oxid de calciu apreciabilă (43,92%) care intră cu ușurință în reacție. Siliciul existent în compoziția chimică inițiază reacții intense sub acțiunea concentrației soluției de activare, iar ionii de sodiu prezenți în soluție favorizează formarea unor legături stabile. Explicația pentru valorile mici ale rezistenței la compresiune pentru probele obținute doar din cenușă constă în faptul că au loc reacții care determină expansiunea pe de o parte din cauza cantității exagerate de siliciu care reactionează în prezența alcaliilor din agentul de activare, iar pe de altă parte cantității insuficiente de Al pentru a crea scheletul de bază al unui geopolimer, legăturile chimice fiind slabe, scade rezistența la compresiune. În ceea ce privește proba realizată cu nămol roșu activată alcalin cu soluție de NaOH 3M, s-a observat că valorile rezultate în urma efectuării testului la compresiune sunt mici, și inexistente pentru proba realizată prin activarea alcalină cu soluția de NaOH de concentrație 10M la realizarea testului după o perioadă de menținere la uscare/întărire tot de 7 zile. Explicația poate fi că Si este prezent în cantități foarte mici, insuficiente pentru a crea legături stabile, cantitatea de ioni de sodiu este prea mare pentru a forma un compus stabil și de asemenea, deoarece fenomenul de geopolimerizare implică și reacții în care sunt legături de Al, acestea sunt probabil cauzele care au determinat o geopolimerizare incompletă.

3.4. Concluzii parțiale

1) S-a investigat influența concentrației activatorului alcalin asupra proprietăților materialului obținut dintr-un reziduu de producție utilizat în studiu (zgura de furnal, nămolul roșu necalcinat 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, structurale și de rezistență la compresiune.

2) Caracterizarea fizică a constat în determinarea distribuției dimensiunilor medii ale particulelor materialelor supuse analizei. S-a constatat o diferență notabilă între procente volumice rezultate pe intervale de dimensiuni. Zgura a prezentat o distribuție omogenă a diametrului mediu al particulelor pe intervalul 1-10 μm , nămolul roșu atât pe intervalul 0,1-10 μm cât și pe intervalul 1-10 μm , în comparație cu cenușa care a avut o distribuție omogenă doar pe intervalul 10-100 μm .

3) Pentru a scoate în evidență efectul concentrației agentului de activare folosit asupra reactivității materiilor prime, s-a realizat analiza chimică prin spectroscopia de emisie optică cu plasma 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 necalcinat acesta se află în combinații complexe, stabile având o structură cristalină dar care 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 aluminiului, 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) La compararea difractogramelor zgurii de furnal neactivată și activată alcalin cu soluție de NaOH 3M, s-a constatat că s-au păstrat fazele existente dar în procente diferite, s-au solubilizat/reacționat și s-au format faze noi cum este cazul fazei mineralogice periclas, care probabil s-a obținut prin solubilizarea melilitului în soluția alcalină.

7) Prin compararea difractogramei probei de zgură atacată cu soluție de NaOH 3M s-a constatat că în urma activării alcaline cu soluție de NaOH 10M, a crescut concentrația de melilit ceea ce înseamnă că aluminații și silicații din sistem au reacționat, că s-au format legături stabile în sistemul nou creat, fapt confirmat și de testul de rezistență la compresiune efectuat. De asemenea, s-a observat că a scăzut cantitatea de fază mineralogică goethit în favoarea formării fazei mineralogice akermanit, care deține un procent ridicat, de 24,8 %. De asemenea, s-a format faza mineralogică wustit tot din solubilizarea formei de aluminosilicat de sodiu prezente în zgura activată alcalin cu soluție de NaOH 3M.

8) Din difractogramele nămolului roșu neatacat și cea a nămolului roșu activat alcalin cu soluție de NaOH de concentrație 3M, s-a observat că s-a format faza mineralogică silicat de calciu prin solubilizarea oxidului de siliciu în mediu puternic alcalin.

9) În cazul difractogramei probei de nămol roșu activată alcalin cu soluție de NaOH 10M ponderea mineralului silicat de calciu a scăzut față de valoarea inițială, în proba activată alcalin cu o soluție de NaOH de concentrație 3M, cu aproximativ 40% ceea ce înseamnă că soluția alcalină a reacționat cu acesta ceea ce a permis eliberarea speciei silicatică cu formare de noi specii chimice cum e cazul goethitului prin punerea în comun de silicat și aluminat, fază care s-a format cu o valoare de 17,2% față de 4,8% cât era în nămolul roșu activat cu 3M. S-a modificat compoziția chimică a principalelor minerale în sensul creșterii conținutului de hematit cu aproximativ 3%. Se poate aprecia că au apărut modificări datorate reactivității crescute a fazei de silicat de calciu, care prin descompunere a favorizat formarea și a carbonatului de calciu, prezent într-un procent de 11,3%.

10) Și în acest caz au apărut diferențe între aspectul difractogramei inițiale, a probei de cenușă neactivată și aspectul difractogramei probei de cenușă activată alcalin cu soluție de NaOH 3M. Principala fază mineralogică este akermanit cu 43,1% cu un maxim al vârfului de difracție situat la $36,78^\circ 2\theta$, urmată de o formă de cuarț cu 23,2%, o cantitate apreciabilă, cu un maxim al vârfului la $32,14^\circ 2\theta$. Conținutul de periclas a crescut (16,1%) față de cel inițial (5,9%) ceea ce înseamnă că a avut loc o solubilizare a fazei mineralogice clinoptilolite Ca preexistentă, cu formarea de periclas și akermanit.

11) Se poate constata că la activarea alcalină a reziduurilor utilizate în studiu cu soluție de NaOH de concentrație 3M aspectul difractogramei în ceea ce privește numărul fazelor prezente este cu mult diminuat în comparație cu numărul fazelor mineralogice prezente în difractograma probelor activate alcalin cu soluție de NaOH de concentrație 10M. Așadar, la o concentrație ridicată a activatorului alcalin și reactivitatea materialului crește, se formează noi faze sau, în cazul fazelor deja existente, acestea se solubilizează sau le crește concentrația prin modificarea vârfurilor de difracție, în funcție de conținutul de substanță amorfă existent sau nou format.

12) S-a constatat că benzi de absorbție ample au apărut la vibrațiile datorate deformării legăturilor de oxigen din tetraedrele corespunzătoare legăturilor de Si-O care apar la 915 cm^{-1} , și care practic nu s-au mai modificat ulterior. Acest fapt s-ar putea corela cu solubilizarea inițială a unei fracțiuni importante din fiecare probă, cu formarea unui tectosilicat cu raport Si/Al, mic care, ulterior prin solubilizare produce un precursor zeolitic cu raport Si/Al mai mare. În spectrul FTIR pentru cenușă sau pentru nămolul roșu activate alcalin cu soluție de NaOH 3M, banda de absorbție corespunzătoare numărului de undă 802 cm^{-1} care corespunde cenușii precum și banda de absorbție corespunzătoare numărului de undă 1435 cm^{-1} este asociată carbonatului de calciu, CaCO_3 și atribuită deformărilor, respectiv vibrațiilor planelor datorate ionilor de CO_3^{2-} . Din analiza FTIR efectuată, rezultă că procesul de geopolimerizare a avut loc diferit, deoarece fiecare materie primă activată alcalin are nevoie de prezența unei cantități suficiente de aluminați și silicați în compoziția chimică a probei. De asemenea, o concentrație scăzută a activatorului alcalin influențează atât viteza procesului de geopolimerizare cât și proprietățile materialului rezultat.

13) În matricea formată de zgura activată alcalin cu 3M, sunt înglobate particule de zgură nereactate. De asemenea, s-a observat că particulele cu cele mai mici dimensiuni s-au solubilizat și au format gelul în care în urma întăririi au fost prinse particulele de dimensiuni mai mari ce au reacționat parțial, datorită concentrației scăzute de activator alcalin, a dimensiunilor particulelor sau a perioadei de menținere la întărire foarte scurt, de 7 zile.

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

15) S-a observat că proba de cenușă care a fost activată cu soluție de NaOH 3M prezintă o structură rugoasă datorită incompletei solubilizării a speciilor chimice implicate în reacție, sau a unei concentrații de activator insuficiente. Porozitatea este foarte mare rezultând astfel un material cu rezistență la compresiune redusă. În ceea ce privește proba de cenușă activată alcalin cu soluție de NaOH 10M, structura materialului rezultat este omogenă, dar cu microfisuri, care se datorează contracției în urma uscării.

16) Din microstructura probei de nămol roșu s-a observat că suprafața este rugoasă cu aspect neomogen și cu particule dispersate.

17) 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) a fost insuficientă pentru a obține caracteristicile necesare unui material de construcție, s-a luat în considerare o amestecare a acestora, respectiv combinarea a câte două materiale. Având în vedere că fiecare dintre materiile prime vine cu un aport de Si și/sau Al este de așteptat ca prin combinarea zgurii de furnal granulate (ZG) cu cenușă din paie de grâu (CPG) sau amestecarea zgurii de furnal granulate cu nămol roșu (NR), să se obțină un material liant geopolimeric cu proprietăți cementitice. Astfel, se poate realiza o tehnologie viabilă pentru a reutiliza aceste reziduuri de producție prin geopolimerizare. Deoarece nămolul roșu nu dispune de foarte mult siliciu în compoziția sa chimică, are o alcalinitate ridicată și un conținut mare de alumina, silicea reactivă (în general, o fază amorfă cu dimensiuni mici) va fi dată de zgura de furnal granulată și/sau de cenușă. În cazul activării alcaline a amestecului zgură de furnal granulată cu cenușă, în urma amestecării, materialul rezultat 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 ionii de sodiu 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 produșilor geopolimerici finali.

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. Materialul pulverulent s-a amestecat cu soluția alcalină ($\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{SiO}_3$) 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 de furnal în proporție de 85% sau 95% amestecată cu cenușa din paie de grâu în proporție de 15% respectiv 5%. Ambele rețete s-au activat alcalin cu aceeași soluție, obținută prin amestecarea unei soluții de NaOH de concentrație 8M și soluție de silicat de sodiu, în procente egale (50%/50% procente de masă). Pentru geopolimerii obținuți pe baza celor două rețete realizate, în care s-a variat concentrația de nămol roșu, respectiv de cenușă, s-a studiat influența compoziției chimice asupra rezistenței la compresiune a materialului geopolimeric rezultat. De asemenea, s-a studiat prin comparație influența diferitelor temperaturi de sintetizare cum ar fi 20°C; 40°C și 60°C asupra rezistenței la compresiune. Fiecare probă a fost notată folosind anumite simboluri după cum urmează: ZG/CPG(15)20 reprezintă proba realizată cu zgura de furnal granulată (ZG), în proporție de 85% (procente

de masă) iar restul de 15% (procente de masă) este cenușa din paie de grâu (CPG) pentru temperatura de obținere de 20°C, respectiv ZG/CPG(15)40 pentru temperatura de obținere de 40°C și ZG/CPG(15)60 pentru temperatura de obținere de 60°C și. Pentru probele realizate din zgură și nămol roșu (NR) s-a utilizat același sistem de notare (ZG/NR(15)20, ZG/NR(15)40 și ZG/NR(15)60). Amestecul de consistență corespunzătoare obținut, a fost turnat în forme cubice din mase plastice cu dimensiunile de 2,5 x 2,5 x 2 mm și supus tratamentului termic, la temperaturi diferite de 20°C, 40°C și respectiv 60°C pentru 24h. După tratamentul termic de 24h, probele au fost scoase din forme și au fost menținute la 20°C pentru restul perioadei până la 7 zile și 28 zile, după care au fost analizate din punct de vedere al proprietăților chimice, structurale, termice și de rezistență la compresiune.

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

Tabel 4.1. Caracteristicile amestecurilor care au stat la baza rețetelor

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-cărmiziu
Diametrul mediu ,D ₅₀ (μm)	45,2	22,06	10,28

Din tabelul 4.2 se observă 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 g/cm³, o suprafață specifică de 0,9115 g/cm² și diametrul mediu de 22,06 μm. Valoarea densității în vrac a nămolului roșu necalcinat este de 2,6715 g/cm³, cu suprafața specifică foarte mare de 7,5210 g/cm² pentru diametrul mediu al particulelor de 10,28 μm. Valorile determinate sunt foarte importante deoarece în funcție de aceste proprietăți și reactivitatea materialului crește, deci este influențat direct procesul de geopolimerizare. În literatura de specialitate [182, 242], s-a subliniat faptul că la o micșorare

a dimensiunilor particulelor crește suprafața de contact a materiilor prime cu soluția de activare, ceea ce are implicații directe asupra gradului de geopolimerizare precum și asupra rezistenței la compresie.

Prin combinarea zgurii de furnal cu nămol roșu sau cu cenușă în diferite proporții și activarea alcalină cu soluția obținută prin amestecarea soluției de NaOH cu soluție de Na_2SiO_3 în cantități egale, s-au obținut probe pentru care s-a studiat geopolimerizarea amestecului. În aceste probe, geopolimerizarea a avut loc aproape integral iar rezultatele testului de rezistență la compresie au fost foarte bune.

4.3.2. Analiza chimică prin fluorescență de raze X (XRF)

În tabelul următor (Tabel 4.3) este prezentată compoziția chimică oxidică a materiilor prime utilizate în studiu determinată la analiza 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	-

În urma analizei, s-a determinat o cantitate mare de oxid de calciu în zgura de furnal (42,61%) comparativ cu proba de cenușă pentru care cantitatea de oxid de calciu este de 5,21%, iar cea din nămolul roșu este 5,86%. Dioxidul de siliciu (SiO₂) este prezent în toate cele trei reziduuri de producție utilizate în studiu, în cantități apreciable în cenușă (53,15%), în zgură, cantitatea este de 36,91%, iar în cazul nămolului roșu cantitatea este mică de 13,86%. Un alt oxid important în procesul de geopolimerizare este cel de aluminiu, Al₂O₃ care se regăsește în cantități importante în nămolul roșu (21,7%) și în cantități mici în zgură (8,27), cenușa având cantități neglijabile de Al, sub 1% și nu apar în tabel.

4.3.3. Analiza prin difracție de raze X (XRD)

Schimbarea fazelor mineralogice după aplicarea tratamentului termic la 60 °C este observată în spectrul de difracție de raze X care justifică cristalizarea și întărirea gelului. Conținutul de faze diferă în funcție de gradul de geopolimerizare, de proporțiile de material prestabilite cât și de temperatura la care are loc geopolimerizarea [120].

Analiza difractogramei de raze X a urmărit determinarea calitativă a principalelor faze mineralogice prezente în probele de geopolimer. Astfel, pentru proba notată ZG85/NR(15) 60, difractograma de raze X prezentată în figura 4.1, are următorul aspect:

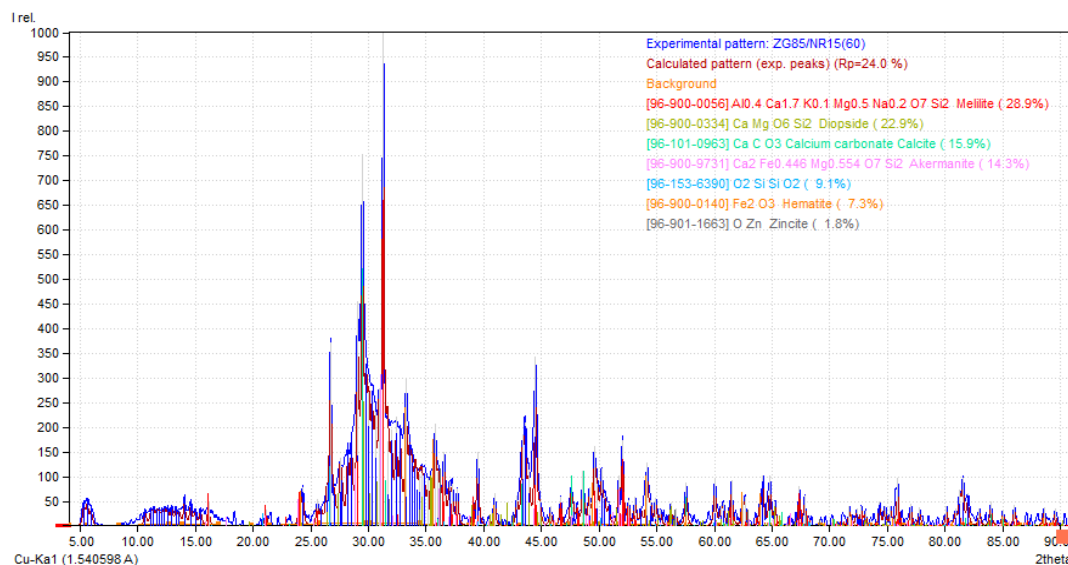


Figura 4.1. Difractograma de raze X a probei de material cu geopolimer, notată ZG85/NR(15)60

În difractograma prezentată mai sus, se observă că există două halouri. Primul se situează între valorile 10° și 15° 2θ și un al doilea halou între 25° și aproximativ 37° 2θ , ceea ce scoate în evidență prezența fazelor amorfe și caracterul slab cristalin în geopolimerul sintetizat, care este în acord cu alte studii desfășurate anterior [121, 265]. Faza predominantă este melilit cu un maxim al vârfului de difracție la $31,8^\circ$ 2θ , fază care s-a regăsit inițial în zgura de furnal la o valoare de 11,3% și a crescut în geopolimer până la 28,9 %, urmată de faza mineralogică diopsid care de asemenea, s-a regăsit în zgura inițială activată alcalin cu 3M sau 8M. Faza mineralogică calcit nu arată diferențe mari în intensitatea vârfului de difracție față de vârful existent în zgură neatacată, ceea ce sugerează că acest compus are același conținut cu cel din materia primă.

În figura 4.2. este prezentată difractograma probei ZG95/NR(5) tratată termic la 60°C . Cele mai multe minerale din materialele prezente în rețeta analizată, cum ar fi: akermanit, diopsid, gehlenit, calcit, diaspor, gibbsit se descompun după activarea alcalină și tratamentul termic de la 60°C pentru a forma noi faze care contribuie la formarea gelului geopolimeric. În difractograma de raze X sunt scoase în evidență prezența a două halouri situate între 26° și 37° 2θ și un altul la 46° și 52° 2θ care subliniază caracterul amorf al geopolimerului format. Fazele mineralogice melilit, akermanit și albit se transformă în silico-aluminat de sodiu ceea ce explică rezistența la compresiune ridicată (valoarea de 124,33 MPa).

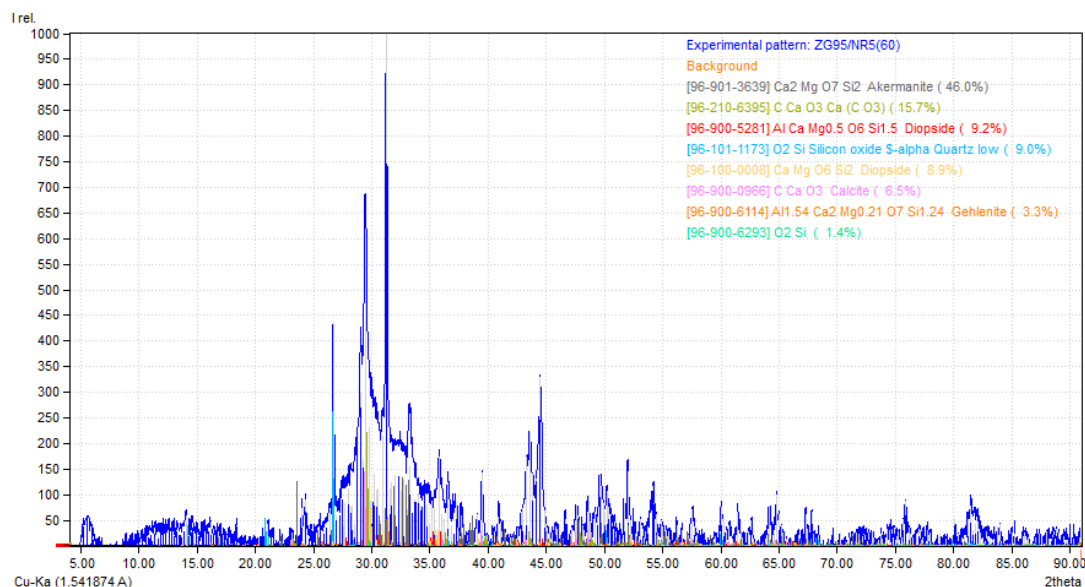


Figura 4.2. Difractograma de raze X a probei de material cu geopolimer, notată ZG95/NR(5)60

În figura 4.3. este prezentată difractograma de raze X a probei notată ZG85/CPG(15) supusă tratamentului termic la 60°C. În urma activării alcaline a probei s-a constatat că există o cantitate apreciabilă de faze amorse puse în evidență pe difractogramă de un halou între 25° și 35° 2 θ și unul între 46° și 52° 2 θ , care pun în evidență caracterul slab cristalin al gelului de geopolimer format. Apariția halourilor pe difractogramă se datorează conținutului de faze amorse care poate fi asociat cu diferența structurală a conținutului vitros prezent în cele două materii prime.

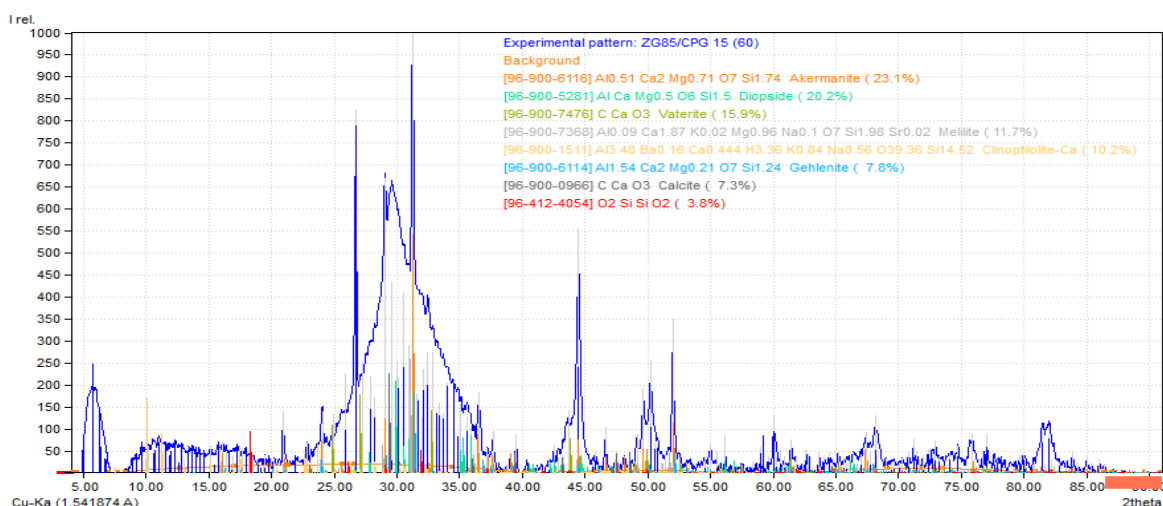


Figura 4.3. Difractograma de raze X a probei de material cu geopolimer, notată ZG85/CPG(15)60

După activarea alcalină, produșii de reacție noi formați sunt identificați, după intensitatea vârfurilor de difracție care sunt determinate de raportul zgură /cenușă. Fazele mineralogice apărute după aplicarea tratamentului termic sunt: akermanit și diopsid, vaterit și melilit ca faze principale. S-a observat că aceste faze au fost prezente și în reziduurile de

producție inițiale, care au format rețeta dar cantitățile s-au diminuat, sugerând ca acestea au reacționat în mediul alcalin formând noua structură gelică de geopolimer. Mai ales în cazul activării cu amestec de soluție NaOH/Na₂SiO₃, a permis dizolvarea unei cantități mai mari de silicați și aluminați în sistem. Vârful de difracție ascuțit atribuit cristobalitului reprezintă cristalizarea silicei care, după cum s-a constatat la analiza XRF este principalul oxid din compoziția chimică a cenușii, fapt observat și în alte studii [242].

În figura 4.4. este prezentată difractograma probei de geopolimer notată ZG95/CPG(5) tratată termic la 60°C. În această figură se observă două halouri datorate conținutului amorf, primul situat în jurul valorii de 25° și 37° 2θ, iar al doilea mai puțin evident cu maximum de intensitate în jurul valorii de 50° 2θ. Cum formarea noilor produși de reacție depinde de compoziția chimică a reziduurilor ce intră în componența rețetei, de activatorul alcalin utilizat, precum și de dimensiunea particulelor, se observă că fazele predominante sunt cele care provin din zgură (melilit, și akermanit) și mai puțin din cenușă. Având în vedere faptul că această probă a prezentat cea mai slabă rezistență la compresiune rezultă că în această rețetă gradul de geopolimerizare este mai scăzut probabil datorită excesului de silicați din rețeaua materialului geopolimeric nou format.

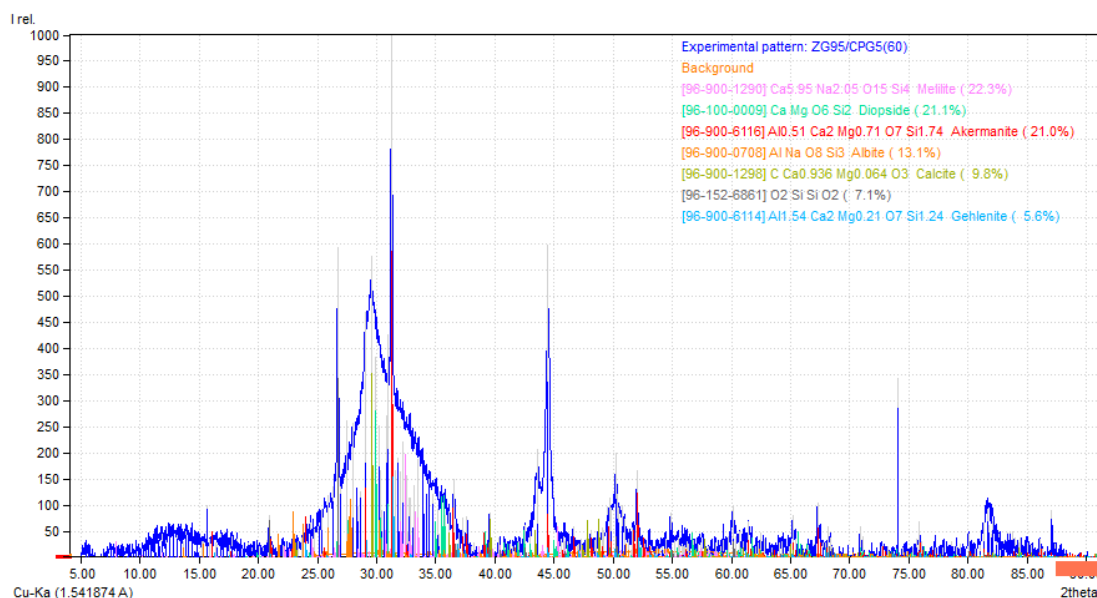


Figura 4.4. Difractograma de raze X a probei de material cu geopolimer, notată ZG95/CPG(5)60

Acest exces de silicați, a determinat o precipitare forțată a gelului aluminosilicatic încă din primele etape ale întăririi, deci a împiedicat geopolimerizarea, explicându-se astfel rezistența scăzută la compresiune, fapt observat și în alte studii [243].

4.3.4. Analiza de spectroscopie FTIR

În cercetările experimentale efectuate, s-au determinat schimbările produse datorită proceselor fizice și chimice care au loc în geopolimeri, schimbări transpuse pe spectrul FTIR. Spectrele FTIR ale probelor activate alcalin cu soluția preparată, amestec de NaOH

de concentrație 8M cu soluție de Na_2SiO_3 , în cantități egale, sunt comparabile cu cele publicate anterior [114, 121, 244]. Din spectrul redat în figura 4.5, se observă că o bandă de absorbție a vibrațiilor largă, are maximum de intensitate corespunzător vârfului la numărul 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].

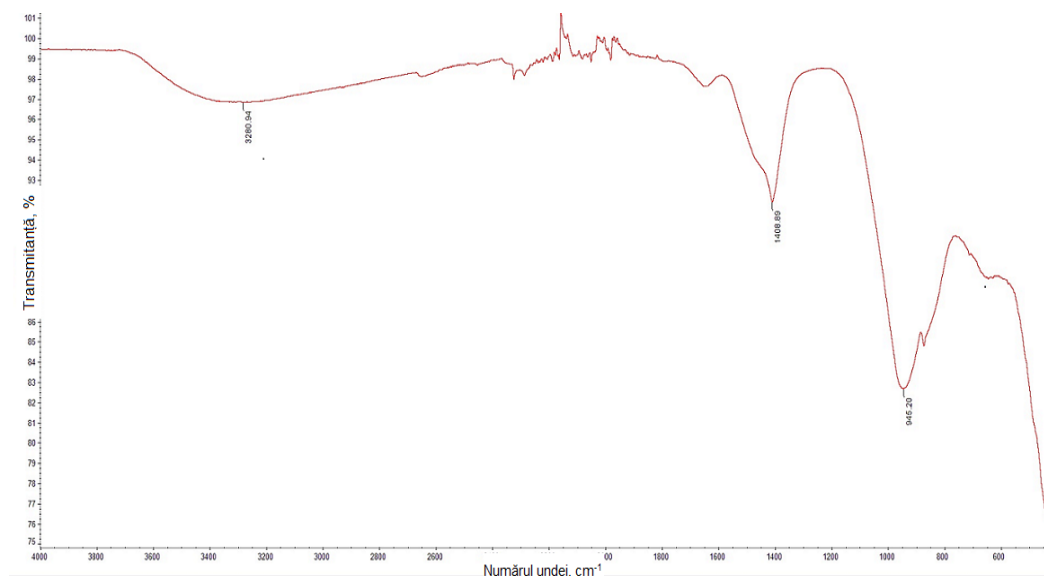


Figura 4.5 Spectrul FTIR al probei de material cu geopolimer, notată ZG95/CPG(5)60

Creșterea intensității benzii de deformare a legăturilor de Si-O-Si, și scăderea benzii de absorbție corespunzătoare vibrațiilor de întindere a legăturilor de H-O-H, cum este cazul și în acest studiu, indică faptul că au avut loc reacții de policondensare, fapt care este în acord cu rezultatele obținute prin celelalte analize (TG, SEM și Rc) și sunt susținute de raportările altor cercetători [49]. Banda de absorbție a vibrației corespunzătoare vârfului la numărul de undă 1410 cm^{-1} este atribuit formării carbonaților în sistemul geopolimeric în timpul formării materialului ce conține geopolimer sau în timpul procesului de întărire [121].

În figura 4.6 este prezentat spectrul FTIR al probei de material cu geopolimer obținut din zgură granulată de furnal 95% și nămol roșu cu 5%, care a fost activată alcalin cu soluție obținută prin amestecarea unei soluții de NaOH de concentrație 8M și soluție de Na_2SiO_3 , în rapoarte egale. Pe spectrul FTIR se observă că banda de absorbție specifică vibrației corespunzătoare numărului de undă de aproximativ 3279 cm^{-1} , este datorată vibrației de deformarea a legăturilor covalente corespunzătoare moleculelor de apă H-O-H [39]. În ceea ce privește banda de absorbție largă situată în jurul valorii de 954 cm^{-1} , aceasta este caracteristică gelului geopolimeric pe bază de silico-aluminați de calciu hidratați C-(A)-S-H, conform studiilor realizate de Garcia-Lodeiro [245] ceea ce confirmă rezultatele analizei XRD precum și rezistența la compresiune cea mai ridicată.

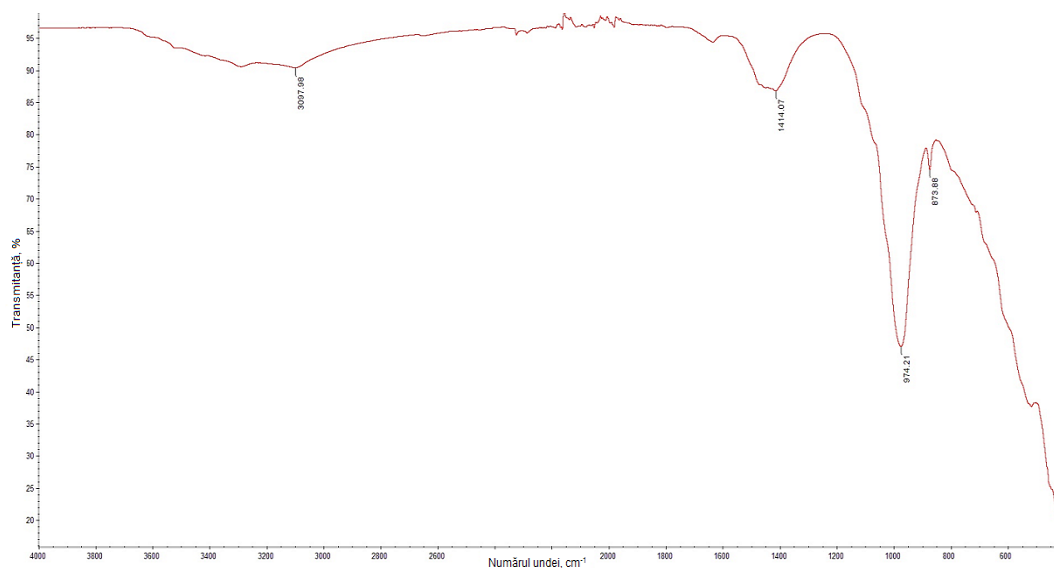


Figura 4.6 Spectrul FTIR al probei de material cu geopolimer, notată ZG95/NR(5)60

De asemenea, banda de absorbție situată la numărul 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.

4.3.5. Analiza termică (TG și DTG)

Analiza termică s-a realizat pentru probele de materiale cu geopolimer obținut cu nămol roșu și zgură de furnal, ZG85/NR(15) obținute la 20°C și respectiv pentru cea tratată la temperatura de 60°C (Fig 4.9), precum și pentru probele de geopolimer obținute din cenușă și zgură de furnal, notate ZG85/CPG(15) obținute de asemenea, la 20°C și respectiv 60°C (Fig. 4.10).

În cazul probelor ZG85/NR(15) 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/NR(15) realizată la temperatura de 20°C și de 17,71% pentru proba notată ZG85/NR(15) 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. Astfel, în intervalul de temperaturi aflat între 0 și $66,44^\circ\text{C}$ s-a produs pierderea de masă atribuită evaporării apei legate fizic din matricea geopolimerului [245]. 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 .

De asemenea, în jurul temperaturii de 367°C și respectiv 371°C vârful ascuțit corespunzător este atribuit transformării gibbsitului $[\text{Al}(\text{OH})_3]$, (pusă în evidență prin analiza mineralogică XRD) în boehmit $[\text{AlOOH}]$ sau/și transformării goethitului $[\text{FeOOH}]$ în hematit $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$, sau se poate datora formării Na_2CO_3 în urma interacțiunii dintre NaOH și CO_2 , atmosferic.

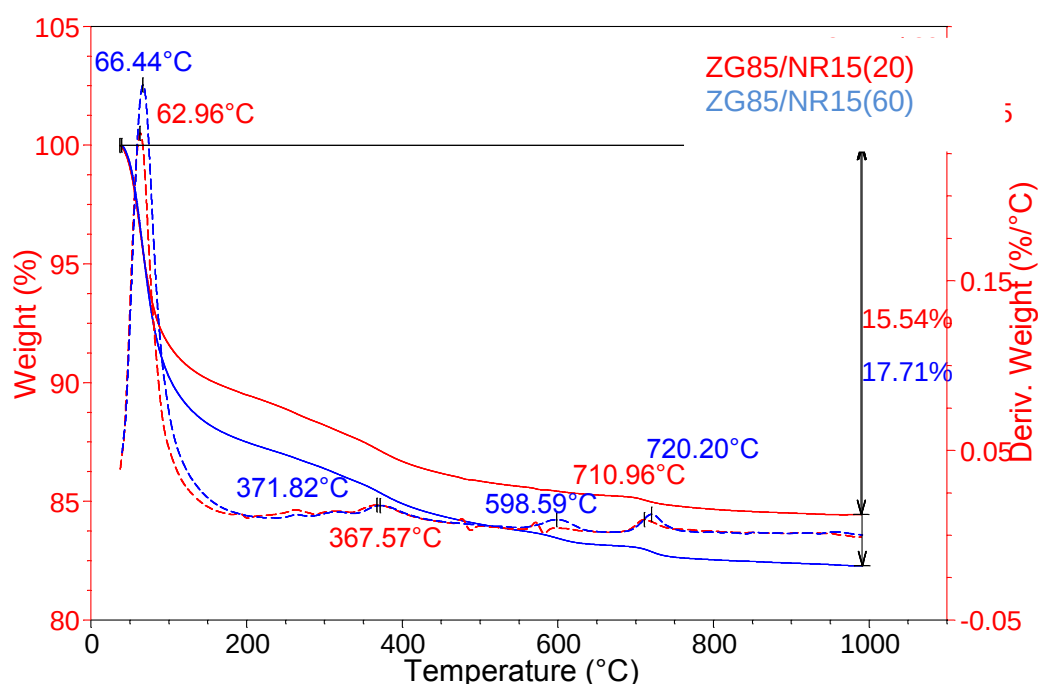


Figura 4.7 Curbele privind analiza TG și DTG pentru proba de material cu geopolimer notată ZG85/NR(15)20 și proba notată ZG85/NR(15)60

Vârful corespunzător temperaturii de aproximativ 598°C este atribuit formării oxidului de aluminiu ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) din hidroxidul de aluminiu ($\text{Al}(\text{OH})_3$) observații care au fost raportate și în alte studii [247].

La temperaturi superioare, de aproximativ 710°C respectiv 720°C are loc transformarea Tridimitului în Cristobalit și/sau calcinarea calcitei [221].

Pentru probele ce conțin zgură de furnal granulată (85%) și cenușă din paie de grâu (15%), notate ZG85/CPG15, realizate la temperatura de 20°C și respectiv 60°C, curbele termogravimetrice sunt prezentate în Figura 4.8.

Vârfurile corespunzătoare temperaturilor de aproximativ 69°C și 71°C sunt atribuite pierderii apei legate fizic din structura materialului supus analizei. În ceea ce privește vârfurile 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 , existent în atmosfera în care s-au păstrat la întărire probele obținute.

Pentru vârfurile formate la temperaturi de aproximativ 687°C și 692°C și aici acestea sunt atribuite dehidroxilării legăturilor de Si-OH , ceea ce se observă și pentru punțile de legătură dintre Si-O-Si , de asemenea cu pierdere de apă [248].

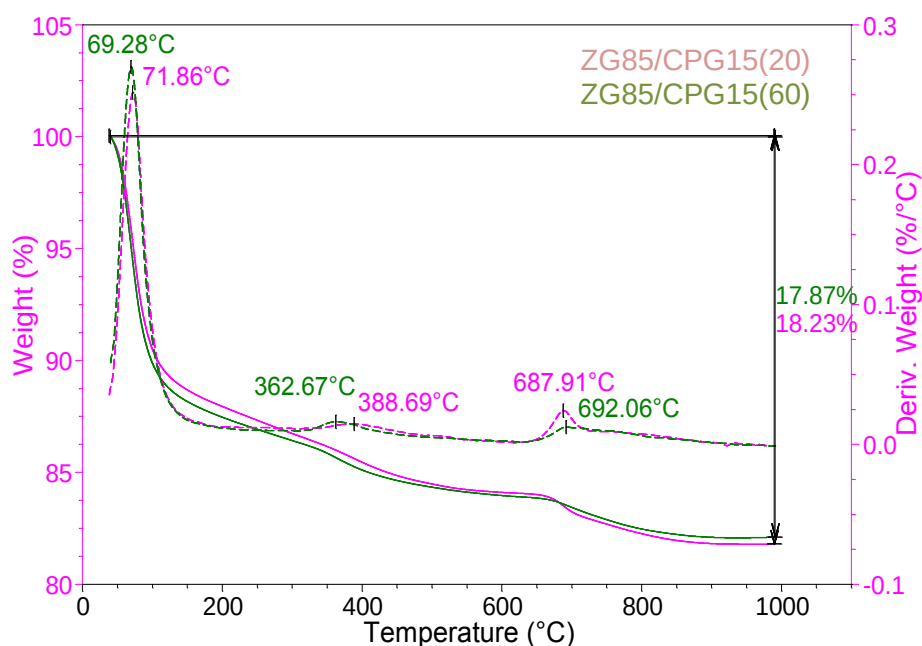


Figura 4.8 Curbele privind analiza TG și DTG pentru proba de material cu geopolimer notată ZG85/CPG(15)20 și proba notată ZG85/CPG(15)60

4.3.6. Analiza prin microscopie SEM și EDAX

Analiza SEM și analiza EDAX au fost realizate pentru toate probele luate în studiu pentru a observa efectul procesului de geopolimerizare și al temperaturii asupra microstructurii și a compoziției chimice elementale, analize care sunt în strânsă legătură cu valorile rezistenței la compresiune. Rezultatele analizei microstructurale, au scos în evidență faptul că probele realizate au asigurat un raport diferit de Si/Al în produșii de reacție, în funcție de compoziția chimică preexistentă, ceea ce a indicat faptul că toate probele au reacționat, de asemenea diferit, sub influența activatorului alcalin, respectiv soluția obținută prin amestecarea soluției de NaOH 8M cu soluție de Na_2SiO_3 în procente de masă egale. Având în vedere faptul că, în urma geopolimerizării s-au obținut valori bune și foarte bune ale rezistenței la compresiune, diferența mică în raportul Si/Al a demonstrat geopolimerizarea amestecului.

În figura 4.9 sunt prezentate imaginea SEM și spectrul EDAX ale probei de material cu geopolimer, notată ZG85/CPG(15), la 20°C. După cum se observă din figură, matricea gelică are o suprafață rugoasă în care sunt puse în evidență unele particule care au reacționat parțial cu soluția alcalină ducând la formarea gelului polimeric cu unele microfisuri și micropori. Spectrul EDAX specific acestei probe a scos în evidență faptul că, în structura matricei gelice a predominat oxigenul sodiul și carbonul, iar în cantități mai mici aluminiul și siliciul. Acest fapt se datorează prezenței carbonatului de sodiu, cum s-a observat la analiza XRD și la analiza termogravimetrică.

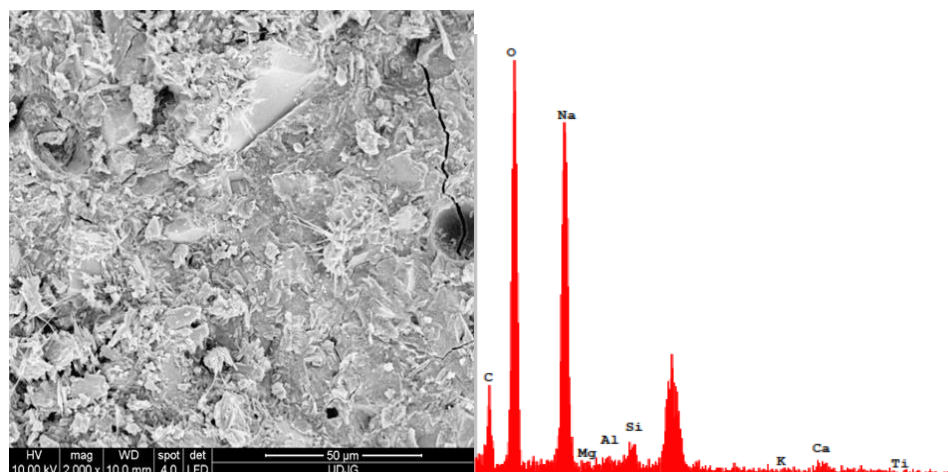


Figura 4.9. Imaginea SEM și spectrul EDAX ale probei de material cu geopolimer, notată ZG85/CPG(15), la 20°C

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, ceea ce este în acord cu alte studii realizate [165].

În figura 4.10 este prezentată distribuția elementelor chimice pentru proba de material cu geopolimer, notată ZG85/CPG(15), sintetizată la temperatura mediului ambiant, la 20°C. S-a observat că elementele chimice au fost uniform distribuite în matricea gelică. În acest caz, raportul Si/Al a fost de 5,99, raport care a influențat negativ rezistența la compresiune a probei, deoarece în acest caz, a avut cea mai mică valoare.

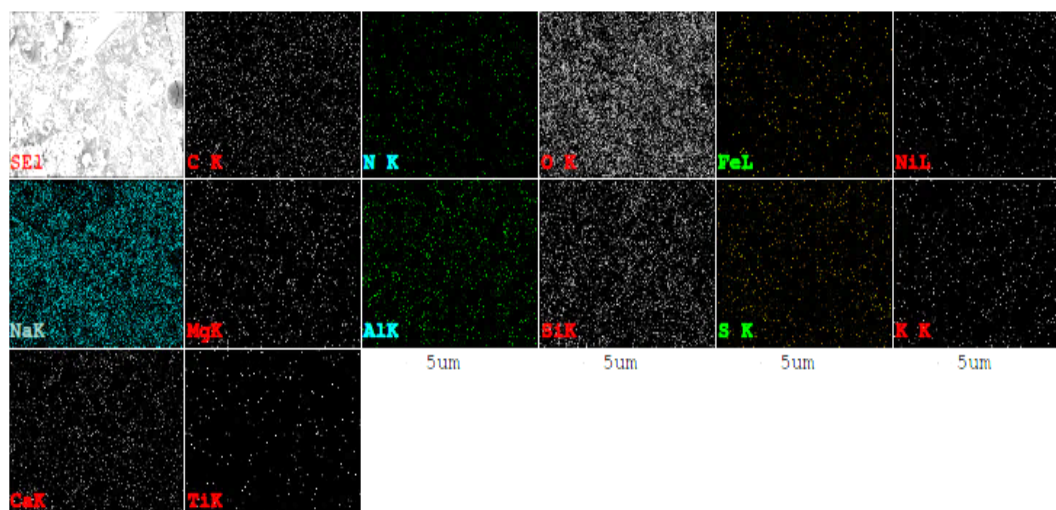


Figura 4.10 Distribuția elementelor chimice pentru proba de material cu geopolimer, notată ZG85/CPG(15), la 20°C

În figura 4.11 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 sunt scoase în evidență particule rămase neatacate și prinse în matricea geopolimerică ce conține produșii de reacție rezultați în urma activării alcaline. S-a observat

o microstructură ce pune în evidență un gel continuu, microfisuri și microcavități create probabil de apa care s-a evaporat în timpul tratamentului termic.

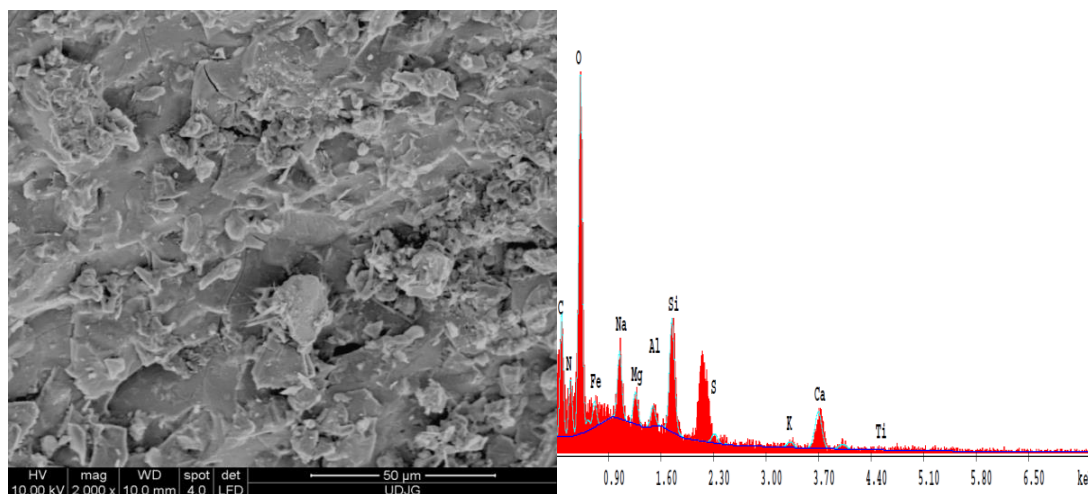


Figura 4.11. Imaginea SEM și spectrul EDAX ale probei de material cu geopolimer notată ZG85/CPG(15), la 60°C

În ceea ce privește spectrul EDAX, s-a observat că în matricea rezultată oxigenul este elementul predominant alături de cantități importante de Si, Al și Na. În acest caz, raportul Si/Al din produșii de reacție este de 5,25 fapt care denotă slaba geopolimerizare a amestecului și care este în acord cu rezultatele obținute de alți cercetători [249].

Figura 4.12 prezintă distribuția elementelor chimice pentru proba de material cu geopolimer notată ZG85/CPG(15), la 60°C.

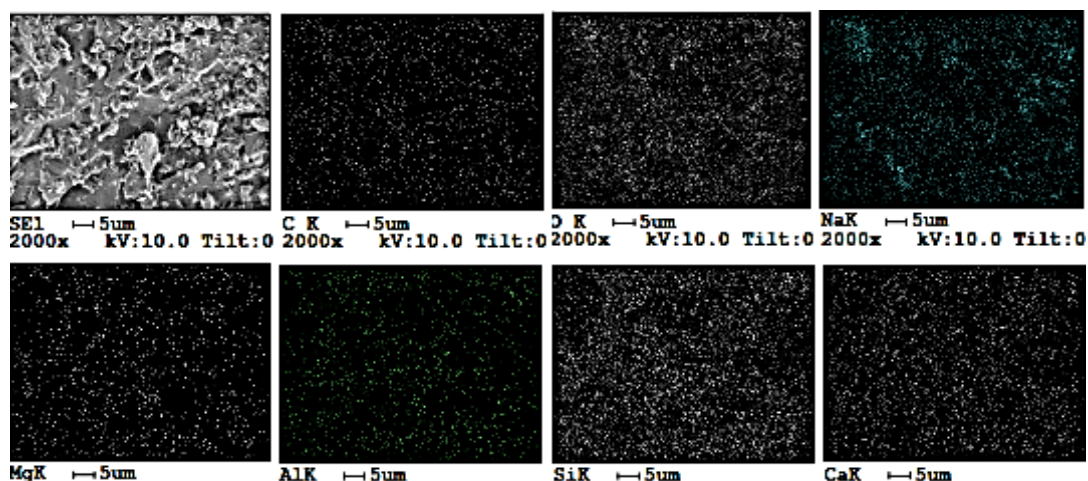


Figura 4.12 Distribuția elementelor chimice pentru proba de material cu geopolimer, notată ZG85/CPG(15), la 60°C

În harta distribuției elementelor chimice prezente în proba analizată, s-a observat că predomină 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 4.13 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.

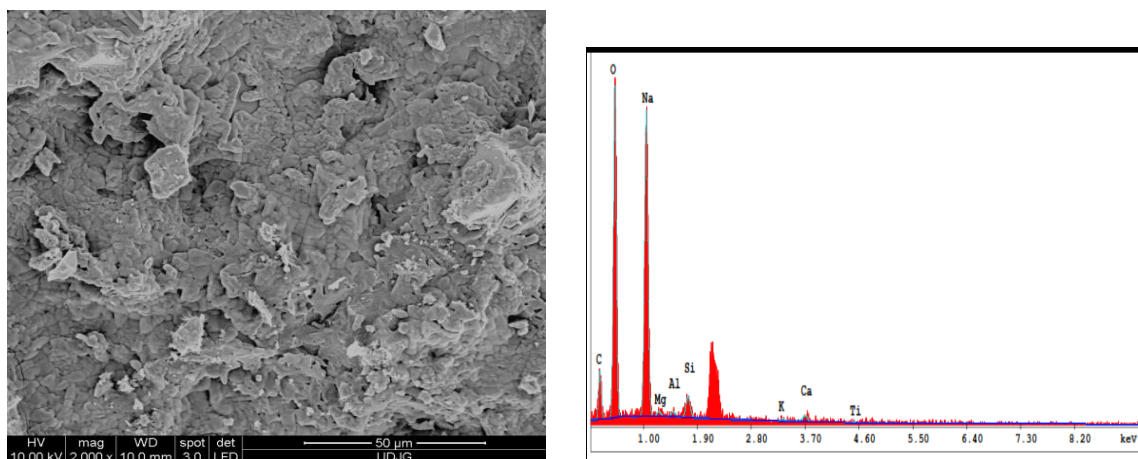


Figura 4.13 Imaginea SEM și spectrul EDAX ale probei de material cu geopolimer, notată ZG95/CPG(5), la 20°C

Din Fig.4.13 s-a observat că la temperatura de 20°C proba notată ZG95/CPG(5) a prezentat o microstructură cu aspect neomogen iar particulele nu au fost în totalitate prinse în structura gelului geopolimeric, deși au reacționat foarte bine în prezența activatorului alcalin. Spectrul EDAX prezentat scoate în evidență o cantitate ridicată de oxigen și sodiu, alături de cantități mici de siliciu și aluminiu și cantități neglijabile de calciu și magneziu prezente ca impurități în matricea gelului, impurități care slăbesc rezistența sistemului.

În figura 4.14 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.

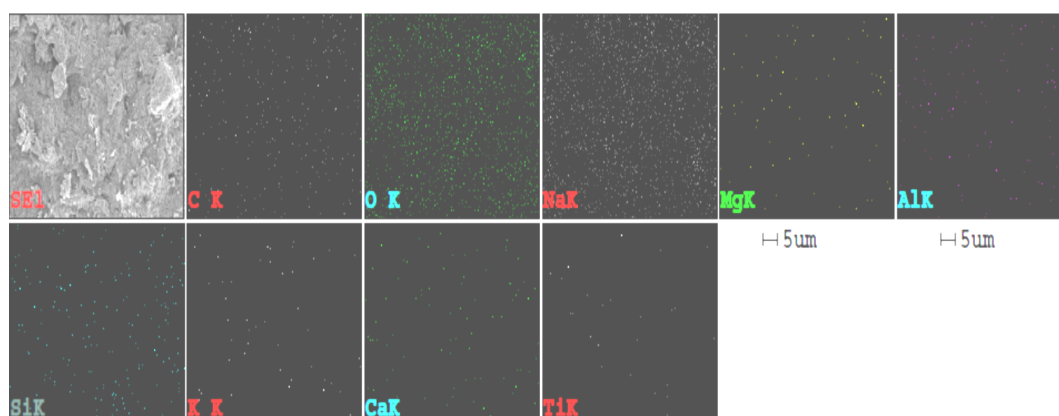


Figura 4.14 Distribuția elementelor chimice pentru proba de material cu geopolimer, notată ZG95/CPG(5), la 20°C

Din Fig. 4.14. s-a observat că elementele au fost distribuite uniform în matricea gelului cu o cantitate importantă de oxigen și o cantitate apreciabilă de siliciu. De asemenea,

distribuția elementelor în ceea ce privește formarea gelului nu a fost omogenă și nici densă, ceea ce înseamnă că produșii gelici nu s-au compactat în urma procesului de activare alcalină și care explică slaba rezistență la compresiune, în acord cu alte cercetări [250].

În figura 4.15 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.

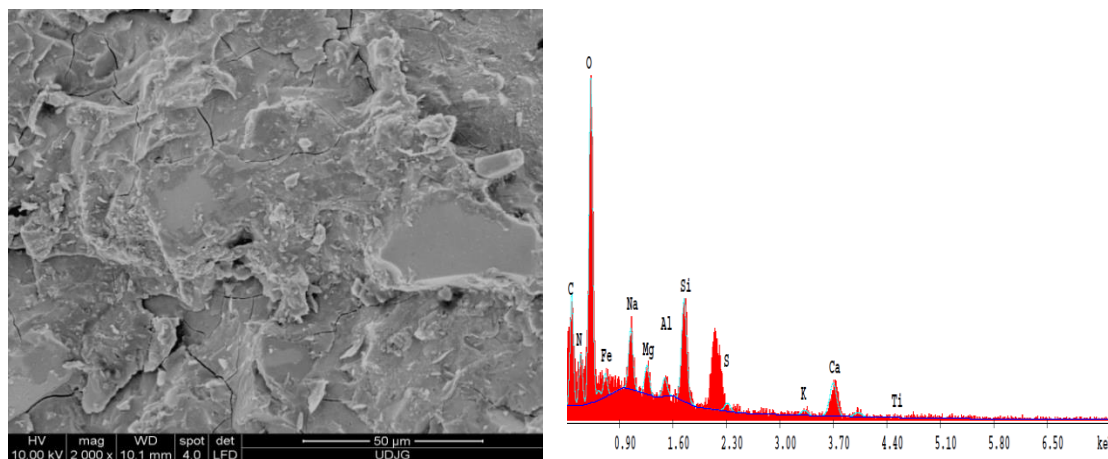


Figura 4.15 Imaginea SEM și spectrul EDAX ale probei de material cu geopolimer, notată ZG95/CPG(5), la 60°C

S-a observat că aspectul microstructurii este neomogen, iar particulele au fost reactate parțial, astfel că produșii de reacție rezultați au format o structură mai puțin compactă din gelul întărit. Aceste zone au cuprins și particule rămase nereactate care indică un grad moderat de geopolimerizare în sistem, în acord cu studii realizate anterior [119].

În figura Fig. 4.16 este prezentată distribuția principalelor elemente prezente în proba de material cu geopolimer, notată ZG95/CPG(5), tratată termic la 60°C.

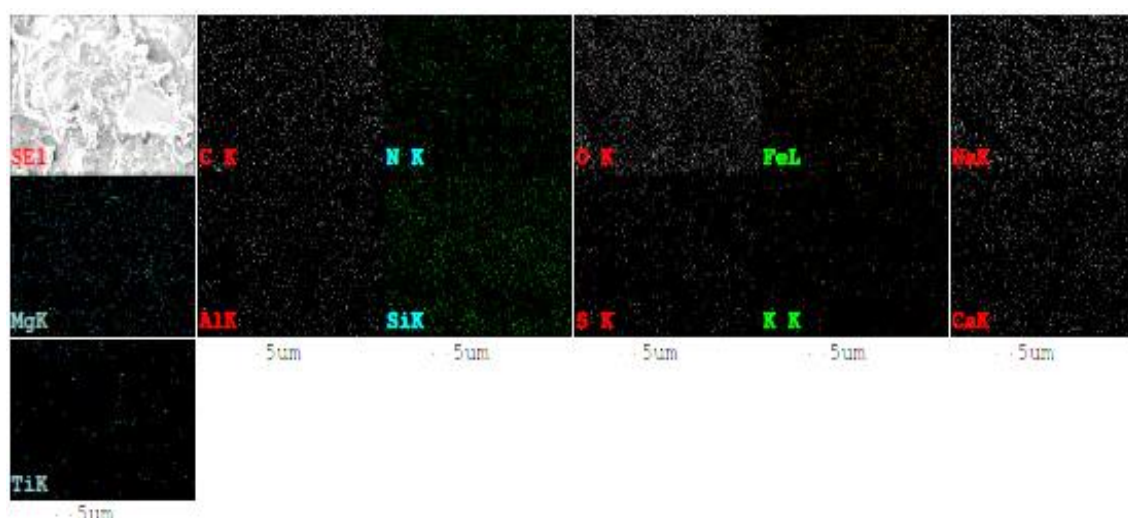


Figura 4. 16 Distribuția elementelor chimice pentru proba de material cu geopolimer, notată ZG95/CPG(5), la 60°C

S-a observat că elementele au o distribuție uniformă, în masa geopolimerului, cu un conținut ridicat de oxigen, siliciu și sodiu, elemente care alcătuiesc structura geopolimerului. În acest caz raportul Si/Al este de 6,01, rezultând într-un grad mai mare de geopolimerizare, cu valori mai bune ale rezistenței la compresiune.

Prin comparația probelor de material cu geopolimer realizate din amestecarea zgurii de furnal granulate în proporție de 85% cu restul de 15% cenușă, obținute la 20 și tratate termic la 60°C, s-a observat că microstructura probei supuse tratamentului termic la 60°C este mult mai omogenă decât proba obținută la 20°C, ceea ce se poate datora atât faptului că dimensiunile particulelor cenușii sunt mai mari și au densitatea mai mică sau datorită faptului că reacțiile chimice de geopolimerizare sunt accelerate sub influența temperaturii. De asemenea, deși, la proba cu 15% cenușă în comparație cu proba obținută cu 5% cenușă, temperatura de tratare termică a fost aceeași, de 60°C, totuși proba în care cenușa este în cantitate mai mică a prezentat o valoare a rezistenței la compresiune mult mai mare, ceea ce se poate explica prin faptul că raportul Si/Al în proba cu 15% cenușă are un exces de Si care împiedică formarea unei structuri stabile, fapt confirmat și în alte studii [250].

În Fig. 4.17 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/NR(5), sintetizată la temperatura de 20°C. Imaginea microstructurii prezintă o suprafață rugoasă, dar continuă ce conține un gel cu mici particule nereactate sau reactate parțial.

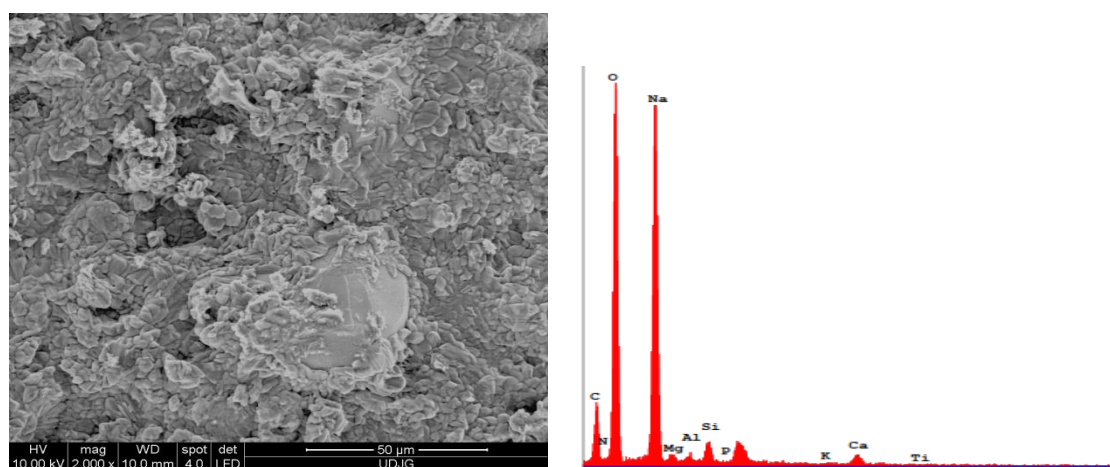


Figura 4.17 Imaginea SEM și spectrul EDAX ale probei de material cu geopolimer, notată ZG95/NR(5), la 20°C

De asemenea, această matrice, în care particulele nu sunt reactate complet prezintă totuși o rezistență bună la compresiune de 64,15 MPa, dar și o valoare mai mare în ceea ce privește absorbția apei (1,15%), datorită microporilor prezenți în structură.

În figura 4.18 este prezentată distribuția elementelor chimice prezente în proba de material cu geopolimer notată ZG95/NR(5), sintetizată la temperatura de 20°C.

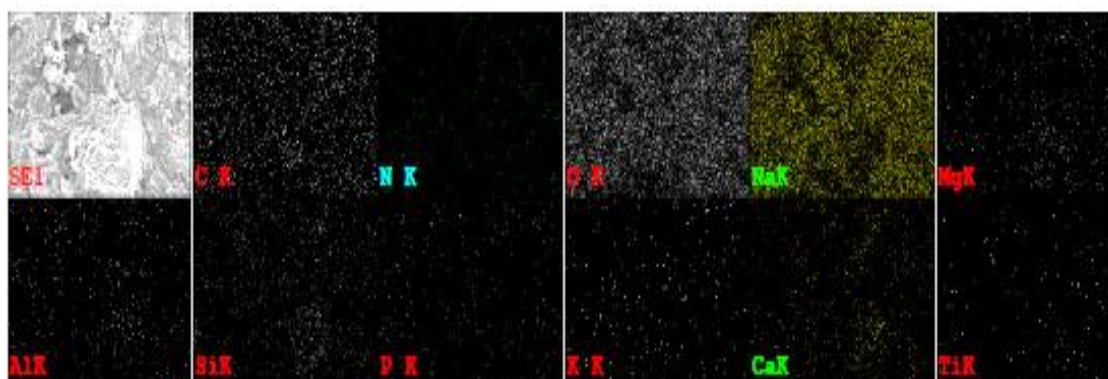


Figura 4.18 Distribuția elementelor chimice pentru proba de material cu geopolimer, notată ZG95/NR(5), la 20°C

După cum s-a observat din figura 4.18, elementele chimice au o distribuție uniformă și sunt dense în matrice, ceea ce denotă faptul că gradul de geopolimerizare în acest amestec a fost mai mare comparativ cu proba de material ce conține geopolimer care a fost obținută din zgură și cenușă în aceleași condiții (cantitate și temperatură de sinteză) ceea ce a determinat o rezistență la compresiune mult mai mare.

În figura 4.19 este prezentată imaginea SEM și spectrul EDAX ale probei de material ce conține geopolimer, notată ZG95/NR(5), la 60°C.

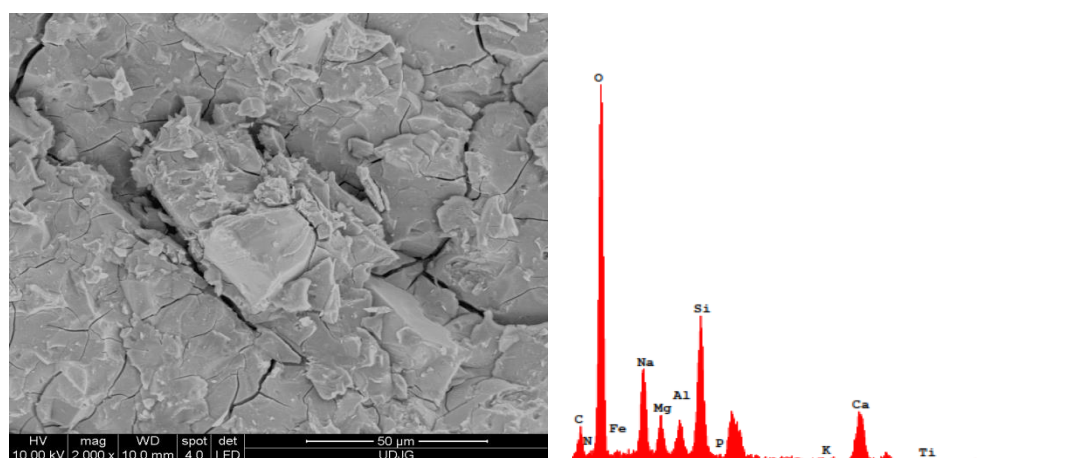


Figura 4.19 Imaginea SEM și spectrul EDAX ale probei de material cu geopolimer, notată ZG95/NR(5), la 60°C

În figura 4.19 s-a observat că matricea nu este compactă, este fisurată datorită tensiunii exercitate în urma efectuării testului de rezistență la compresiune, sau a vvacuumului datorat pregătirii probei pentru SEM, sau a tratamentului termic. Structura este gelică, și sunt cantități foarte mici de particule nereactate. Din spectrul EDAX s-a observat că elementul majoritar este oxigenul urmat de siliciu, sodiu și aluminiu, elemente care sunt direct implicate în formarea structurii de geopolimer.

În figura 4.20 este prezentată distribuția elementelor chimice pentru proba de material cu geopolimer, notată ZG95/NR(5), tratată termic la 60°C.

Pe harta distribuției elementelor chimice s-a observat 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 [252].

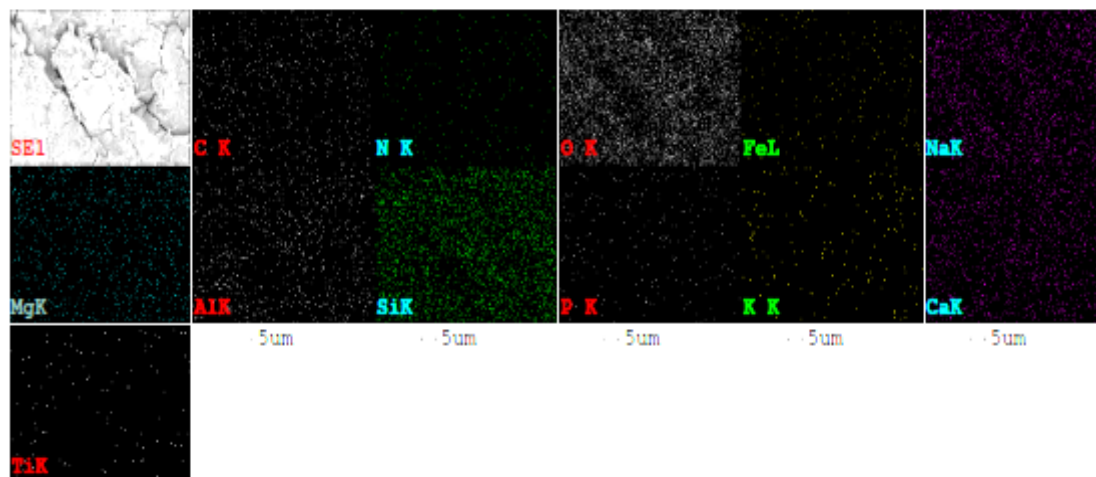


Figura 4.20 Distribuția elementelor chimice pentru proba de material cu geopolimer, notată ZG95/NR(5), la 60°C

În figura 4.21 este prezentată imaginea SEM și spectrul EDAX ale probei de material ce conține geopolimer, notată ZG85/NR(15) sintetizată la temperatura de 20°C. În microstructura acestei probe s-a observat o matrice gelică cu mici particule nereactate și particule de formă aciculară care sunt datorate probabil, conținutului de carbonat prezent în structură sau a prezenței NaOH recristalizat.

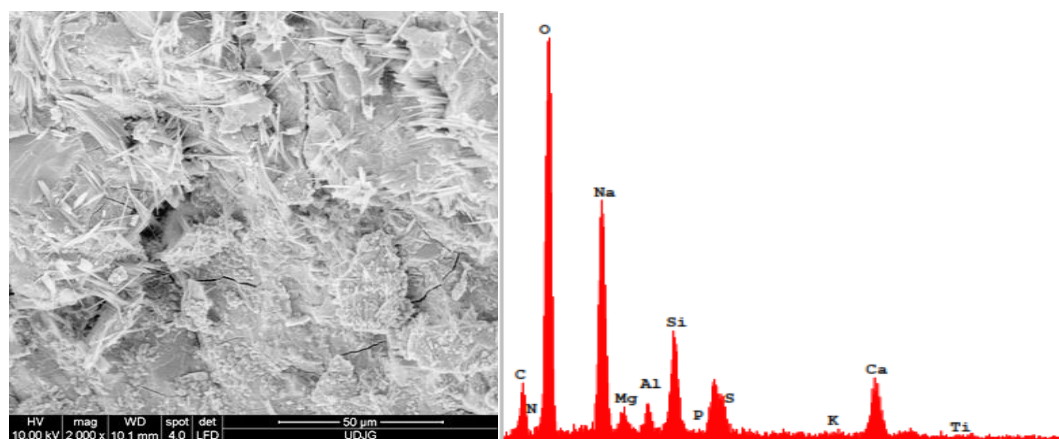


Figura 4.21. Imaginea SEM și spectrul EDAX ale probei de material cu geopolimer, notată ZG85/NR(15), la 20°C

Așa cum s-a observat 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 de 20°C). Prezența fazei de carbonat nu a afectat în mod negativ rezistența la compresiune a probelor, fapt confirmat și în alte studii [253].

În Figura 4.22 este prezentată distribuția elementelor chimice pentru proba de material cu geopolimer, notată ZG85/NR(15) obținută la 20°C. S-a observat 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.

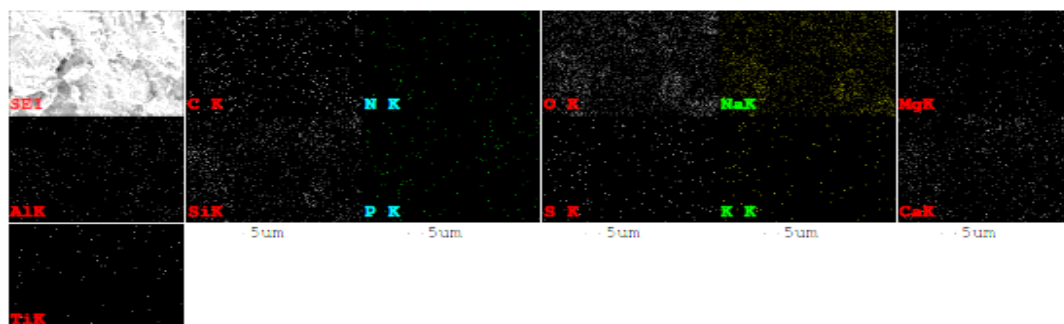


Figura 4.22 Distribuția elementelor chimice pentru proba de material cu geopolimer, notată ZG85/NR(15), la 20°C

În figura 4.23 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, s-a observat că matricea este compactă, cu mici particule nereactate și microfisuri. 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.

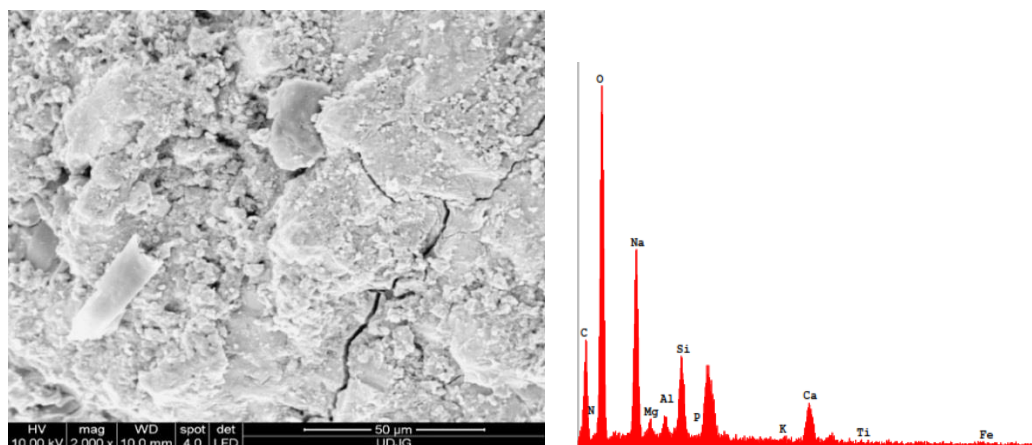


Figura 4.23. Imaginea SEM și spectrul EDAX ale probei de material cu geopolimer, notată ZG85/NR(15), la 60°C

În microstructura din figura 4.23 s-au observat microfisuri și microcavități. Dat fiind faptul că proba a fost tratată termic și reacțiile de geopolimerizare s-au desfășurat cu rapiditate în sistem, sodiul a fost antrenat 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°C [254].

În figura 4.24 este prezentată distribuția elementelor chimice pentru proba notată ZG85/NR(15), supusă tratamentului de sintetizare la 60°C.

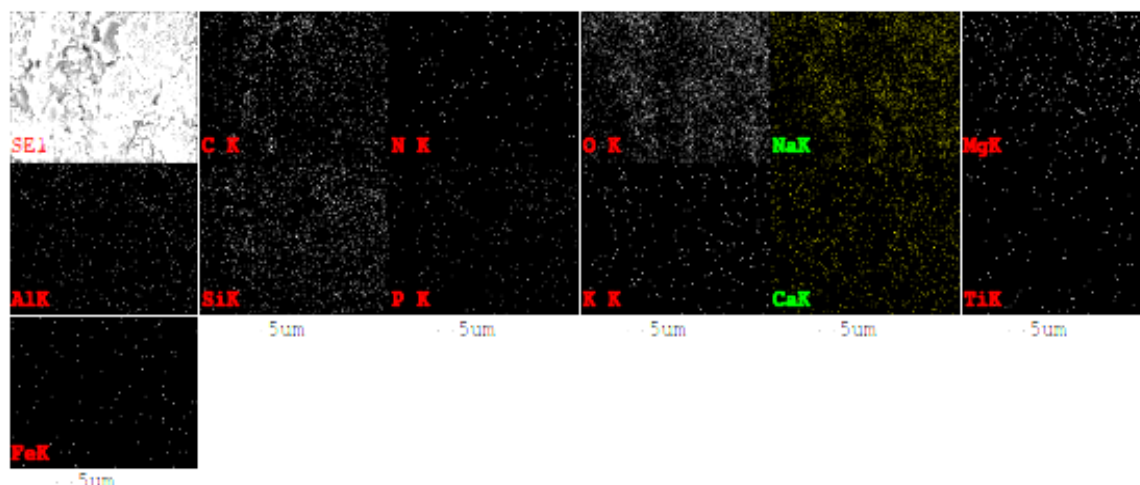


Figura 4.24 Distribuția elementelor chimice pentru proba de material cu geopolimer, notată ZG85/NR(15), la 60°C

Din figura 4.24 se observă o distribuție uniformă a elementelor chimice în produșii de reacție formați, care constau în Si, Al, Na și element majoritar oxigenul, care corespund gelului silico-aluminos cu sodiu, de tip N-A-S-H (hidrat de silico-aluminat de sodiu). În acest gel, compoziția amestecului activat alcalin pe bază de zgură de furnal granulată are un conținut ridicat de Al și un raport Si/Al de 4,68, unul din cele mai mici rapoarte care, de altfel a demonstrat valori bune ale rezistenței la compresiune. Un conținut ridicat de Al și un raport Si/Al mic, indică o proporție ridicată de aluminiu încorporat în rețeaua gelului N-A-S-H. De asemenea, un conținut ridicat de Al poate fi corelat cu disponibilitatea acestui element în timpul reacțiilor de activare alcalină, ceea ce conduce la formarea unor legături strânse și la un gel omogen cu o bună rezistență la compresiune, așa cum de altfel s-a raportat și în alte studii [255].

Având în vedere faptul că în aceste matrici conținutul de Al este mare, sub acțiunea soluției de activare, Al are tendința să se dizolve mult mai repede decât Si [256] ceea ce conduce la disponibilitatea unor specii de $\text{Al}(\text{OH})_4^{-4}$ de a condensa în sistemul creat. Se presupune că poate avea loc condensarea aluminaților și silicaților prezenți ceea ce ar putea conduce la o structură stabilă de geopolimer. La creșterea conținutului de Si, multe specii silicatică devin disponibile pentru reacțiile de policondensare sau sunt posibile reacții între speciile silicatică prezente pentru a forma structura stabilă de geopolimer [256]. Deși prezența Al este indispensabilă pentru reglarea timpului de întărire a geopolimerilor, totuși prezența Si este cea care permite dezvoltarea rezistenței la compresiune în timp, în sistemul creat [80]. De asemenea, s-a observat că microstructurile nu sunt foarte diferite între ele, s-a observat că pentru probele realizate cu 85% zgură și 15% cenușă sau nămol roșu, a apărut în microstructură o fază nouă creată care poate fi un carbonat care a luat ființă în urma carbonatării libere, în aer, a sodiului cu dioxidul de carbon, sau prin formarea altor faze de carbonați, faze ca aragonitul care se formează în urma carbonatării oxidului de calciu [227] faze care s-au observat de asemenea și la analiza de difracție cu raze X, (XRD), de spectroscopie prin transformata Fourier în infraroșu (FTIR) sau la analiza termogravimetrică (TG) realizate.

4.3.7. Analiza rezistenței la compresiune

Rezultatele testului de rezistență la compresiune sunt prezentate în Fig. 4.1 și sunt comparate în funcție de cantitatea de zgură din rețetă, pecum și de temperatura de tratament termic al geopolimerilor. Se observă că, pentru toate probele, rezistența la compresiune a crescut odată cu creșterea raportului de zgură în rețetă și a creșterii temperaturii de tratament. Acest fapt poate fi explicat prin aceea că zgura de furnal are un grad de reactivitate ridicat, o densitate a particulelor mai mare decât a nămolului roșu, respectiv a cenușii din rețetele luate în studiu. La creșterea cantității de zgură procesul de geopolimerizare este influențat pozitiv. De asemenea, temperatura este alt factor determinant în ceea ce privește creșterea valorilor de rezistență la compresiune, la creșterea temperaturii de sintetizare se accelerează reacțiile de geopolimerizare, ceea ce permite o continuare a dizolvării silicaților și aluminaților în sistem. Rezultatele obținute sunt în acord cu rezultatele descrise și în alte studii [96, 145,160].

Valoarea maximă a rezistenței la compresiune s-a obținut pentru materialul ce conține geopolimerul corespunzător probei notate ZG95/NR(5)60 și anume de 124,33 MPa și s-a observat că există o diferență de aproximativ 54% față de proba notată ZG95/CPG(5)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 [241, 255], sau a temperaturii care a determinat o intensificare a reacțiilor în urma cărora a rezultat 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 [160, 256].

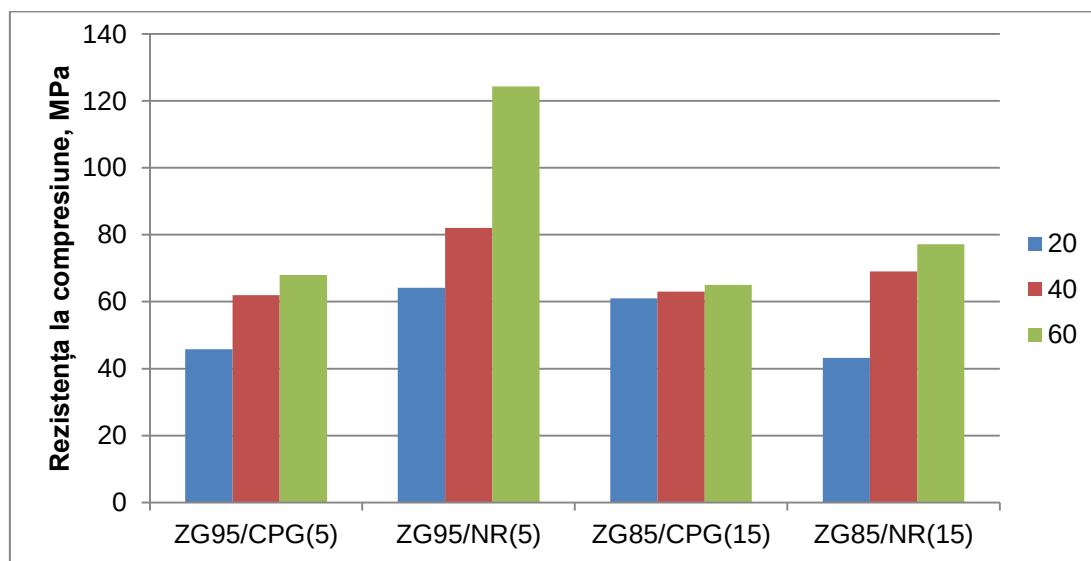


Figura 4.25. Influența cantității de zgură și a temperaturii de uscare asupra rezistenței la compresiune

După cum se observă din figura 4.25., cele mai bune rezultate s-au obținut pentru probele de material de construcții cu geopolimer realizați la temperatura de 60°, în comparație cu materialele ce conțin geopolimer realizați la temperatura mediului ambiant (20°C), iar pentru cei realizați la temperatura de 40°C, rezultatele sunt intermediare. Așadar, cel mai bun rezultat s-a obținut pentru materialul cu geopolimer notat ZG95/NR(5) cu valoarea de 124,33 MPa la temperatura de 60°C, în comparație cu materialul cu geopolimer

notat ZG95/CPG(5) la care valorile rezistenței la compresiune determinate sunt de 68 MPa. S-a observat că probele pentru obținerea cărora s-a folosit zgura cu nămol roșu sunt mai rezistente și ductile [221, 257]. Acest lucru se poate explica prin aceea că: (1) un conținut ridicat de silice reactivă și alumină din zgură determină un grad mai mare de geopolimerizare și deci mai mult liant geopolimeric (2) la o dimensiune mai mică a particulelor și o suprafață specifică mai mare din nămolul roșu face ca acesta să se comporte mai ductil. În concluzie, se observă că pentru toate probele analizate, rezistența la compresiune determinată a crescut odată cu creșterea raportului de zgură în rețetă și a creșterii temperaturii de sinteză.

4.3.8. 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 și 0,9%. Amestecul prăfos a fost activat alcalin cu soluția obținută din amestecarea soluției de NaOH 8M cu soluție de Na_2SiO_3 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 .

În figura 4.26 sunt prezentate rezultatele testului de absorbție a apei, în %, care s-a efectuat pe baza standardului ASTM C642-13 [237].

Se poate observa că în materialele formate ce conțin geopolimeri, capacitatea de absorbție a apei scade la creșterea raportului zgură-cenușă sau zgură-nămol roșu. Astfel, proba realizată din 85% zgură de furnal granulată și 15% nămol roșu la temperatura de 20°C prezintă cea mai mare valoare a absorbției apei, de 0,15%, comparativ cu proba realizată din 85% zgură de furnal granulată și cenușă din paie de grâu 15% de numai 0,11%.

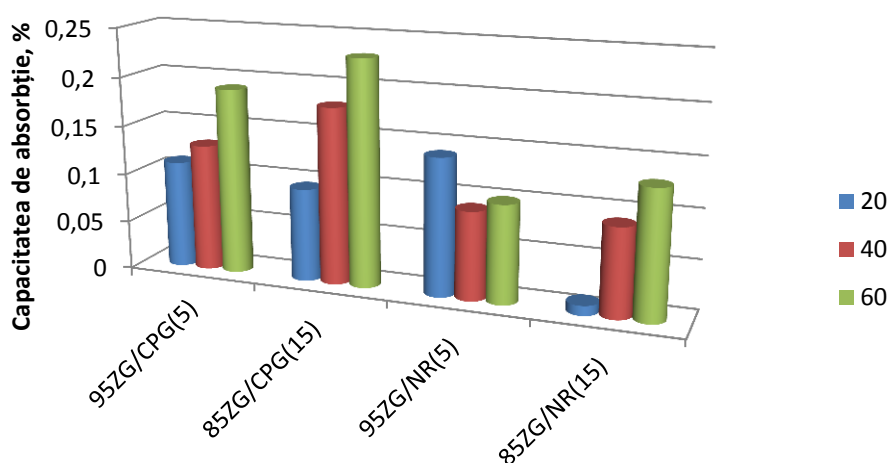


Figura 4.26. Rezultatele testului de absorbție a apei, testarea la 7 zile

Acest fapt se poate explica prin gradul de geopolimerizare mai scăzut la temperatura ambiantă, care conduce la o structură poroasă și la o capacitate crescută de absorbție a

apei, ceea ce este în acord cu rezultatul obținut la testul de rezistență la compresie pentru care această probă a avut o valoare scăzută. 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. Acest fapt se explică prin accelerarea reacțiilor de geopolimerizare la temperatură, în cazul probelor cu nămol roșu [163] și o creștere a porozității, datorată dimensiunilor mari ale particulelor și a densității scăzute a cenușii, ceea ce este în acord cu unele studii [243].

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 Na_2SiO_3 , 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 compresie.

3) Prin caracterizarea fizică 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 g/cm³, o suprafață specifică de 0,9115 g/cm² și diametrul mediu de 22,06 μm. Valoarea densității în vrac a nămolului roșu necalcinat este de 2,6715 g/cm³, cu suprafața specifică foarte mare de 7,5210 g/cm² pentru diametrul mediu al particulelor de 10,28 μm.

4) După aplicarea tratamentului termic la 60 °C, în difractogramele de raze X care justifică cristalizarea și întărirea gelului, s-a observat că diferă conținutul de faze în funcție de gradul de geopolimerizare, de proporțiile de material prestabilite cât și de temperatura la care are loc geopolimerizarea.

5) Difractogramelor pentru probele de materiale cu geopolimeri obținute din amestecuri de două reziduuri le este caracteristică prezența halourilor, care sunt specifice geopolimerilor. Primul halou în cazul probei de geopolimer notată ZG85/NR(15)60, se situează între valorile 10° și 15° 2θ. Al doilea halou între 25 și aproximativ 37° 2θ, ceea ce scoate în evidență prezența fazelor amorfe și caracterul slab cristalin în geopolimerul sintetizat. Faza predominantă este melilit cu un maxim al vârfului la 31, 8° 2θ, fază care s-a regăsit inițial în zgura de furnal la o valoare de 11,3% și a crescut în geopolimer până la 28,9 %, urmată de diopsid care de asemenea s-a regăsit în zgura inițială activată alcalin cu 3 sau 8M.

6) În difractograma probei notată ZG95/NR(5), tratată termic la 60°C, sunt puse în evidență cele mai multe minerale din materialele prezente în amestec, cum ar fi: akermanit, diopsid, gehlenit, calcit, diaspor, gibbsit care se descompun după activarea alcalină și tratamentul termic de la 60°C pentru a forma noi faze care contribuie la formarea

polimerului. În difractograma de raze X se pun în evidență prezența a două halouri situate între 26° și $37^\circ 2\theta$ și un altul la 46° și $52^\circ 2\theta$ care pun în evidență caracterul amorf al geopolimerului format. Fazele mineralogice melilit, akermanit și albit se transformă în alumino-silicat de sodiu ceea ce explică rezistența la compresiune ridicată.

7) Pe difractograma de raze X a probei notată ZG85/CPG(15) supusă tratamentului termic la 60°C , s-a constatat existența unei cantități apreciabile de faze amorse. Acestea sunt puse în evidență pe difractogramă de un halou între 25° și $35^\circ 2\theta$ și altul între 46° și $52^\circ 2\theta$, care subliniază caracterul slab cristalin al gelului de geopolimer format.

8) Proba de geopolimer notată ZG95/CPG(5) tratată termic la 60°C , prezintă două halouri datorate conținutului amorf. Primul este situat în jurul valorii de 25° și $37^\circ 2\theta$ iar al doilea, mai puțin evident cu maximul de intensitate în jurul valorii de $50^\circ 2\theta$.

9) În spectrul FTIR al probei de material cu geopolimer notată ZG95/NR(5)60, s-a observat că banda de absorbție specifică vibrației corespunzătoare numărului 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.

9) În cazul probelor de material cu geopolimer, notată ZG85/NR(15), 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/NR(15), realizată la temperatura de 20°C și de 17,71% pentru proba ZG85/NR(15) 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.

10) Pentru probele de zgură de furnal granulată (85%) și cenușă din paie de grâu (15%), notate ZG85/CPG(15) (realizate la temperaturile 20°C și 60°C) curbele termogravimetrice au vârfurile corespunzătoare temperaturilor de aproximativ 69°C și 71°C care sunt atribuite pierderii apei legate fizic. În ceea ce privește vârfurile 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 vârfurile formate la temperaturi de aproximativ 687°C și 692°C și aici acestea sunt atribuite pierderii radicalilor OH specifici legăturilor de Si-OH, ceea ce se observă și pentru punțile de legătură dintre Si-O-Si, de asemenea, cu pierdere de apă.

11) În proba de material cu geopolimer notată ZG85/CPG(15), 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 microfisuri și micropori.

12) Spectrul EDAX specific probei notate ZG85/CPG(15), tratată termic la 20°C , a scos în evidență faptul că, în structura matricei gelice predomină oxigenul sodiul și carbonul, iar în cantități mai mici Al și Si. Acest fapt s-a datorat prezenței carbonatului de sodiu,

evidențiat 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.

13) Din microstructura probei de material cu geopolimer notată ZG85/CPG(15), la 60°C , s-a observat că aceasta nu este uniformă și că se pun în evidență particule rămase neatacate și prinse în matricea geopolimerică ce conține produșii de reacție rezultați în urma activării alcaline. Se mai pun în evidență microfisuri și microcavități, create probabil de apa care s-a evaporat în timpul tratamentului termic.

14) Proba notată ZG95/CPG(5), la 20°C , are o microstructură cu aspect neomogen iar particulele nu sunt în totalitate prinse în structura gelului, deși au reacționat foarte bine în prezența activatorului alcalin. Spectrul EDAX a scos în evidență o cantitate ridicată de oxigen și sodiu, alături de cantități mici de siliciu și aluminiu și cantități neglijabile de calciu și magneziu prezente ca impurități în matricea gelului, impurități care au slăbit rezistența sistemului.

15) Elementele prezente în proba notată ZG95/CPG(5), la 20°C , sunt distribuite uniform în matricea ce conține geopolimerul, respectiv o cantitate importantă de oxigen și o cantitate apreciabilă de siliciu.

16) În microstructura probei notate ZG95/CPG(5), la 60°C , s-a observat că particulele au intrat în reacție, astfel că produșii rezultați sunt sub formă predominant gelică. Matricea ce conține geopolimerul cuprinde și particulele rămase nereactate, ceea ce indică un grad moderat de geopolimerizare în sistem.

17) Spectrul EDAX pentru proba de material cu geopolimer notată ZG95/CPG(5), tratată la 60°C a scos în evidență o cantitate importantă de oxigen, urmată de o cantitate apreciabilă de siliciu și sodiu, ceea ce confirmă formarea geopolimerului.

18) Microstructura probei de material cu geopolimer, notată ZG95/NR(5), la 20°C , pune în evidență matricea ce conține geopolimerul format și mici particule nereactate sau reactate parțial prezente în această matrice. Din analiza EDAX rezultă că elementele au o distribuție uniformă, în masa geopolimerului, cu un conținut ridicat de oxigen, siliciu și sodiu, elemente care alcătuiesc structura geopolimerului. În acest caz raportul Si/Al este de 6,01, rezultând într-un grad mai mare de geopolimerizare, cu valori mai bune ale rezistenței la compresiune.

19) Pentru proba de material cu geopolimer, notată ZG95/NR(5), la 60°C , s-a observat că matricea nu este compactă, prezintă microfisuri datorită efortului exercitat în urma efectuării testului de rezistență la compresiune, a vidului de la pregătirea probei pentru SEM, sau a tratamentului termic.

20) În microstructura probei de material cu geopolimer notată ZG85/NR(15), 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.

21) Distribuția elementelor chimice pentru proba notată ZG85/NR(15) obținută la 20°C, este relativ uniformă în matricea creată, iar raportul Si/Al este mai mic, de 3,77, raport care favorizează formarea silico-aluminaților în sistem.

22) În microstructura probei de geopolimer ZG85/NR(15), la 60°C, s-a observat că matricea este compactă, cu mici particule nereactate și microfisuri. 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.

23) Distribuția elementelor chimice în proba de geopolimer ZG85/NR(15)60 este uniformă. Elementele predominante sunt: Si, Al și Na și element majoritar oxigenul, care corespund matricei ce conține compuși de tipul hidrat silico-aluminos de sodiu notat prescurtat (N-A-S-H). În acest gel, compoziția amestecului activat alcalin pe bază de zgură de furnal granulată are un conținut ridicat de Al și un raport Si/Al de 4,68. Acest raport a demonstrat cele mai bune valori ale rezistenței la compresiune.

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

25) În ceea ce privește capacitatea de absorbție a apei a probelor realizate 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.

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 din două reziduuri de producție

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, s-a obținut din amestecul care conține 70% zgură de furnal granulată, 25%, cenușă din paie de grâu și 5% nămol roșu, activate alcalin cu soluție de NaOH. În primă fază, rețetele R50 și R70 s-au activat alcalin cu soluție de NaOH de concentrații diferite, respectiv 3M, 5M, 8M și 10M cu scopul de a compara rezultatele alcalinizării diferite. De asemenea, s-a utilizat în studiu, rețete activate alcalin cu o altă soluție realizată prin combinarea soluției inițiale de hidroxid de sodiu (8M) cu silicat de sodiu (Na_2SiO_3) în proporții egale (de 50% procente de masă NaOH + 50% Na_2SiO_3) pentru a observa diferența dată de schimbarea tipului de activator, respectiv a concentrației de Si și Na din soluție. S-a investigat influența procentelor de materiale solide din amestecul ce poate fi notat ZG/NR/CPG asupra geopolimerizării, a tipului de activator utilizat precum și perioada de întărire pentru a înțelege gradul de geopolimerizare și influența acestuia asupra proprietăților mecanice ale geopolimerilor. S-au realizat rețete cu nămol roșu necalcinat și nămol roșu calcinat pentru a observa influența calcinării asupra compoziției chimice, asupra structurii precum și asupra rezistenței la compresiune a materialului geopolimeric rezultat. Cercetările experimentale s-au concentrat pe evaluarea rezistenței la compresiune funcție de natura și concentrația agentului de activare, de compoziția chimică a materiilor prime precum și a perioadei de întărire.

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. Astfel, s-au realizat materialele geopolimerice corespunzătoare rețetelor R50, 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.

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

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

Cel de-al treilea set de teste s-a realizat pe rețetele cunoscute pentru care s-a adăugat nămol roșu necalcinat sau nămol roșu calcinat cu scopul de a determina influența calcinării asupra compoziției chimice, mineralogice, structurii și a rezistenței la compresiune.

În tabelul 5.3 sunt prezentate notarea probelor, proporția reziduurilor de producție, concentrația activatorului alcalin și perioada de testare a rezistenței la compresiune.

Tabel 5.3 Notarea probelor, proporția reziduurilor de producție, concentrația activatorului alcalin și perioada de testare a rezistenței la compresie

Proba	ZG (%)	CPG (%)	NR (n) (%)	NR(c) (%)	NaOH (%)	NaOH/Na ₂ SiO ₃ (%)	Perioada de testare (zile)
R50Na(n)7	50	30	20	20	100	-	7
R50Si(n)7	50	30	20	20	-	50/50	7
R70Na(n)7	70	25	5	5	100	-	7
R70Si(n)7	70	25	5	5	-	50/50	7
R50Na(n)28	50	30	20	20	100	-	28
R50Si(n)28	50	30	20	20	-	50/50	28
R70Na(n)28	70	25	5	5	100	-	28
R70Si(n)28	70	25	5	5	-	50/50	28
R50Na(c)7	50	30	-	20	100	-	7
R50Si(c)7	50	30	-	20	-	50/50	7
R70Na(c)7	70	25	-	5	100	-	7
R70Si(c)7	70	25	-	5	-	50/50	7
R50Na(c)28	50	30	-	20	100	-	28
R50Si(c)28	50	30	-	20	-	50/50	28
R70Na(c)28	70	25	-	5	100	-	28
R70Si(c)28	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 de producție aflate în stare pulverulentă (R50 și R70), pentru a observa influența concentrației de activator alcalin asupra gradului de solubilizarea a Al și Si. Astfel, este prezentată, în procente, cantitatea de Si solubilizat în soluțiile de hidroxid de sodiu având concentrațiile: 3, 5, 8 și 10 M (molar) corespunzătoare rețetelor R50 (cu 50% zgură de furnal granulată, 30% cenușă din paie de grâu și 20% nămol roșu necalcinat) și R70 (cu 70% zgură de furnal granulată, 25% cenușă din paie de grâu și 5% nămol roșu necalcinat).

Figura 5.1. prezintă solubilizarea Al din probele de material cu geopolimer, notate R50 și R70. Din figura 5.1. se observă că solubilizarea Al din rețetele studiate este scăzută, de aproximativ 10,14%, fapt care se datorează prezenței aluminiului în cantitate mică în materiile prime din rețete, ceea ce este în acord cu analiza compoziției chimice determinate prin fluorescență de raze X, (XRF), realizată pentru fiecare material în parte. De asemenea, se observă că din materialele corespunzătoare rețetei R50 cantitatea de Al solubilizată este mai mare decât a celor din rețeta R70.

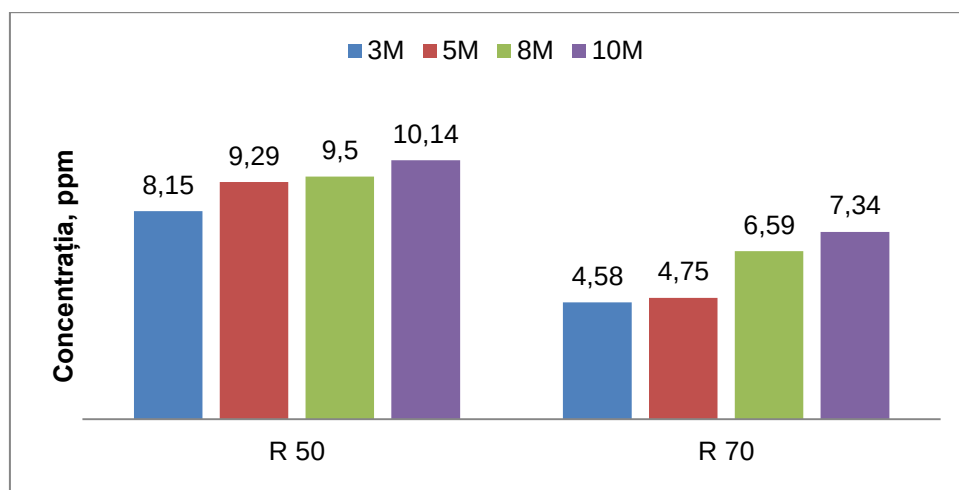


Figura 5.1. Solubilizarea Al din probele de material cu geopolimer, notate R50 și R70

Având în vedere că nămolul roșu conține cea mai mare cantitate de Al, se explică diferențele față de rețeta R50, în care cantitatea de nămol roșu este de 20% în comparație cu rețeta R70 în care nămolul roșu este în cantitate de mică, de 5%. Astfel, cantitatea de element solubilizat, Al, este crescătoare, de la valoarea 8,15% în soluție de NaOH de concentrație 3M la o valoare de 10,14 % în soluție de concentrație 10M, pentru rețeta R50. În cazul rețetei R70, cantitatea de aluminiu solubilizat este mai mică, cu valori între 4,58 și 7,34%, ceea ce este în acord cu cantitatea determinată prin analiza XRF. Se observă că alcalinitatea soluției de hidroxid de sodiu a influențat în mod pozitiv cantitatea de Al solubilizat.

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

Din figura 5.2 se observă că Si este solubilizat în cantități foarte mari, ceea ce este în acord cu analiza XRF efectuată pentru fiecare materie primă. În urma analizei, s-a constatat că cenușa are conținutul de siliciu de 53,13% și având în vedere faptul că în proba notată R50 conținutul de cenușă este de 30% iar în proba notată R70 de 25% ceea ce explică cantitatea mai mare de Si solubilizat în proba notată R50. De asemenea, se observă că solubilizarea siliciului crește liniar, în funcție de concentrația activatorului alcalin. La o concentrație a soluției de activare de NaOH 3M pentru proba notată R50 s-a observat că valoarea este de 36,39% iar pentru concentrația soluției de NaOH de 10M în cazul aceleași probe, valoarea este de 52% (cu 15,61% mai mult). Pentru materialele din proba notată R70 se observă de asemenea, un trend crescător funcție de concentrația activatorului alcalin. Astfel, pentru concentrația soluției de activare de 3M, cantitatea de Si solubilizat este de 21,33% iar pentru concentrația activatorului de 10M, valoarea cantității de Si solubilizat este de 50% și în acest caz observându-se o diferență de aproximativ 28,67%.

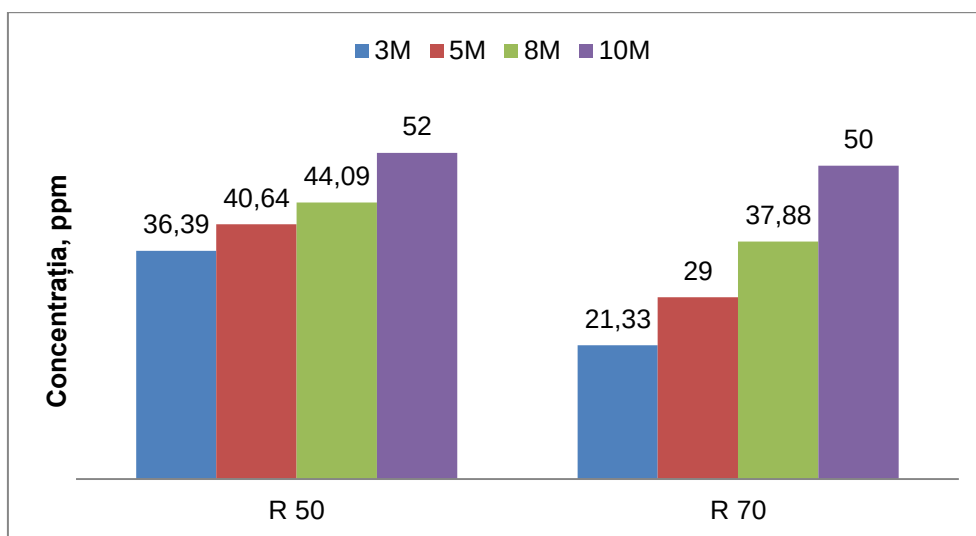


Figura 5.2. Solubilizarea Si din probele de material cu geopolimer, notate R50 și R70

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.

5.3.2 Analiza prin difracție cu raze X (XRD)

În Tabelul 5.4. sunt prezentate fazele mineralogice determinate la analiza XRD pentru materialele cu geopolimeri obținute conform rețetelor R50 și R70.

Tabel 5.4. Fazele mineralogice din difractogramele de raze X, ale materialelor cu geopolimeri rezultate din materialele corespunzătoare rețetelor R50Na și R70Na

Faza mineralogică	Abreviere	Formula chimică	PDF	R50	R70
Hematite	H	Fe_2O_3	96-901-5504	#	#
Cristobalite	Cri	SiO_2	96-900-8228	#	#
Goethite	Go	FeO_2	96-901-1413	#	#
Rutile	R	TiO_2	96-900-4142	#	#
Diopside	D	$\text{CaMgO}_6\text{Si}_2$	96-223-4535	#	#
Calcite	Ca	CaCO_3	96-901-3586	#	#
Cuart	Q	SiO_2	96-901-2601	#	#
Akermanite	Ak	$\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$	96-900-6116	#	#
Gehlenite	Ge	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	96-900-6114	#	#
Melilite	M	$\text{Al}_{0.4}\text{Ca}_{1.7}\text{K}_{0.1}\text{Mg}_{0.5}\text{Na}_{0.2}\text{O}_7\text{Si}_2$	96-900-0056	#	#
Fază amorfă*					#

*Faza amorfă se observă din aspectul curbei trasate

În figura. 5.3. este prezentată difractograma de raze X a probelor corespunzătoare rețetei notate R70 a) în stare neatacată, b) activată alcalin cu soluție de NaOH de concentrație de 3M și c) activată alcalin cu soluție de NaOH de concentrație de 10M.

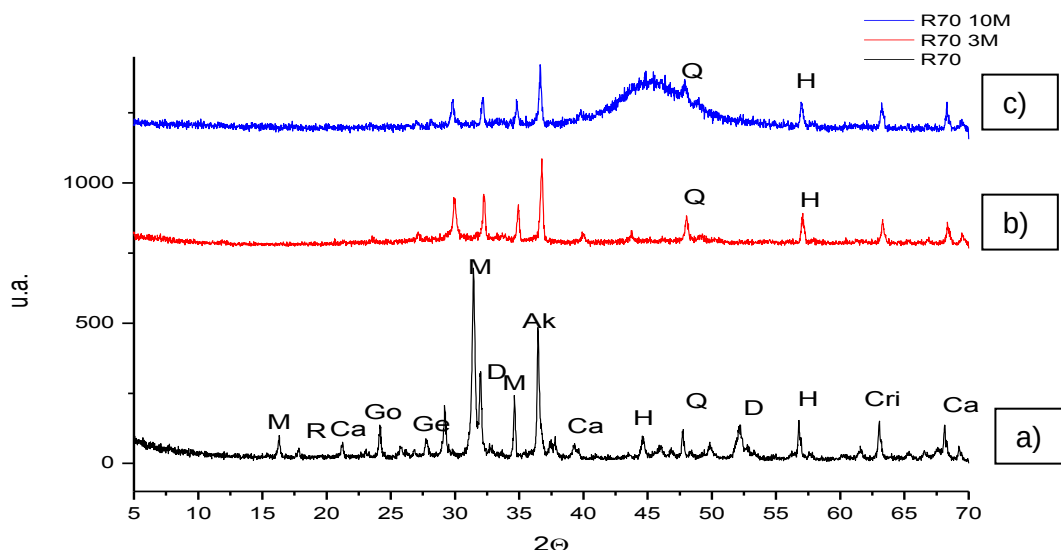


Figura 5.3. Difractograma de raze X a probelor din amestecul de reziduuri notate R70: a) neactivată alcalin ; b) activată alcalin cu NaOH 3M; c) activată alcalin cu NaOH 10M

În aspectul difractogramei din figura 5.3 c) se observă un halou între 45-50° 2θ, ceea ce indică prezența unor faze cum ar fi silica și alumina în stare amorfă. Având în vedere compoziția chimică prezentată în Tabelul 5.4, alumina este prezentă majoritar sub formă de fază amorfă, deoarece aceasta nu a fost identificată pe difractograma, în timp ce silica poate fi prezentă în ambele faze, atât cristalină (cuarț) cât și amorfă. Din literatura de specialitate se cunoaște că aceste faze amorse sunt reactive și participă în reacțiile de geopolimerizare [249]. Pentru geopolimerii obținuți aceste faze amorse pot fi o combinație între fazele amorse prezente în materiile prime (reziduurile ce formează rețetele) și noii compuși chimici care au fost generați prin procesul de geopolimerizare a amestecului, ceea ce este în acord cu alte studii de specialitate [137, 154]. Se poate observa, din aspectul difractogramei, că faze precum cuarțul nu și-au modificat aspectul pe când faze mineralogice precum melilit și akermanit s-au diminuat în urma geopolimerizării mai ales în soluția puternic alcalină (10M). Producții rezultate în urma solubilizării aluminaților și silicaților din sistem, pot precipita [265] formând prin policondensare geopolimeri care sunt amorfii la temperatura mediului ambiant.

În figura. 5.4. este prezentată difractograma corespunzătoare rețetei R50 a) în stare neatacată, b) activată alcalin cu soluție de NaOH de concentrație de 3M și c) activată alcalin cu soluție de NaOH de concentrație de 10M.

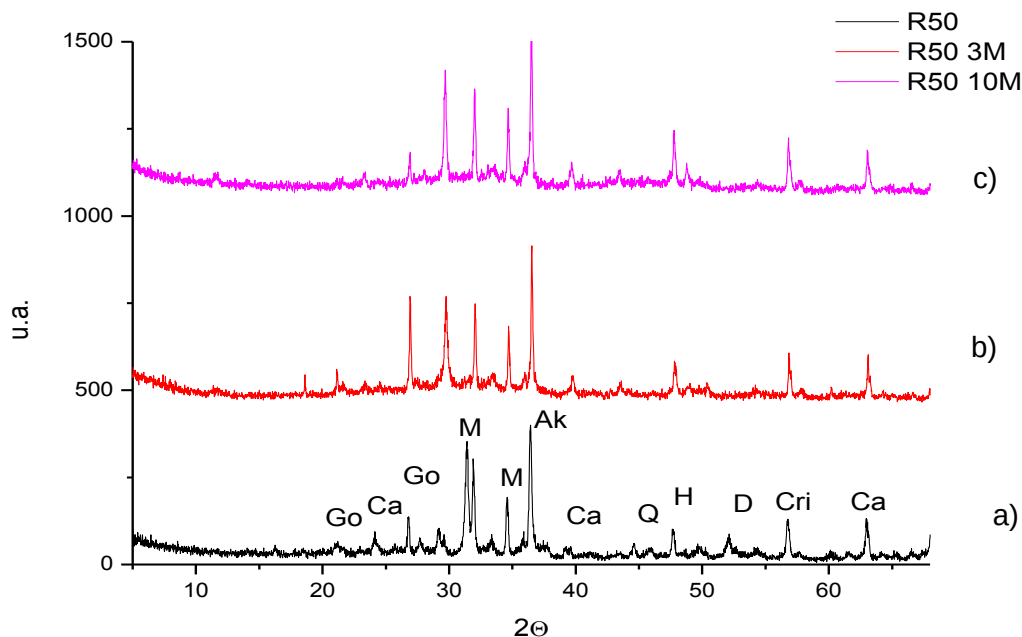


Figura 5.4 Difractograma de raze X a probelor din amestecul de reziduuri notate R50: a) neactivată alcalin ;b) activată alcalin cu NaOH 3M; c) activată alcalin cu NaOH 10M

Fazele mineralogice prezente în materialele corespunzătoare rețetei R50 nu diferă foarte mult de cele prezente în materialele corespunzătoare rețetei R70. Având în vedere cantitatea mai scăzută de zgură, pentru faza mineralogică melilit sau aikmanit vârful corespunzător nu are aceeași intensitate ca în rețeta notată R70. Nămolul roșu, prezent în cantitate mare în compoziția amestecului corespunzător rețetei notate R50, cu 20% din cantitatea totală de solid, asigură în special aluminiul (prin adaos de Al_2O_3 sub formă de fază amorfă, sau $NaAlO_2$ dizolvat). Soluția de hidroxid de sodiu NaOH asigură ionii de sodiu, dar având în vedere că în rețetă siliciul necesar pentru geopolimerizare este asigurat în cea mai mare parte de cenușă și faptul că este majoritar în fază cristalină, se explică valorile scăzute ale rezistenței la compresiune. În difractograma geopolimerului corespunzător rețetei notate R50, se observă vârfuri care sunt atribuite fazei mineralogice hematit sau calcit, dar nu este observabil nici un halou în aspectul curbei, ceea ce sugerează că fazele amorse nu sunt prezente în cantități foarte mari. De asemenea, fazele cristaline nu sunt reactive sau implicate în geopolimerizare.

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

Analiza SEM s-a realizat pentru rețetele luate în studiu, respectiv pentru rețeta notată R50Na activată alcalin cu soluție de NaOH 3M și 10M și pentru rețeta notată R70Na de asemenea, activată alcalin cu soluție de NaOH de concentrație 3M și 10M. În figura 5.5. sunt prezentate microstructurile caracteristice probei corespunzătoare rețetei notate R50Na a) activată alcalin cu soluție de NaOH de concentrație 3M și b) activată alcalin cu 10M. Din figura. 5.5. a) se observă că produșii de reacție au format o structură gelică densă, o matrice în care s-au înglobat particulele nesolubilizate de activatorul alcalin. Proba prezintă

micropori în structura materialului geopolimeric fracturat.

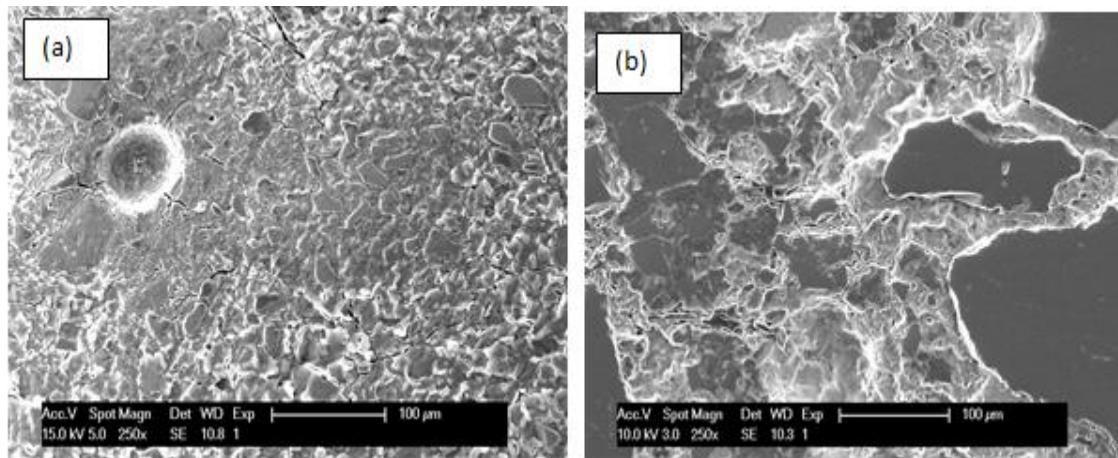


Figura 5.5. Imagini SEM ale materialelor cu geopolimer, notate R50Na (a) activată cu NaOH 3M și (b) activată cu NaOH 10M

În figura 5.5.(b) este prezentată microstructura probei materialului ce conține geopolimer corespunzător rețetei notate R50Na obținută prin activarea alcalină cu soluție de NaOH de concentrație 3M. S-a observat că s-au format produși de reacție care formează matricea geopolimerică iar particulele nereactate sau activate insuficient sunt incluse în matrice. În microstructura probei notată R50Na activată cu soluție de NaOH de concentrație 3M, se observă prezența unor microcavități și microfisuri care pot fi cauzate de micșorarea volumului probei obținute în timpul evaporării apei datorate întăririi/uscării geopolimerului. Prezența microfisurilor și a microporilor are o influență negativă asupra rezistenței la compresiune a materialului geopolimeric corespunzător rețetei notate R50Na.

Prin compararea imaginilor SEM se poate observa că matricea gelului întărit format din amestecul corespunzător rețetei notate R50Na activată alcalin cu soluție de NaOH de concentrație 10M este mult mai compactă decât matricea rețetei notate R50Na activată alcalin cu soluție de NaOH de concentrație 3M ca urmare a alcalinității diferite, evidențiind rolul activatorului în solubilizarea speciilor alumino-silicatică din materiile prime.

În figura 5.6. sunt prezentate microstructurile probei corespunzătoare rețetei notate R70Na activată alcalin: a) cu soluție de NaOH de concentrație 10M și b) activată alcalin cu soluție de NaOH de concentrație 3M. În microstructura probei din figura 5.6.a) s-a observat 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. În ceea ce privește activarea alcalină a materialelor corespunzătoare rețetei notate R70Na cu soluție de NaOH de concentrație 10M, din figura 5.6.b) se observă că microstructura este mai omogenă, datorită unei solubilizări eficiente a elementelor Al și Si din reziduuri în soluția de NaOH 3M, în care particulele neatacate sunt înglobate în gelul geopolimeric.

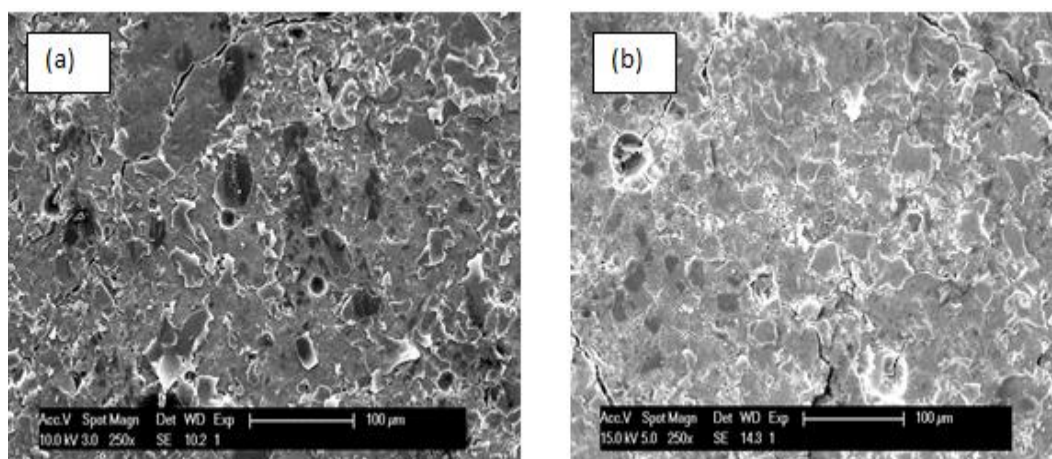


Figura 5.6. Imagini SEM ale probelor de materiale cu geopolimer, notate R70Na (a) activată cu NaOH 3M și (b) activată cu NaOH 10M

Microstructura materialului cu geopolimer format din materialele corespunzătoare rețetei notată R70Na activată alcalin cu soluție de NaOH de concentrație 10M, este diferită față de microstructura materialului geopolimeric corespunzător rețetei notată R50Na pentru aceeași molaritate. Acest fapt poate fi datorat pe de o parte compoziției chimice diferite a rețetelor iar pe de altă parte diferenței în solubilitatea unor faze și elemente constitutive, a naturii gelului polimeric format. Astfel, particulele nereactate din rețeta notată R50Na sunt înconjurate de o peliculă de gel în timp ce în rețeta notată R70Na acestea sunt înglobate în matrice ceea ce se poate explica prin faptul că în materialul cu geopolimer, notat R70Na geopolimerizarea s-a realizat în proporție mai mare decât în rețeta notată R50Na. Acest aspect poate fi pus pe seama cantității diferite de silicați și aluminați prezenți în probele aferente rețetelor, a cantității cu 20% mai mari de zgură reactivă în materialul cu geopolimer rezultat în urma procesului de geopolimerizare a rețetei notate R70Na. Mai mult decât atât, materialul geopolimeric notat R50Na are o porozitate mai mare comparativ cu materialul geopolimeric notat R70Na. Aceste amănunte microstructurale sugerează faptul că o gelifiere mai bună și o mai bună geopolimerizare a avut loc în sinteza materialului cu geopolimer, notat R70Na. Diferența în microstructura materialelor geopolimere susține de asemenea, variația rezistenței la compresiune a celor două materiale geopolimerice. Ravikumar și alții [269] au observat că solubilizarea silicaților din cenușă crește la creșterea concentrației de NaOH din soluția de activare (de la 4M la 8M).

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 de 0,4, testate după o perioadă de menținere la întărire/uscare de 7 și respectiv 28 de zile. Se observă că există o tendință de creștere a rezistenței la compresiune a materialelor obținute în urma activării alcaline, corespunzătoare rețetelor notate R50Na și R70Na, în funcție de: compoziția chimică a materialelor din rețetă, de concentrația soluției de activare utilizată și de durata de întărire a probelor.

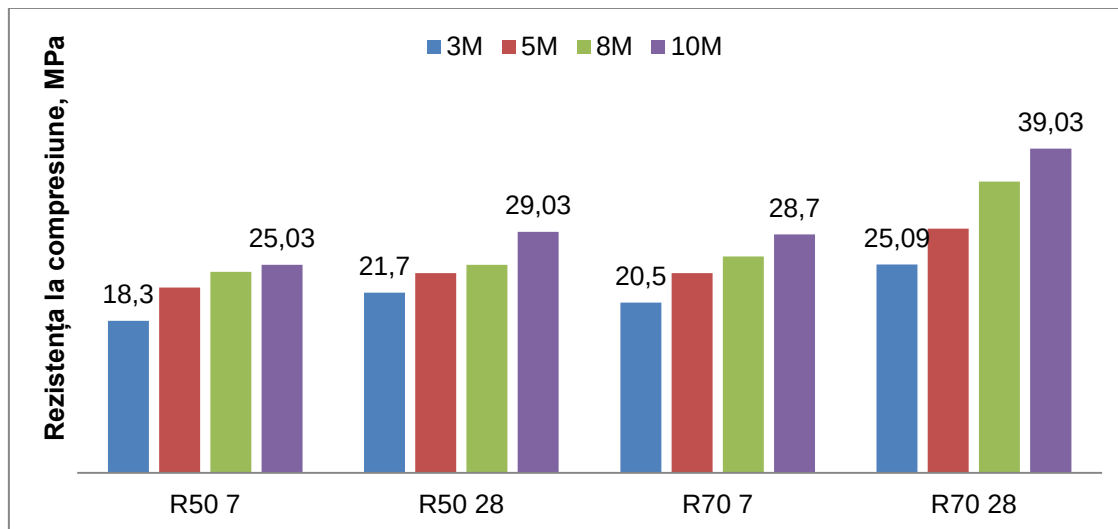


Figura 5.7. Rezistența la compresiune a materialului cu geopolimer din probele notate R50 și R70 activate alcalin cu NaOH la diferite concentrații și testate la 7 și 28 de zile

Astfel, se observă că pentru probele corespunzătoare rețetei R70Na, rezistența la compresiune este mai mare decât rezistența materialului geopolimeric format din reziduurile corespunzătoare rețetei notate R50Na, indiferent de concentrația soluției alcaline și de perioada de menținerea în tărire. Acest fapt se poate datora cantității de zgură din sistem, și anume de 70% pentru rețeta notată R70Na și doar 50% pentru rețeta notată R50Na, a cantității de silico-aluminați solubilizați în soluția de activare și care formează structura geopolimerului.

De asemenea, se cunoaște din literatura de specialitate că rezistența la compresiune a geopolimerilor înregistrează creșteri în timp ceea ce este justificat de rezultatele obținute de autor pentru perioada de 7 și 28 de zile [145, 156, 256]. Din punct de vedere al concentrației agentului de activare utilizat și de perioada de întărire până la efectuarea testului de rezistență, s-a observat că probele corespunzătoare rețetei notate R70Na la concentrația soluției de activare de 3M, valoarea rezistenței la compresiune a fost de 20,5 MPa, în comparație cu 28,7 MPa pentru aceeași rețetă dar la o concentrație a activatorului alcalin de 10M. În cazul probei corespunzătoare rețetei notate R50Na, pentru aceeași perioadă de testare de 7 zile, la o concentrație a soluției de NaOH de 3M, valoarea rezistenței la compresiune este mai scăzută de 18,3 MPa în comparație cu valoarea rezistenței la compresiune obținută pentru aceeași probă din materialele componente care au fost activate alcalin cu soluție de NaOH de concentrație 10M la aceeași perioadă de testare de 7 zile. Același trend crescător se observă și pentru perioada de întărire de 28 de zile atunci când variază concentrația soluțiilor alcaline.

Se observă că pentru rețeta notată R70Na valoarea rezistenței la compresiune pentru proba activată alcalin cu soluție de NaOH de concentrație 3M, este de 25,9 MPa, iar pentru activarea cu NaOH la o concentrație de 10M, valoarea este de 39,03 MPa. Rețetele analizate în studiu prezintă valori crescătoare ale rezistenței la compresiune în timp, ceea ce

subliniază faptul că procesul de geopolimerizare continuă pe o perioadă mai lungă, cu îmbunătățirea rezistenței la compresiune.

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

5.4.1. Analiza prin spectroscopia FTIR

S-au realizat spectrele FTIR ale probelor 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, 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 FTIR ale probelor de materiale rezultate în urma procesului de geopolimerizare obținute conform rețetei notate R50 ce conține nămol roșu necalcinat (notată de exemplu R50Na(n)7) și nămol roșu calcinat (R50Na(c)7), 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. Astfel, banda de vibrație corespunzătoare numărului de undă la 480 cm^{-1} este atribuită vibrațiilor de deformare și îndoire a legăturilor de tip Si-O-Si corespunzător SiO_2 aflat în materialul rezultat, ceea ce este menționat și în literatura de specialitate [158]. Această bandă este prezentă doar în spectrul FTIR al probei de material cu geopolimer notată R50Na(c)7 și este asociată vibrațiilor de tip Si-O-Si, specific cuarțului, conform datelor din literatură [272] ceea ce este în acord cu analiza XRD.

Benzile de absorbție a vibrațiilor situate în intervalul numerelor de undă la $623\text{--}681\text{ cm}^{-1}$ sunt atribuite vibrațiilor de deformare a legăturilor de tipul Al-OH din gibbsite [270] și sunt prezente în toate probele de geopolimeri ceea ce este în acord cu compoziția chimică (XRF) și mineralogică determinată pentru materialele solide (reziduurile) analizate.

Benzile de absorbție a vibrațiilor corespunzătoare numerelor de undă din intervalul $950\text{--}954\text{ cm}^{-1}$, puse în evidență la analiza probei R50Na(n)7 ce conțin geopolimerul sintetizat, sunt datorate prezenței fazelor amorfe reactive. Poziția exactă a acestora depinde de raportul Al/Si din proba analizată. În ceea ce privește proba notată R50Na(n)28 cu geopolimer, vibrațiile datorate conținutului de faze amorfe reactive este mutat către valori mai mari ale numerelor de undă respectiv la intervalul $958\text{--}955\text{ cm}^{-1}$, vârful având o amplitudine mai mare față de proba notată R50Na(n) cu geopolimer analizată la 7 zile, ceea ce denotă o cantitate mai mare de silico-aluminați solubilizati. Acest fapt poate fi o consecință a perioadei de întărire îndelungată înainte de analiză, timp în care s-a format un număr mai mare de legături stabile de tipul Si-O-Si sau de Si-O-Al. Benzile de absorbție a vibrațiilor corespunzătoare probei notate R50Na(c)7 cu geopolimer pentru numerele de undă din intervalul $968\text{--}960\text{ cm}^{-1}$, sunt atribuite vibrațiilor de absorbție ale legăturilor atomilor de Al și Si din rețelele cristaline corespunzătoare compuşilor din proba de material cu geopolimer sintetizat.

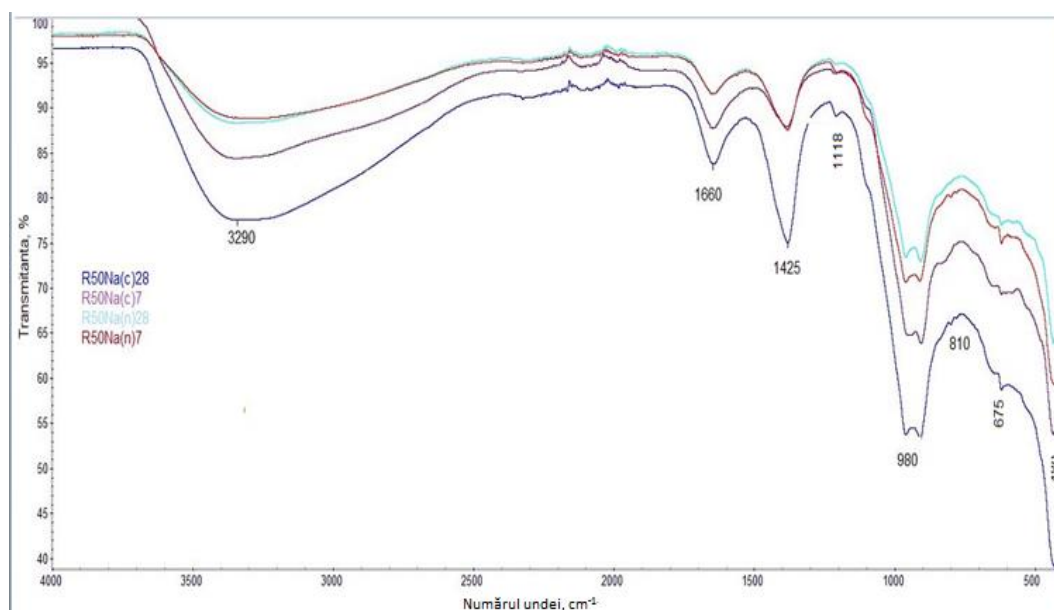


Figura 5.8 Spectrele FTIR ale probelor de materiale ce conțin geopolimeri, notate R50Na

De asemenea, pentru proba de material cu geopolimer notată R50Na(c)28 benzile de absorbție a vibrațiilor datorate formării unui nou produs (faza amorfă silico-aluminoasă) asociată solubilizării speciilor de alumină și silice amorfă în soluția puternic alcalină [256, 270] sunt mutate către valori mai mari, la numerele de undă 980-960 cm^{-1} , ceea ce denotă un grad de geopolimerizare mare în materialul final în funcție de perioada de întărire. Și în acest caz amplitudinea benzii de absorbție a vibrațiilor în proba notată R50Na(c)28 ce conține geopolimerul sintetizat, este mai mare decât în proba analizată după o perioadă de menținere la întărire de 7 zile, respectiv proba notată R50Na(c)7.

Numărul de undă al benzii de absorbție corespunzătoare vibrației legăturilor Si-O-Si, este poziționat la 1112 cm^{-1} în proba cu geopolimerul format notată R50Na(n)7. Aceste vibrații sunt datorate combinațiilor chimice din particulelor din sistem nereactate sau reactate parțial așa cum s-a observat și în alte studii [259]. Amplitudinea acestei benzi de absorbție este mai mică decât în proba cu geopolimer notată R50Na(c)28. În cazul probei notată R50Na(c)28 vârful corespunzător benzii de absorbție a vibrațiilor pentru legăturile de tipul Si-O-Si este mutat către valori mai mari ale numerelor de undă, la 1119 cm^{-1} ceea ce indică un grad ridicat de geopolimerizare mai mare în matricea materialului compozit ce poate fi utilizat ca material de construcție.

Banda de absorbție a vibrațiilor datorate ionilor de CO_3^{2-} este asociată carbonaților din sistem [152]. În proba ce conține geopolimerul format notată R50Na(n)7, banda de absorbție a vibrațiilor este poziționat la numărul de undă 1420 cm^{-1} . Această bandă de absorbție are o amplitudine mai mare față de banda de absorbție prezentă în proba notată R50Na(n)28, la numărul de undă 1422 cm^{-1} . Același trend se observă și în probele pentru care nămolul roșu este calcinat. Astfel, amplitudinea benzii de absorbție a vibrațiilor datorate ionilor de CO_3^{2-} din matricea formată din geopolimer este mai mare pentru proba de material cu geopolimer notată R50Na(c)7, la numărul de undă 1418 cm^{-1} față de proba notată R50Na(c)28, care are maximul vârfului la numărul de undă 1425 cm^{-1} . Explicația este dată

de faptul că probabil, în timp, prin densificarea structurii geopolimerilor carbonatarea este împiedicată.

Vibrațiile de deformare a legăturilor corespunzătoare moleculelor de apă, respectiv în legăturile H-OH, din probele de material studiate sunt înregistrate la benzile de absorbție cu numerele de undă cuprinse în intervalul $1650\text{--}1652\text{ cm}^{-1}$, menționate și în alte studii [271]. Amplitudinile benzilor caracteristice sunt în ordine descrescătoare, pentru cazul în care s-a utilizat nămolul roșu necalcinat, în proba ce conține geopolimer notată R50Na(n)7 și proba notată R50Na(n)28. Explicația fiind dată de faptul că pentru o perioadă de timp mai mare aceste legături se diminuează, iar prin policondensare sunt eliminate. În ceea ce privește probele cu nămol roșu calcinat, notate R50Na(c)7 și R50Na(c)28, în acest caz amplitudinea benzii caracteristice vibrațiilor este mai mică. Explicația pentru acest fapt este că prin calcinarea nămolului s-a eliminat deja o anumită cantitate de apă, iar prin policondensarea gelului geopolimeric se elimină o cantitate suplimentară de apă. Benzile de absorbție a vibrațiilor datorate formării legăturilor de H-O-H în probele de materiale ce conțin geopolimeri au amplituni mari, și vârfuri situate în intervalul numerelor de undă la $3238\text{--}3290\text{ cm}^{-1}$. În acest caz, prezența moleculelor de apă indică geopolimerizarea parțială a materialelor cuprinse în rețetele propuse studiului ca urmare a caracterului reactiv al soluțiilor puternic alcaline de NaOH, după cum este menționat și în literatura de specialitate [275].

În Figura 5.9 sunt prezentate spectrele FTIR ale probelor notate R50Si cu nămol roșu necalcinat respectiv calcinat, 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.

Pentru proba notată R50Si(n)7, amplitudinea vârfului este mare, la numerele de undă $980\text{--}960\text{ cm}^{-1}$, fapt datorat vibrațiilor benzii de absorbție corespunzătoare legăturilor de tip Si-O și Si-O-Si, caracteristice gelului geopolimeric ce conține compuși de tipul hidratului de silico-aluminat de calciu, C-(A)-S-H (în care C = CO_2 ; A = Al_2O_3 ; S = SO_2 ; H = H_2O) așa cum este menționat și în literatura de specialitate [274].

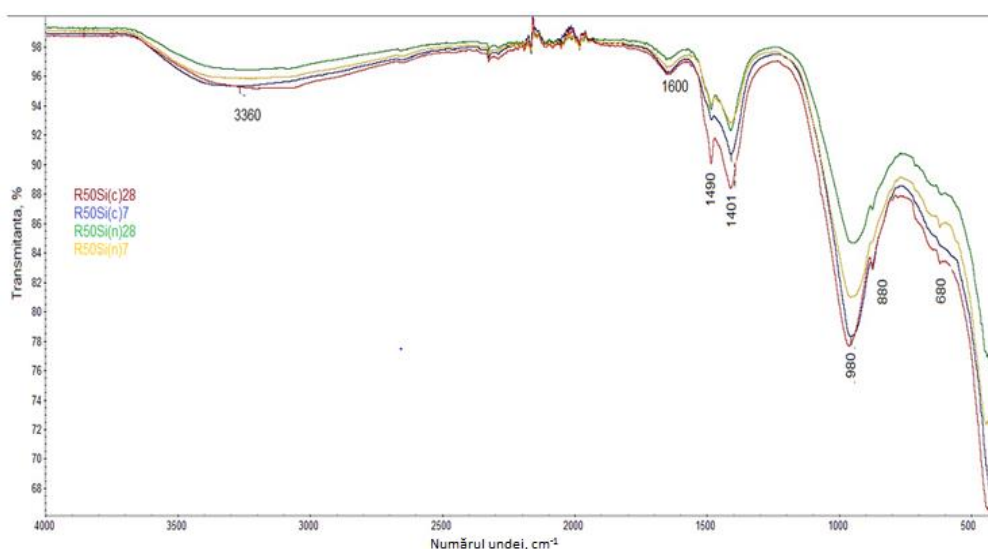


Figura 5.9 Spectrele FTIR ale probelor de materiale ce conțin geopolimeri, notate R50Si

Pentru celelalte probe ale produșilor finali ce conțin geopolimeri, amplitudinea vârfurilor este mare și este deplasată către valori mai mari ale numerelor de undă, ceea ce denotă faptul că în probe s-a format o cantitate mai mare de geopolimer. Explicația pentru aceste valori mai mari constă în perioada de întărire mai mare, în care legăturile chimice ce s-au format în structura geopolimerului au evoluat în sensul policondensării probabil datorită formării inițiale a gelului C-S-H (hidrat de silicat de calciu) urmată de formarea și dezvoltarea gelului de tip N-A-S-H (hidrat de silico-aluminat de sodiu).

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 notată R50Si cu geopolimer apare o deplasare a vârfurilor determinate de cantitatea de legături formate spre valori mai mari ale numerelor 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 în soluție și care determină un grad de geopolimerizare mai mare ceea ce a avut un impact pozitiv asupra rezistenței la compresiune.

La numerele de undă cuprinse între 1420 cm^{-1} și 1425 cm^{-1} benzile de absorbție sunt specifice vibrației atomilor din legăturile carbonaților, respectiv a ionilor de CO_3^{2-} prezenți în acest caz în calcit, așa cum s-a determinat la analiza XRD și cum a fost observat și în alte studii [130].

În cazul spectrelor FTIR ale materialelor din probele obținute prin activarea cu amestecul cu două soluții (NaOH/ Na_2SiO_3 50/50) a materialelor solide cuprinse în rețetele propuse pentru studiu, s-a observat că benzile de vibrații corespunzătoare legăturilor de H-O-H au o amplitudine mică, ceea ce probabil se datorează unui grad scăzut de geopolimerizare și care a avut drept rezultat rezistența la compresiune scăzută.

În figura 5.10 sunt prezentate spectrele FTIR ale probelor ce conțin geopolimeri notate R70Na. Aceste probe s-au obținut din 70% zgură de furnal în amestec cu 25% cenușă și 5% nămol roșu necalcinat sau calcinat, activate alcalin cu soluție de hidroxid de sodiu de concentrație 8M care au fost analizate după o perioadă de menținere la întărire de 7 și 28 de zile. Benzile de absorbție a vibrațiilor caracteristice legăturilor chimice pentru aceste probe ce conțin și geopolimeri sunt situate la valori mai mari ale numerelor de undă ceea ce este în acord cu alte studii [126, 155, 178]. Astfel, amplitudinea vârfului situat la numărul de undă 678 cm^{-1} din proba notată R70Si(n)7 ce conține geopolimer este mai mare în comparație cu amplitudinile celorlalte probe. În acest caz, vibrațiile sunt mai intense, datorită faptului că s-a folosit pentru sinteza geopolimerului nămol roșu necalcinat și timpul necesar geopolimerizării a fost mai scurt, de 7 zile.

În ceea ce privește numerele de undă situate în intervalul $978\text{--}983\text{ cm}^{-1}$ acestea sunt specifice benzilor de absorbție a vibrațiilor legăturilor de tip Si-O și Si-O-Si, din gelul C-(A)-S-H după cum se arată și în literatura de specialitate [274]. În cazul probei notate R70Na(n)7 cu geopolimer, banda specifică vibrației legăturilor de Si-O este plasată la numărul de undă 980 cm^{-1} , este o bandă cu amplitudine mare, și o intensitate a vârfului mare, ceea ce denotă că s-a realizat solubilizarea speciilor silico-aluminoase, rezultatul fiind o cantitate apreciabilă de produși de reacție cu o rezistență la compresiune bună.

Același trend crescător în ceea ce privește deplasare vârfurilor spre numere 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].

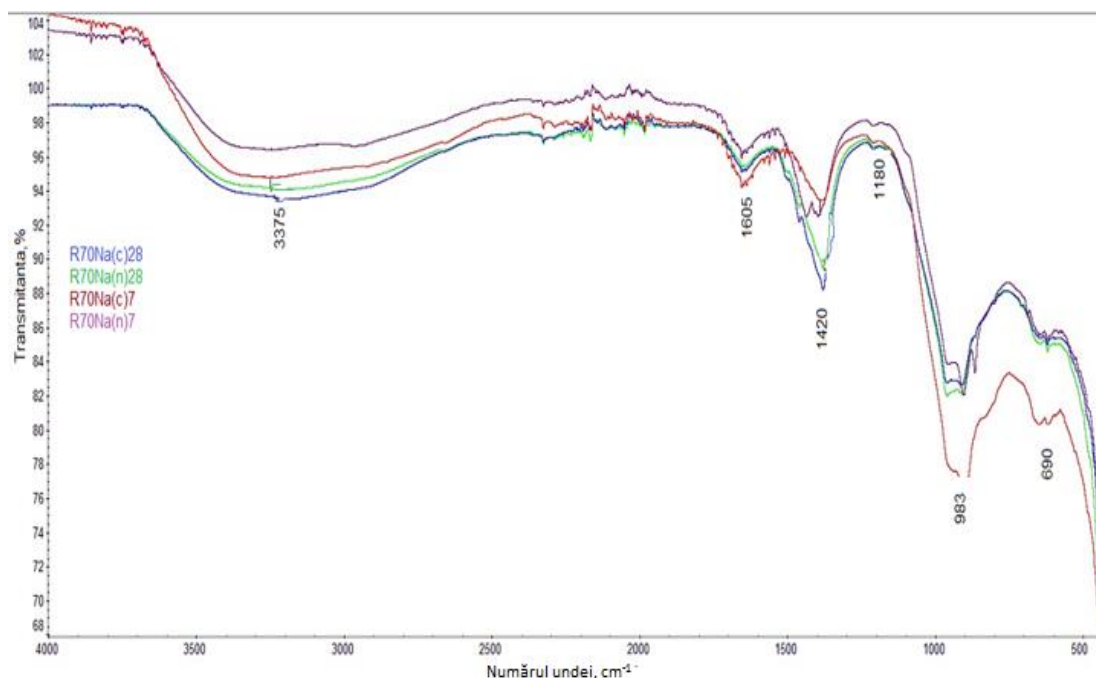


Figura 5.10 Spectrele FTIR ale probelor de materiale ce conțin geopolimeri, notate R70Na

În probele ce conțin geopolimer notate R70Na(n)7 și R70Na(c)28, se observă un vârf de amplitudine mică situat la numărul de undă 1118 cm^{-1} care este corespunzător benzii de absorbție a vibrațiilor legăturilor de reorganizare a structurilor de tipul T-Si-O (unde T este Si sau Al) care are loc în timpul formării gelului geopolimeric, ceea ce corespunde datelor din literatura de specialitate [276].

Benzile de absorbție situate în intervalul numerelor de undă $1397\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$ sunt datorate vibrațiilor care apar în banda de absorbție a vibrațiilor specifice deformării legăturilor de O-C-O în timpul carbonatării, când proba a fost menținută în aer liber, ceea ce este în acord cu alte studii [277]. Pentru proba notată R70Na(n)7 această bandă de absorbție are amplitudinea cea mai mare, probabil datorită perioadei scurte de menținere înaintea analizei când a avut loc procesul de carbonatare, densificarea gelului și împiedicarea carbonatării care s-a realizat într-o perioadă mai lungă de menținere. Banda de absorbție a vibrațiilor cu cea mai mică amplitudine este localizată la numărul de undă 1397 cm^{-1} pentru proba notată R70Na(c)7.

Benzile de absorbție a vibrațiilor specifice moleculelor de apă, pentru aceste probe de geopolimeri, sunt situate la numerele de undă $1590\text{--}1605\text{ cm}^{-1}$ și $3350\text{--}3375\text{ cm}^{-1}$. Pentru numerele de undă $3350\text{--}3375\text{ cm}^{-1}$, benzile de absorbție a vibrațiilor sunt datorate vibrațiilor de deformare a moleculelor de apă din gibbsit, ceea ce se confirmă și în alte studii [278].

Pentru numerele de undă $1590\text{--}1605\text{ cm}^{-1}$, benzile de absorbție a vibrațiilor sunt datorate vibrațiilor de formare a legăturilor de H-O-H în structura geopolimerică la formarea gelului de tip N-A-S-H (hidrat de silico-aluminat de sodiu) sau C-A-S-H (hidrat de silico-aluminat de calciu).

În figura 5.11. sunt prezentate spectrele FTIR ale probelor notate R70Si care conțin 70% zgură de furnal în amestec cu 25% cenușă și 5% nămol roșu necalcinat sau calcinat, 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 la întărire de 7 și 28 de zile.

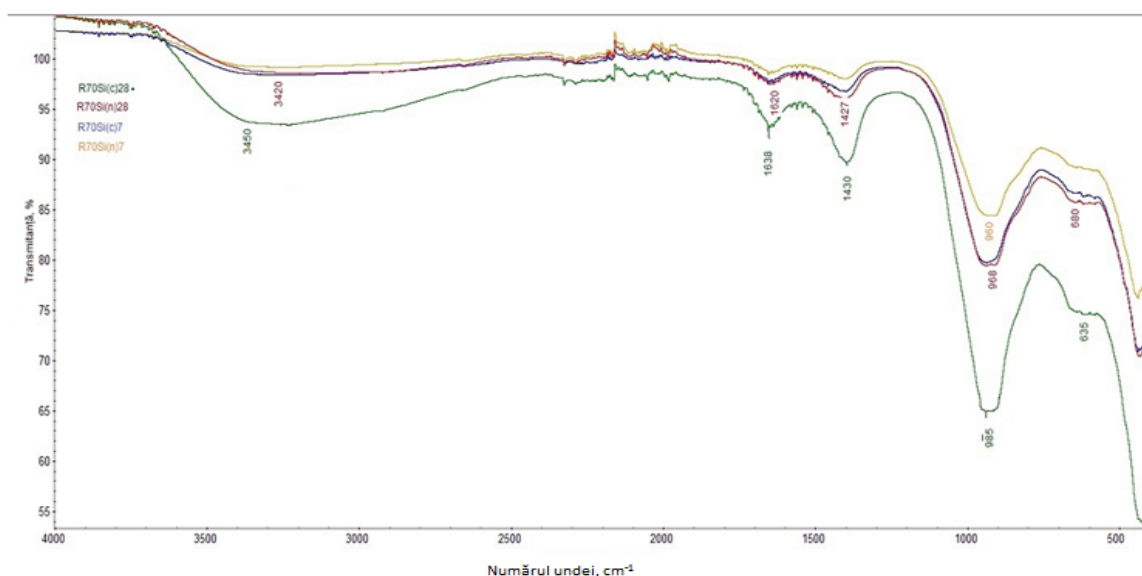


Figura 5.11 Spectrele FTIR ale probelor de materiale ce conțin geopolimeri, notate R70Si

Pe spectrele FTIR ale probelor ce conțin geopolimeri notate R70Si se observă benzi de absorbție a vibrațiilor situate la următoarele intervale ale numerelor de undă:

- 677-686 cm^{-1} , benzi de absorbție a vibrațiilor datorate deformării legăturilor de Al-OH în gibbsit;
- 960-985 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;
- 1420-1430 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 la întărire;
- 1610-1638 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).
- 3420 cm^{-1} și 3450 cm^{-1} , benzi de absorbție a vibrațiilor legăturilor de deformare a legăturilor corespunzătoare moleculelor de apă.

Prin 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 vârfurilor spre valori mai mari ale numerelor 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.

În concluzie se poate aprecia că luând în considerare raportul zgură/cenușă/nămol roșu, din probele notate R50 și R70 ce conțin geopolimeri formate urmare a acțiunii activatorilor alcalini, în general, benzile de absorbție a vibrațiilor, s-au situat la poziții ale numerelor de undă aproximativ similare demonstrând că structura gelului obținută la temperatura mediului ambiant este independentă de compoziția chimică a materiilor prime. În ceea ce privește activatorul utilizat și perioada de menținere la întărire, s-a observat că există o diferență între probele realizate cu NaOH și cele realizate cu silicat de sodiu, în sensul creșterii numărului de undă a benzilor de absorbție a vibrațiilor către numere de undă mai mari. Acest aspect scoate în evidență un grad de geopolimerizare mai mare în cazul folosirii pentru activarea alcalină cu amestecul obținut dintr-o soluție de hidroxid de sodiu de concentrație 8M și o soluție de silicat de sodiu, comparativ cu probele de material obținute prin activarea alcalină cu soluție de hidroxid de sodiu de concentrație 8M. Explicația constă în aportul de siliciu reactiv adus de soluția de silicat de sodiu care îmbunătățește rata de policondensare, iar materialul final ce conține geopolimerul format urmare a procesului de geopolimerizare are ca rezultat o rezistență la compresiune bună.

În ceea ce privește comportarea materialelor corespunzătoare probelor notate 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.

5.4.2. Analiza microstructurală (SEM)

Imaginile SEM, spectrele și distribuția elementelor conținute în probele de material care au o matrice din geopolimerul sintetizat, ce corespund rețetei 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 5.12. este prezentată microstructura și spectrul EDAX ale probei R70Na(n)7 obținută prin activarea alcalină cu soluție de NaOH de concentrație 8M analizată după o perioadă de menținere la întărire de 7 zile.

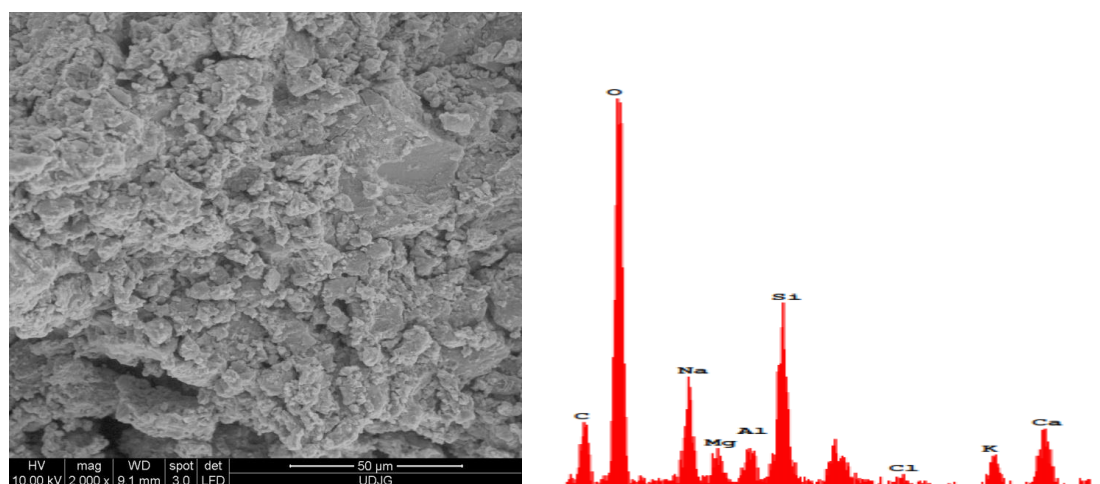


Figura 5.12 Imagine SEM a probei R70N(n)7, după geopolimerizare și spectrul EDAX pentru proba R70Na(n)7

Se observă din imaginea SEM că matricea gelică înglobează particule de zgură nereactate. De asemenea, se observă că particulele cu cele mai mici dimensiuni în urma reacțiilor de geopolimerizare au format gelul în care sunt prinse particulele de dimensiuni mai mari ce au reacționat parțial. Datorită concentrației ridicate de Si a avut ca efect o accelerare a reacțiilor, cu formarea unei structuri bazate preponderent pe compuși de tipul C-A-S-H (hidrat de silico-aluminat de calciu), așa cum s-a determinat prin analiza EDAX.

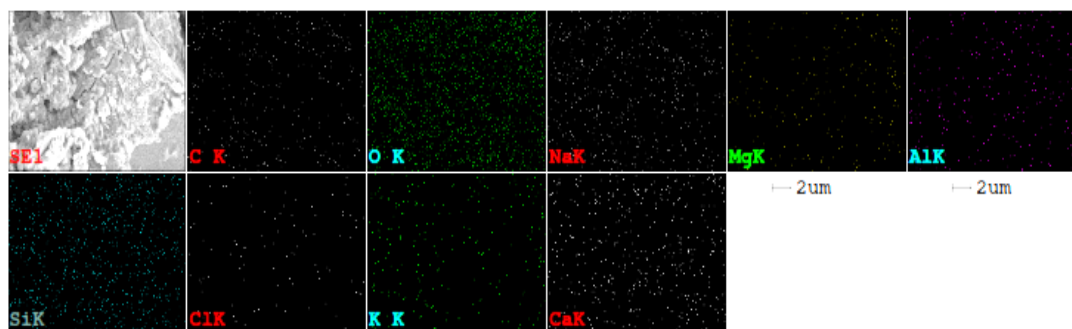


Figura 5.13 Distribuția elementelor chimice pentru proba R70Na(n)7, după geopolimerizare

În figura 5.13 este prezentată distribuția elementelor chimice pentru proba notată R70N(n)7, rezultată în urma sintezei geopolimerului. Se observă că elementele chimice sunt uniform distribuite în matricea gelică. În acest caz raportul Si/Al a fost de 5,69, raport care a influențat rezistența la compresiune a probei, astfel că, în acest caz aceasta a avut cea mai mică valoare.

În figura 5.14 este prezentată microstructura și spectrul EDAX realizate pentru proba de material cu geopolimer notată R70Na(n)28. Se observă că microstructura este poroasă are microcavități, 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 amorfizate în matrice.

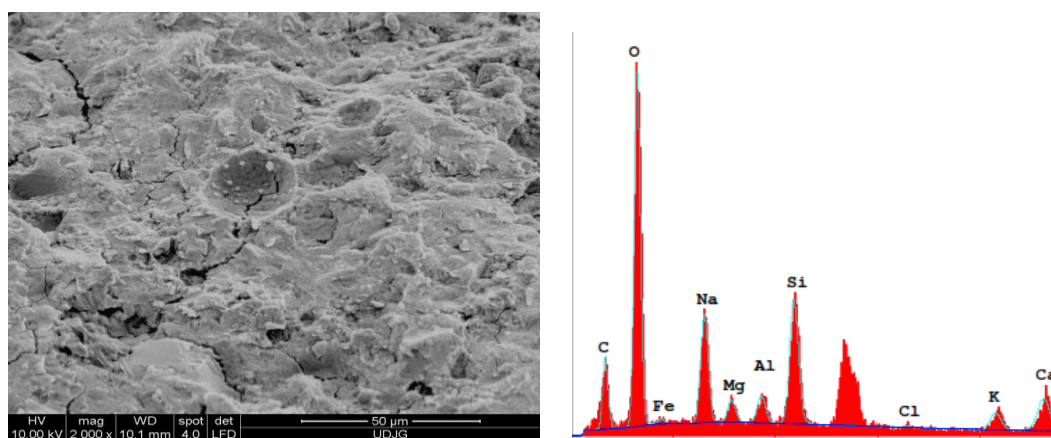


Figura 5.14 Imagine SEM a probei R70Na(n)28 după geopolimerizare și spectrul EDAX pentru proba R70Na(n)28

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.

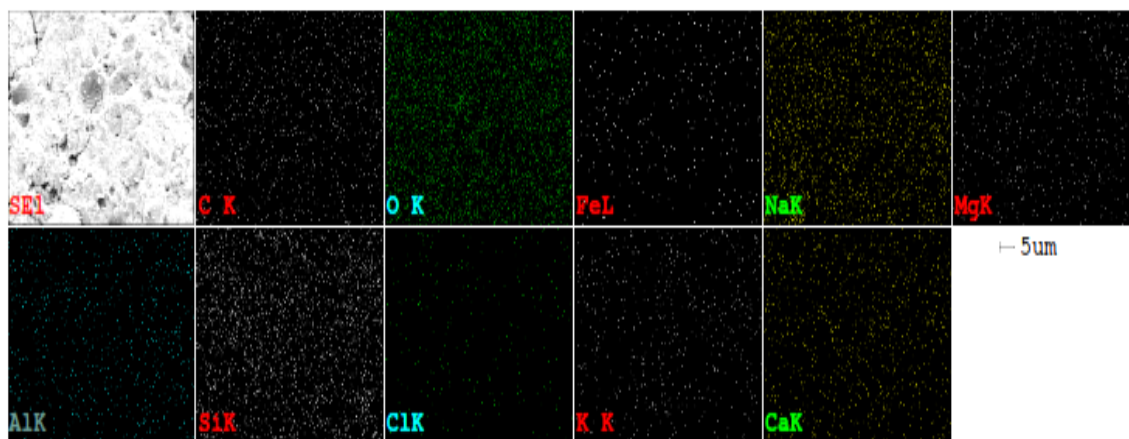


Figura 5.15 Distribuția elementelor chimice pentru proba R70Na(n)28, după geopolimerizare

În harta distribuției elementelor chimice prezente în proba analizată, se observă că elementul chimic 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 analizată la 7 zile.

Prin compararea celor două materiale ce conțin geopolimerii sintetizați în aceleași condiții dar analizate la perioade de întărire diferite (7 și 28 zile), se observă că raportul Si/Al este mai mic după o perioadă de întărire de 28 zile, ceea ce determină, pentru proba notată R70Na(n)28, o rezistență la compresiune mai bună.

În figura 5.16 este prezentată microstructura probei din materialul rezultat în urma geopolimerizării reziduurilor de producție prin activare alcalină, notată R70Na(c)7.

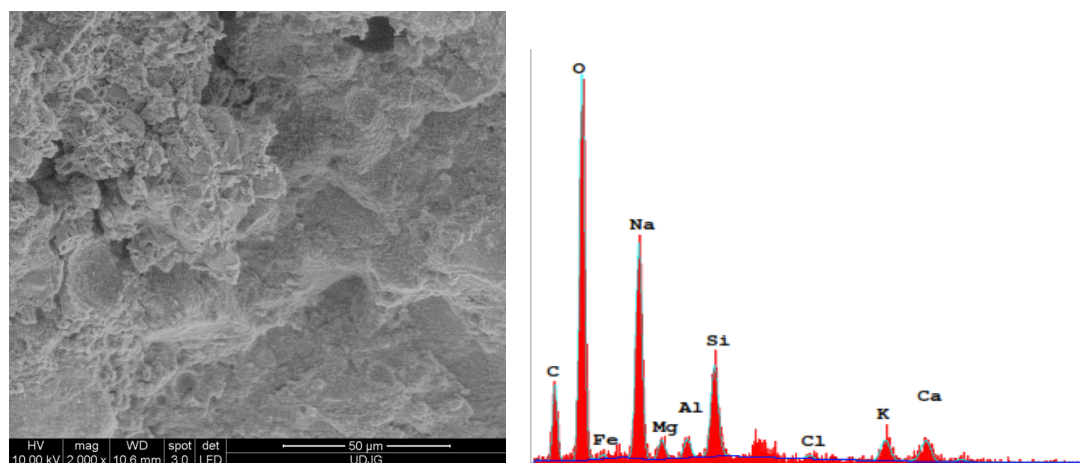


Figura 5.16 Imagine SEM a probei R70Na(c)7 după geopolimerizare și spectrul EDAX pentru proba R70Na(c)7

Microstructura prezentată în Fig.5.16 indică faptul că materialul ce poate fi folosit în construcții are o structură omogenă, dar prezintă și microcavități. Se observă că particulele rămase neatacate sunt înglobate în structura gelului care poate fi considerat drept matrice a materialului cu proprietăți specifice materialelor de construcții. În acest caz, la analiza chimică elementală, EDAX s-a determinat că raportul Si/Al este de 5,43, raportul Na/Si este de 1,78, iar raportul Ca/Si este de 1,27, ceea ce sugerează că în această probă coexistă două faze C-A-S-H (hidrat silico-aluminat de calciu) și N-A-S-H (hidrat de silico-aluminat de sodiu).

În figura 5.17. este prezentată distribuția elementală a probei notată R70Na(c)7, după geopolimerizare.

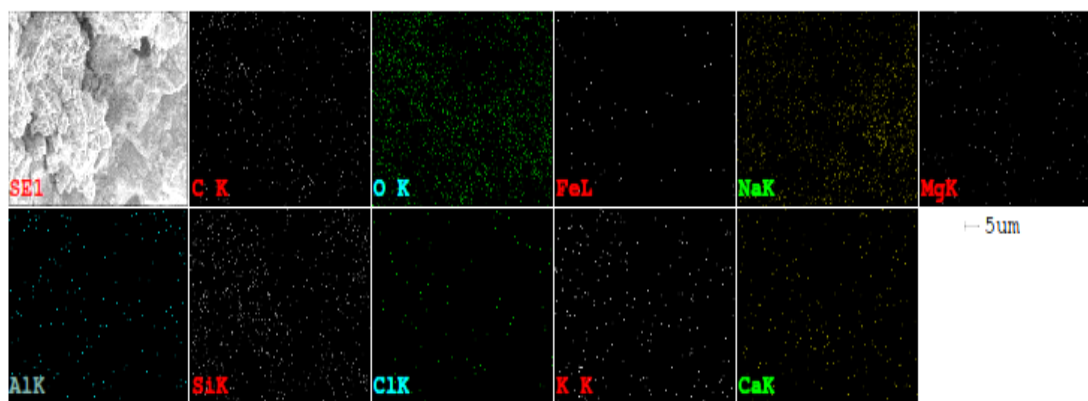


Figura 5.17 Distribuția elementelor chimice pentru proba R70Na(c)7, după geopolimerizare

Din Figura 5.17. s-a observat că elementele chimice sunt distribuite uniform în matricea gelului cu o cantitate importantă de oxigen și o cantitate apreciabilă de sodiu și siliciu.

În figura 5.18 este prezentată microstructura probei notată R70Na(c)28 după sinteza geopolimerului din reziduurile de producție cercetate în acest scop.

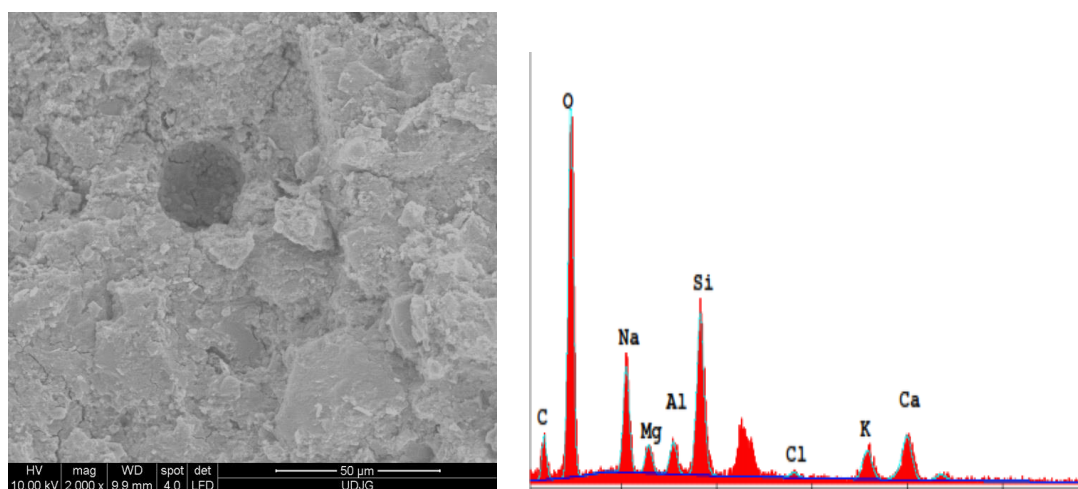


Figura 5.18 Imagine SEM a probei R70Na(c)28 după geopolimerizare și spectrul EDAX pentru proba R70Na(c)28

În imaginea SEM s-a observat 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 micropori și microfisuri.

În acest caz, (Fig. 5.18) 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 chimice pentru proba notată R70Na(c)28, după geopolimerizare.

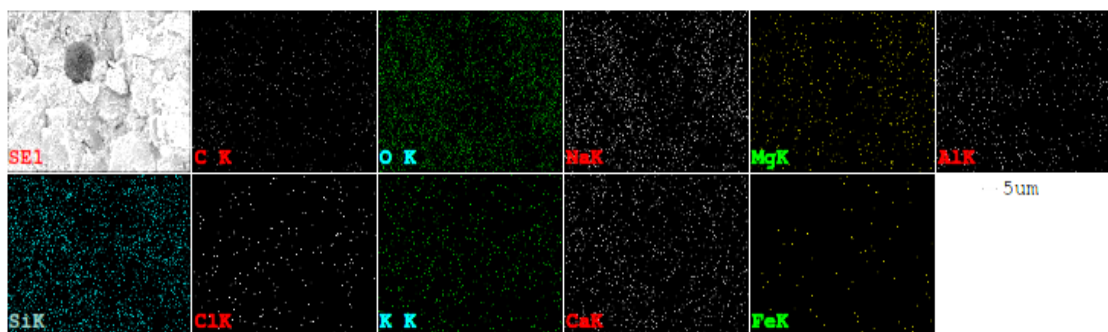


Figura 5.19 Distribuția elementelor chimice pentru proba R70Na(c)28, după geopolimerizare

S-a observat din figura 5.19 că elementele chimice au o distribuție uniformă, în matricea formată, cu un conținut ridicat de oxigen, siliciu și sodiu (elemente care alcătuiesc structura geopolimerului), ceea ce determină un grad mai mare de geopolimerizare, rezultând în valori mai bune ale rezistenței la compresiune.

Prin comparația celor două probe, notate R70Na(c)7 și R70Na(c)28 analizate la perioade de menținere la întărire diferite, respectiv de 7 și 28 zile, se observă că prin calcinarea nămolului roșu, raportul Ca/Si și Na/Si a scăzut în timp, ceea ce a determinat o rezistență la compresiune mai bună a materialelor obținute.

În figura 5.20 este prezentată imaginea SEM și spectrul EDAX al probei notată R70Si(n)7, care conține geopolimerul sintetizat prin activarea alcalină a reziduurilor de producție ce conțin în compoziția lor chimică silico-aluminați.

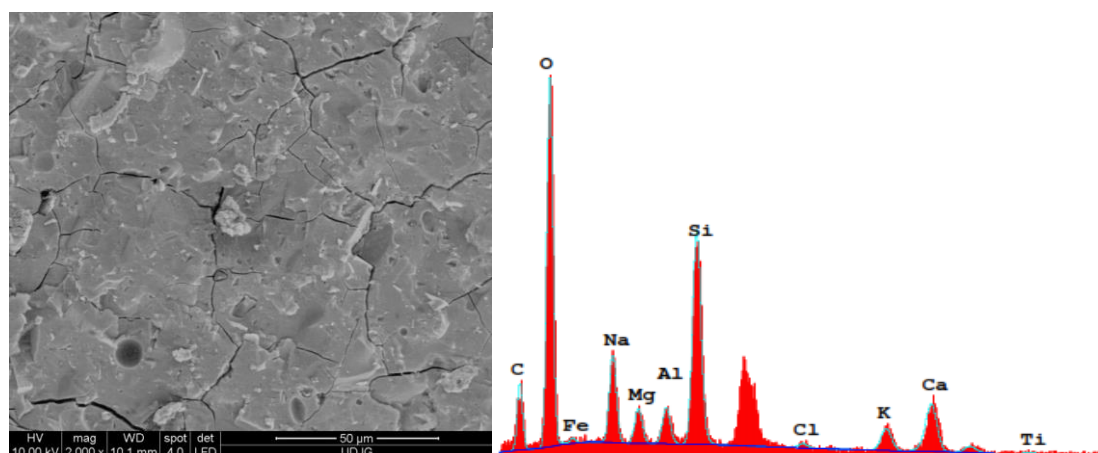


Figura 5.20 Imagine SEM a probei R70Si(n)7 după geopolimerizare și spectrul EDAX pentru proba R70Si(n)7

Din microstructură s-a observat că proba cu geopolimerul format a avut un aspect omogen, cu microfisuri și microcavități, cu particule înglobate în matricea din geopolimer. În acest caz, raportul de Si/Al a fost de 6,91, raportul Ca/Si este de 0,73, iar raportul Na/Si a fost de 0,32 ceea ce denotă existența cu precădere a gelului de tip C-S-H (hidrat de silicat de calciu), deoarece perioada de menținere la întărire a fost scurtă, de 7 zile.

În figura 5.21 este prezentată distribuția elementală a probei R70Si(n)7, după geopolimerizare.

După cum se observă din figura 5.21, elementele chimice au o distribuție uniformă și sunt dense în matrice, cu o cantitate importantă de oxigen, siliciu și sodiu ceea ce confirmă prezența gelului de tip C-S-H (hidrat de silicat și calciu).

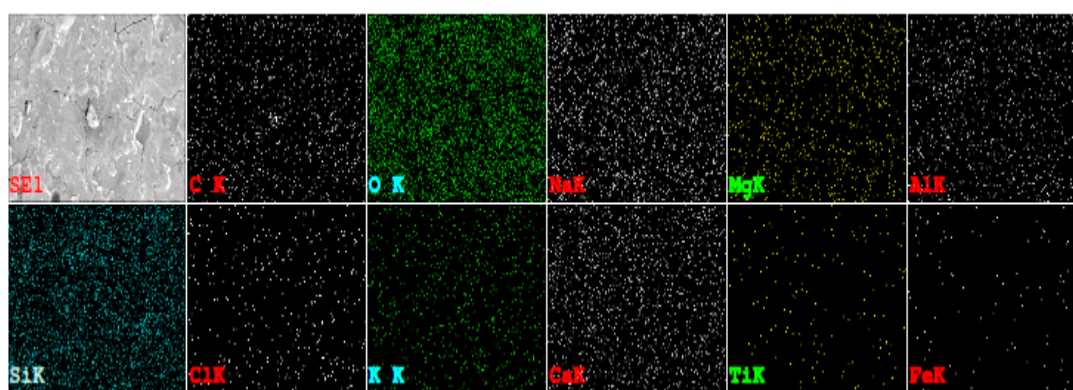


Figura 5.21 Distribuția elementelor chimice pentru proba R70Si(n)7, după geopolimerizare

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

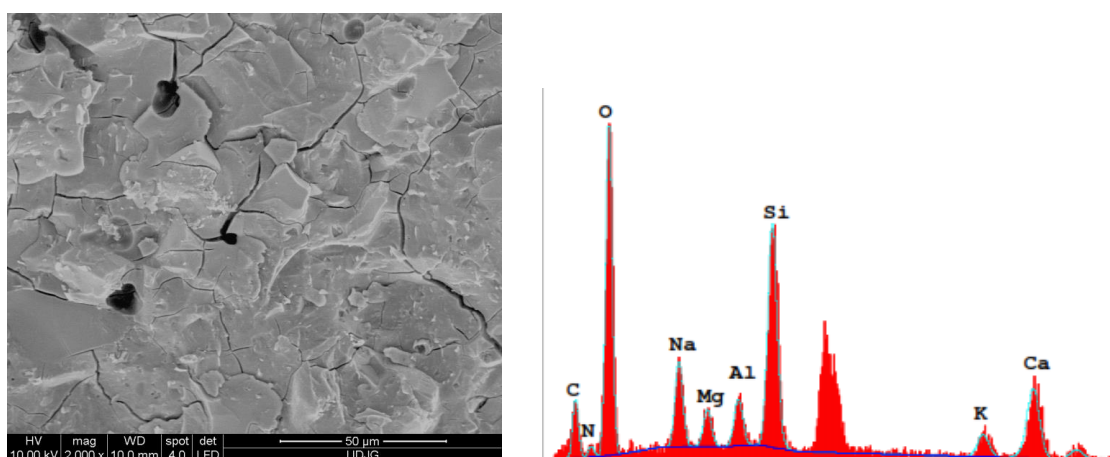


Figura 5.22 Imagine SEM a probei R70Si(n)28 după geopolimerizare și spectrul EDAX pentru proba R70Si(n)28

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 s-a observat 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.

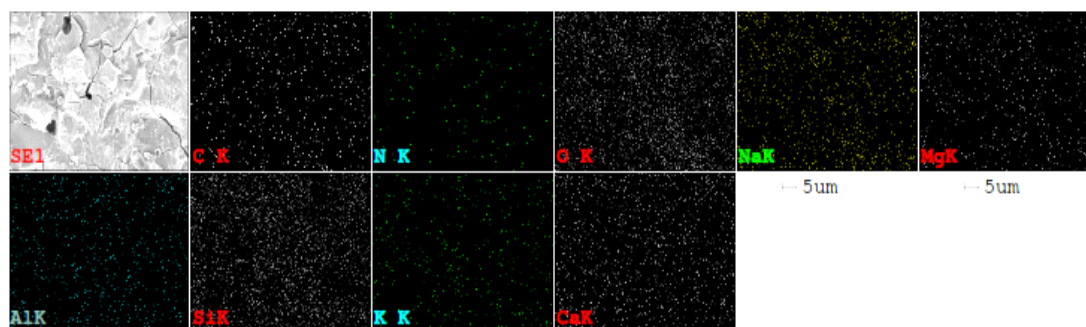


Figura 5.23 Distribuția elementelor chimice pentru proba R70Si(n)28, după geopolimerizare

Pe harta distribuției elementelor chimice din figura 5.23 s-a observat 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].

Prin compararea analizei structurale a celor două probe obținute în aceleași condiții dar analizate la perioade de întărire diferite se observă că, și în acest caz, desfășurarea reacțiilor de policondensare este în funcție de perioada de menținere la întărire.

În figura 5.24 este prezentată microstructura și spectrul EDAX pentru proba notată R70Si(c)7.

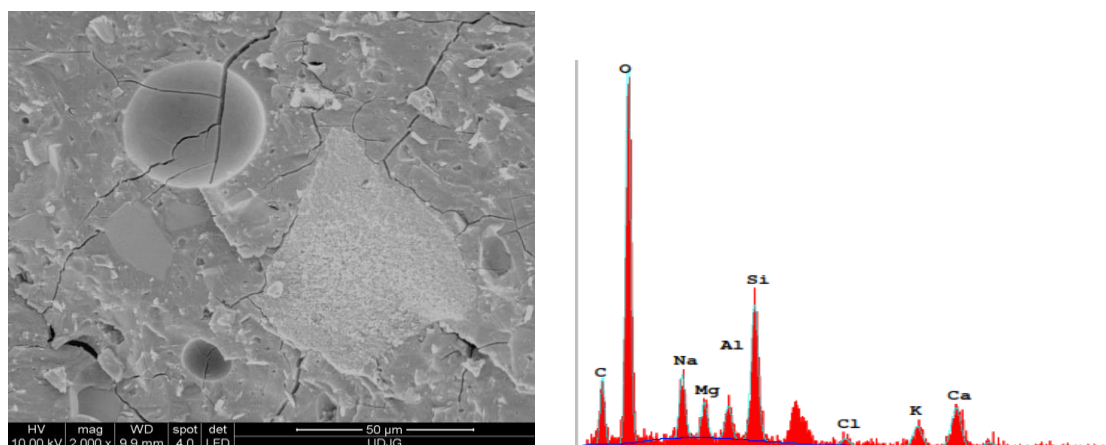


Figura 5.24 Imagine SEM a probei R70Si(c)7, după geopolimerizare și spectrul EDAX pentru proba R70Si(c)7

După cum se observă din microstructura probei, particulele nereactate sunt prinse în matricea gelică reprezentată de materialul cu geopolimer. În acest caz perioada scurtă de analiză nu a permis formarea unei structuri gelice continui, probabil datorită unei reacții insuficiente între materialul prăfos din rețetă și activatorul alcalin, sau a faptului că particulele au avut dimensiuni mari, cum este cazul probei R70Si(c)7, când unele particule au avut dimensiuni de aproximativ 50 μm .

Figura 5.25 prezintă distribuția elementelor chimice din proba R70Si(c)7, după geopolimerizare.

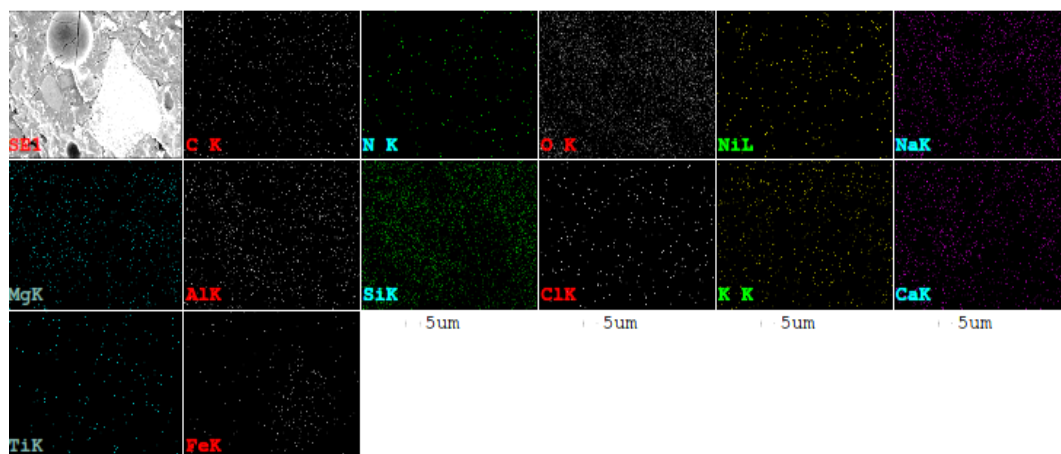


Figura 5.25 Distribuția elementelor chimice pentru proba R70Si(c)7, după geopolimerizare

Se observă din figura 5.25 că elementele chimice sunt distribuite relativ uniform în matricea obținută. În acest caz, raportul Si/Al a fost de 5,48, raportul Ca/Si de 0,78, iar raportul Na/Si de 0,35, ceea ce înseamnă că în acest sistem predomină legăturile specifice compusului C-A-S-H (hidrat silico-aluminos de calciu).

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

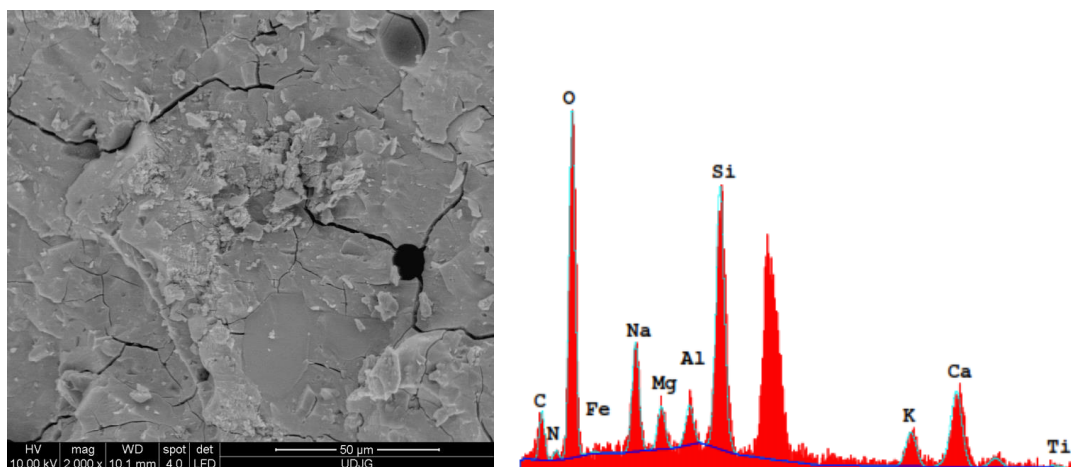


Figura 5.26 Imagine SEM a probei R70Si(c)28, după geopolimerizare și spectrul EDAX pentru proba R70Si(c)28

În microstructura din figura 5.26 s-a observat că matricea formată din materialul ce conține gelul geopolimeric este în cantitate foarte mare, uniform distribuită, cu un număr redus de particule nereactate, dar cu multe microcavități și microfisuri care pot fi datorate unei policondensări accelerate. În ceea ce privește analiza EDAX s-a observat 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 5.27 este prezentată harta distribuției elementelor chimice prezente în proba notată R70Si(c)28, după geopolimerizare.

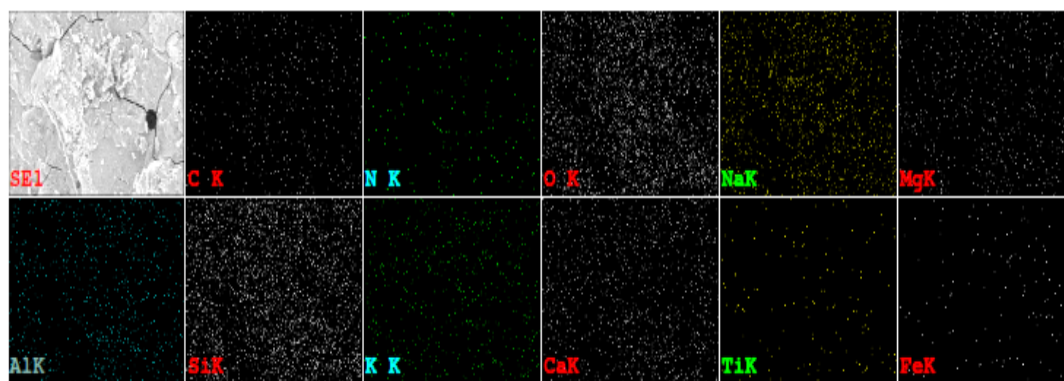


Figura 5.27 Distribuția elementelor chimice pentru proba R70Si(c)28, după geopolimerizare

Se observă, în figura 5.27 o distribuție uniformă a elementelor chimice în produșii de reacție formați, care constau în oxigen siliciu, sodiu și aluminiu, care corespund gelului silico-aluminos cu sodiu, de tip N-A-S-H. În această probă, materialul care conține 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.

În concluzie, în microstructurile probelor activate alcalin cu NaOH, s-a observat că suprafețele geopolimerilor, apar ca fiind rugoase, prezentând aglomerări de particule, cu microcavități provocate de îndepărtarea apei sau de aerul oclus.

În cazul probelor din figurile 5.20; 5.22; 5.24; și 5.26, activate alcalin cu soluția obținută din amestecarea NaOH cu soluție de silicat de sodiu (50/50 %) s-a observat că microstructurile au un aspect neted, gelul polimeric este continuu, chiar dacă în unele cazuri au apărut microfisuri.

De asemenea, s-a observat că pentru toate probele în care s-a utilizat nămolul roșu calcinat, Figurile 5.13; 5.15; 5.17, și 5.19, suprafața care conține gelul geopolimeric este mai mare și prezintă fisuri. Având în vedere faptul că probele prelevate pentru analiza SEM au fost colectate după efectuarea testului de rezistență la compresiune și că valorile rezultate au fost foarte mari, se poate aprecia că aceste fisuri sunt datorate efectului de compresiune creat la testare, și doar în mică măsură datorate fenomenului de evaporare a apei prin uscare. Suprafața care conține structura de gel continuă se presupune că este realizată din liant geopolimeric pur, iar partea care conține particule în zona poroasă nu este doar geopolimer, ci se apreciază că pot fi unele microcristale de NaOH sau Na_2CO_3 . Acest fapt se poate datora unei alcalinități ridicate a amestecului când unele din cristalele de NaOH pot

precipita datorită apei care se evaporă în timpul uscării. Pe de altă parte, NaOH dizolvat poate de asemenea reacționa cu CO_2 din atmosferă formând Na_2CO_3 , care de asemenea poate precipita sub formă de microcristale după evaporarea apei. Formarea acestor microcristale poate fi evitată prin optimizarea condițiilor de uscare/întărire după cum se arată și în literatura de specialitate [45,46].

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 Na_2CO_3 , deoarece timpul de menținere la întărire a fost foarte scurt de numai 7 zile ceea ce a condus și la valori scăzute ale rezistenței la compresiune. În probele în care s-a utilizat nămolul roșu ca atare (necalcinat), notate R70N(n)7, R70N(n)28, R70Si(n)7 și R70Si(n)28 s-a observat un conținut de carbon mai ridicat, mai ales pentru probele în care s-a activat alcalin cu NaOH, respectiv probele notate R70N(n)7 și R70N(n)28. Deși timpul de menținere la întărire a fost diferit, probabil s-au format mai multe legături instabile de Na_2CO_3 , ceea ce este în acord și cu valorile mici rezultate în urma efectuării testului de rezistență la compresiune în comparație cu valorile rezultate pentru probele obținute cu nămol roșu calcinat.

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

Ponderea cea mai mare de Si, respectiv de 18.18 % se regăsește în proba notată R70Si(c)28, pentru care s-a determinat cea mai bună valoare a rezistenței la compresiune (85 MPa), corelată cu următoarele conținuturi ale principalelor elemente prezente: 17,47 % Ca, 6,20% Na și 2,40% Al. Deși în proba notată R70Si(n)28 sunt cantități importante de Si (18,18 %), Ca (18,52 %) și Al (3,23 %), totuși prezența unei cantități mai mari de C (11,35 %) a generat valori mai mici ale rezistenței la compresiune, probabil datorită formării Na_2CO_3 în structura materialului.

5.4.3. Determinarea rezistenței la compresiune

Valorile rezultate în urma realizării testului de rezistență la compresiune ale geopolimerilor obținuți sunt redată în figura 5.28 și sunt în concordanță cu microstructurile probelor analizate în lucrare. Rezultatele testării au demonstrat că proba de material

obținută după sinteza geopolimerul notat R70N(u)7 a avut cea mai mică valoare, respectiv de 24 MPa, iar pentru testarea după perioada de menținere la întărire de 28 zile, rezistența la compresiune a avut valoarea de 28 MPa.

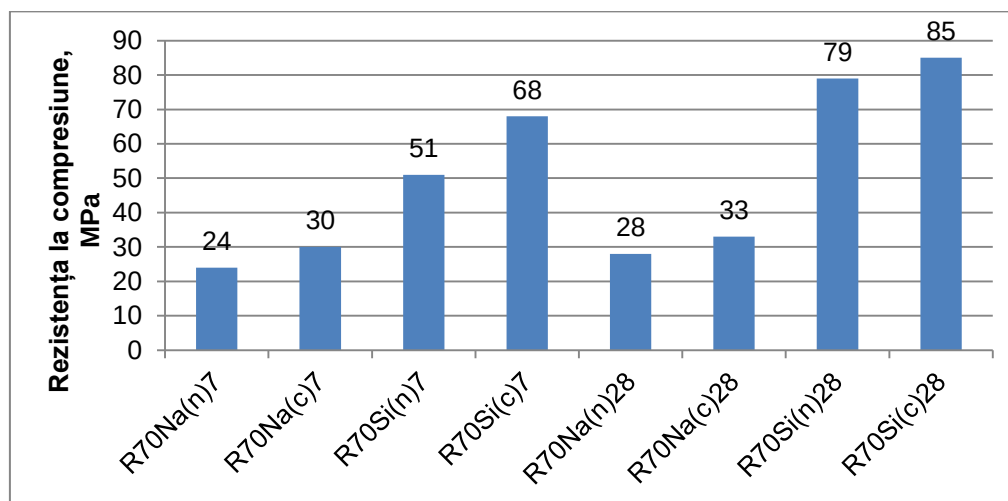


Figura 5.28 Valorile rezistenței la compresiune pentru probele notate R70 după geopolimerizare

De asemenea, s-a observat că s-au obținut cele mai mari valori pentru proba notată R70Si(c)7, respectiv de 68 MPa pentru perioada menținere la întărire de 7 zile și 85 MPa pentru perioada de menținere la întărire de 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 menținere la întărire 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 de producție sunt materiale a căror rezistență la compresiune este influențată de o varietate de factori cum ar fi: timpul de uscare, tipul și natura agentului de activare precum și alți factori cum ar fi: gradul și măsura geopolimerizării sursei de material, compoziția chimică (de ex. raportul Si/Al) a liantului geopolimeric, materialul de umplutură, caracteristicile materialului de umplutură (de ex. dimensiunea particulelor, formă și duritate), porozitate, densitate precum și elementele considerate impurități (de ex. Ca, Mg, Fe). Conform lui Duxson și alții [78] aceste elemente care impurifică materialul sursă pot determina reacții chimice adiționale în timpul geopolimerizării. Aceste reacții pot cauza unele modificări în proprietățile materialului în timpul sintetizării și în produsul final. Materiile prime, reziduurile utilizate, au un rol important asupra compozitului geopolimeric final. Proprietățile probelor notate R70 și R50 variază semnificativ în funcție de materialul de bază deoarece zgura, cenușa și nămolul roșu sunt deșeuri cu foarte multe impurități și au compoziții chimice complexe. Mai mult decât atât, analizele microstructurale au demonstrat că unele faze nu au reacționat complet, ceea ce a

avut un impact negativ asupra rezistenței la compresiune. Ca rezultat, pot apărea schimbări în timpul de uscare/întărire și a rezistenței la compresiune.

5.5.1 Influența perioadei de menținere la uscare/întărire și a activatorului alcalin asupra rezistenței la compresiune

În figura 5.29 este prezentată influența perioadei de menținere la uscare și a activatorului alcalin asupra rezistenței la compresiune. Din analiza figurii 5.29 se observă că, în urma realizării testului de rezistență la compresiune pentru toate probele analizate în studiu, valorile au prezentat o tendință crescătoare funcție de perioada de menținere la uscare/întărire a materialului corespunzător rețetelor R70 și R50 activate alcalin cu cele două soluții. Astfel, se observă că pentru probele activate alcalin cu soluția obținută din amestecarea hidroxidului de sodiu de concentrație 8M cu soluție de silicat de sodiu, probele corespunzătoare rețetelor au prezentat valori ale rezistenței la compresiune mai mari, atât pentru perioada de menținere la întărire de 7 zile, respectiv de 61 MPa pentru rețeta notată R50 și de 54 MPa pentru rețeta notată R70.

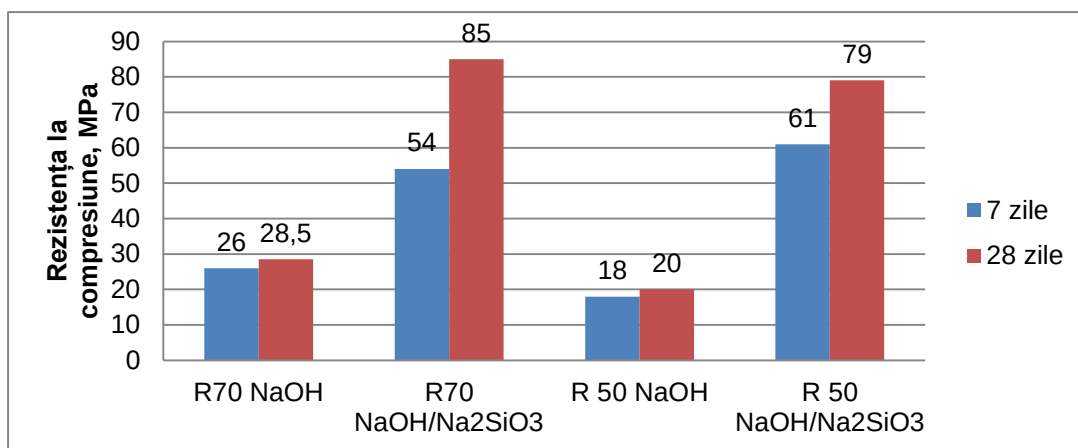


Figura 5.29. Influența timpului de uscare și a activatorului alcalin asupra rezistenței la compresiune

De asemenea, se observă o evoluție crescătoare a valorilor rezistenței la compresiune pentru perioada de menținere la uscare/întărire de 28 de zile, pentru care rezistența la compresiune a avut valori de 79 MPa pentru rețeta notată R50 și de 85 MPa pentru rețeta notată R70.

5.5.2. 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. Activatorii utilizați în mod uzual sunt: hidroxidul de sodiu sau hidroxidul de potasiu și/ sau silicatul de sodiu sau de potasiu. 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 compresie funcție de valorile molarităților pentru testarea după o perioadă de menținere la întărire/uscare de 7 zile sunt redată în figura 5.30.

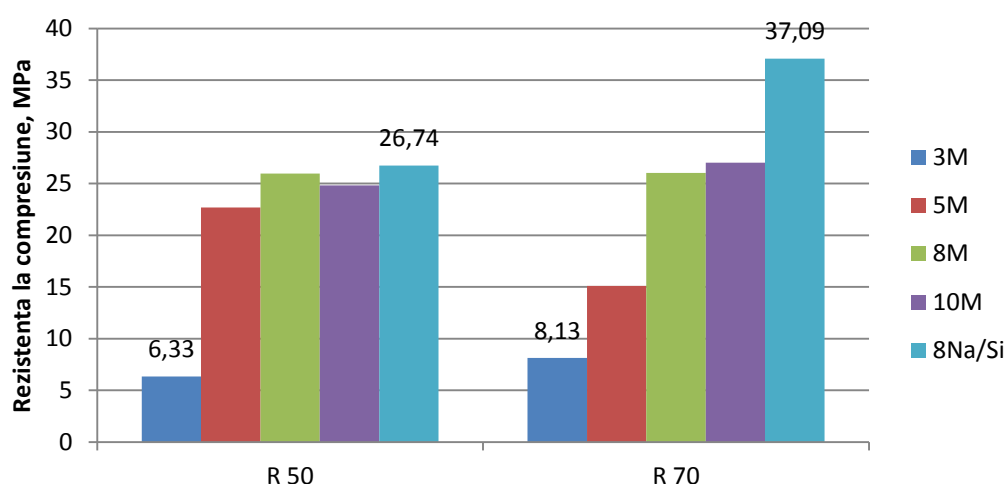


Figura 5.30 Influența naturii și concentrației soluției alcaline asupra rezistenței la compresie ale probelor notate R50 și R70 rezultate în urma procesului de geopolimerizare

Din grafic rezultă că s-au obținut valori ale rezistenței la compresie cele mai bune pentru proba R70 care s-a obținut din deșeuri ce conțin silico-aluminați activate alcalin cu soluția de NaOH/Na₂SiO₃ în raport de 1: 1 și la un raport de S/L de 0,40 din greutatea componentului solid. De altfel, pentru toate valorile de rezistență la compresie s-au obținut cele mai bune rezultate pentru proba R70 în comparație cu 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. Rezultatele apreciabil mai mici s-au obținut pentru geopolimerul activat alcalin cu 3M, ceea ce era de așteptat având în vedere faptul că ionii de sodiu prezenți în reacția de geopolimerizare sunt insuficienți, ca de asemenea, gruparea hidroxil care intensifică reacțiile, ceea ce a condus la rezistențe mecanice scăzute.

5.6. Concluzii parțiale

1) Cercetările experimentale s-au concentrat pe obținerea unui material geopolimeric prin amestecarea celor trei reziduuri de producție 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 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, pentru a observa influența concentrației de activator asupra gradului de solubilizarea a aluminiului și a siliciului.

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 notată R70 de 25% se explică cantitatea mai mare de Si solubilizat pentru proba notată R50. Se poate considera că solubilizarea aluminiului și a siliciului este influențată de concentrația activatorului alcalin cât și de cantitatea de Al și Si preexistentă în materialele solide din rețetă.

5) În aspectul difractogramei corespunzătoare probei R70 activată alcalin cu soluție de NaOH 10M se remarcă un halou între $45-50^\circ 2\theta$, 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 difractogramă, în timp ce silicea poate fi prezentă în ambele faze, atât cristalină (sub formă de cuarț) cât și amorfă. Se poate observa, din aspectul difractogramei, că faze precum cuarțul nu s-au modificat aspectul pe când faze precum melilit și akermanit s-au diminuat în urma geopolimerizării, mai ales în soluția puternic alcalină (10M). Producții rezultate în urma solubilizării aluminatilor și silicaților din sistem, pot forma prin policondensare geopolimeri care sunt amorfii la temperatura mediului ambiant.

6) Fazele mineralogice prezente în materialele corespunzătoare rețetei notate R50Na nu diferă foarte mult de cele prezente în materialele corespunzătoare rețetei notate R70Na. Având în vedere cantitatea mai scăzută de zgură, pentru faza mineralogică melilit sau akermanit, vârful corespunzător nu are aceeași intensitate ca în rețeta R70Na. Nămolul roșu, prezent în cantitate mare în compoziția amestecului R50Na, cu 20% din cantitatea totală de solid, asigură în special aluminiul (prin adaos de Al_2O_3 sub formă de fază amorfă, sau $NaAlO_2$ dizolvat). Soluția de hidroxid de sodiu NaOH asigură ionii de sodiu, dar având în vedere că în rețetă siliciul necesar pentru geopolimerizare este asigurat în cea mai mare parte din cenușă și faptul că este majoritar în fază cristalină se explică valorile scăzute ale rezistenței la compresiune. În difractograma geopolimerul R50Na, se observă vârfuri de hematit și calcit, dar nu este observabil nici un halou în aspectul curbei, ceea ce sugerează că fazele amorfă nu sunt prezente în cantități foarte mari. De asemenea, fazele cristaline nu sunt reactive sau implicate în geopolimerizare.

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

8) Microstructura probei materialului geopolimeric corespunzător probei notate R50Na, activată alcalin cu soluție de NaOH de concentrație 3M, are o structură neomogenă, iar matricea cu geopolimer a înglobat particule neactivate alcalin sau activate insuficient. S-a observat prezența unor microcavități și microfisuri care pot fi cauzate de micșorarea dimensiunilor particulelor în timpul evaporării apei datorate întăririi/uscării geopolimerului.

Prezența microfisurilor și a microcavităților are o influență negativă asupra rezistenței la compresiune a materialului geopolimeric corespunzător rețetei R50Na.

9) În microstructura materialului ce conține geopolimer corespunzător probelor de material notate R70 activate cu NaOH 3M s-a observat formarea unei matrici dense, mai puțin omogene, formată dintr-un gel care s-a întărit, care a înconjurat unele particule neatacate de soluția de activator.

10) În ceea ce privește activarea alcalină a materialelor corespunzătoare rețetei notate R70Na cu soluție de NaOH de concentrație 10M, s-a observat că microstructura este mai omogenă, caracteristică unei solubilizări eficiente a elementelor Al și Si din reziduurile de producție utilizate în studiu în soluția de NaOH de concentrație 3M, în care particulele neatacate sunt înglobate în gelul geopolimeric.

11) 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 perioada de menținere la 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 menținere la 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 care formează structura geopolimerului întărit.

12) 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.

13) S-au realizat spectre FTIR 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 la întărire a materialelor finale ce conțin o matrice cu geopolimer.

14) 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 cu geopolimer notată R50Si apare o deplasare a vârfurilor spre valori mai mari ale numerelor 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.

15) 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 cu geopolimer notată R70Si apare de asemenea, o deplasare a vârfurilor spre valori mai mari ale numerelor 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.

16) În ceea ce privește comportarea materialelor corespunzătoare probelor notate cu R70 trendul este asemănător, cu mențiunea 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.

17) Microstructura probei notată R70Na(n)7 are matricea cu geopolimer care înglobează particulele de zgură nereactate. S-a observat că particulele cu cele mai mici au format gelul în care sunt prinse particulele care au fost mai mari. 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.

18) Din distribuția elementelor chimice pentru proba notată R70N(n)7, rezultată în urma sintezei geopolimerului, s-a observat că elementele chimice sunt uniform distribuite în matricea gelică și raportul Si/Al a fost de 5,69.

19) 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 din care s-a obținut geopolimerul sau a unei cantități insuficiente de silice și alumina reactive. 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.

20) În urma geopolimerizării reziduurilor de producție prin activare alcalină, microstructura probei din materialul notat R70Na(c)7, a scos în evidență faptul că particulele rămase neatacate sunt înglobate în structura matricei cu polimer. În acest caz, la analiza chimică elementală, EDAX s-a determinat că raportul Si/Al este de 5,43, raportul Na/Si este de 1,78, iar raportul Ca/Si este de 1,27, ceea ce sugerează că în această probă coexistă două faze C-A-S-H (hidrat silico-aluminat de calciu) și N-A-S-H (hidrat de silico-aluminat de sodiu).

21) 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 care prezintă micropori și microfisuri. 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.

22) Microstructura probei de material notată R70Si(n)7 are un aspect omogen, cu microfisuri și microcavități, cu particule înglobate în matricea din geopolimer. În acest caz, raportul de Si/Al este de 6,91, raportul Ca/Si este de 0,73, iar raportul Na/Si este de 0,32 ceea ce denotă existența cu precădere a unei matrici ce conține compuși de tipul C-S-H (hidrat de silicat de calciu).

23) 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 microfisuri care pot fi datorate unei policondensări accelerate sau a ruperii în urma aplicării testului de rezistență la compresie, deoarece analiza microstructurii s-a realizat după determinarea acesteia.

24) În ceea ce privește analiza EDAX s-a observat că raportul Si/Al este foarte mare, de 5,69, iar raportul Ca/Si de 1,09, a indicat prezența gelului ce conține N-A-S-H (hidrat de silico-aluminat de sodiu) în materialul rezultat în urma geopolimerizării. Prezența acestui tip de gel a determinat o rezistență bună la compresie.

25) După cum s-a observat din microstructura probei, notată R70Si(c)7 particulele nereactate au fost prinse în matricea gelică reprezentată de geopolimer. În acest caz perioada scurtă până la analiză nu a permis formarea unei structuri gelice continue, probabil datorită unei reacții insuficiente între materialul prăfos din rețetă și activatorul alcalin.

26) Analiza EDAX a pus în evidență faptul că elementele chimice au fost distribuite relativ uniform în matricea creată în proba notată R70Si(c)7. În acest caz, raportul Si/Al a fost de 5,48, raportul Ca/Si de 0,78, iar raportul Na/Si de 0,35, ceea ce înseamnă că în acest sistem predomină legăturile specifice compusului C-A-S-H (hidrat silico-aluminos de calciu).

27) 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 microfisuri care pot fi datorate unei policondensări accelerate sau a ruperii în urma aplicării testului de rezistență la compresie. Microcavitățile din structură se pot datora aerului introdus în urma amestecării materialului supus procesului de geopolimerizare sau a spațiului ocupat de apă înaintea evaporării.

28) Rezultatele testării rezistenței la compresie 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 proba analizată după o perioadă de menținere la întărire/uscarea de 28 zile, rezistența la compresie a avut valoarea de 28 MPa. Cele mai mari valori s-au obținut pentru proba notată R70Si(c)7, respectiv de 68 MPa analizată după 7 zile și de 85 MPa la 28 zile.

29) Pentru probele de materiale rezultate în urma geopolimerizării, corespunzătoare rețetelor notate R70 și R50 s-a constatat că rezistența la compresie este influențată de o varietate de factori cum ar fi: perioada de menținere la uscare/întărire, tipul și natura activatorului alcalin precum și alți factori cum ar fi: gradul de geopolimerizare, sursa de material, compoziția chimică (de ex. raportul Si/Al) a liantului geopolimeric, dimensiunea particulelor, forma, densitatea acestora precum și elementele considerate impurități.

30) Cele mai bune valori ale rezistenței la compresie 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.

Spătaru (Severin) Ilenuța – 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

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 și/sau prafuri.

2) Geopolimerii sunt materiale noi, au compoziții chimice similare zeoliților, proprietăți diferite și care sunt polimeri amorfii.

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 și cenușa din paie de grâu dar în 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 noutate.

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 la întărire/uscare 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 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 rețetele 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 spectroscopie 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 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 spectroscopie cu Transformata Fourier în infraroșu a urmărit stabilirea structurii chimice a materialelor studiate, concomitent cu spectroscopia de difracție cu raze X.

15) În urma analizei XRD a materialelor aflate în stare pulverulentă s-a observat o varietate de faze mineralogice specifice materialelor din care provin.

16) Nămolul roșu este un amestec complex de minerale, a cărui compoziție chimică este în funcție de minereul bauxitic (diaspore, boehmite, gibbsite) care este utilizat pentru a extrage alumina. Analiza XRD arată că cele mai importante faze prezente în nămolul roșu necalcinat sunt: oxizii de aluminiu, corundum și gibbsit 37,6%, oxizii de fier, goethit și magnetit, cu un procent de 21,2%, oxidul de siliciu și cuarț, cu 21,7% și oxidul de titan, rutil cu 11,4%.

17) Analiza mineralogică a cenușii din paie de grâu scoate în evidență principalele minerale existente după cum urmează: clinoptolit în procent de 19 %, dipotasiu trisodiu trifosfat în procent de 13,4%, diopsid 11,1%, cuarț 5%, tridimit 7,8%, periclas sub trei forme alotropice în procent de 8%, ferit de magneziu 2,3% și CaO 2,1%.

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

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

20) Microstructurile determinate prin analiza SEM și spectrul EDAX corespunzător probei de nămol roșu necalcinat scot în evidență faptul 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, natriul 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 sub 20 μm, uniform distribuite și au forme variate.

22) Testul 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.

23) Una din cele mai importante determinări privind proprietățile mecanice ale unui material de construcție ce conține geopolimerul 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 necalcinat 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 de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv. În urma efectuării analizei, s-a obținut, în procente de masă, 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 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.

27) Se poate constata că la activarea alcalină cu soluție de NaOH 3M aspectul difractogramei materialului rezultat în urma geopolimerizării, indică faptul că numărul fazelor prezente este cu mult diminuat, în comparație cu numărul fazelor prezente în difractograma probelor activate alcalin cu soluție de NaOH 10M.

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 numărului de undă 802 cm^{-1} , care corespunde cenușii precum și banda de absorbție corespunzătoare numărului de undă 1435 cm^{-1} este asociată cu carbonatul de calciu, CaCO_3 . Intensitatea vârfului în această zonă este crescută și poate fi datorată prezenței carbonatului de calciu (CaCO_3) rezultat în urma activării alcaline. Banda de vibrație de la 3410 cm^{-1} este datorată formării de compuși cu legătura de H-O.

29) Pentru zgura activată alcalin cu soluție de NaOH 10M se observă în microstructură particule mici nereactate, microcavități și microfisuri. La o concentrație mai mică a soluției de NaOH (3M) a activatorului alcalin s-a observat că microstructura conține mai mulți micropori 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.

30) S-a observat că proba de cenușă care a fost activată cu soluție de NaOH 3M prezintă o structură rugoasă, care se datorează solubilizării incomplete a speciilor chimice implicate în reacție, sau datorită unei concentrații de activator insuficiente. Porozitatea este foarte mare rezultând astfel un material cu rezistență la compresiune redusă. În ceea ce privește proba de cenușă activată alcalin cu soluție de NaOH 10M, structura materialului rezultat este omogenă, dar cu microfisuri, care se datorează contracției în urma uscării, sau a preparării probei pentru analiza SEM.

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 granulate 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.

33) Schimbarea fazelor mineralogice după aplicarea tratamentului termic la 60 °C este observată în difractograma rezultată în urma analizei XRD care 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 are loc geopolimerizarea.

34) Caracteristic difractogramelor pentru aceste probe de geopolimeri este prezența halourilor, care sunt specifice geopolimerilor. Primul halou în cazul probei de geopolimer notată ZG85/NR(15)6), se situează între valorile 10° și 15° 2θ. Al doilea halou între 25 și aproximativ 37° 2θ, ceea ce scoate în evidență prezența fazelor amorfe și caracterul slab cristalin în geopolimerul sintetizat. Faza mineralogică predominantă este melilit cu un maxim al vârfului la 31,8° 2θ, fază care s-a regăsit inițial în zgura de furnal la o valoare de 11,3% și a crescut în geopolimer până la 28,9 %, urmată de diopsid care de asemenea, s-a regăsit în zgura inițială activată alcalin cu 3M sau 8M. Faza mineralogică calcit nu arată diferențe mari în intensitatea vârfului față de vârful existent în zgură neatacată, ceea ce sugerează că acest compus este la același conținut cu cel din materia primă, nefiind solubilizat în soluția alcalină.

35) Pe difractograma de raze X a probei notată ZG85/CPG(15) supusă tratamentului termic la 60°C, s-a constatat că există o cantitate apreciabilă de faze amorfe. Acestea sunt puse în evidență pe difractogramă de un halou între 25° și 35° 2θ și unul între 46° și 52° 2θ, care subliniază caracterul slab cristalin a gelului de geopolimer format.

36) Proba de geopolimer notată ZG95/CPG(5) tratată termic la 60°C, prezintă două halouri datorate conținutului amorf. Primul este situat în jurul valorii de 25° și 37° 2θ iar al doilea, mai puțin evident cu maximum de intensitate în jurul valorii de 50° 2θ. Având în vedere faptul că această probă a prezentat cea mai slabă rezistență la compresiune rezultă că în această rețetă gradul de geopolimerizare a fost mai scăzut probabil datorită excesului de silicați din rețea.

37) Pe spectrul FTIR al probei de material de construcții cu geopolimer, notată ZG95/NR(5)60, s-a observat că banda de absorbție specifică vibrației corespunzătoare numărului de undă de aproximativ 3279 cm⁻¹ este datorată vibrației de deformarea 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/CPG(15), la temperatura de 20°C și respectiv 60°C, curbele termogravimetrice au vârfurile 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 vârfurile corespunzătoare temperaturilor de aproximativ 362°C și 388°C, acestea sunt atribuite formării carbonatului de sodiu, Na₂CO₃ în urma interacțiunii dintre NaOH și CO₂.

Pentru vârfurile 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/CPG(15), 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 microfisuri și micropori. Spectrul EDAX specific acestei probe a scos în evidență faptul că, în structura matricei gelice predomina 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 CO₂ din atmosferă, în timpul perioadei de menținere la întărire, deși valorile rezistenței la compresie nu sunt scăzute.

40) În microstructura probei de material cu geopolimer, notată ZG85/CPG(15), 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 microfisuri și microcavități create probabil de apa care s-a evaporat în timpul tratamentului termic.

41) În proba notată ZG95/CPG(5)20 distribuția componentelor este mai puțin omogenă, produșii gelici nu s-au compactat în urma procesului de activare alcalină ceea ce explică slaba rezistență la compresie.

42) Pentru proba de material cu geopolimer, notată ZG95/NR(5), la 60°C, s-a observat că matricea este mai puțin compactă, prezintă microfisuri datorită tensiunilor create în urma efectuării testului de rezistență la compresie, sau a vidului creat în timpul 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, notată ZG85/NR(15) 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 compresie a probelor.

44) În microstructura probei de material cu geopolimer, notată ZG85/NR(15) supusă tratamentului termic la 60°C, s-a observat că matricea este compactă, cu mici particule nereactate și microfisuri. 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 compresie s-a obținut pentru proba de material cu geopolimer, notată ZG95/NR(5)60 și anume de 124,33 MPa și s-a observat că există o diferență de aproximativ 54% față de proba ZG95/CPG(5)60 cu 68 MPa. În acest caz, scăderea valorii poate fi datorată unui raport Si/Al prea mare, care determină o rezistență la compresie relativ mică, sau a temperaturii care a determinat o intensificare a reacțiilor în urma cărora rezultă compusul pentru care sunt specifice legăturilor 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 geopolimerul format prin amestecarea celor trei reziduuri de producție 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). Acest material are proprietăți asemănătoare cu betoanele clasice obținute din materii prime naturale.

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 $45-50^\circ 2\theta$, 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 difractogramă, 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 melilit și akermanit s-au diminuat în urma geopolimerizării, mai ales în soluția puternic alcalină (10M). Producții rezultați în urma solubilizării aluminaților și silicaților din sistem, pot forma prin policondensare geopolimeri care sunt amorfi la temperatura mediului ambiant.

49) Fazele mineralogice prezente în materialele rezultate în urma activării alcaline, corespunzătoare rețetei notate R50 nu diferă foarte mult de cele rezultate pentru rețeta notată R70. Având în vedere cantitatea mai scăzută de zgură, pentru faza mineralogică melilit sau akermanit, vârful corespunzător nu are aceeași intensitate ca în rețeta R70. Nămolul roșu, prezent în cantitate mare în compoziția amestecului R50, cu 20% din cantitatea totală de solid, asigură în special aluminiul (prin adaos de Al_2O_3 sub formă de fază amorfă, sau $NaAlO_2$ dizolvat). Soluția de hidroxid de sodiu, NaOH, asigură ionii de sodiu, dar având în vedere că în rețetă siliciul necesar pentru geopolimerizare este asigurat în cea mai mare parte din cenușă și faptul că este majoritar în fază cristalină, se explică valorile scăzute ale rezistenței la compresiune.

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.

52) Din spectrele FTIR 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.

53) 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 apare o deplasare a vârfurilor spre valori mai mari ale numerelor 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 determinând astfel un grad de geopolimerizare mai mare, ceea ce a avut un impact pozitiv asupra rezistenței la compresiune.

54) 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 dimensiuni 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.

55) 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) În urma geopolimerizării reziduurilor de producție prin activare alcalină, microstructura probei din materialul notat R70Na(c)7, a scos în evidență că particulele rămase neatacate sunt înglobate în structura gelului de polimer care reprezintă o matrice. În acest caz, la analiza chimică elementală, EDAX s-a determinat că raportul Si/Al este de 5,43, raportul Na/Si este de 1,78, iar raportul Ca/Si este de 1,27, ceea ce sugerează că în această probă coexistă C-A-S-H (hidratul de silico-aluminat de calciu) și N-A-S-H (hidratul de silico-aluminat de sodiu).

57) 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 micropori și microfisuri. 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.

58) Microstructura probei de material, notată R70Si(n)7, care conține geopolimerul format în urma activării alcaline, are un aspect omogen, cu microfisuri și microcavități, cu particule înglobate în matricea de geopolimer. În acest caz, raportul de Si/Al este de 6,91, raportul Ca/Si este de 0,73 iar raportul Na/Si este de 0,32, ceea ce denotă existența cu precădere a a compușilor de tipul C-S-H (hidrat de silicat de calciu), deoarece perioada de menținere a fost scurtă, de 7 zile.

59) În ceea ce privește analiza EDAX se observă că raportul Si/Al este mare, de 5,69, iar raportul Ca/Si de 1,09, ceea ce 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.

60) 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) Rezultatele testării la rezistență la compresiune 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 85 MPa (la 28 zile).

62) 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%), Al_2O_3 (8,27%) care, activate alcalin cu soluție de $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 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 mediului înconjurător prin valorificarea reziduurilor de producție (deșeurilor) ce conțin în compoziția lor chimică alumino-silicați, și a obținerii unor materiale noi cum sunt geopolimerii sau materialele 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 unor materiale ce conțin geopolimerul rezultat prin activarea alcalină a reziduurilor de producție ce conțin alumino-silicați, aluminati și silicați;

2. Materialele solide 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. Valorificarea acestora în scopul obținerii de geopolimeri sau a unor materiale de construcții ce conțin geopolimeri sintetizați, este o cale de eliminare a unor astfel de deșeuri, 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.

4. 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, a contribuit la creșterea adaosului de siliciu necesar procesului de geopolimerizare, iar nămolul roșu la creșterea conținutului de aluminiu, a fost pentru prima dată cercetată;

5. În urma realizării determinărilor pentru a pune în evidență efectul variației naturii și concentrației agentului de activare asupra solubilizării unor elemente, s-a constatat că procentul de aluminiu sau de siliciu solubilizat diferă în funcție de cantitatea preexistentă a acestor elemente în materialul solid ce urmează să fie supus procesului de geopolimerizare;

6. În cazul solubilizării siliciului în soluțiile de NaOH la diferite molarități (3M, 5M, 8M, 10M) a rezultat 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, ceea ce se explică prin faptul că SiO_2 , liber sau legat, este în cantitate mult mai mare decât Al_2O_3 în compoziția chimică a zgurii;

7. Pentru a evalua influența naturii reziduului de producție, a combinațiilor dintre acestea (pentru anumite condiții care nu au mai fost studiate) asupra rezistenței la compresiune a materialelor rezultate, s-au realizat cercetări privind obținerea și caracterizarea acestora. Cercetările experimentale au scos în evidență faptul că materialele obținute în urma procesului de geopolimerizare au proprietăți comparabile cu betoanele clasice. Astfel, pentru materialul corespunzător probei cu 95% ZG + 5% NR tratată termic la 60°C , rezistența la compresiune a fost de 124,33 MPa, iar pentru materialele rezultate după activarea alcalină a amestecurilor din cele trei reziduuri, rezistența la compresiune pentru

proba care conținea 70% ZG + 25%CPG + 5%NR(c), notată R70Si(c) a fost de 68 MPa , pentru perioada de menținere de 7 zile și de 85 MPa (la 28 zile);

8. În urma analizei FTIR a probelor din materialele rezultate în urma activării alcaline, 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 acestora din rețetele stabilite, natura activatorului alcalin precum și de perioada de menținere la întărire/uscare;

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

10. S-a studiat dacă apare o schimbare a fazelor mineralogice după aplicarea tratamentului termic la 60°C și s-a demonstrat că difractogramele de raze X susțin obținerea, cristalizarea și întărirea gelului polimeric. Conținutul de faze a variat 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 fizice, chimice, structurale, termice și mecanice ale materialelor solide prin metode de investigare moderne cum sunt cele bazate pe analize: SEM, EDAX, XRF, ICP-OES, XRD, DSC, TGA, DTA. S-au realizat 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 de absorbția apei.

12. Având în vedere proprietățile chimice, structurale, termice și cele specifice materialelor de construcții, s-a constatat că probele obținute în urma activării alcaline cu soluții realizate prin amestecarea NaOH 8M cu o soluție de Na₂SiO₃ 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, atunci când sunt folosite la anumite tipuri de construcții unde se solicită rezistență la foc, la coroziune, izolare termică, fonică și rezistență la compresiune mare.

6.3. Direcții noi 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 de producție 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 a unor 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 de producție ce conțin alumino-silicați.

REALIZĂRI ȘTIINȚIFICE

Lucrări ISI

1. Ilenuta 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. Ilenuta Severin, Maria Vlad, *Properties of alkali activated ground granulated blast furnace slag based geopolymers*, Jurnal of Advanced Materials, Proceedings of 7th Conference on Material Science & Engineering, 19-21 Mai, 2016, **acceptat spre publicare**
2. Toniță Vasilica-Viorica (Corcoțoi), Vlad Maria, **Ilenuta Severin**, Andrei Berbecaru, *Chemical and mineralogical composition influence of steelworks dust on agglomerate quality*, Jurnal of Advanced Materials, Proceedings of 7th Conference on Material Science & Engineering, 19-21 Mai, 2016, **acceptat spre publicare**

Lucrări BDI

1. Ilenuța 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. Ilenuța 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. Ilenuța 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. Ilenuța 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 machanical properties of the synthetised geopolymers*, Scientific Conference of the Doctoral Schools, IV Edition, 2-3 june, 2016, **First Prize Award**
3. Ilenuța 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. Ilenuța (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. Ilenuța Severin, Maria Vlad, *Red mud geopolymers obtained from alumina*, Second Editon 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.

BIBLIOGRAFIE

- [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
- [5] Arulrajah, A., Mohammadinia, A., Phummiphan, I., Horpibulsuk, S., Samingthong, W., Stabilization of recycled demolition aggregates by geopolymers comprising calcium carbide residue, fly ash and slag precursors, Construction and Building Materials 114 (2016) 864–873
- [6] Zaharaki, D., Galetakis, M., Komnitsas, K., Valorization of construction and demolition (C&D) and industrial wastes through alkali activation, Construction and Building Materials 121 (2016) 686–693
- [7] Divya Khale, Rubina Chaudhary, Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: A review, J. of Mater Sci. 42 (2007) 729-746
- [8] Eroshkina, N., Korovkina, M., The Effect of the mixture composition and curing conditions on the properties of the geopolymer binder based on dust crushing of the granite, Procedia Engineering 150 (2016) 1605 – 1609]
- [9] Wang, W C., Wang, HY, Lo,MH., The fresh and engineering properties of alkali activated slag as a function of fly ash replacement and alkali concentration, Construction and Building Materials, 84, (2015), 224–229
- [10] J. G. S. van Jaarsveld, J. S. J. van Deventer, G. C. Lukey; The characterisation of source materials in fly ash-based geopolymers, Materials Letters, 57 (2003) 1272 - 1280.
- [11] Gowariker, V. R., Viswanathan, N. V. and Shreedhar, J. Polymer Science, New Age International, New Delhi, 2005.
- [12] Chanda M., Introduction to Polymer Science and Chemistry, CRC Press, Taylor and Francis Group, FL, USA, 2006
- [13] Komnitsas, K., Zaharaki, D., Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry, Minerals Engineering 20 (2007) 1261–1277
- [14] Davidovits, J., Geopolymer chemistry and properties ,In: Davidovits,J., (Eds.), Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymers (1988) vol.1 Compiègne, France, 1-3 June, p. 19-23
- [15] Glukhovskiy,V.D., Soil Silicates. Gosstroyizdat Ukrainy Publishing (1959) Kiev (in Russian)
- [16] Patrick N. Lemougna, Kai-tuo Wang, QingTang, U.Chinje Melo, Xue-min Cui, Recent developments on inorganic polymers synthesis and applications, Ceramics International, 42, (2016), 15142–15159
- [17] Shi C, Krivenko PV, Roy D. Alkali-activated cements and concretes. Taylor & Francis; CRC Press, 2006, New York, U.S.A
- [18] Severin I. (Spătaru), Vlad, M. Geopolymers obtained with red mud from alumina manufacturing, The Anals of „Dunărea de Jos” University of Galati, Fascicle IX. Metallurgy and Materials Science, 2, 2014, 45-53

- [19] Haha ben, M. Influence of activator type on hidration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slag, *Cement and Concrete Research*, 41, 2011, 301-310
- [20] Hamidi, M.R., Man, R., Azizli, K.A., Concentration of NaOH and the effect on the properties of fly ash based geopolymer, *Procedia Engineering* 148 (2016) 189 – 193
- [21] 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
- [22] 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
- [23] 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
- [24] Sakkas, K., Panyas, 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
- [25] Okoye, F.N., Durgaprasad, J., Singh, N.B., Mechanical properties of alkali activated flyash/Kaolin based geopolymer concrete, *Construction and Building Materials* 98 (2015) 685–691
- [26] Jeon, D., Jun, Y., Jeong, Y., Oh, J.E., Microstructural and strength improvements through the use of Na₂CO₃ in a cementless Ca(OH)₂-activated Class F fly ash system, *Cement and Concrete Research* 67 (2015) 215–225
- [27] Jing Liu, M.Y., Alengaram, U.J., Santhanam, M., Jumaat, M.Z., Kim Hung Mo, Microstructural investigations of palm oil fuel ash and fly ash based binders in lightweight aggregate foamed geopolymer concrete, *Construction and Building Materials* 120 (2016) 112–122
- [28] Gualtieri, M.L., Cavallini, A., Romagnoli, M., Interactive powder mixture concept for the preparation of geopolymers with fine porosity, *Journal of the European Ceramic Society*, 36, (2016), 2641–2646
- [29] Böke, N., Birch, D.G., Nyale, N.S., Petrik F.L., New synthesis method for the production of coal fly ash-based foamed geopolymers, *Construction and Building Materials*, 75, (2015), 189–199
- [30] Bashar, I.I., Alengaram, U.J., Jumaat, M.Z., Islam, A., Santhi, H., Sharmin, A., Engineering properties and fracture behaviour of high volume palm oil fuel ash based fibre reinforced geopolymer concrete, *Construction and Building Materials*, 111, (2016), 286–297
- [31] Shaikh, A.U.F., Hosan, A., Mechanical properties of steel fibre reinforced geopolymer concretes at elevated temperatures, *Construction and Building Materials*, 114, (2016), 15–28
- [32] Pangdaeng, S., Phoo-ngernkham, T., Sata, V., Chindaprasirt, P., Influence of curing conditions on properties of high calcium fly ash geopolymer containing Portland cement as additive, *Materials and Design*, 53, (2014), 269–274
- [33] Duan, P., Yan, C., Luo, W., Zhou W., Effects of adding nano-TiO₂ on compressive strength, drying shrinkage, carbonation and microstructure of fluidized bed fly ash based geopolymer paste, *Construction and Building Materials*, 106, (2016), 115–125
- [34] Rashad, M.A., Influence of different additives on the properties of sodium sulfate activated slag, *Construction and Building Materials*, 79, (2015), 379–389
- [35] Serdar, A., A ternary optimization of mineral additives of alkali activated cement mortars, *Construction and Building Materials*, 43, (2013), 131-138

- [36] 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
- [37] 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
- [38] Abdel-Gawwad, .A., Abo-El-Enein, S.A., A novel method to produce dry geopolymer cement powder, *HBRC Journal*, 12, (2016), 13–24
- [39] 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
- [40] 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
- [41] Autef, A., Joussein, E., Gasgnier, G., Rossignol, S., Role of silica source on the geopolymerization rate: A thermal analysis study, *Journl of Non-Crystalline Solids* 366 (2013) 13–21
- [42] Rashad M., Alaa, Khalil H., Mervat, A preliminary study of alkali-activated slag blended with silica fume under the effect of thermal loads and thermal shock cycles, *Construction and Building Materials* , 40 (2013) 522-532
- [43] Jaarsveld, JGS, Deventer, JSJ., Lukey, GC., The effect of composition and temperature on the properties of fly ash and kaolinite based geopolymers, *Chemical Engineering Journal*, 89 (2002) 63-73
- [44] Duxson, P., Provis, J.L, Lukey, G.C., van Deventer, J.S.J., The role of inorganic polymer technology in the development of ‘green concrete’, *Cememnt and Concrete Research*, 37 (2007) 1590–1597
- [45] Skorina, T., Ion exchange in amorphous alkali-activated aluminosilicates: Potassium based geopolymers, *Applied Clay Science* 87 (2014) 205–211
- [46] Tognonvi, M.T., Rossignol, S., Bonnet, J-P., Effect of alkali cation on irreversible gel formation in basic medium, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357 (2011) 43–49
- [47] Hounsi, DA., Lecomte-Nana, G., Djétéli, G., Blanchart, P., Alowanou, D., Kpelou, K., Napo, K., Tchangbédji, G., Praisler, M., How does Na, K alkali metal concentration change the early age structural characteristic of kaolin-based geopolymer, *Ceramics International*, 40, (2014), 8953–8962
- [48] Divya Khale, Rubina Chaudhary, Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review, *Journal. of Materials Science* 42 (2007) 729-746
- [49] Temuujin, J., Minjigmaa, A., Davaabal, B., Bayarzul, U., Ankhtuya, A., Jadamba, Ts., MacKenzie, K.J.D., Utilization of radioactive high-calcium Mongolian flyash for the preparation of alkali-activated geopolymers for safe use as construction materials, *Ceramics International*, 40 (2014) 16475–16483
- [50] Paiste, P., Liira, M., Heinmaa, I., Vahur, S., Kirsimäe, K., Alkali activated construction materials: Assessing the alternative use for oil shale processing solid wastes, *Construction and Building Materials*, 122 (2016) 458–464
- [51] Xia, M., Sanjayan, J., Method of formulating geopolymer for 3D printing for construction applications, *Materials and Design*, 110 (2016) 382–390
- [52] Lach, M., Korniejenko, K., Mikula, J., Thermal insulation and thermally resistant materials made of geopolymer foams, *Procedia Engineering* ,151 (2016) 410 – 416
- [53] Naskar, S., Chakraborty, A.K., Effect of nano materials in geopolymer concrete, *Perspectives in Science*, 8 (2016) 273—275

- [54]] Babae, M., Castel, A., Chloride-induced corrosion of reinforcement in low-calcium fly ash-based geopolymer concrete, *Cement and Concrete Research*, 88 (2016) 96–107
- [55] Karayannis, V.G., Development of extruded and fired bricks with steel industry byproduct towards circular economy, *Journal of Building Engineering*, 7 (2016) 382–387
- [56] Gouny, F., Fouchal, F., Pop, O., Maillard, P., Rossignol, S., Mechanical behavior of an assembly of wood–geopolymer–earth bricks, *Construction and Building Materials*, 38 (2013) 110–118
- [57] Yang K-H, Song J-K, Workability loss and compressive strength development of cementless mortars activated by combination of sodium silicate and sodium hydroxide, *Journal of Materials and Civil Engineering*, 21 (2009) 119-127
- [58] Marabini AM, Plescia P, Maccari D, Burrigato F, Pelino M., New materials from industrial and wastes – glass-ceramics and glass and rock-wool fiber, *International Journal of Mineral Processing*, 53 (1998) 121–34.
- [59] D. Glukhovskiy, G.S. Rostovskaja, G.V. Rumyna, High strength slag alkaline cements. In: *Proceedings of the seventh international congress on the chemistry of cement*, 3 (1980) 164-168
- [60] Sore, O.S., Messan, A., Prud'homme, E., Escadeillas, G., Tsobnang, F., Synthesis and characterization of geopolymer binders based on local materials from Burkina Faso – Metakaolin and rice husk ash, *Construction and Building Materials*, 124 (2016) 301–311,
- [61] Tchakouté, H.K., Rüschler, C.H., Kong, S., Kamseu, E., Leonelli, C., Geopolymer binders from metakaolin using sodium waterglass from waste glass and rice husk ash as alternative activators: A comparative study, *Construction and Building Materials*, 114 (2016) 276–289
- [62] Neupane, K., Sriravindrarajah, R., Baweja, D., Chalmers, D., Effect of curing on the compressive strength development in structural grades of geocement concrete, *Construction and Building Materials*, 94 (2015) 241–248
- [63] Duan, P., Yan, C., Zhou, W., Ren, D., Fresh properties, compressive strength and microstructure of fly ash geopolymer paste blended with iron ore tailing under thermal cycle, *Construction and Building Materials*, 118 (2016) 76–88
- [64] Salih, A.M., Abang Ali, A.A., Farzadnia, N., Characterization of mechanical and microstructural properties of palm oil fuel ash geopolymer cement paste, *Construction and Building Materials*, 65 (2014) 592-603
- [65] Duan, P., Yan, C., Zhou, W., Luo, W., Fresh properties, mechanical strength and microstructure of fly ash geopolymer paste reinforced with sawdust, *Construction and Building Materials* 111 (2016) 600–610
- [66] Djobo, Y.N.J., Elimbi, A., Tchakouté, H.K., Kumar, S., Mechanical properties and durability of volcanic ash based geopolymer mortars, *Construction and Building Materials* 124, (2016) 606–614
- [67] Balczár, I., Korim, T., Kovács, A., Makó, E., Mechanochemical and thermal activation of kaolin for manufacturing geopolymer mortars – Comparative study, *Ceramics International*, 42 (2016) 15367–15375
- [68] Pasupathy, K., Berndt, M., Castel, A., Sanjayan, J., Pathmanathan, R., Carbonation of a blended slag-fly ash geopolymer concrete in field conditions after 8 years, *Construction and Building Materials*, 125 (2016) 661–669
- [69] Gunasekara, C., Law, D.W., Setunge, S., Long term permeation properties of different fly ash geopolymer concretes, *Construction and Building Materials*, 124 (2016) 352–36
- [70] Ahmari, S., Zhang, L., Production of eco-friendly bricks from copper mine tailings through geopolymerization, *Construction and Building Materials*, 29 (2012) 323–331

- [71] Sadek DM., Effect of cooling technique of blast furnace slag on the thermal behavior of solid cement bricks, *Juornal of Cleaner Production*, 79 (2014) 134-141
- [72] Yan, S., Sagoe-Crentsil, K., Properties of wastepaper sludge in geopolymer mortars for masonry applications, *Journal of Environmental Management*, 112 (2012) 27-32
- [73] Montes, C., Broussard, K., Gongre, M., Simicevic, N., Mejia, J., Tham, J., Allouche, E., Davis, G., Evaluation of lunar regolith geopolymer binder as a radioactive shielding material for space exploration applications, *Advances in Space Research*, 56 (2015) 1212–1221
- [74] Minelli, M., Medri, V., Papa, E., Miccio, F., Landi, E., Doghieri, F., Geopolymers as solid adsorbent for CO₂ capture, *Chemical Engineering Science*, 148 (2016) 267–274
- [75] Maghchiche, A., Naseri, R., Haouam, A., Uses of Blast Furnace Slag as Complex Fertilizer, *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 6 (2012) 853-859
- [76] De Silva, P., K. Sagoe – Crenstil, V. Sirivivatnanon: Kintics of geopolymerisation: Role of Al₂O₃ and SiO₂, *Cement and Concrete Research*, 37 (2007) 512-518
- [77] Duxson, P., Provis, J.L., Lukey, G.C., Mallicoat, S.W., Kriven, W.M., van Deventer, J.S.J. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties, *Colloids and Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 269 (2005) 47–58.
- [78] Duxson, P., Mallicoat, S.W., Lukey, G.C., Kriven, W.M., van Deventer, J.S.J., The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin based geopolymers, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 292 (2007) 8–20.
- [79] Hajjaji, W., Andrejkovičová, S., C. Zanelli, M. Alshaaer, M. Dondi, J.A. Labrincha, F. Rocha, Composition and technological properties of geopolymers based on metakaolin and red mud, *Materials Design*, 52 (2013) 648–654
- [84] Jaarsveld, J.G.S., J.S.J. Deventer, G.C. Lukey; The effect of composition and temperature on the properties of fly ash and kaolinite based geopolymers, *Chemical Engineering Journal*, 89 (2002) 63-73
- [85] Fletcher, R.A., K.J.D. Mackenzie, C.L. Nicholson, S. Shimada, The composition range of aluminosilicate geopolymers, *Journal European Ceramics Society*, 25 (2005) 1471-1477
- [86] Benny Joseph, George Mathew, Influence of aggregate content on the behavior of fly ash based geopolymer concrete, *Scientia Iranica*, 19 (2012) 1188–1194
- [87] Puertas, F., S. Martinez- Ramirez, S. Alonso, T. Vasquez, Alkali activated fly ash/slag cement. Strength behaviour and hydration products, *Cement and Concrete Research*, 30 (2000) 1625-1632
- [88] Glukhovskiy, V.D., Y. Zaitsev, V. Pakhomov. Slag alkaline cements and concrete structure, properties, technological and economical aspects of use, *Silicate Industry*, 10 (1983) 197-200
- [89] Power, G., Gräfe, M., Klauber, C., Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices, *Hydrometallurgy*, 108 (2011) 33–45
- [90] Paramguru, E.M., Trends in red mud utilization, a review, *Mineral Processing & Extractive Metall. Rev.*, 26 (2005) 1-29
- [91] Wang, W., H.M. Ang, M.O. Tadé, Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes, *Chemosphere*, 72 (2008) 1621–1635
- [92] Park SJ, Seo DI, Nah C. Effect of acidic surface treatment of red mud on mechanical interfacial properties of epoxy/ red mud nanocomposites. *J Colloid Interf Sci.*, 251 (2002) 225–229.
- [93] Kumar S, Kumar R, Alex TC, Bandopadhyay A., Innovative methodologies for the utilisation of wastes from metallurgical and allied industries. *Resour Conserv Recy*, 48 (2006) 301–14.

- [94] He, J., Zhang, J., Yu, Y., Zhang, G., The strength and microstructure of two geopolymers derived from metakaolin and red mud-fly ash admixture: A comparative study, *Construction and Building Materials*, 30 (2012) 80–91
- [95] Chen, X., Lu, A., Qu, G., Preparation and characterization of foam from red mud and fly ash using sodium silicate as foaming agent, *Ceramics International*, 29 (2013) 1923-1929
- [96] Vukcevic, M., Turovic, D., Krgovic, M., Boskovic, I., Ivanovic, M., Zejak, R., Utilization of geopolymerization for obtaining construction materials based on red mud, *MTAEC9* 47 (1) 99 (2013) 1580-2949
- [97] Klauber, C., Gräfe, M., Power, G., Bauxite residue issues: II. options for residue utilization, *Hydrometallurgy*, 108 (2011) 11–32
- [98] Gräfe, M., Power, G., Klauber, C., Bauxite residue issues: III. Alkalinity and associated chemistry, *Hydrometallurgy* 108 (2011) 60–79
- [99] [http://en.wikipedia.org/wiki/Bayer_process]
- [100] Zacháry, D., Jordan, G., Völgyesi, P., Barthá, A., Szabó, C., Urban geochemical mapping for spatial risk assessment of multisource potentially toxic elements — A case study in the city of Ajka, Hungary, *Journal of Geochemical Exploration*, 158 (2015) 186–200
- [101] Yang, S., Yihe Zhanga, Jiemei Yu, Taizhong Huana, Qi Tang, Paul K. Chu, Lei Qi, Multi-functional honeycomb ceramic materials produced from bauxite residues, *Materials Design*, 59 (2014) 333–338
- [102] Kumar, A., Sanjay Kumar, Development of paving blocks from synergistic use of red mud and fly ash using geopolymerization, *Construction and Building Materials*, 38 (2013) 865–871
- [103] Yang J, Zhang D, Hou J, He B, Xiao B. Preparation of glass ceramics from red mud in the aluminium industries. *Ceramic International*, 34 (2008) 125–30.
- [104] Pontikes, Y., C. Rathossi, P. Nikolopoulos, G.N. Angelopoulos, D.D. Jayaseelan, W.E. Lee, Effect of firing temperature and atmosphere on sintering of ceramics made from Bayer process bauxite residue, *Ceramics International*, 35 (2009) 401–407
- [105] Zhou, M., Y. S. Ji, Z. Chang, C. Zhang, X. T. Yan, Experimental study of alkali-activated red mud cement material, *Applied Mechanics and Materials*, 357-360 (2013) 705-709,
- [106] Maneesh Singh, S.N. Upadhyay, P.M. Prasad, Preparation of iron rich cements using red mud, *Cement and Concrete Research*, 27 (1997) 1037–1046
- [107] Tsakiridis PE, Agatzini-Leonardou S, Oustadakis P. Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker. *Journal of Hazardous Materials* 116 (2004) 103–110
- [108] Nevin Yalçın, Vahdettin Sevinç, Utilization of bauxite waste in ceramic glazes, *Ceramics International*, 26 (2000) 485–493
- [109] Santona, I., Castaldi, P., Melis, P., Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals, *Journal of Hazardous Materials B*, 136 (2006) 324–329
- [110] Sahu, C.R., Patel, R., Bankim Chandra Ray, Removal of hydrogen sulfide using red mud at ambient conditions, *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 1587–1592
- [111] Liu, Y., Ravi Naidu, Hui Ming, Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases, *Geoderma*, 163 (2011) 1–12
- [112] van Riessen, A., Evan Jamieson, Catherine S. Kealley, Robert D. Hart, Ross P. Williams, Bayer-geopolymers: An exploration of synergy between the alumina and geopolymer industries, *Cement & Concrete Composites*, 41 (2013) 29–33

- [113] Shaotao Cao, Haijun Ma , Yi Zhang , Xiaofan Chen , Yifei Zhang , Yi Zhang, The phase transition in Bayer red mud from China in high caustic sodium aluminate solutions, *Hydrometallurgy*, 140 (2013) 111-119
- [114] Liu, X., Na Zhang, Henghu Sun, Jixiu Zhang, Longtu Li, Structural investigation relating to the cementitious activity of bauxite residue — Red mud, *Cement and Concrete Research*, 41 (2011) 847–853
- [115] Davidovits J. Environmentally driven geopolymer cement applications. In: Williams JR, editor. *Geopolymer 2002 third international conference: turning potential into profit*, Geopolymer Institute, Melbourne, (2002)
- [116] Balon, I.D., et al., Slag formation in production of steelmaking pig-iron, *Steel in the USSR*, 4 (1973) 268-273
- [117] Novais, R.M., Ascensão, G., Buruberri, L.H., Senff, L., Labrincha, J.A., Influence of blowing agent on the fresh- and hardened-state properties of lightweight geopolymers, *Materials and Design*, 108 (2016) 551–559
- [118] Sakulich A.R., Reinforced geopolymer composites for enhanced material greenness and durability-Review, *Sustainable Cities and Society*, 1 (2011) 195-210
- [119] Liu, Y., Alkali-activated ground granulated blast-furnace slag incorporating incinerator fly ash as a potential binder, *Construction and Building Materials*, 112 (2016) 1005-1012
- [120] Ismail, I., Bernal, S.A., Provis, J.L., San Nicolas, R., Hamdan, S., Modification of phase evolution in alkali-activated blast furnace slag by the incorporation of fly ash, *Cement & Concrete Composites*, 45 (2014) 125-135
- [121] Gao, X., Yu, Q.L., Brouwers, H.J.H., Reaction kinetics, gel character and strength of ambient temperature cured alkali activated slag-fly ash blends, *Construction and Building Materials*, 80 (2015) 105-115
- [122] Kurklu, G., The effect of high temperature on the design of blast furnace slag and coarse fly ash-based geopolymer mortar, *Composites Part B*, 92 (2016) 9-18
- [123] Palankar, N., Shankar, A.U.R., Mithun, B.M., Studies on eco-friendly concrete incorporating industrial waste as aggregates, *International Journal of Sustainable Built Environment*, 4 (2015) 378–390
- [124] Valcuende, M., Benito, F., Parra, C., Minano, I., Shrinkage of self-compacting concrete made with Blast furnace slag as fine aggregate, *Construction and Building Materials*, 76 (2015) 1-9
- [125] Menna, C., Asprone, D., Ferone, C., Colangelo, F., Balsamo, A., Prota, A., Cioffi, R., Manfredi, G., Use of geopolymers for composite external reinforcement of RC members, *Composites: Part B*, 45 (2013) 1667–1676
- [126] Cheng, T.W., Chiu, J.P., Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag, *Minerals Engineering*, 16 (2003) 205–210
- [127] Escalante-Garcia, J.I., Coarse blast furnace slag as a cementitious material, comparative study as a partial replacement of Portland cement, *Construction and Building Materials*, 23 (2009) 2511-2517
- [128] Brough, A.R., A. Atkinson . Sodium silicate-based alkali activated slag mortars. Part 1. Strength , hydration and microstructure. *Cement and concrete research*, 32 (2002) 865-879
- [129] Wang, S-D., K. Scrivener, P. Pratt . Factors affecting the strength of alkali activated slag. *Cement and Concrete Research*, 24 (1994) 1033-1043
- [130] Ravikumar D., Neithalath N., Effects of the activator characteristics on the reaction product formation in slag binders activated using alkali silicate powder and NaOH, *Cement and Concrete Composite*, 34 (2012) 809-818

- [131] Burciaga-Diaz, O., Diaz-Guillen, MR., Fuentes, AF., Escalante-Garcia, JI., Mortars of alkali-activated blast furnace slag with high aggregate:binder ratio Construction and Building Materials, 44 (2013) 607-614
- [132] Deb PS., Nath P., Sarker, PK., The effect s of ground granulated blast-furnace slag blending with fly ash and activator content on the workability and strength properties of geopolymer concrete cured at ambient temperature, Materials and Design, 62 (2014) 32-39
- [133] Haha ben, M., Influence of activator type on hidration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slag,,Cement and Concrete Research, 41 (2011) 301-310
- [134] Wardhono, A., Law, DW., Strano, A, The strenght of alkali-activated slag/fly ash mortar blends, Procedia Engineering, 125 (2015) 650-656
- [135] Deir, E., Gebregziabiher, SB., Peethamparan, S., Influence of the starting material on the early age hydration kinetics, microstructure and composition of binding gel in alkali activated binder systems, Cement & Concrete Composites, 48 (2014) 108-117
- [136] Tanzer R., Buchwald, A., Stephan, D., Effect of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag, Materials and Structures, 48 (2015) 629–641
- [137] A.Fernandez-Jimenez, A. Palomo . Characterisation of fly ashes potential reactivity as alkaline cements, Fuel, 82 (2003) 2259 – 2265
- [138] A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, M. Criado; Microstructure development of alkali activated fly ash-based cement: a descriptive model., Cement and Concrete Research, 2004
- [139] F. Škvara, L. Kopecký. J. Nemeček, Z. Bittnar; Microstructure of geopolymer based on fly ash, Ceramics-silikaty, 50 (2006) 208-215
- [140] Salih, M.A., Abang Ali, A.A., Farzadnia, F., Characterization of mechanical and microstructural properties of palm oil fuel ash geopolymer cement paste, Construction and Building Materials, 65 (2014) 592–603
- [141] Helmy, A.I.I.I., Intermittent curing of fly ash geopolymer mortar, Construction and Building Materials, 110 (2016) 54–64
- [142] Zerbino, R., et al,,Alkali-silica reaction in mortars and concretes incorporating natural rice husk ash,,Construction and Building Materials, 36 (2012) 796-806
- [143] Temuujin J., Rickard,W., Riessen van A., Characterization of various fly ashes for preparation of geopolymers with advanced applications, Advanced P. Tech. 24 (2013) 495-498
- [144] Rangan, BV., Fly ash-based geopolymer concrete, Research report GC4, Engineering Faculty, Curtin University of Technology, (2010),Perth, Australia
- [145] Adam AA., Horianto, The effect of temperature and duration of curing on the strength of fly ash based geopolymer mortar, Procedia Engineering, 95 (2014) 410-414
- [146] Pavithra, P., Reddy, M.S., Dinakar, P., Rao, B.H., Satpathy, B.K., Mohanty, A.N, A mix design procedure for geopolymer concrete with fly ash, Journal of Cleaner Production, 133 (2016) 117-125
- [147] Škvara, F., Kopecký, L., Nìmeèek, J., Bittnar, Z., Microstructure of geopolymer materials based on fly ash Ceramics – Silikáty 50 (4) (2006) 208-215
- [148] Khan, M.Z.N., Shaikh, F.U.A., Hao, Y., Hao, H., Synthesis of high strength ambient cured geopolymer composite by using low calcium fly ash, Construction and Building Materials, 125 (2016) 809–820
- [149] Phoo-ngernkham ,T., Maegawa A., Mishima, A., Hatanaka, S., Chindaprasirt,P., Effects of sodium hydroxide and sodium silicate solutions on compressive and shear bond strengths of FA–GBFS geopolymer, Construction and Building Materials, 91 (2015) 1–8

- [150] Sagoe-Crenstil, K., L.Wang. Dissolution processes, hydrolysis and condensation reaction during geopolymer synthesis: Part 2. High Si/Al ratio systems, *Journal of Materials Science*, 42 (2007) 3007-3014
- [151] van Deventer, JSJ., J.L.Provis, P. Dixon, G.C. Lukey; Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products, *Journal of hazardous materials*, A139 (2007) 506-513
- [152] Bakharev.A.T., Geopolymeric materials prepared using class F fly ash and elevated temperature curing, *Cement and Concrete Research*, 35 (2005)1224-32
- [153] Rattanasak, U., Chindaprasit, P., Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer, *Minerals Engineering*, 22 (2009) 1073–1078
- [154] Criado, M., Fernandez-Jimenez, A., G. De la Torre, M.A.G. Aranda, A. Palomo; An XRD study of the effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash, *Cement and Concrete Research*, 37 (2007) 671-679
- [155] Fernandez-Jimenez, A., G. de la Torre, A. Palomo, G. Lopez-Olmo, M.M. Alonso, M.A.G. Aranda; Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part 1. Potential ash reactivity, *Fuel*, 85 (2006) 625-634
- [156] SR EN 450:2003-Cenușă pentru beton-Definiții, cerințe și control de calitate
- [157] Ahmari, S., Xin Ren, Vahab Toufigh, Lianyang Zhang, Production of geopolymeric binder from blended waste concrete powder and fly ash, *Construction and Building Materials* 35 (2012) 718–729
- [158] Yip C., Lukey, G., Provis, J., van Deventer, J. Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation. *Cement and Concrete Research*. 38 (2008) 554-564.
- [159] Temuujin J, van Riessen A, and Williams R. Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes. *Journal of Hazardous Materials*, 167 (2009) 82-88.
- [160] Kazemian, A., Vayghan AG., Rajabipour, f., Quantitative assessment of parameters that affect strength development in alkali activated fly ash binders, *Construction and Building Materials*, 93 (2015) 869-876
- [161] Hwang, C-L., Huynh, T-P., Effect of alkali-activator and rice husk ash content on strength development of fly ash and residual rice husk ash-based geopolymers, *Construction and Building Materials*, 101 (2015) 1–9
- [162] Jang, JG., N.K. Lee, H.K. Lee, Fresh and hardened properties of alkali-activated fly ash/slag pastes with superplasticizers, *Construction and Building Materials*, 50 (2014) 169-176
- [163] Xie,T., Ozbakkaloglu, T., Behavior of low-calcium fly and bottom ash-based geopolymer concrete cured at ambient temperature, *Ceramics International*, 41 (2015) 5945–5958
- [164] Oh, J.E., Jun, Y., Jeon, Y., Characterisation of geopolymers from compositionally and physically different Class F fly ashes, *Cement and Concrete Composite*, 50 (2014) 16-26
- [165] Marjanović, N.,Komljenović,M., Baščarević, Z., Nikolić, V., Comparison of two alkali-activated systems: mechanically activated fly ash and fly ash-blast furnace slag blends, *Procedia Engineering*, 108 (2015) 231 – 238
- [166] Arioz,E., Ö. Arioz, and Ö. M. Koçkar, Mechanical and microstructural properties of fly ash based geopolymers, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 4 (2013) 397-400
- [167] Rickard, W., Jadambaa Temuujin, Arie van Riessen, Thermal analysis of geopolymer pastes synthesised from five fly ashes of variable composition, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358 (2012) 1830–1839

- [168] Lamber, J.F, Millman, W.S, and Fripiat, J. J. Revisiting Kaolinite Dehydroxylation: A ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR Study. *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3517-3522
- [169] Pera, J., Amrouz, A., Development of highly reactive metakaolin from paper sludge, *Adv. Ceme Based Mater*, 7 (1998) 49-56
- [170] Peys, A., Rahier, H., Pontikes, Y., Potassium-rich biomass ashes as activators in metakaolin-based inorganic polymers, *Applied Clay Science*, 119 (2016) 401–409
- [171] Siddique Rafat, Klaus Juvas, Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: a review. *Appl. Clay Science*, 43 (2009) 392-400
- [172] Kuenzel C., T.P. Neville., Donatello S., Vandeperre, L., A.R. Boccaccini, C.R. Cheeseman, Influence of metakaolin characteristics on the mechanical proprieties of geopolymers, *Applied Clay Science*, 83-84 (2013) 308-314
- [173] Yao, X., Zhang, Z., Zhu, H., Chen, Y., Geopolymerization process of alkali-metakaolinite characterized by isothermal calorimetry, *Thermochimica Acta*, 493 (2009) 49-54
- [174] Gharzouni, A., Joussein, E., Baklouti, S., Rossignol, S., Effect of the reactivity of the alkaline solution and the metakaolin on the geopolymer formation, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 410 (2015) 127-134
- [175] Zhang Z., Provis, J.L., Wang, H., Bullen, F., Reid, A., Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 2. Thermodynamics of sodium silicate activation of metakaolin *Thermochimica Acta*, 565 (2013) 163–171
- [176] Zhang Y., Chen, L., Wang, Z., Wang, Y., Feng, J., Preparation and properties of alkali activated metakaolin-based geopolymer *Materials*, 9 (2016) 767-779
- [177] Vásquez, A., Cárdenas, V., Robayo, R.A., Gutiérrez, R.M., Geopolymer based on concrete demolition waste *Advanced Powder Technology*, 27 (2016) 1173–1179
- [178] Reig, L., M.M. Tashima, M.V. Borrachero, J. Monzó, C.R. Cheeseman, J. Payá, Properties and microstructure of alkali-activated red clay brick waste, *Construction and Building Materials*, 43 (2013) 98–106
- [179] Komnitsas, K., Zaharaki, D., Vlachou, A., Bartzas, G., Galetakis, M., Effect of synthesis parameters on the quality of construction and demolition wastes (CDW) geopolymers *Advanced Powder Technology*, 26 (2015) 368–376
- [180] Rovnanik, Pavel, Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer, *Construction and Building Materials*, 24 (2010) 1176-1183
- [181] Arellano-Aguilar, R., Geopolymer mortars based on a low grade metakaolin: effects of the chemical composition, temperature and aggregate/binder ratio, *Construction and Building Materials*, 50 (2014) 642-648
- [182] Muniz- Villareal M.S., The effect of temperature on the geopolymerization process of a metakaolin-based geopolymer, *Materials Letters*, 40 (2010) 1341-1349
- [183] Roach G.D., Jamieson, E., Pearson N., Yu A.B., Effect of particles characteristics on the solids density of Bayer red mud slurries, *Light Microscopy*, Anjier, J.L Ed. TMS; New Orleans (2001) 51-58
- [184] Mucsi G., Kumar, S., Csöke, B., Kumar, R., Molnár, M., Rácz, M., Máday, F., Debreczeni, A., Control of geopolymer properties by grinding of land filled fly ash *International Journal of Mineral Processing*, 143 (2015) 50–58
- [185] Riahi, S., Nazari, A., The effect of nanoparticles on early age compressive strength of ash-based geopolymers *Ceramics International*, 38 (2012) 4467-4476
- [186] Diaz El., Allouche, E.N., Eklund S., Factors affecting the suitability of fly ash as source material for geopolymers *Fuel*, 89 (2010) 992-996

- [187] Autef, A., Joussein, E., Gasgnier, G., Pronier, S., Sobrados, I., Sanz, J., Rossignol, S., Role of metakaolin dehydroxylation in geopolymer synthesis, *Powder Technology*, 250 (2013) 33–39
- [188] Zuhua, Z., Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part I. The activation of metakaolin with sodium hydroxide, *Thermochimica Acta*, 539 (2012) 23-33
- [189] Gunasekara, C., Law, DW., Setunge, S., Sanjayan, JG., Zeta potential, gel formation and compressive strength of low calcium fly ash geopolymers, *Construction and Building Materials*, 95 (2015) 592-599
- [190] Kim S., M., Use of CaO as an activator for producing a price-competitive non-cement structural binder using ground granulated blast furnace slag, *Cement and Concrete Research*, 54 (2013) 208-214
- [191] Temuujin J, van Riessen A, Williams R., Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes, *Journal of Hazardous Materials*, 167 (2009) 82-88.
- [192] Barbosa VFF, MacKenzie KJD, Thaumaturgo C., Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers, *International Journal of Inorganic Materials*, 2 (2000) 309-317
- [193] Noushini, A., Castel, A., The effect of heat-curing on transport properties of low-calcium fly ash-based geopolymer concrete, *Construction and Building Materials*, 112 (2016) 464–477
- [194] Alonso, S. A. Palomo, Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio, *Materials Letters*, 2(47) (2001) 55–62
- [195] Rodríguez, ED., Bernal, SA., Provis, JL., Paya, J., Monzo, MJ, Borrachero, MV., Effect of nanosilica-based activators on the performance of an alkali-activated fly ash binder, *Cement & Concrete Composites*, 35 (2013) 1–11
- [196] Prakash R. Vora, Urmil V. Dave, Parametric studies on compressive strength of geopolymers concrete, *Procedia Engineering*, 51 (2013) 210-219
- [197] Benavent, V., Steins, P., Sobrados, I., Sanz, J., Lambertin, D., Frizon, F., Rossignol, S., Poulesquen, A., Impact of aluminium on the structure of geopolymers from the early stage to consolidated material, *Cement and Concrete Research*, 90 (2016) 27-35
- [198] Gebregziabher, BS., Thomas, R., Peethamparan, S., Very early-age reaction kinetics and microstructural development in alkali-activated slag, *Cement and Concrete Composite*, 55 (2015) 91-102
- [199] Les Vickers, William D.A. Rickard, van Riessen, A., Strategies to control the high temperature shrinkage of fly ash based geopolymers, *Thermochimica Acta*, 580 (2014) 20-27
- [200] Nadoushan, M.J., Ramezani-pour, A.A., The effect of type and concentration of activators on flowability and compressive strength of natural pozzolan and slag-based geopolymers, *Construction and Building Materials*, 111 (2016) 337–347
- [201] McLellan BC, Williams RP, Lay J, van Riessen A, Corder GD. Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary Portland cement, *Journal of Cleaner Products*, 11 (2011) 1080–90
- [202] Davidovits J., Geopolymer cements to minimise carbon dioxide greenhouse warming, *Ceram Trans*, 37 (1993) 65–82
- [203] Șerban, L., Hâncu, D-C., Utilizarea unor deșeuri din industria de aluminiu pentru realizarea de materiale ceramice pentru construcții, *Ovidius University, Annals of Constructions* 1(2) (2000) 305-308

- [204] Goretta K., Fuller J and Crawley E (2006) "Geopolymers" Air Force Office of Scientific Research Report, Document #OSR-H-05-05
- [205] Liew, Y.L., Kamarudin, H., Mustafa Al Bakri, AM., Binhussai, M., Luqman, M I. Khairul Nizar, C.M. Ruzaidi, C.Y. Heah, Influence of Solids-to-liquid and Activator Ratios on Calcined Kaolin Cement Powder, *Physics Procedia*, 22 (2011) 312 – 317
- [206] Mazumder, B., Mishra BK., 2- Waste generated by aluminium smelter plants, *Managing Waste from Aluminium Smelter Plants*, 11-13 (2011) 103-128
- [207] Lin Li, Wang, S., Zhonghua Zhu, Geopolymeric adsorbents from fly ash for dye removal from aqueous solution, *Journal of Colloid and Interface Science*, 300 (2006) 52-59
- [208] Pacheco-Torgal, F., Z. Abdollahnejad, S. Miraldo, S. Baklouti, Y. Ding, An overview on the potential of geopolymers for concrete infrastructure rehabilitation, *Construction and Building Materials*, 36 (2012) 1053-158
- [209] Erik Jämstorp, Johan Forsgren, Susanne Bredenberg, Håkan Engqvist, Maria Strømme, Mechanically strong geopolymers offer new possibilities in treatment for chronic pain, *Journal of Controlled Release*, 146 (2010) 370-377
- [210] Hardjito D, Wallah S.E., Sumajouw D.M.J and Rangan B.V., On the development of fly ash-based geopolymer concrete, *ACI Materials Journal*, 101 (2004) 467-472
- [211] Guo X.L., Shi H.S. and Dick W.A., Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer, *Cement and Concrete Composites*, 32 (2010) 142-147
- [212] Marcin, M., Sisol, M., Brezani, I., Effect of slag addition on mechanical properties of fly ash based geopolymers, *Procedia Engineering*, 151 (2016) 191 – 197
- [213] Mohamed Elchalakani, Tarek Aly, Emad Abu-Aisheh, Sustainable concrete with high volum GGBFS to build Masdar City in the UAE, *Case Studies in Construction Materials*, 1 (2014) 10-24
- [214] Habert G, d'Espinose de Lacaillerie J.B, Roussel N., An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: reviewing current research trends" *Journal of Cleaner Production*, 19 (2011) 1229-123
- [215] Davidovits J., Geopolymers: man-made rocks geosynthesis and the resulting development of very early high strength cement" *Journal of Material Education*, 16 (2004) 91-139
- [216] Pacheco-Torgal, F., Z. Abdollahnejad, S. Miraldo, S. Baklouti, Y. Ding, An overview on the potential of geopolymers for concrete infrastructure rehabilitation, *Construction and Building Materials*, 36 (2012) 1053-158
- [217] Suparna Dutta, Arabinda K. Das, Analytical perspective on waste management for environmental remediation, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 29 (2010) 636-644
- [218] Glanville J.L, Winnipeg P.E, Bauxite waste bricks-international development research center, Ottawa, IDRC FILE 3 - P - 86 – 1039 (1991)
- [219] Tenn, N., Allou, F., Petit, C., Absi, J., Rossignol, S., Formulation of new materials based on geopolymer binders and different road aggregates, *Ceramics International*, 41(2015) 5812–5820
- [220] Chaunh, NV., Trung, BD., Taun, VD., Recent research geopolymer concrete, *The 3rd ACF International Conference- ACF/VCA* (2008)
- [221] Pişkin, S., Figen, AK., Ozkan, E., Ozcay, U., Structural characterization of Seydişehir red mud to utilization in roof tile manufacturing, *16 IFAC Symposium on Automation in Mining, Mineral and Metal Processing*, San Diego, California, SUA (2013)

- [222] Anuj Kumar, Sanjay Kumar, Development of paving blocks from synergistic use of red mud and fly ash using geopolymerization, *Construction and Building Materials*, 38 (2013) 865-871
- [223] Hoy ,M., Horpibulsuk, S., Arulrajah, A., Strength development of Recycled Asphalt Pavement – Fly ash geopolymer as a road construction material, *Construction and Building Materials*, 117 (2016) 209–219
- [224] Klauber, C., Gräfe, M., Power, G., Bauxite residue issues: II. options for residue utilization, *Hydrometallurgy*, 108 (2011) 11–32
- [225] Ul Haq, E., Padmanabhan, SK., Licciulli, A., Microwave synthesis of thermal insulating foams from coal derived bottom ash, *Fuel Processing Technology*, 130 (2015) 263–267
- [226] Shi, C., Krivenko, PK., Della Roy, Alkali-Activated Cement and Concretes, Taylor & Francis, UK (2006)
- [227] Bodor, M. Contribuții privind valorificarea materialelor refoșabile din industrie prin sechestrare de bioxid de carbon, Teză de doctorat, Octombrie, 2013
- [228] ***, [www.http://clarksonlab.com/Retch/crusing/ZM100](http://clarksonlab.com/Retch/crusing/ZM100)
- [229] ***, www.analite.laboratoy.ro/cuptoare-de-calcinare-seria-L
- [230] ***, www.hobartcorp.com/products/food-prep/mixers/n50-5-quart-mixer/
- [231] Dăneț AF., Metode de analiză instrumentală, Partea 1-a, Editura Universitară din București (2010)
- [232] Ghosh S., Prasamna VL., Sowjanya B, Srivani, S., Alogaraya M., Dr. Banji, d., *Assian J.Pharm. Ana.*, 8 (2013) 24-33
- [233] Panagiotopoulou Ch., Kontori, E., Peraki, Th., Kakali, G, Dissolution of aluminosilicate minerals and by-products in alkaline media, *J.Mater Science*, 42 (2007) 2967-2973
- [234] Varga AR., Difracție de raze X, România (2009)
- [235] PNe/KJu, *User manual ARL 9800 Series* (2001)
- [236] ***www.thermofisher.com/
- [237] David L., Cozar O., Cristea C., Găină L., Identificarea structurii moleculare prin metode spectroscopice, Presa Universitară Clujeană (2004)
- [238] ***www.laboratorium.ro
- [239] Florea Oprea, I. Constantin, R. Roman, D.Taloi, Teoria proceselor metalurgice, Editura Didactica și Pedagogică București (1978) 372
- [240] ***www.purdue.edey
- [241] ***SR EN 196-1 *Methods of testing cement - Part 1: Determination of strength*, European Committee for standardization (1994)
- [242] ***ASTM C642-13 *Standard Test Method for Density, Absorption, and Voids in Hardened Concrete*
- [243] ***, EN 196-3 *Methods of testing cement - Part 3: Determination of setting time and soundness*, European Committee for standardization (1994)
- [244] Sturm,P., G.J.G. Gluth, H.J.H. Brouwers, H.-C. Kühne, *Construction and Buildings Materials*, 124 (2016) 961-966
- [245] Vladimir Zivica, Effects of type and dosage of alkaline activator and temperature on the properties of alkali-activated slag mixtures, *Construction and Building Materials*, 21 (2007) 1463–1469
- [246] Gao, K., Effect of nano-SiO₂ on the alkali-activated characteristics of metakaolin-based, *Construction and Building Materials*, 48 (2013) 441-447
- [247] Alvarez-Ayuso, X. Querol, F. Plana, A. Alastuey, N. Moreno, M. Izquierdo, O. Font, T. Moreno, S. Diez, E. Vázquez, M. Barra; Environmental, physical and structural characterisation of geopolymer matrixes synthesised from coal (co-) combustion fly ashes, *Journal of Hazardous Materials*, 154 (2008) 175-183

- [248] Ruibing Li, Tingan Zhang, Yan Liu, Guozhi Lva, Liqun Xie, Calcification–carbonation method for red mud processing, *Journal of Hazardous Materials*, 316 (2016) 94–101
- [249] Duxson P., Provis J.L., Lukey, G.C., Mallicoat S.W., Kriven W.M. and Van Deventer S.J.S., Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 269 (1-3), (2005) 47-58
- [250] Kischner, A., H. Harmuth. Investigation of geopolymer binders with respect to their application for building materials, *Ceramics Silicates*, 48 (2004) 117-20
- [251] Lee S.K. , Cody G.D., Mysen B.O., Structure and the extent of disorder in quaternary (Ca-Mg) and (Ca-Na) aluminosilicates glasses and melts, *Am. Mineral*, 90 (2005) 1393-1401;
- [252] Mysen B.O., Richet P., *Silicates glasses and melts: Properties and structures (Developments in Geochemistry)*, Elsevier, Amsterdam (2005)
- [253] Rukzon, S., Chindaprasirt, P., Makachai, R., Effect of grinding on chemical and physical properties of rice husk ash, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 16 (2009) 242-247
- [254] Adam AA., Molyneaux, T., Patnaikumi, I., Law, D., The effect of dosage and modulus of activator on the strength of alkali activated slag and fly ash-based geopolymer mortar, *International Conference on Sustainable Infrastructure and Built Environment in Developing Countries* (2009) Bandung, West Jawa, Indonesia
- [255] Somna K., Jaturapitakkul, C., Kajitvichyanukul, P., Chindaprasirt, P, NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature, *Fuel*, 90 (2011) 2118-2124
- [256] Fernandez-Jimenez, A, Palomo, A., Compositon and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator, *Cement and Concrete Research*, 35 (2005) 1984-1992
- [257] Chindaprasirt, P., Jaturapitakkul, C., Chalee, W., Rattanasak, U., Comaparative study on the characteristics of fly ash and bottom ash geopolymers, *Waste Management*, 29 (2009) 539-543
- [258] Weng, L., Sagoe-Crenstil, K., Brown, T., Speciation and hydrolisis kinetics of aluminates in inorganic polymer systems, presented in *International Conference on Geopolymers* (2002) 28-29 October, Melbourne, Australia
- [259] de Vargas, A-S., Molin, D.C.C.D., Vilela, A.C.F., da Silva, J.F., The effect of Na₂O/SiO₂ molar ratio, curing temperature and age on compressive strength, morphology and microstructure of alkali-activated fly-ash based geopolymers, *Cement and Concrete Composites*, 33 (2011), 653-660
- [260] Hajimohammadi, A., Provis, J.L., van Deventer, J.S.J, Effect of alumina release rate on the mechanism of geopolymer gel formation, *Chemical Materials*, 22 (2010) 5199-5208
- [261] Abdulkareem, O.A, Al Bakri, A.M.M., Kamarudin, H., Nizar, I.K., Saif, A.A., Effects of elevated temperature on the thermal behavior and mechanical performance of fly-ash geopolymer paste, mortar and lightweight concrete, *Construction and Building Materials*, 50 (2014) 377-387
- [262] Gan, B.K., Taylor Z., Xu, B., van Riessen, A., Hart D., Quantitative phase analysis of bauxite and their dissolution products, *International Journal of Mineral Processing*, 123 (2013) 64-72
- [263] Assaedi, H., Shaikh, F.U.A., Low, I.M., Effect of nano-clay on mechanical and thermal properties of geopolymer, *Journal of Asian Ceramic Societies* 4, (2016) 19-28
- [264] Lee, W.K.W, Deventer J.S.J., Use of infrared spectroscopy to study geopolymerization of heterogenous amorphous aluminosilicates, *Langmuir* 19, (2003) 8726-8734
- [265] Xie, J., Kayali O., Effect of initial water content and curing moisture conditions on the

development of fly ash based geopolymers in heat and ambient temperature, *Construction and Building Materials*, 67 (2014) 20-28

[266] Ye, N., Yang, J., Liang, S., Hu, Y., Hu, J., Xiao, B., Huang, Q., Synthesis and strength optimization of one-part geopolymer based on red mud, *Construction and Building Materials*, 111 (2016) 317-325

[267] Xu, W., Lo, TY., Memon, SA., Microstructure and reactivity of rice husk ash, *Construction and Building Materials*, 29 (2012) 541-547

[268] Lee, W K., van Deventer, JSJ., The effect of inorganic salt contamination on the strength and durability of geopolymer, *Colloids Surfaces A*, 211 (2002) 115-126

[269] Ravikumar D., Peethamparan, S., Neithalath, N, Structure and strength of NaOH activated concrete containing fly ash or GGBFS as the sole binder, *Cement and Concrete Composites*, 32, (2010) 399-410

[270] Criado, M., Palomo, A.,

[271] Reig, FB., Adelantado, JVG., Moya MMCM., FTIR quantitative analysis of calcium carbonate (calcite) and silica (quartz) mixtures using the constant ratio method. Application to geological samples. *Talanta*, 58, (2002) 811-821

[272] Bakarev, T., Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solution, *Cement and Concrete Research*, 35 (2005) 1233-146

[273] Fernandez-Jimenez, 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, QL., 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., Pozzolanic behavior of compound-activated red mud-coal gangue mixture, *Cement and Concrete Research* 41 (2011) 270-27

Curriculum vitae Europass



Informații personale	
Nume / Prenume	Severin (Spătaru) Ilenuța
Adresă	Tulucești, Galați, cod 807300
Telefoane	0236345404
	Mobil: 0753 518 936
E-mail	ilenuta.s@ugal.ro
Data nașterii	06. 10. 1976
Locul de muncă vizat/Domeniul ocupațional	Asistent dr.ing. /învățământ/cercetare
Experiența profesională	
Perioada	2012-2013 ,
Funcția sau postul ocupat	profesor
Activități și responsabilități principale	Activitate de predare, verificarea cunostintelor, notare
Numele și adresa angajatorului	Școala Gimnazială Fârțânești, Com. Fârțânești, jud. Galați
Tipul activității sau sectorul de activitate	Învățământ gimnazial
	2007-2010, Universitatea „Dunărea de Jos,,Galați Administrator de patrimoniu Recepție Universitatea „Dunărea de Jos,,Galați Administrativ
Educație și formare	
Perioada	2015 (4 LUNI) Stagiu de specializare la Facultatea de Metalurgie și Știința Materialelor Universitatea Catolică din Leuven 2010-2013, Studii universitare de MASTERAT
Calificarea / diploma obținută	Diploma de MASTER, domeniul „Calitatea mediului și dezvoltare durabilă”
Numele și tipul instituției de învățământ	Universitatea „Dunărea de Jos,, Galați
	2005-2009 Studii Universitare de licența Diploma de INGINER Universitatea „Dunărea de Jos,, Galați
	2013 -Certificat Nivel II psihopedagogie Centrul DPPD, Universitatea „Dunărea de Jos,, Galați Universitatea „Dunărea de Jos,, Galați
	2009 -Certificat Nivel I psihopedagogie Centrul DPPD, Universitatea „Dunărea de Jos,, Galați Universitatea „Dunărea de Jos,, Galați
	2013- Examen Titularizare in învățământul preuniversitar, notă examen 8.05 Examen de stat
	2010- Curs Responsabil de Mediu, absolvit cu nota 10 Garda de mediu

Aptitudini și competențe personale

Rezolvarea problemelor: abilitatea de a investiga, analiza și rezolva problemele; dezvoltarea abilităților analitice și de diagnosticare

-Abilități de negociere

-Aptitudini interpersonale: capacitatea de a motive și încuraja într-un mod armonios echipa din care fac parte, fie în calitate de coechipier, fie în calitate de lider

-Calități: perseverența, puterea de a învăța repede lucruri noi și a se adapta cu ușurință la situații noi; sociabilitate, spirit de echipă și capacitate de a lucra în condiții de stres; Ușurința, claritate și coerență în exprimare

Limbi străine cunoscute

Autoevaluare

Limba

Limba

Înțelegere		Vorbire		Scriere
Ascultare	Citire	Participare la conversație	Discurs oral	Exprimare scrisă
Engleză	Foarte Bine	Bine	Bine	Bine
Franceză	Bine	Bine	Bine	Bine

Competențe de comunicare

Bune competențe dobândite prin experiența de la cursurile de formare psihopedagogică și proprie de profesor

Competențe și aptitudini de utilizare a calculatorului

-abilități în utilizarea calculatorului și a aplicațiilor soft; cunoștințe în utilizarea pachetului Office, Word, Internet, cursuri facultate

Alte competențe și aptitudini

Curs de contabilitate primară

Informații suplimentare

Persoane de contact:

Prof. Dr. Ing. Maria Vlad; prof. Dr. Ing. Tamara Radu

Referințe: Prof. Dr. Ing. Maria Vlad