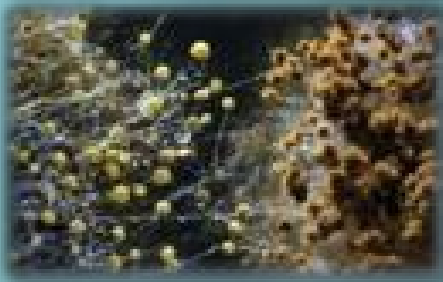
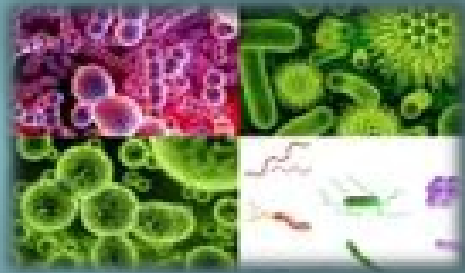


**Elvira GREBENIȘAN**

**MATERIALE COMPOZITE CEMENTOASE  
CU PROPRIETĂȚI DE AUTO-CURĂȚARE,  
ANTIBACTERIENE, ANTIMICROBIENE  
ȘI ANTIALGICE**



**UTPRESS  
Cluj-Napoca, 2023  
ISBN 978-606-737-640-1**

**Elvira GREBENIȘAN**

**MATERIALE COMPOZITE CEMENTOASE  
CU PROPRIETĂȚI DE AUTO-CURĂȚARE,  
ANTIBACTERIENE, ANTIMICROBIENE ȘI ANTIALGICE**



**UTPRESS  
Cluj-Napoca, 2023  
ISBN 978-606-737-640-1**



Editura UTPRESS  
Str. Observatorului nr. 34  
400775 Cluj-Napoca  
Tel.: 0264-401.999  
e-mail: [utpress@biblio.utcluj.ro](mailto:utpress@biblio.utcluj.ro)  
<http://biblioteca.utcluj.ro/editura>

Director: Ing. Dan Colțea

Recenzia: Prof.dr.ing. Cosmin Gruia Chiorean  
Prof.dr.ing. Călin Grigore Radu Mircea

Pregătire format electronic on-line: Gabriela Groza

Copyright © 2023 Editura UTPRESS

Reproducerea integrală sau parțială a textului sau ilustrațiilor din această carte este posibilă numai cu acordul prealabil scris al editurii UTPRESS.

Tiparul executat la Tipografia UTCN.

**ISBN 978-606-737-640-1**

# CUPRINS

ABREVIERI.....	5
Cap. 1. INTRODUCERE.....	8
Cap. 2. STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII.....	10
2.1. Aspecte generale privind activitatea nanoparticulelor de TiO <sub>2</sub> .....	10
2.2. Mecanismul proprietății de self-cleaning.....	14
2.2.1. Mecanismul de fotoactivare al TiO <sub>2</sub> .....	15
2.2.2. Hidrofilitatea.....	16
2.2.3. Degradarea Rodaminei B.....	20
2.2.4. Degradarea albastrului de metilen.....	21
2.2.5. Aspecte privind poluarea și compoziția gazelor de eșapament .....	22
2.3. Mecanismul biocid și proprietățile antibacteriene.....	23
2.4. Proiectarea, realizarea și proprietățile compozitelor cementoase cu TiO <sub>2</sub> .....	28
2.5. Influența TiO <sub>2</sub> asupra pastei de ciment.....	30
2.6. Influența TiO <sub>2</sub> asupra mortarului.....	32
2.7. Influența TiO <sub>2</sub> asupra betonului.....	34
2.8. Concluzii.....	43
CONTRIBUȚIA PERSONALĂ	
Cap. 3. IPOTEZA DE LUCRU / OBIECTIVE.....	44
Cap. 4. METODOLOGIE GENERALA.....	45
Cap. 5. PREPARAREA, PROPRIETAȚILE FIZICO-MECANICE, COMPORTAREA LA MURDĂRIE ȘI CAPACITATEA DE AUTO-CURĂȚARE PRECUM ȘI COMPORTAREA ÎN PREZENȚA MICROORGANISMELOR ALE MATERIALULUI COMPOZIT: PASTA DE CIMENT-NANOPARTICULE DE TiO <sub>2</sub> .....	46
5.1. Ipoteza de lucru/obiective.....	46
5.2. Materiale și metode.....	47
5.2.1. Prepararea materialului compozit pasta de ciment-nanoparticule de TiO <sub>2</sub> și realizarea standurilor experimentale.....	47
5.2.2. Proprietățile fizico-mecanice ale materialului compozit pasta de ciment-nanoparticule de TiO <sub>2</sub> .....	49
5.2.3. Comportarea la murdărie și capacitatea de auto-curățare ale materialului compozit: pasta de ciment-nanoparticule de TiO <sub>2</sub> .....	54

5.2.4. Comportarea materialului compozit: pasta de ciment-nanoparticule de TiO <sub>2</sub> în prezența microorganismelor.....	56
5.2.4.1. Rezistența la acțiunea mucegaiurilor.....	56
5.2.4.2. Rezistența la acțiunea bacteriilor.....	58
5.3. Rezultate și discuții.....	60
5.3.1. Prepararea materialului compozit pasta de ciment- nanoparticule de TiO <sub>2</sub> .....	60
5.3.2. Proprietățile fizico-mecanice ale materialului compozit pasta de ciment-nanoparticule de TiO <sub>2</sub> .....	61
5.3.3. Comportarea la murdărie și capacitatea de auto-curățare ale materialului compozit: pasta de ciment-nanoparticule de TiO <sub>2</sub> .....	84
5.3.3.1. Activare efect self-cleaning la intensitatea luminoasă UVA 860 lux.....	84
5.3.3.2. Activare efect self-cleaning la intensitatea luminoasă UVA 405 lux.....	113
5.3.3.3. Comparație între rezultatele obținute pentru activarea efectului self-cleaning la UVA 860 lux și la UVA 405 lux.....	130
5.3.4. Comportarea materialului compozit: pasta de ciment-nanoparticule de TiO <sub>2</sub> în prezența microorganismelor.....	142
5.3.4.1. Rezistența la acțiunea mucegaiurilor.....	142
5.3.4.2. Rezistența la acțiunea bacteriilor.....	167
5.4. Concluzii .....	187
5.4.1. Proprietățile fizico-mecanice pe material compozit pasta de ciment-nanoparticule de TiO <sub>2</sub> .....	187
5.4.2. Comportarea la murdărie și capacitatea de auto-curățare pe material compozit pasta de ciment-nanoparticule de TiO <sub>2</sub> .....	189
5.4.3. Comportarea materialului compozit pasta de ciment-nanoparticule de TiO <sub>2</sub> în prezența microorganismelor.....	190
<b>Cap. 6. PREPARAREA ȘI PROPRIETĂȚILE FIZICO-MECANICE ALE MORTARELOR CEMENTOASE CU CONȚINUT DE NANOPARTICULE DE TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>192</b>
6.1. Ipoteza de lucru/obiective.....	192
6.2. Materiale și metode.....	192
6.2.1. Preparare mortare cementoase cu conținut de nanoparticule de TiO <sub>2</sub> și realizarea epruvetelor.....	192

6.2.2. Proprietățile fizico-mecanice ale mortarelor cementoase cu nanoparticule de TiO <sub>2</sub> .....	194
6.3. Rezultate și discuții.....	198
6.3.1. Proprietățile fizico-mecanice ale mortarelor cementoase cu nanoparticule de TiO <sub>2</sub> .....	198
6.4. Concluzii.....	229
Cap. 7. PREPARAREA ȘI PROPRIETĂȚILE FIZICO-MECANICE ALE MICROBETOANELOR CU CONȚINUT DE NANOPARTICULE DE TiO <sub>2</sub> .....	230
7.1. Ipoteza de lucru/obiective.....	230
7.2. Materiale și metode.....	230
7.2.1. Preparare microbetoane cu conținut de nanoparticule de TiO <sub>2</sub> .....	230
7.2.2. Proprietățile fizico-mecanice ale microbetoanelor cu conținut de nanoparticule de TiO <sub>2</sub> .....	231
7.3. Rezultate și discuții.....	233
7.3.1. Proprietățile fizico-mecanice ale microbetoanelor cu conținut de nanoparticule de TiO <sub>2</sub> .....	233
7.4. Concluzii .....	246
Cap. 8. CONCLUZII FINALE.....	249
8.1. Concluzii generale.....	249
8.2. Originalitatea și contribuțiile cercetării.....	257
REFERINȚE.....	258
ANEXE.....	274

## ABREVIERI

UV - Radiații ultraviolete  
ACI - American Concrete Institute  
CBRN - Chimic, biologic, radiologic și nuclear  
NO<sub>x</sub> - Oxizi de azot  
SO<sub>x</sub> - Oxizi de sulf  
VOC - Compuși organici volatili  
SBS - Sindromul clădirii bolnave  
MRSA - Stafilococul Auriu Meticilino-Rezistent  
OH<sup>-</sup> - Radical hidroxil  
e<sup>-</sup> - Electroni  
h<sup>+</sup> - Goluri  
O<sub>2</sub><sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> - Radicali anionici  
nm - Nanometri  
Ti<sup>3+</sup> - Ion de titan  
XPS - Fotospectroscopie de raze X  
FTIR - Spectroscopie infraroșu Fourier  
NMR - Rezonanță nucleară magnetică  
eV - Electroni volți  
hν - Lumina fotoactivatoare  
μW/cm<sup>2</sup> - Microwati / centimetru pătrat  
RhB (C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) - Rodamina B  
MB (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S) - Albastru de metilen  
LMB - Forma leuco a albastrului de metilen  
C-S-H - Hidrosilicat de calciu  
C<sub>3</sub>S - Silicat tricalcic  
OPC - Ciment Portland  
w/b - Raport apă/amestec uscat  
URA - Umiditate  
NT - Nano -TiO<sub>2</sub>  
ns - Nespecificat  
Degussa P25 – Nanoparticule de TiO<sub>2</sub>  
P1-P10 - Paste de ciment alb cu nanoparticule de TiO<sub>2</sub>  
Q<sub>t</sub> - Absorbția de apă la suprafață

v - Viteza procesului de absorbție a apei  
IE - Indice de evoluție a hidrofilității suprafeței  
IEN - Indicele de eficiență a nanoparticulelor  
T0-T7 - Grad de alb la diferite intervale din diagrama de testare  
GP - Grad de pătare  
GC - Grad de curățare  
CR - Capacitate de recuperare a gradului de alb  
R - Rodamina B  
AM - Albastru de metilen  
FG - Funingine gaze eșapament  
CFUs - Unități de formare a coloniilor  
0(-) nici o creștere (steril)  
1(+) 1-10 colonii de microorganisme  
2(++) peste 10 colonii de microorganisme  
3(+++) zone cu colonii confluențe  
4(+++++) creștere pe toată suprafața  
ADN - Acid dezoxiribonucleic  
ARN - Acid ribonucleic  
P.E. - *Penicillium expansum*  
A.N. - *Aspergillus niger*  
E.C. - *Escherichia coli*  
P.A. - *Pseudomonas aeruginosa*  
S.A. - *Staphylococcus aureus*  
S.P. - *Streptococcus pyogenes*  
PDA - Agar cu dextroză de cartof  
D - Diametrul haloului de inhibiție  
d - distanța de la marginea epruvetei de compozit cementos până la marginea exterioară a haloului de inhibiție  
CPCM - Valoarea procentuală a diametrului haloului de inhibiție al probei raportată la diametrului haloului de inhibiție al probei martor  
RDT - Reducerea diametrului haloului de inhibiție în timp  
EEA - Eficiența efectului antibacterial  
M1-M9 - Mortar pe bază de ciment alb în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca substituent a unei părți din masa cimentului



MA1-MA9 - Mortar pe bază de ciment alb în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  ca adaos la cantitatea de ciment

PR<sub>ti</sub> - reducerea rezistenței la întindere prin încovoiere, în raport cu martorul

PR<sub>c</sub> - reducerea rezistenței la compresiune, în raport cu martorul

CreștereR<sub>ti</sub> - creșterea rezistenței la întindere prin încovoiere, în raport cu martorul

CreștereR<sub>c</sub> - creșterea rezistenței la compresiune, în raport cu martorul

B1-B5 - Microbetoane cu nano- $\text{TiO}_2$

CBVI - Cerere de brevet de invenție

# CAPITOLUL 1

## INTRODUCERE

Datorită acțiunii factorilor externi, poluanților din aer, apă, compușilor rezultați din arderea combustibililor utilizați pentru încălzire și transport, construcțiile sunt expuse acțiunii poluanților atmosferici (organici, anorganici, praf), microorganismelor (alge, fungii, cianobacterii) și diverselor condiții meteo, toate acestea determinând în timp costuri directe și indirecte datorită degradării și deteriorării, reducerii rezistențelor și siguranței în exploatare și un aspect estetic neplăcut. Pe de alte parte, aceleași construcții prezintă avantajul unor suprafețe mari, expuse luminii solare și radiațiilor UV, ceea ce a făcut să apară ideea realizării unor fațade care se autoîntrețin și se autocurăță.

Totodată, din punct de vedere al durabilității construcțiilor, gradul de conștientizare a importanței acestora a crescut, creindu-se astfel necesitatea existenței unui material cu proprietăți de autocurățare, destinat în special zonelor urbane, ce contribuie la reducerea poluării mediului și la reducerea costurilor de întreținere.

Odată cu apariția pandemiei dar și cu necesitatea creerii unui confort în ceea ce privește viața familială și activitățile zilnice ale populației, peste tot în lume există o schimbare a stilului de viață, multe dintre activitățile de zi cu zi mutându-se din spațiul exterior în spațiul interior. Dezvoltarea microorganismelor (mușegaiuri, bacterii, viruși, alge, licheni, acarieni) pe suprafețele construcțiilor au efecte negative, pe de o parte asupra sănătății populației, mai ales dacă dezvoltarea are loc pe suprafețele interioare, Deja este cunoscută existența unui așa-numit “sindrom al clădirii bolnave (SBS)” care se manifestă la populația care își desfășoară activitatea, partial sau total, în interiorul unor clădiri afectate de mușegai sau colonii de bacterii.

Tema abordată este de mare actualitate deoarece într-o perioadă în care atenția acordată ecologiei și evidențierii problemelor datorate poluării urbane, industria construcțiilor va avea foarte mult de câștigat dacă se va alinia la noile tendințe din domeniu. Astfel, cercetările privind realizarea unor materiale self-cleaning care să contribuie și la reducerea poluării dar și la inhibarea contaminării cu bacterii, sunt de real interes.

Deși este o temă care mai necesită multe cercetări, aceasta este cu succes implementată la realizarea unor construcții de ultimă generație din Italia (Biserica Dives in Misericordia, Roma; Plazzo Italia Expo 2015, Milano), Mexic (Spitalul Torre de Especialidades, Mexico City), USA (The Philip and Patricia Frost School of Music), Franța (Cite de la Musique, Chambéry) etc.

Prin exploatarea performanțelor fotocatalitice ale nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  adăugat în matricea cementoasă, în prezent, la nivel mondial, sunt raportate cercetări experimentale și chiar obiective realizate din materiale compozite cementoase (mortar, beton) cu proprietăți de auto-curățare.

Drept consecință, noutatea acestei teme de cercetare constă din explorarea unei alternative la producerea unui compozit cementos cu proprietăți self-cleaning prin utilizarea materialelor disponibile în România, ceea ce va pune țara noastră în rândul celor care deja cercetează sau exploatează acest tip de material compozit.

În cadrul acestei cercetări obiectivul principal a fost de obținere a unor materiale compozite cementoase cu proprietăți de auto-curățare, antimicrobiene, antibacterene și antifungice, datorate exploatării proprietăților de activare fotocatalitică a nano-TiO<sub>2</sub>, utilizat ca substituent sau ca adaos.

În acest sens s-a urmărit identificarea conceptelor relevante pentru stabilirea direcțiilor de cercetare, analizarea rezultatelor cercetărilor experimentale în domeniu până la momentul actual, analizarea și stabilirea materiilor prime necesare compozitului cementos, studierea și elaborarea tehnologiei de preperare a materialului, analizarea influenței materiei prime asupra proprietăților compozitului, optimizarea compoziției prin stabilirea intervalului cantitativ de adaos de nanoparticule de TiO<sub>2</sub> astfel încât să fie obținute atât proprietățile self-cleaning, cele fizico-mecanice cât și cele antibacteriene ale materialului, urmând ca pe viitor să se studieze posibilitatea transferului tehnologic din laborator către producători.

Documentația necesară a fost obținută prin accesul la baze de date internaționale, Biblioteca Universității Tehnice, precum și cu sprijinul conducătorului de doctorat și a membrilor comisiei.

Activitatea de cercetare s-a desfășurat atât în cadrul laboratorului INCD-URBAN INCERC, sucursala Cluj-Napoca, cât și în cadrul laboratoarelor Universității Tehnice.

În cadrul programului experimental s-au realizat paste de ciment alb, mortare și microbeton, toate având în compoziție cu nanoparticule de TiO<sub>2</sub>, introduse atât ca substituent, cât și ca adaos la cantitatea de ciment.

Pentru realizarea acestor materiale au fost stabilite atât materiile prime care intră în compoziția acestora cât și cantitățile de materii prime introduse. S-au realizat apoi stand-uri experimentale pentru expunerea la radiații UV și la ploaie artificială, apoi s-a trecut la caracterizarea acestor compoziții din punct de vedere al proprietăților fizico-mecanice, comportării la murdărire și capacitatea de auto-curățare, precum și comportarea materialului compozit în prezența microorganismelor (mușgaiuri și bacterii).

După realizarea tuturor testelor atât pe pasta de ciment, cât și pe mortare și pe microbeton, s-a determinat care este procentul optim de nanoparticule de TiO<sub>2</sub>, care, introdus în materialul compozit să fie optim atât din punct de vedere al proprietăților materialului cât și al costurilor de producție.

## CAPITOLUL 2

### STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII

#### 2.1. Aspecte generale privind activitatea nanoparticulelor de $\text{TiO}_2$

Substanța fotocatalitică este o substanță a cărei activitate este activată sub acțiunea luminii solare sau a radiației UV determină o reacție de oxido-reducere. Dioxidul de titan,  $\text{TiO}_2$ , substanță cristalină care poate fi găsită în trei forme de cristalizare (anatase, rutil, brookit) este o substanță cu proprietăți fotocatalitice (fig. 2.1.).

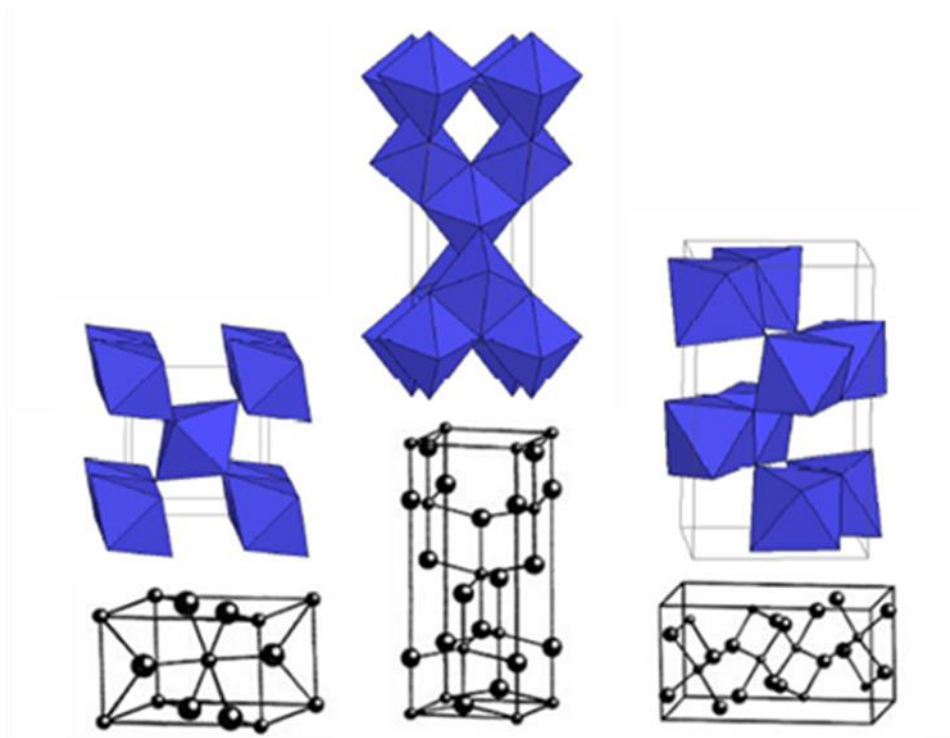


Fig. 2.1. Formele de cristalizare ale  $\text{TiO}_2$

Aceste proprietăți au fost descoperite în anii '50, dar exploatarea lor în aplicații practice a început abia în 1972 de către Fujishima și Honda pentru purificarea apei. Anterior,  $\text{TiO}_2$  a fost utilizat în secolul XX pentru prepararea vopselelor și în cosmetic și farmacie datorită așa-numitului său “chalk-effect”. Dintre toate substanțele cu proprietăți fotocatalitice, utilizarea formei anatase a  $\text{TiO}_2$  prezintă următoarele avantaje: are o stabilitate chimică mare la acțiunea acizilor și bazelor, nu este toxic, are un preț relativ scăzut și are capacitatea de a descompune substanțele organice și anorganice, contribuind astfel la depoluare, sterilizare și la eliminarea mirosurilor neplăcute.

După demonstrarea efectului de purificare a apei, alte utilizări ale  $\text{TiO}_2$  au fost înreptate înspre realizarea unor materiale care să pună în valoare proprietățile antibacteriene, antimicrobiene și antialgice. Cea mai importantă proprietate a  $\text{TiO}_2$  a fost descoperită în 1995, accidental, și este aceea o compoziție de  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , în prezența UV prezintă efectul de superhidrofilitate a suprafeței.

Acest efect se poate explica ca urmare a reacției de oxido-reducere a  $H_2O$  se formează o multitudine de grupări  $OH^-$  iar apa care ajunge pe suprafața de material ce conține  $TiO_2-SiO_2$  nu mai formează picături ci lamele care ușurează preluarea impurităților. O altă caracteristică importantă a compozițiilor  $TiO_2-SiO_2$  este aceea că, spre deosebire de  $TiO_2$  a cărei activitate fotocatalitică încetează odată cu lipsa UV, în cazul  $TiO_2-SiO_2$  efectul fotocatalitic continuă ore, chiar zile după îndepărtarea sursei de UV.

Primele încercări au fost realizate utilizându-se compoziții pe bază de ciment alb îmbogățite cu  $TiO_2$ . În anul 1996 au fost raportate primele rezultate relevante și în 2003 a fost dată în folosință prima construcție de amploare de acest fel, biserica Dives in Misericordia din Roma. Alte construcții / elemente realizate din materiale cementoase self-cleaning sunt: Spitalul Torre de Especialidades, Mexico City, The Phillip and Patricia Frost School of Music, USA, școala din Mortara, Italia, Cité de la Musique, Chambéry, Franța, The Sarajevo Bridge, Barcelona, Spania, 2 sculpturi la St. Anthony Falls Bridge, Mineapolis, pavaje și zone pietonale în orașele Kawasaki, și Saitama, Japonia, Bergamo, și Northern, Italia. Unele raportări au indicat faptul că până în 2003 aproximativ 5000 de construcții din Japonia au utilizat matrici compozite cementoase îmbogățite cu nanoparticule de  $TiO_2$  [1, 2]. Cea mai recentă utilizare a acestui material compozit a fost pentru realizarea faimosului Palazzo Italia Expo 2015, Milano, Italia, 2015, pentru care a fost acordat premiul de excelență în inovare în tehnologia betonului “The Excellence Award 2016” al American Concrete Institute (ACI).

În anul 1997 este înregistrată prima publicație oficială referitoare la realizarea de materiale cementoase cu proprietatea de self-cleaning, Luigi Cassar et al. [3]. Datorită depoluării aerului, Luigi Cassar a numit betonul cu  $TiO_2$  “smog-eating concrete”.

În prezent sunt cunoscute și utilizate trei tehnologii de exploatare a proprietăților nanoparticulelor de  $TiO_2$ : acoperirea suprafețelor cu soluții pe bază de dispersie de  $TiO_2$ , acoperirea suprafețelor cu un strat superficial de compozit cementos în care este inclus  $TiO_2$  și realizarea unor elemente în totalitate din beton cu  $TiO_2$ .

În ceea ce privește capacitatea de auto-decontaminare a suprafețelor, Sassolini et al. [4] consideră că realizarea suprafețelor din materiale cementoase îmbogățite cu nanoparticule de  $TiO_2$  este o formă pasivă de tehnologie de siguranță pentru creșterea siguranței la accidente de natură biologică, radiologică și nucleară (CBRN). Rezultatele cercetărilor au evidențiat ca  $TiO_2$  contribuie la eliminarea  $CO$ ,  $NO_x$ ,  $SO_x$ ,  $NH_3$ , hidrocarburi aromatice, VOC [5, 6]. Testele au demonstrat posibilitatea reducerii prin descompunere a poluanților din aer de tip  $NO_x$ ,  $SO_x$ , virusilor, bacteriilor, ciupericilor, fungilor, compușilor organici volatili – formaldehida, aldehide, clorofenoli, chiar și pentru un conținut de numai 1,5%  $TiO_2$  în matricea cementoasă [7, 8, 10-12].

Astăzi este cunoscut faptul că dezvoltarea microorganismelor (mușcagăiuri, bacterii, viruși, alge, licheni, acarieni) pe suprafețele construcțiilor au efecte negative, pe de o parte asupra sănătății

populației, mai ales dacă dezvoltarea are loc pe suprafețele interioare, iar pe de altă parte asupra sănătății construcțiilor, determinând, pe lângă un aspect neplăcut, costuri pentru întreținere și reparații. Deja este cunoscută existența unui așa-numit “sindrom al clădirii bolnave (SBS)” care se manifestă la populația care își desfășoară activitatea, partial sau total, în interiorul unor clădiri afectate de mucegai sau colonii de bacterii [13-15].

Sporii de mucegai sunt omniprezenți și se dezvoltă cu ușurință pe orice fel de suprafețe, mai ales dacă au condiții propice de temperatură și umiditate: minim 75% umiditate ambianțială și 0 - +50°C [16]. Dezvoltându-se pe suprafețele interioare, aceste mucegaiuri eliberează spori în aerul interior și pot produce afecțiuni ale sistemului respirator, reumatologice sau ale pielii, dar nu numai. 600 de tipuri de mucegai sunt identificate ca fiind posibil în contact cu oamenii, dintre acestea, 50 fiind mai frecvente [17-21].

Conform studiilor, cel mai frecvent întâlnite tipuri de mucegai sunt din familiile *Alternaria*, *Aspergillus*, *Cladosporium* și *Penicillium* [13, 22-26].

Cercetările în domeniu au mai arătat că 15% - 40% dintre clădirile de locuit din America de Nord și nordul Europei suferă din cauza problemelor de dezvoltare a mucegaiurilor [27].

Afecțiunile cauzate de mucegaiuri, prin contaminarea mediului interior cu micotoxinele produse, sunt documentate în numeroase referințe din literatura de specialitate. Cele mai frecvente micotoxine a căror prezență a fost identificată în aerul interior dar și în corpul populației care a stat în mediul contaminat sunt ochratoxina A, aflatoxina B1, trichothecene [28-34]. Aceste micotoxine sunt produse inclusiv de mucegaiurile din familia *Aspergillus* și *Penicillium* și sunt genotoxice, imunotoxice, hepatotoxice, mutagenice și potențial cancerigene [28, 35-45].

Dezvoltarea mucegaiurilor pe suprafețele construcțiilor sunt influențate de numeroși factori, dintre care condițiile de mediu, nutrienții existenți, disponibilitatea și concentrația sporilor sunt cele mai cuprinzătoare categorii [46-48]. Conform cercetărilor [46, 49], există 5 parametrii dominanți luați în calcul în modelările matematice ale fenomenului, care cu certitudine influențează dezvoltarea mucegaiurilor pe suprafețele construcțiilor: coeficientul de debit masic de aer, sursa de umiditate, coeficientul de transfer exterior de căldură prin convectivitate, expunerea la vânt și conductivitatea izolației.

Bacteriile sunt, de asemenea, un alt factor microbiologic care induce un risc asupra sănătății populației și sănătății construcțiilor. Acestea se dezvoltă cu ușurință pe suprafețe, mai ales în condiții de umiditate ridicată, min. 97%, la temperatură cuprinse în intervalul -5°C - +60°C. Dezvoltarea unor metode antibacteriene simple, ieftine și la îndemână sunt foarte importante, deoarece, în ultimii ani, daunele cauzate de microorganisme dăunătoare au devenit problemă socială gravă [50], așa cum a demonstrat în mod repetat: de infecții cu *Legionella* în băi comune, intoxicații alimentare cauzată de *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) și infecții spitalicești cauzate de bacterii rezistente la medicamente,

cum ar fi *S. aureus* (MRSA). În special în zone de utilizare medicală intensivă, dezinfectarea regulată și temeinică a suprafeței este necesară pentru a reduce numărul de bacterii și pentru a prevenirea transmiterile bacteriene, deoarece suprafețele acționează ca rezervoare de microorganisme care ar putea, la rândul lor, duce la răspândirea infecțiilor microbiene [51, 52]. Aplicațiile procesului fotocatalitic al nano-TiO<sub>2</sub> propune o tehnologie conceptual simplă și promițătoare pentru inhibarea contaminării cu bacteriilor, devenind o alternativă la utilizarea substanțelor dezinfectante chimice [53-55].

Datorită numeroaselor beneficii deja demonstrate ale betonului cu nanoparticule de TiO<sub>2</sub>, în ultimii 15 ani au fost standardizate unele metode de analiză specifice, așa cum este prezentat în tabelul 2.1. Se remarcă faptul că cele mai multe dintre acestea sunt standarde naționale japoneze și italiene, unele fiind asimilate și la nivel internațional.

Tabelul 2.1. Standarde de metode de analiză a acțiunii fotocatalitice a TiO<sub>2</sub>

<b>Atributele de performanță</b>	<b>Principiul metodei de testare</b>	<b>Standard</b>
Efectul de purificare a aerului	Îndepărtarea dioxidului de azot	JIS R 1701-1:2004 UNI 11247:2007 ISO 22197-1:2007
	Îndepărtarea compușilor organici volatili (VOC)	UNI 11238-1, 2:2007
	Îndepărtarea acetaldehidei	JIS R 1701-2:2008 ISO/CD 22197-2
	Îndepărtarea toluenului	JIS R 1701-3:2008
Efectul de purificare a apei	Formarea oxigenului activ	JIS R 1704:2007 ISO 10676: 2010
Efectul de auto-curățare	Schimbarea unghiului de contact al apei	JIS R 1703-1:2007 ISO 27448: 2009
	Descompunerea albastrului de metilen	JIS R 1703-2:2007 ISO 10678:2010
	Rodamina	UNI 11259:2008
Biocide	Activitate antibacteriană	JIS R 1702:2006 ISO 27447:2009
	Activitate antifungică	JIS R 1705:2008
Altele	Sursa de lumină pentru testare la acțiunea razelor UV	JIS R 1709:2007 ISO 10677: 2011

Cu toate că există încă multe controverse în ceea ce privește influența nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> asupra caracteristicilor mortarului și betonului proaspăt și/ sau întărit, contribuția acestor nanoparticule nu poate fi contestată în ceea ce privește capacitățile de purificare a apei și aerului, efectele antibacteriene, antialgice, antimicrobiene și antifungice și capacitatea de auto-curățare a suprafețelor devenite superhidrofilice [3, 4, 56-59].

În literatura de specialitate este, de asemenea, analizat și dovedit efectul antibacterial, antimicrobial și antifungic al TiO<sub>2</sub> pentru unele dintre cele mai frecvente microorganisme

(Cladophora, Chlorella vulgaris, Escherichia coli, Aspergillus niger), compozitele cementoase cu adaos de nanoparticule de  $TiO_2$  fiind eficiente pentru dezinfecție, sterilizare și purificare a suprafețelor, apei și aerului din spații publice sensibile (spitale, școli, restaurant, aeroporturi etc.) [60]. Mai mult, cercetările au arătat că suprafețele își păstrează și regenerează aspectul estetic și culoarea sub acțiunea radiației UV și mențin capacitatea de autocurățare chiar și după expunere continuă la UV, prin aceasta reducându-se costurile de întreținere, consumul de apă, poluarea acesteia cu detergenți [61-63].

Aceste descoperiri stau la baza cercetărilor îndreptate în scopul realizării unor materiale cementoase îmbogățite cu  $TiO_2$ , cu proprietăți antibacteriene, depoluante, de purificare a apei și aerului și self-cleaning.

## 2.2. Mecanismul proprietății de self-cleaning

Un compozit cementos cu conținut de nanoparticule de  $TiO_2$ , sub incidența razelor UV, are o comportare specifică: se manifestă o fotocatalizare a reacțiilor redox care permit oxidarea și descompunerea particulelor organice de pe suprafața cementoase (particule care produc efectul de murdărire) în particule mai mici, molecule cu structură mai simplă, care, fie pot fi mai ușor preluate de apa de ploaie și eliminate (spălare) (fig. 2.2.), fie continuă să se descompună până la reducerea lor finală pe de o parte și crește hidrofilitatea suprafeței compozite cementoase pe de altă parte [64-73].

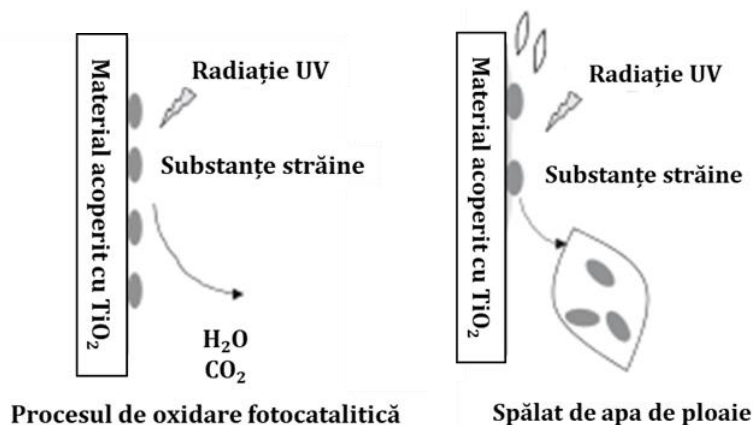


Fig. 2.2. Reprezentarea schematică a capacității de autocurățare prin cumulumul celor două mecanisme: procesul de oxidare fotocatalitică a substanțelor organice (a) și îndepărtarea substanțelor străine cu ajutorul apei de ploaie prin creșterea hidrofilității suprafeței (b) [74]

Cele două mecanisme sunt cele care împreună realizează capacitatea de autocurățare al compozitelor cementoase cu conținut de nanoparticule de  $TiO_2$  [1, 61, 72, 74-80]. Conform literaturii de specialitate se indică faptul că nanoparticulele de  $TiO_2$ , singure, își pierd proprietatea de influență a hidrofilității și oxidare a moleculelor organice imediat ce acțiunea UV încetează, dar, în combinație cu  $SiO_2$  din ciment, această capacitate fotoactivată se prelungește chiar mai multe zile de întuneric (lipsă totală de radiație UV) [74].



### 2.2.1. Mecanismul de fotoactivare a TiO<sub>2</sub>

TiO<sub>2</sub> este un semiconductor. Sub acțiunea razelor UV, absorbind energia acestora, la suprafața TiO<sub>2</sub> au loc două fenomene: emisia de electroni liberi e<sup>-</sup> și formarea de goluri h<sup>+</sup>. În cazul materialelor conductoare, metale, acestea se recombina imediat. În cazul semiconductorilor acestea pot coexista independent o perioadă de timp. Caracteristic TiO<sub>2</sub> este faptul că puterea de oxidare a golurilor este mai mare decât puterea de reducere a electronilor excitați. Dacă pe suprafață există un singur film de apă adsorbită, are loc oxidarea și formarea grupărilor hidroxil OH<sup>·</sup>, așa cum este prezentat în figura 2.3 [74].

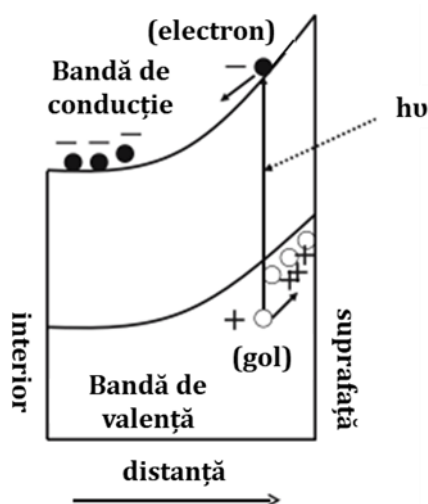


Fig. 2.3. Oxidarea și formarea grupărilor hidroxil OH<sup>·</sup> [74]

Radicalii hidroxil pot reacționa cu compușii organici, inițial producând radicali liberi – molecule instabile cu un electron nepereche. Oxigenul molecular de asemenea are un electron nepereche și dacă este prezent, poate reacționa cu radicalii liberi formând radicali organici peroxil, și, în scurt timp, degradând molecula organică prin oxidare până la CO<sub>2</sub> și H<sub>2</sub>O. Simultan, golurile care nu oxidează apa moleculară, oxidează direct compușii organici [74]. Pe de altă parte, electronii produși de semiconductor la formarea perechilor electron – gol sunt utilizați pentru reducerea oxigenului atmosferic deoarece oxigenul atmosferic este mai ușor de redus decât molecula de apă. Astfel, oxigenul atmosferic este redus la radicalul anionic O<sub>2</sub><sup>-</sup> care, la rândul său, se atașează de radicalul peroxil. Va rezulta un compus organic instabil care conține cel puțin patru oxigeni și care va descompune molecula organică până la CO<sub>2</sub> și H<sub>2</sub>O [74].

În general, moleculele organice sunt mai dispuse oxidării decât apa. Prin urmare, când concentrația de compuși organici este mare, este foarte probabil ca creșterea generării de goluri să determine reacția directă cu compușii organici decât oxidarea apei cu producerea radicalilor liberi de hidroxil. În acest caz golurile sunt efectiv “vânate” înainte de a avea posibilitatea recombinației cu electronii [74].

Ultimele cercetări au arătat că  $\text{TiO}_2$  nu este sensibil doar la radiația UV, el putând fi activat chiar și de radiația din domeniul VIS (lungime de undă mai mare de 450 nm). În acest caz are loc, de exemplu, conversia  $\text{NO}$  în  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  și  $\text{N}_2\text{O}$ . Cercetătorii consideră că are loc formarea  $\text{Ti}^{3+}$  prin introducerea unei vacanțe de oxigen în  $\text{TiO}_2$  [74].

### 2.2.2. Hidrofilitatea

Mecanismul care stă la baza creșterii hidrofilității suprafețelor compozite cementoase cu conținut de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$ , în condiții de expunere la acțiunea razelor UV poate fi explicat pe baza creșterii grupărilor hidroxil ( $\text{OH}^-$ ), fenomen identificat prin fotospectroscopie de raze X (XPS), spectroscopie infraroșu Fourier (FTIR) sau rezonanță nucleară magnetică (NMR) și prezentat schematic în figura 2.4. [7, 72, 74].

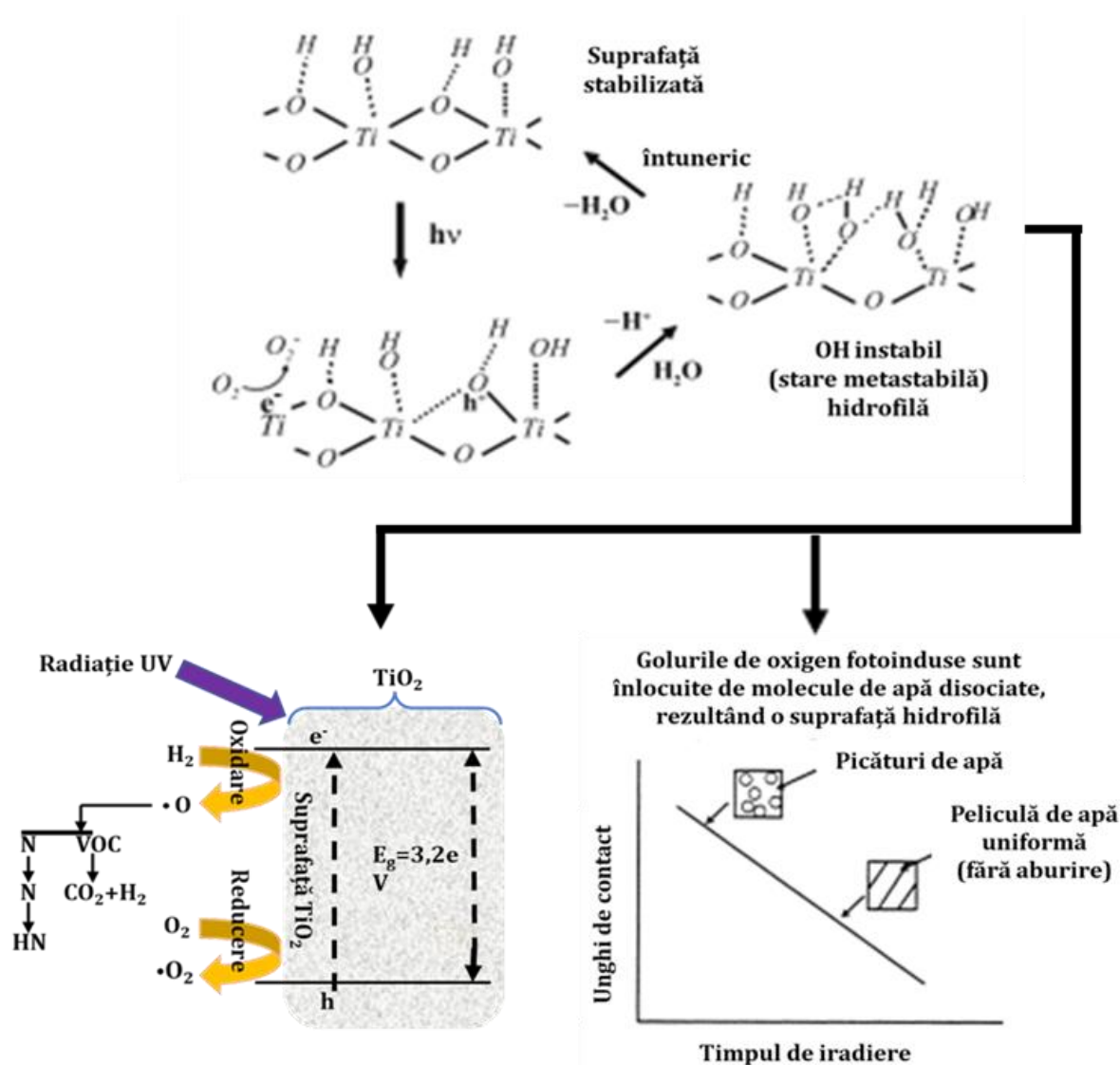


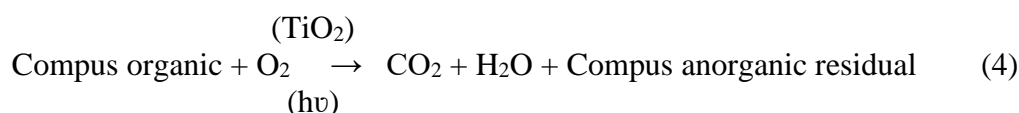
Fig. 2.4. Reprezentare schematică a fotoactivării suprafeței cu modificarea numărului de grupări hidroxil, sub acțiunea razelor UV (tranziția suprafeței la o stare metastabilă prin fotoactivare) și, în consecință, inducerea celor două mecanisme care contribuie la realizarea capacității de self-cleaning: reacțiile de oxido-reducere și creșterea hidrofilității

Tranziția suprafeței, sub influența radiației UV, într-o stare termodinamică metastabilă este rezultatul coexistenței a formelor de apă moleculară și apă disociată.

În general, sub acțiunea razelor UV, dioxidul de titan fiind un semiconductor cu un decalaj de bandă de aproximativ 3,0 eV, în prezența luminii UV a cărei lungime de undă este în jur de 400 nm, prin absorbția de energie, generează electroni ( $e^-$ ) și goluri ( $h^+$ ) (Ec. 1). Electronii tind să reducă cationul Ti (IV) la ionul Ti (III) (Ec. 2), iar golurile oxidează anionii  $O_2^-$ , conform (Ec. 3). Acest proces va elibera oxigenul creând vacanțe pe suprafața dioxidului de titan, vacanțe care dau posibilitatea legării moleculelor de apă cu eliberarea grupărilor hidroxil ( $OH^-$ ).



Capacitatea de oxidare a golurilor ( $h^+$ ) fiind mai mare decât capacitatea de reducere a electronilor ( $e^-$ ), iar pe suprafața fotocatalizatorului existând un singur strat de molecule de  $H_2O$  adsorbite, se formează grupări hidroxil ( $OH^-$ ). Aceste grupări hidroxil fiind puternic oxidante, reacționează cu moleculele de natură organică producând radicali liberi de tip peroxy, care vor reacționa cu oxigenul molecular într-o înlănțuire de reacții până la produșii finali  $CO_2$  și  $H_2O$ . Pe de altă parte electronii ( $e^-$ ) reduc oxigenul la radicalul liber  $O_2^-$  care va reacționa cu moleculele de peroxy rezultate pe parcursul reacției dintre grupările hidroxil și moleculele organice, conducând în final tot la o înlănțuire de reacții până la produșii finali  $CO_2$  și  $H_2O$ , ca reacție generală putând fi scrisă (Ec. 4) [64-72]:



În cazul suprafețelor compozite cementoase cu conținut de  $TiO_2$ , literatura de specialitate indică și faptul că golurile fotogenerate ( $h^+$ ) determină creșterea lungimii legăturilor din cadrul rețelei de  $TiO_2$  (fig. 2.4., sus), aducând suprafața într-o stare metastabilă care permite adsorbția apei moleculare, simultan cu formarea de noi grupări hidroxil și eliberarea unui proton [74, 84]. Cercetările consideră că aceste grupări hidroxil generate sunt mai puțin stabile din punct de vedere termodinamic, prin urmare suprafața va permite aplatizarea picăturii de apă pentru a acoperi o zonă mai mare în scopul stabilizării [74, 84, 85].

În consecință, la nivelul suprafeței cementoase având loc reacțiile de oxido-reducere al căror mecanism este prezentat în figura 2.4., stânga jos.

În ceea ce privește hidrofilitatea, literatura de specialitate precizează totodată și influența pe care rugozitatea suprafeței și omogenitatea acesteia o au asupra unghiului de contact dintre picătura de apă și suprafață și indică modurile prin care ecuația lui Young (Ec. 5.) este modificată prin introducerea factorului de corecție pentru rugozitate de către Wentzel (Ec. 6) și a corecției lui Cassie pentru situația unei suprafețe eterogene cu două faze (faza 1 și faza 2) (Ec. 7) pentru omogenitate [74, 86-88].

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta \quad (5)$$

$$\cos\theta' = v \cos\theta \quad (6)$$

$$\cos\theta = f_1 \cos\theta_1 + f_2 \cos\theta_2 \quad (7)$$

unde:  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{LV}$  sunt energiile libere la interfață, pe unitatea de arie, la contactul solid-gaz, solidlichis, respective lichid-gaz;  
 $\cos\theta$  este unghiul de contact,  $v$  reprezintă rugozitatea ca raportul dintre suprafața reală și suprafața aparentă;  
 $f_1$  și  $f_2$  sunt fracțiunile de fază 1 și fază 2 în suprafața eterogenă;  
 $\theta_1$  și  $\theta_2$  sunt unghiurile de contact care s-ar înregistra pentru suprafețe omogene din fază 1, respectiv fază 2.

O suprafață mai hidrofilă, mai prietenoasă cu apa, prezintă următoarele caracteristici:

- picătura de apă se întinde pe suprafață și astfel, în loc să fie zone libere de apă și zone în contact cu apa, se formează un film continuu de apă. În condiții normale, sub acțiunea gravitației, unele picături cad, se rostogolesc sau se scurg pe suprafață, preluând particulele de murdărie, iar alte picături, fiind mai mici, mai ușoare, nu ajung să cadă, rămân pe suprafață și, în final se evaporă. Un film continuu de apă este mai greu, deci cu siguranță va aluneca pe suprafață, sub acțiunea forței gravitaționale, preluând toate particulele de murdărie întâlnite în drum. Prin urmare, este avantajos să se formeze pe suprafață un film continuu de apă, cazul suprafețelor hidrofile, pentru că astfel are loc o creștere a capacității de curățare a acestora.
- picătura de apă în contact cu o suprafață hidrofilă, se aplatizează (scade unghiul de contact), astfel zona de interfață apă – suprafață este mai mare. Implicit, potențialul de absorbție a apei în porii suprafeței este mai mare, prin urmare, absorbția de apă la suprafață este un indicator indirect al gradului de hidrofilitate.
- pe de altă parte, și în funcție de rugozitatea suprafeței, formarea filmului de apă diferă foarte mult. Pe o suprafață pot să existe concomitant mai multe fenomene: umplerea porilor deschiși cu apă, creșterea în grosime a filmului de apă și alunecarea filmului de apă sub influența rezultantei forțelor gravitaționale și de frecare. Deși inițial s-a încercat realizarea unei corespondențe cu referințe din literatura de specialitate alte pentru alte materiale (cărămidă ceramică, piatră naturală, marmură), s-a

ajuns la concluzia că aceste situații nu sunt comparabile și, așa cum indică și literatura de specialitate, este practic imposibil de comparat fenomenele care au loc pe două suprafețe din materiale diferite [75, 89].

În consecință, suprafețele cementoase compozite cu nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  au capacitatea de a reduce unghiul de contact, de la  $20\text{-}30^\circ$ , cât este în mod obișnuit, până la aproape  $0^\circ$  cât se consideră reprezentativ pentru o suprafață ideală, superhidrofilă (fig. 2.5.) [85].

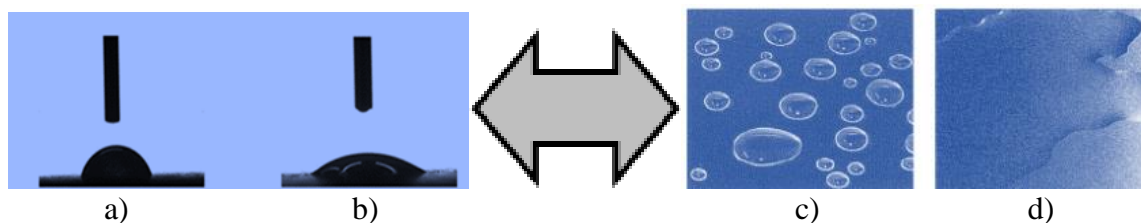


Fig. 2.5. Reprezentare schematică a scăderii unghiului de contact în cazul suprafețelor hidrofile a) picătura de apă pe suprafața neactivată UV; b) picătura de apă pe suprafața devenită hidrofilă prin activare UV; c) picături de apă pe suprafața neactivată UV; d) film de apă pe suprafața devenită hidrofilă prin activare UV

Conform literaturii de specialitate, un unghi de contact care tinde spre  $0^\circ$  indică o suprafață superhidrofilă [85, 90].

Fie că este vorba de evaluarea hidrofilității, sau a opusului acesteia, hidrofobitatea suprafețelor, literatura de specialitate indică în principiu două metode de evaluare: metoda directă de măsurare a unghiului de contact a picăturii de lichid cu suprafața [75, 89, 91], respectiv metoda indirectă de determinare a absorbției de apă pe suprafață [73, 75, 89], care specifică că umectabilitatea ridicată (indusă fotochimic) va determina un potențial ridicat de absorbție a apei pe suprafață.

Unele referințe indică și o metodă care descrie umectabilitatea dinamică a suprafeței prin analiza și reprezentarea grafică a variației unghiului de contact al probei analizate comparativ al matorului [92].

În ceea ce privește evaluarea hidrofilității suprafeței compozitelor cementoase cu adaos de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$ , în literatura de specialitate au fost raportate rezultate concludente. Astfel, Husken et al. [93] a recomandat introducerea nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  în matricea cementosă prin amestecarea acestora în apa de preparare. Irie și Hashimoto [74], arată că unghiul de contact al apei cu suprafața este influențat pe de o parte de temperatura ambientală, crescând odată cu creșterea acesteia, lucru confirmat și de Chenxi et al. [94], iar pe de altă parte unghiul de contact este mai mare în condiții de vacuum ( $10^{-6}$  Torr) comparativ cu expunerea la presiune atmosferică. Unghiul de contact este influențat și de activarea suprafeței prin expunerea la acțiunea razelor UV, unghiul de contact al apei cu suprafața suferind creșteri, respectiv scăderi concomitent cu creșterea timpului de expunere la UV, respectiv lipsa acțiunii razelor UV, un efect similar obținându-se și în cazul în care suprafața menținută în condiții de întuneric este activată ultrasonic.

Până nu de mult s-a considerat că aceste compozite cimentoase sunt destinate exclusiv utilizării la exterior din cauza nevoii de radiație solară care prin conținutul de UV să activeze nanoparticulele de  $\text{TiO}_2$ .

În prezent, cercetările au arătat că și în condiții de interior, o minimă radiație de  $1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  provenită de la un tub fluorescent este suficientă pentru obținerea efectului fotocatalitic [74].

### 2.2.3. Degradarea Rodaminei B

Rodamina B, sau 9-(2-carboxifenil)-6-dietilamino-3-xanthenilidene]-clorură de dietilammonium (fig. 2.6.), este un compus organic cu formula  $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$ , utilizată adesea ca și colorant în industria textilă dar și drept colorant marcator în apă pentru a determina viteza și direcția fluxului și a transportului. Coloranții (soluții apoase sau nu) de rodamină pot fi detectați ușor și ieftin cu fluorometre, spectrometre fiind astfel utilizați în biologie, biotehnologie, microscopie, etc.

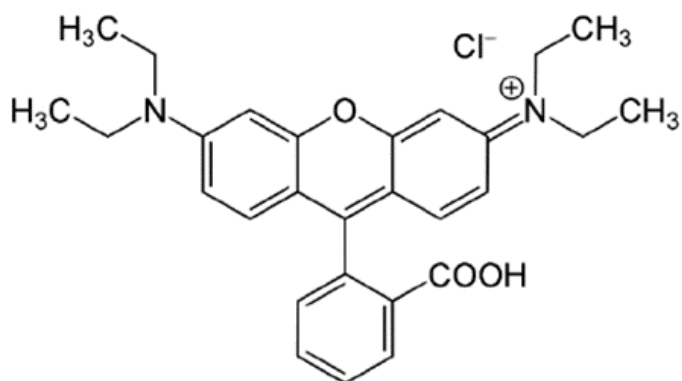


Fig. 2.6. Formula chimică a Rodaminei B

Pentru evidențierea capacității de self-cleaning, cercetările din literatura de specialitate indică mai multe metode de testare, dintre care metoda pățării cu Rodamina B (RhB) este cea mai frecventă.

Cercetările au indicat că pentru o bună capacitate de degradare a RhB, compozitul cementos este important să conțină  $\text{TiO}_2$  de dimensiuni nanometrice [95], mult mai activ decât aceeași compoziție cu conținut de  $\text{TiO}_2$  de dimensiuni micrometrice.

Degradarea fotocatalizată, în prezența  $\text{TiO}_2$ , a RhB este un proces care se bazează pe formarea ionilor moleculari  $\text{RhB}^{++}$  și formarea  $\text{O}_2^-$ , specii înalt reactive care vor determina degradarea moleculei organice [95-97]. Principiul acestei metode este relativ simplu: suprafața epruvetei testate este pătată cu o soluție apoasă de rodamina B, după care este expusă acțiunii razelor UV, prin combinarea sau nu cu acțiuni suplimentare, de exemplu ploaie artificială. Sunt identificați indicatori măsurabili care exprimă gradul de pătare / curățare a suprafeței, care sunt comparați [95, 98, 100]. Standardul UNI 11259 reglementează acest test indicând cantitatea de soluție apoasă de rodamină B aplicată pe suprafață  $0,05 \text{ g}/\text{dm}^2$ , iar ca indicator măsurabil, măsurarea gradului de colorare [98].

În literatură există atât raportări care respectă acest standard, cât și raportări ale unor teste efectuate cu abateri de la UNI 11259, mai ales în ceea ce privește concentrația soluției de rodamina B (0,5 g/l, respectiv 1 g/l) [98].

Utilizând metoda standardizată sau metode modificate, rezultatele cercetărilor efectuate au indicat: - decolorarea cu 20% după expunere 1 minut și cu 75-95% după expunere timp de 4 ore la acțiunea razelor UV (conform Raportul Institutului de Tehnologie Chimică, Praga, (UNI75)) [98];

- dependența performanței de self-cleaning de caracteristici ale dioxidului de titan utilizat, mărimea granulelor, distribuția granulometrică, tipul, structura cristalină și raportul celor trei structuri cristaline (rutil - structură cristalină tetragonală, anatase – structură cristalină tertragonală și brukit – structură cristalină ortorombică) [85, 95, 101];

- nealterarea eficienței fotocatalitice a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  în urma unor cicluri de îmbătrânire accelerată efectuate asupra compozitelor cementoase [99], expunerea probelor la cicluri de îmbătrânire accelerată care simulează o perioadă de 5 ani în condiții climaterice tipice nordului Danemarcei, observându-se o bună comportare și durabilitatea acestei proprietăți [95, 101];

- creșterea performanțelor în ceea ce privește capacitatea de autocurățare, odată cu creșterea conținutului de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$ , în intervalul 0%-3% [100];

- Zhang et al. [102], indică pe de o parte creșterea efectului self-cleaning odată cu creșterea timpului de acțiune a razelor UV, eficiența pe termen lung a acestei performanțe, pentru compozite cementoase cu conținut de până la 6%  $\text{TiO}_2$ , totuși recomandând păstrarea dozajului de  $\text{TiO}_2$  la maxim 2%;

- de asemenea, se indică o posibilă reducere a performanțelor odată cu creșterea duratei de iradiere, performanțe care sunt ulterior recuperate imediat ce epruveta este supusă acțiunii ciclurilor umed-uscat, ploii artificiale, deci îndepărtării prin spălare a produșilor de reacție de pe suprafață [102];

#### 2.2.4. Degradarea albastrului de metilen

Albastrul de metilen, sau clorură de metiltioniniu, cu formula  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$  (fig. 2.7.), este un compus fotosensibil, cu numeroase utilizări în medicină, chimie (indicator redox), biochimie, industrie.

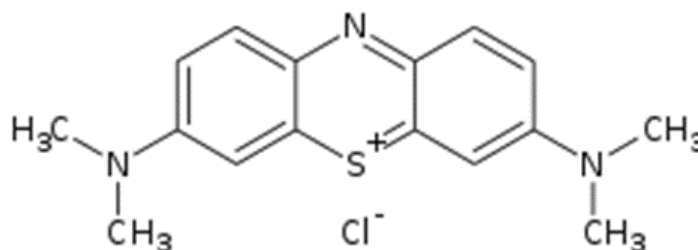
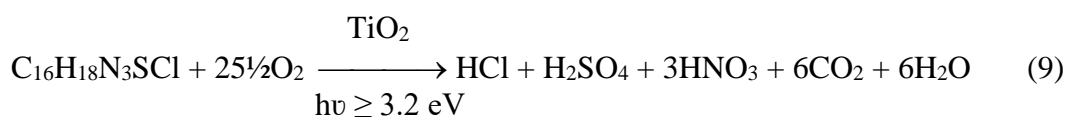
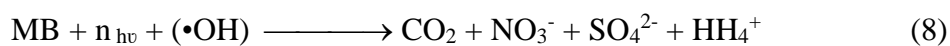
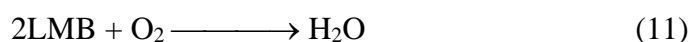


Fig. 2.7. Formula chimică a albastrului de metilen

În prezența oxigenului atmosferic și a mediului alcalin, mecanismul de degradare a albastrului de metil (MB) este prin oxidare până la descompunerea totală (Ec. 8, 9):



Teoretic, MB poate să mai prezinte o formă de reacție, reductivă, prin reducerea sa la forma leuco LMB (Ec. 10), urmată rapid de oxidarea și reconversia la MB cu eliberare de apă (Ec. 11). Totuși, acest comportament are loc în condiții anaerobe, iar în cazul testării capacității de autocurățare a compozitelor cementoase acest fenomen este neglijabil.



Cercetările au confirmat degradare intensă a albastrului de metilen în prezența fotocatalitică a  $\text{TiO}_2$  (fig. 2.8) [7].

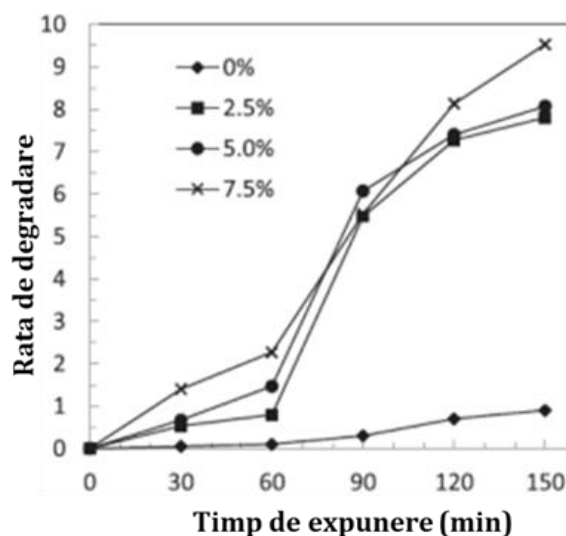


Fig. 2.8. Degradare intensă a albastrului de metilen în prezența fotocatalitică a  $\text{TiO}_2$

### 2.2.5. Aspecte privind poluarea și compoziția gazelor de eșapament

Gazele de eșapament conțin patru categorii de substanțe: hidrocarburi, monoxid de carbon (CO), oxizi de azot (NOx) și particule solide.

Hidrocarburi sunt benzen  $\text{C}_6\text{H}_6$ , toxică, cu efecte asupra sistemului nervos, potențial cancerigenă la expunere îndelungată, toluen ( $\text{C}_7\text{H}_8$ , toxică, cu efecte mai ales asupra sistemului



nervos, cu efecte halucinogene) și hidrocarburi aromatice policiclice (deosebit de periculoase, cancerigene, rezultate datorită arderii incomplete a amestecului aer – combustibil).

Monoxidul de carbon este, de asemenea un compus toxic, rezultat ca urmare a arderii incomplete a combustibililor.

Monoxidul de azot (NO) este un gaz toxic, cancerigen, iar dioxidul de azot (NO<sub>2</sub>) este un gaz iritant care, în combinație cu apa, provoacă ploii acide.

Particulele solide sunt alcătuite din molecule de carbon care se combină cu alți compuși chimici (hidrocarburi, sulfizi, azotați, metale) și în funcție de mărime formează fumul negru sau funinginea.

Efectele particulelor asupra organismului uman sunt nocive, acestea provocând alergii, iritația ochilor precum și inflamarea căilor respiratorii. Inhalarea pe termen lung a particulelor are efect cancerigen. Conform literaturii de specialitate, cel mai mare pericol în gazele de eșapament ale automobilelor îl reprezintă particulele dure (cenușa sau funinginea) deoarece acestea sunt purtătoare de substanțe cancerigene, mutagene [61].

Pe lângă efectul deosebit de grav asupra sănătății populației, gazele de eșapament, mai ales funinginea, are și consecințe negative economice și estetice deoarece, prin depunerea pe suprafața construcțiilor, afectează aspectul estetic și provoacă costuri ca urmare a necesității reparațiilor și renovărilor, concomitent cu faptul că va constitui un permanent “depozit” de substanțe periculoase pentru sănătate.

### **2.3. Mecanismul biocid și proprietățile antibacteriene**

În 1985, Matsunaga și colab. în primul rând a demonstrat fotocatalitic mecanismul de ucidere a celulelor microbiene din *Saccharomyces cerevisiae* (drojdie), *Lactobacillus acidophilus* și *Escherichia coli* (bacterii) și *Chlorella vulgaris* (alge verzi), în apă [103]. În prezent se cunoaște că, cu energie furnizată mai mare decât diferența de bandă de valență a TiO<sub>2</sub> (energia furnizată de radiația UV), sunt generate perechi de electroni (e<sup>-</sup>) și goluri (h<sup>+</sup>), care, reacționează cu O<sub>2</sub> și H<sub>2</sub>O formând radicali anionici (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) și (OH). Aceste specii oxidative (h<sup>+</sup>, ·(O<sub>2</sub><sup>-</sup>) și (OH)) sunt toate extrem de reactive, contribuind la distrugerea celulelor microorganismelor [104]. Mecanismul de distrugere al microorganismelor este reprezentat schematic în figura 2.9 [103].

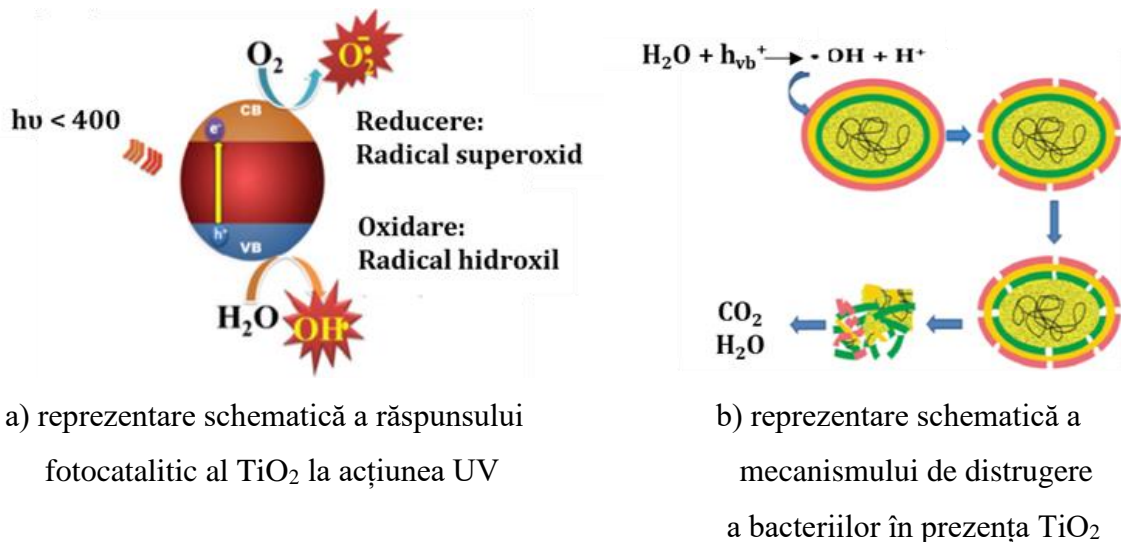
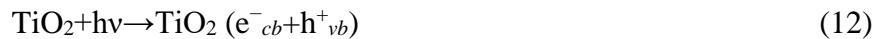


Fig. 2.9. Mecanismul de distrugere al microorganismelor

Mecanismul de distrugere poate fi sintetizat în următoarea succesiune de reacții (Ec. 12-17):



Metode de analiză privind contaminarea cu mucegaiuri și bacterii a materialelor de construcții.

În prezent, prezența și gradul de contaminare a materialelor de construcții cu spori de mucegai sau bacterii, respectiv rezistența acestora la creșterea mucegaiurilor, este analizată prin mai multe metode.

Astfel, se identifică următoarele principii de analiză [105]:

- Metoda tamponării – tamponarea zonei contaminate cu un material steril (bumbac, alte materiale naturale sau poliesterice) pentru a transporta încărcătura microbiologică pe un mediu de creștere și analiză pregătit în prealabil. Studiile au arătat că este o metodă ieftină, la îndemână, potrivită chiar și pentru zonele în care accesul este dificil, dar rezultatul este influențat de îndemânarea și experiența operatorului și de tipul de material de tamponare utilizat [106-111].
- Eșantionarea în vrac – prelevarea unei porțiuni de material de construcție din zona contaminată, urmată de spălarea epruvetei în soluție salină pentru extragerea suspensiei de microorganisme, aceasta urmând a fi analizată prin metode microbiologice specifice. Este, de asemenea, o metodă

frecvent utilizată, mai ales că epruveta de material de construcție prelevată poate fi imediat analizată și la microscop [112-131].

- Metoda benzii adezive – prelevarea microorganismelor de pe suprafața contaminată a construcției prin aplicarea unei benzi adezive care, ulterior, poate fi analizată microscopic sau poate furniza, prin spălarea în soluție salină, o suspensie de microorganisme care să fie analizată prin metode microbiologice specifice. Această metodă se recomandă pentru utilizare mai ales în zonele unde suprafețele contaminate sunt plane [106, 113, 132-135].
- Metoda contactului direct – constă în aplicarea direct pe suprafața contaminată a plăcii cu mediul de cultură. Prin presare un timp suficient, microorganismele de pe suprafața contaminată a construcției vor migra pe suprafața plăcii cu mediul de cultură, eliminându-se astfel posibilitatea unei contaminări accidentale în etapa de transport (de exemplu la prepararea suspensiei de spori în cazul metodelor anterioare). După desprinderea mediului de cultură de pe suprafața contaminată, acesta intră direct în fazele de incubare / analiză microbiologică specific [46, 119, 136-141]. Pe piață există în prezent diverse chituri de testare care au la bază acest principiu, unul dintre ele fiind chitul MicroKount utilizat mai departe în partea experimentală a prezentului studiu.
- Metode analitice – acestea oferă atât un răspuns calitativ cât și o cuantificare cantitativă a gradului de contaminare cu microorganisme, raportând numărul de colonii active CFUs (Colony Forming Units) [106, 137, 142-149].
- Metode chimice – acestea analizează răspunsul activității metabolice și /sau de eliberare a toxinelor specifice, de exemplu a oxidului de azot eliberat ca urmare a activității celulare a microorganismelor [113, 122, 124, 150-154].

În ceea ce privește capacitatea de rezistență a diferitelor materiale de construcții la atacul microorganismelor, cea mai la îndemână metodă este cea adaptată după metoda antibiogrammei utilizată în medicină, și cunoscută ca metoda haloului de inhibiție [155] sau metoda Kirby-Bauer, în prezent standardizată conform AATCC TM147 [156] și AATCC TM30 [157].

Metodologia generală constă în realizarea unui sistem de testare în care, într-un vas Petri se realizează un substrat de mediu nutritiv propice dezvoltării tipului de microorganism pentru care se evaluează rezistența materialului analizat. Pe acest substrat se aplică o mostră (de obicei de forma unei pastile) din materialul de construcție analizat și întreaga suprafață a sistemului (mediu nutritiv + epruveta testată) se contaminează, prin pipetare sau pulverizare, cu o soluție în care se regăsesc spori / bacterii ai microorganismului. După condiționarea întregului sistem în condiții propice creșterii microorganismului (temperatură, umiditate, grad de iluminare, etc), se urmărește apariția haloului de inhibiție și evoluția acestuia în timp. Concomitent, sistemul poate fi analizat prin mijloace microscopice nedistructive.

Necesitatea evaluării unitare a comportamentelor diverselor materiale la acțiunea microorganismelor a condus la elaborarea unor standarde de metodă dedicate precum și a unor metode nestandardizate, dar utilizate frecvent. Astfel, sunt cunoscute standarde de metodă pentru evaluarea calitativă și standarde de metodă pentru evaluarea cantitativă [158].

- ASTM E2149 – prezintă o metodă cantitativă de evaluare a comportamentelor suprafețelor neregulate la acțiunea bacteriilor. Principiul metodei constă în imersia materialului într-o suspensie cu concentrație cunoscută de bacterii și urmărirea evoluției acestei concentrații în timp. Activitatea antimicrobială a materialului se consideră pozitivă odată cu reducerea semnificativă a concentrației suspensiei de bacterii [159].
- ASTM E2180 – prezintă o metodă cantitativă de evaluare a comportamentelor suprafețelor hidrofobe la acțiunea bacteriilor. Principiul metodei constă în realizarea unui pseudo-film de mediu nutritiv pe suprafața materialului, pe care se inoculează bacterii aflate într-o suspensie de concentrație cunoscută și urmărirea evoluției concentrației, comparativ cu un martor [160].
- ISO 22196 - prezintă o metodă cantitativă, în acord cu JIS Z 2801. Principiul acestei metode constă, de asemenea în urmărirea variației concentrației suspensiei de bacterii inoculată pe un mediu nutritiv [161].
- ASTM E1428 – metodă calitativă care prezintă așa numitul “teste al petelor roz”, în care se utilizează o inoculare cu *Streptococcus* *reticulum* și se urmărește apariția punctelor de culoare roz pe suprafața materialului testat [162].
- STAS 12718/1989 oferă posibilitatea cuantificării semicantitative a încărcăturii microbiologice a sistemului, oferind o grilă de cuantificare astfel: 0(-) nici o creștere (steril); 1(+) 1-10 colonii de microorganisme; 2(++) peste 10 colonii de microorganisme; 3(+++) zone cu colonii confluențe; 4(++++) creștere pe toată suprafața [163].
- ISO 27447 – metodă de evaluare a activității antibacteriale a materialelor fotocatalitice semiconductoare, se poate aplica pentru analiza unor material ceramice, fotocatalitice dar nu în cazul materialelor permeabile sau rugoase [164].

#### Rezultate experimentale raportate în literatura de specialitate

Huang și colab. au arătat că metale precum Ag și Cu îmbogățite cu TiO<sub>2</sub> au capacitatea de a reduce rata de supraviețuire a sporilor *Aspergillus Niger*, în condiții de lipsă a radiației luminoase și, cu atât mai mult în condiții de iradiere UV, respective de iradiere UV și prezență a ozonului [165].

Yadav și colab. sintetizează raportările rezultatelor cercetărilor în domeniu, subliniind faptul că microorganismele sunt distruse atunci când ajung cu suprafața fotocatalitică, efectul fiind regăsit atât asupra bacteriilor gram-pozitive cât și acelor gram-negative, endosporilor, fungilor, algelor și virusilor [50, 103].

Sunada și colab. au arătat că membrane celulară este distrusă fotocatalitic în cazul bacteriei *Escherichia coli* [166].

Saito și colab. propun un mecanism de distrugere a bacteriilor explicat prin inhibarea funcției de respirație a acestora odată ce intră în contact cu  $\text{TiO}_2$  [167].

Oguma și colab. propun un mecanism de distrugere a bacteriilor explicat prin distrugerea peretelui celular și inducerea dezordinii la nivel celular în urma contactului microorganismului cu  $\text{TiO}_2$ . Cercetătorii indică o lungime de undă a radiației incidente de fotoactivare a  $\text{TiO}_2$  în intervalul 320-400 nm care produce distrugerii puternice la nivel celular [168].

Gogniat și colab. au arătat că capacitatea de adsorbție a  $\text{TiO}_2$ -ului este corelată pozitiv cu efectul său biocid. Adsorbția a fost asociată în mod constant cu o reducere a integrității membranei bacteriene, așa cum este indicată de citometria în flux. Autorii au sugerat că adsorbția celulelor pe  $\text{TiO}_2$  fotocatalizate este urmată prin pierderea integrității membranei, ceea ce a fost cheia efectului biocid [169].

Mazurkova și colab. au analizat efectul nano- $\text{TiO}_2$  asupra virusului gripal, indicând distrugerea virusului în prezența nanoparticulelor. După 15 minute de incubație, nanoparticulele au aderat pe suprafața exterioară a virusului, spinulele de suprafață ale virusului au fost lipite împreună, și membrana exterioară, de natură lipoproteică, a acestuia a fost ruptă. După 30 de minute gradul de distrugere a crescut, iar după 1-5 ore de incubație virusul care a intrat în contact cu nanoparticulele a fost distrus în totalitate. Se specifică faptul că acest efect depinde de durata de expunere / incubație, concentrația virală și concentrația de nano- $\text{TiO}_2$ . Testele au fost efectuate în trei condiții de iluminare: întuneric, radiație UV și lumina naturală [170].

Adams și colab. au arătat că concentrația de *Bacillus subtilis* și *Escherichia coli* s-a redus de 3,7 ori, respective 2,5 ori, la contactul cu o suspensie de nano- $\text{TiO}_2$ , în condiții de iluminare naturală [171].

Un efect similar asupra *Bacillus subtilis* a fost raportat de Armelao și colab. [172].

Cercetările efectuate de Dedkova și colab. pe probe de material compozite caolinice cu conținut de nano- $\text{TiO}_2$  au indicat efectul biocid al acestora în prezența *Escherichia coli*, *Enterococcus faecalis* și *Pseudomonas aeruginosa*, după 2 zile de la expunere la lumină artificială [173], raportarea fiind în concordanță și cu Gurr care apreciază că efectul antibacterial al compozitelor cu  $\text{TiO}_2$  se manifestă în prezența luminii naturale, fără a fi neapărat necesară fotoactivare UV [174].

Studiul realizat de Hamdany a arătat că, analizând comportamentul a două compoziții cementoase cu 3%, respectiv 5% nano- $\text{TiO}_2$  de tip Aeroxide P25, în contact cu E-coli, acestea au fost capabile să reducă rata de viabilitate a bacteriilor, după 24 de ore de la contaminare, cu 60%, respectiv 70% [175].

Concluzia acestor cercetări, în concordanță cu raportări ale colectivelor Davidson și colab., Lorenzetti și colab. și Peng și colab., a fost că suprafețele cementoase composite cu conținut de nano-TiO<sub>2</sub> au capacitatea de inhibare a creșterii biofilmului, distrugând bacteriile E-coli cu care vin în contact [176-178]. Explicația acestei capacități ar fi, în conformitate și cu raportările făcute de Daly și colab., Carre și colab. și Kubacka și colab., care afirmă că, prin formarea de radicali liberi și anioni puternic oxidați prin fotoactivarea nano-TiO<sub>2</sub> (OH<sup>-</sup> și O<sub>2</sub><sup>-</sup>), la nivel celular sunt distruse componente plasmatice precum ADN, ARN, lipide, proteine, iar membrane celulară este ruptă [179-181].

Prin urmare, pe baza raportărilor din literatura de specialitate, s-a considerat că teste aprofundate sunt de interes privind comportamentul și capacitatea de rezistență a suprafețelor compozite cementoase cu nano-TiO<sub>2</sub> la acțiunea mușcăiurilor și bacteriilor.

În acest scop s-au selectat 2 dintre cele mai frecvente tipuri de mușcăi, respectiv *PENICILLIUM EXPANSUM* (P.E.) și *ASPERGILLIUS NIGER* (A.N.) și 4 dintre cele mai frecvente tipuri de bacterii, *ESCHERICHIA COLI* (E.C.), *PSEUDOMONAS AERUGINOSA* (P.A.), *STAPHYLOCOCCUS AUREUS* (S.A.) și *STREPTOCOCCUS PYOGENES* (S.P.).

## 2.4. Proiectarea și realizarea compozitelor cementoase cu TiO<sub>2</sub>

Dioxidul de titan a fost utilizat în domeniul construcțiilor pentru a realiza tratamente de autocurățare a diferitelor elemente de construcție și anume: fațade de clădiri, dale exterioare, acoperiri de finisaj, blocuri de drumuri, pavaje din beton, etc., datorită stabilității chimice și a compatibilității lor cu materialele construcțiilor tradiționale [182].

În prezent sunt cunoscute și utilizate trei tehnologii de exploatare a proprietăților nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub>: acoperirea suprafețelor cu soluții pe bază de dispersie de TiO<sub>2</sub>, acoperirea suprafețelor cu un strat superficial de compozit cementos în care este inclus TiO<sub>2</sub> și realizarea unor elemente în totalitate din beton cu TiO<sub>2</sub>.

Conform studiilor raportate în literatura de specialitate, eficiența fotocatalitică cea mai bună este la introducerea nanoparticulelor în strat superficial, fără vibrare (fig. 2.10.) [183].

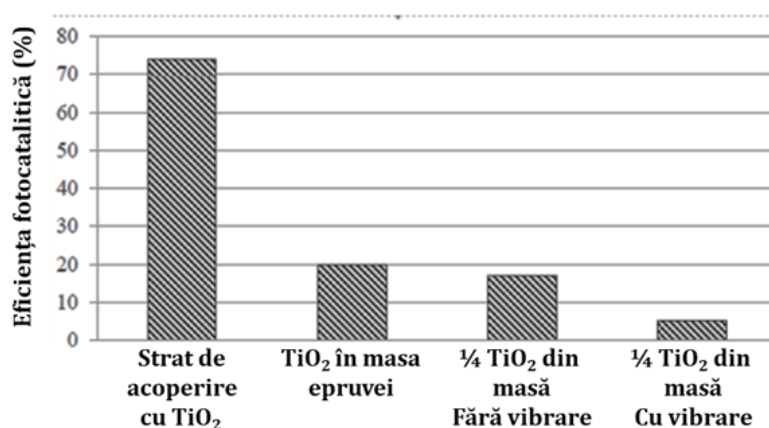


Fig. 2.10. Influența vibrării asupra eficienței fotocatalizării

În general, literatura de specialitate recomandă ca introducerea nano-TiO<sub>2</sub> în compozit să aibă loc prin amestecare uscată împreună cu cimentul, adăugându-se apoi apa de preparare. Avantajele sunt acelea că apa de preparare nu reacționează chimic cu formele cristaline de TiO<sub>2</sub> și nici nu are loc o reacție chimică între nano-TiO<sub>2</sub> și ciment, astfel că, nu este influențat în mod negativ mecanismul de hidratare al cimentului [101].

Mărimea și distribuția granulometrică a pulberii de TiO<sub>2</sub> influențează materialul compozit cementos, astfel că, la Universitate din Milano, Italia, s-au efectuat cercetări folosindu-se pulbere de TiO<sub>2</sub> cu dimensiune micrometrică, m-TiO<sub>2</sub>, respectiv nanometrică, TiO<sub>2</sub>.

Rezultatele obținute au arătat că există avantaje și dezavataje în ambele cazuri [101].

Astfel, dispersia și distribuția în matrice este mai convenabilă în cazul utilizării granulelor de dimensiuni micrometrice, cele nanometrice având tendința să se aglomereze, prin aceasta reducându-se, per total, suprafața reactivă disponibilă inițierii reacțiilor fotocatalitice.

Pe de altă parte, utilizarea granulelor nanometrice este avantajoasă, deși mai dificilă, deoarece compozitul va avea o capacitate mai bună de adsorbție a oxizilor poluanți, aceștia putând pătrunde cu ușurință în aglomerările de nanoparticule.

Cercetările desfășurate până în prezent nu au pus în evidență o influență definitivă a granulometriei particulelor asupra eficienței matricii cementoase îmbogățită cu TiO<sub>2</sub> din punct de vedere a capacității de descompunere a moleculelor poluante și a particulelor de murdărie.

Astfel ar fi de preferat utilizarea particulelor de dimensiuni nanometrice, deoarece acestea însumează atât efectul de descompunere mai eficientă a particulelor poluante, de tipul oxizilor de azot, cât și efectul de superhidrofilitate, scăzând astfel unghiul de contact al apei și creând un film uniform de apă pe suprafețele tratate [73]. În acest fel este împiedicat contactul dintre murdăria exterioară și suprafața însăși ușurând astfel procesul de spălare a particulelor poluante și de murdărie.

Nu este însă de neglijat nici influența luminii de fotoactivare deoarece cercetări au arătat că există diferențe, chiar în cazul păstrării tuturor parametrilor de preparare proiectați, dacă prepararea compozitului are loc la lumina artificială, lumina naturală sau întuneric, sau la același tip de lumină dar cu intensități diferite [5, 101].

Concluzia unanim acceptată este că, pentru fiecare caz în parte este necesară stabilirea cantității optime de nanoparticule de TiO<sub>2</sub> utilizate în compozit, o cantitate suplimentară nemotivându-se economic și de foarte multe ori putând să influențeze negativ unii parametri ai matricii compozite cementoase îmbogățite cu nanoparticule de TiO<sub>2</sub>.

De asemenea, se apreciază că de cele mai multe ori este suficientă doar o acoperire cu un strat de compozit cu proprietăți fotocatalitice pentru creșterea durabilității elementului și realizării efectului de purificare a mediului înconjurător, îmbogățirea cu nanoparticule de TiO<sub>2</sub> a întregii mase a elementului din beton, nefiind motivată (fig. 2.10.).

## 2.5. Influența nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> asupra pastei de ciment

Introducerea nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> în pasta de ciment accelerează procesul de hidratare a cimentului ca urmare a generării hidrosilicaților de calciu C-S-H, dizolvării silicaturii tricalcic (C<sub>3</sub>S) și formării mai multor nuclee de hidratare [9, 10].

Teste efectuate utilizând ciment sulfoaluminat au indicat reducerea timpului de priză cu 66-70% pentru un conținut de TiO<sub>2</sub> de 10% (fig. 2.11.), precum și modificarea curbei căldurii de hidratare (fig. 2.12.), nu atât în ceea ce privește hidratarea timpurie - domeniul de formare timpurie a etringitului – primul pick exotermic, cât mai ales al doilea pick exotermic, ajutând formarea și stabilizarea produșilor cristalini de hidratare. După atingerea primului pick pe diagrama căldurii de hidratare a cimentului sulfoaluminat, particulele nehidratate se hidratează cu o viteză mai mare crescând pe centrul de nucleație reprezentate de nanoparticulele de TiO<sub>2</sub>, încorporându-le și dezvoltându-se o cantitate mai mare de produși de hidratare cristalini [10].

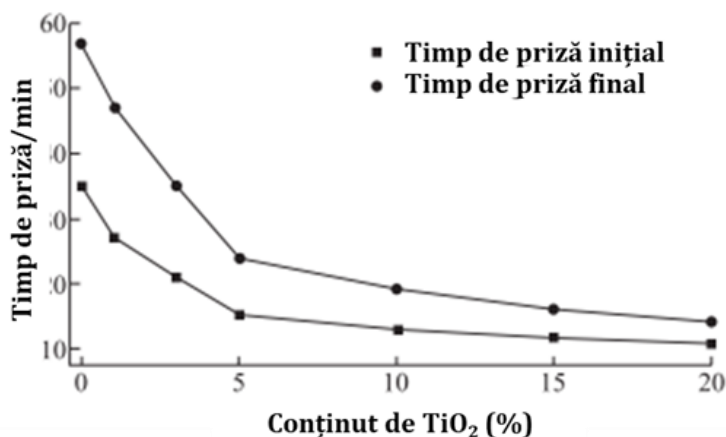


Fig. 2.11. Influența nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> asupra timpului de priză [10]

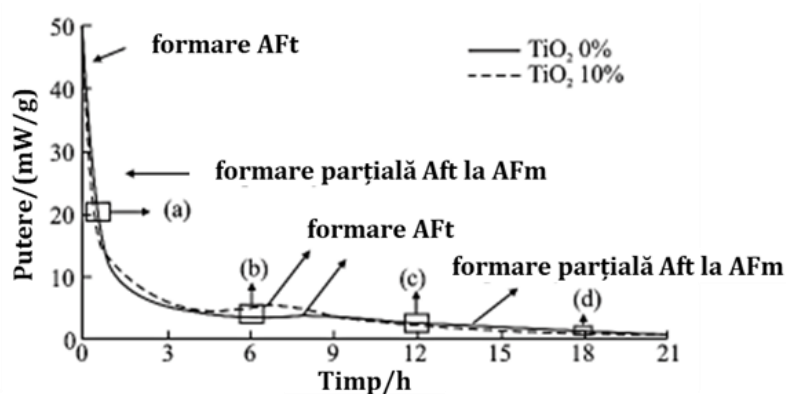


Fig. 2.12. Influența nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> asupra căldurii de hidratare [10]

Scăderea timpului de priză pe măsură ce crește conținutul de TiO<sub>2</sub> (fig. 2.13.) [100].



TiO <sub>2</sub> (%)	Timp de priză inițial (min)	Timp de priză final (min)
0	160	270
0.5	152	268
1	141	257
1.5	134	249
2	120	240
2.5	115	234
3	109	226

Fig. 2.13. Reducerea timpului de priză

Reducerea lucrabilității și a timpului de priză pe măsură ce crește conținutul de nano-TiO<sub>2</sub> din pasta de ciment, se poate explica pe baza unui efect catalizator al nanoparticulelor care funcționează ca potențiale nuclee în reacția de hidratare-hidroliză a cimentului.

Cercetări mai aprofundate au indicat pe de o parte creșterea căldurii de hidratare și pe de altă parte creșterea vitezei de hidratare a cimentului [2, 184], precum și schimbarea orientării structurale a cristalelor CH, respectiv a dimensiunilor [2].

În figura 2.14. este prezentată rata de creștere a căldurii de hidratare a pastei de ciment în care au fost introduse nanoparticule de TiO<sub>2</sub> în diferite procente, iar în figura 2.15., rata de creștere a căldurii de hidratare a pastei de ciment cu adaos de zgură și diferite procente de nanoparticule de TiO<sub>2</sub> [102].

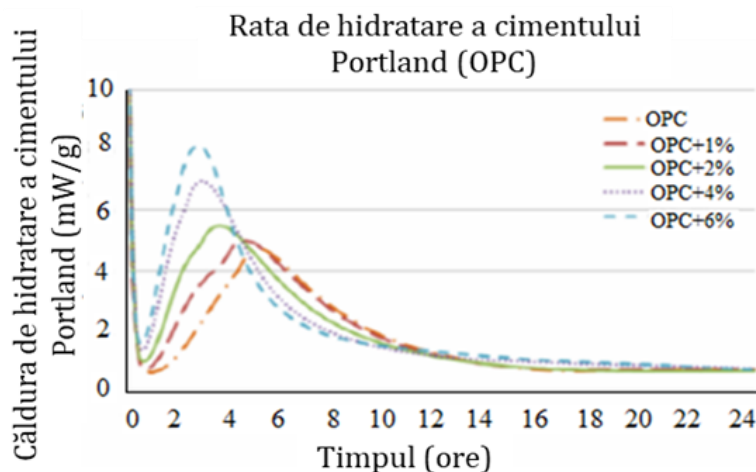


Fig. 2.14. Rata de creștere a căldurii de hidratare a pastei de ciment în care au fost introduse nanoparticule de TiO<sub>2</sub> în diferite procente [102]

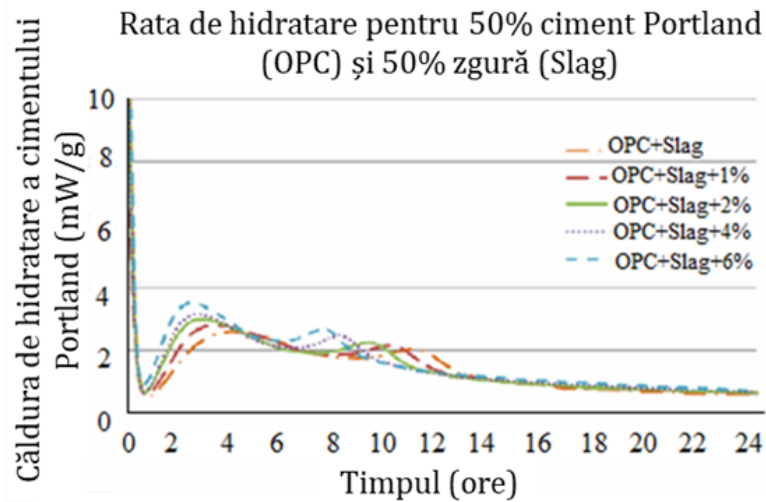


Fig. 2.15. Rata de creștere a căldurii de hidratare a pastei de ciment cu adaos de zgură și diferite procente de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  [102]

## 2.6. Influența nanoparticulelor de $\text{TiO}_2$ asupra mortarului

Reducerea densității și porozității, creșterea variația mecanice datorită formării rapide a produșilor de hidratare și, implicit are loc o influențare a durabilității [9,10].

În toate cazurile din graficele de mai jos, indiferent de temperatura de condiționare și vârstă, rezistențele mecanice cresc până la un conținut de 2%  $\text{TiO}_2$ , după care descresc (fig. 2.16. și fig. 2.17.) [9]. De asemenea, scăderea temperaturii de condiționare influențează în mod negativ rezistențele mecanice pentru toate cazurile 0-5%  $\text{TiO}_2$ .

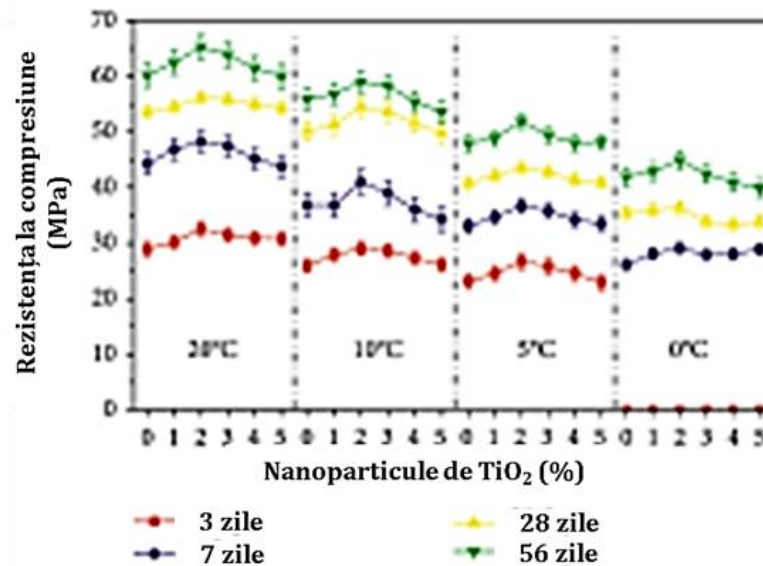


Fig. 2.16. Rezistența la compresiune a probelor de mortar de ciment care încorporează diferite procente de nano- $\text{TiO}_2$

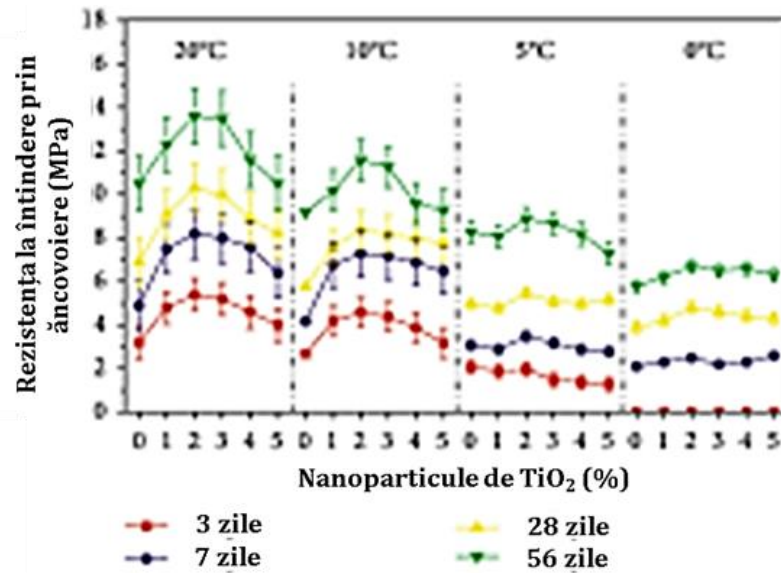


Fig. 2.17. Rezistența la încovoiere a probelor de mortar de ciment care încorporează diferite procente de nano-TiO<sub>2</sub>

În figurile 2.18. și 2.19. se observă reducerea rezistenței la compresiune și la întindere prin încovoiere, odată cu creșterea conținutului de TiO<sub>2</sub> peste 2%, față de proba martor [100], însă, în intervalul 0,5 – 2% TiO<sub>2</sub> acești parametri cresc față de proba martor.

TiO <sub>2</sub> (%)	Rezistența la compresiune (Kg/cm <sup>2</sup> )		
	3 zile	7 zile	28 zile
0	214	300	384
0.5	225	322	404
1	222	317	398
1.5	219	310	391
2	215	304	387
2.5	195	284	368
3	184	279	361

Fig. 2.18. Rezistența la compresiune la 3, 7 și 28 de zile

TiO <sub>2</sub> (%)	Rezistența întindere prin încovoiere (Kg/cm <sup>2</sup> )		
	3 zile	7 zile	28 zile
0	21	32	40
0.5	32	41	50
1	28	37	47
1.5	26	34	45
2	23	33	43
2.5	14	20	33
3	11	15	27

Fig. 2.19. Rezistența la întindere prin încovoiere la 3, 7 și 28 de zile

## 2.7. Influența nanoparticulelor de $\text{TiO}_2$ asupra betonului

În urma înglobării nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$ , în ceea ce privește betonul proaspăt s-au remarcat: creșterea necesarului de apă pentru atingerea consistenței standard a betonului, o scădere a lucrabilității, scăderea timpului inițial și final de priză, accelerarea proceselor de hidratare-hidroliză, creșterea căldurii de hidratare și a vitezei de hidratare a cimentului, reducerea porozității pastei de ciment datorită modificării dimensiunilor și distribuției porilor, modificări microstructurale la producția de hidratare ai cimentului și formarea unei cantități mai mari de gel de hidrosilicat de calciu C-H-S [2, 60, 102, 184]. Fenomenele pot fi explicate atât pe baza faptului că ele pot funcționa ca posibile nuclee de concentrare a produșilor de hidratare cât și pe baza efectului catalizator pe care îl au nanoparticulele asupra reacției de hidratare a cimentului.

La prepararea mortarelor pe bază de ciment cu nano- $\text{TiO}_2$ , un prim efect înregistrat este creșterea cantității de apă necesare pentru obținerea consistenței standard [2].

Referitor la influența cantității de nano- $\text{TiO}_2$  introduse, lucrabilitatea scade pe măsură ce cantitatea de nano-  $\text{TiO}_2$  crește, atât în sistemele compozite realizate ciment simplu cât și amestecat cu zgură. În acest sens, procentul de nanoparticule introdus a fost de: 2% (Salemi et al.); 0.5, 1, 1.5 și 2% (Nazari et al.); 1 și 3% (Li et al.); 1, 3 și 5% (Li et al. și Zhang et al.); 1, 2, 3, 4 și 5% (Jalal et al.), în sisteme de ciment simplu și 5 și 10% în sisteme de ciment amestecat cu zgură (Meng et al.) (fig. 2.20) [182].

Totuși, raportări din literatura de specialitate arată faptul că fluiditatea mortarului pe bază de ciment nu este influențată la înlocuirea cimentului cu maxim 1%  $\text{TiO}_2$ , indiferent dacă la prepararea acestuia s-a utilizat sau nu și zgură [184].

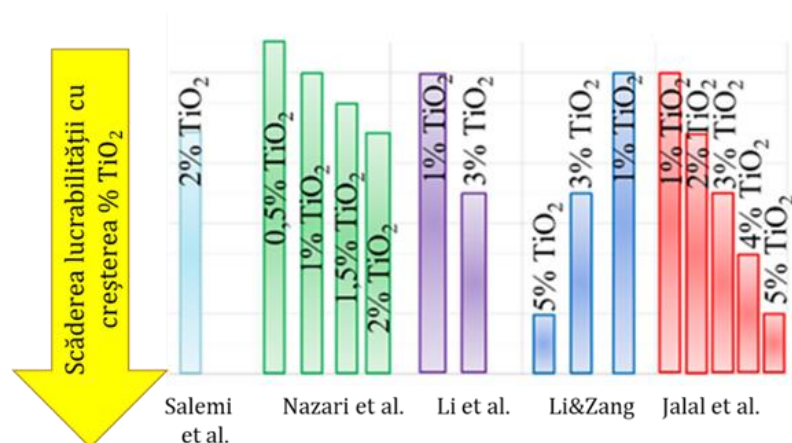


Fig. 2.20. Lucrabilitatea descrește cu creșterea cantității de  $\text{TiO}_2$  (prelucrare după [182])

Utilizarea în amestecul cementos a unei cantități procentuale de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  de 5 și 10% (Lee și Chen et al.), de 0.5, 1, 1.5 și 2% (Nazari et al.) și de 5, 7 și 10% (Essawy et Abd Elhaleem), se observă că timpii de priză (inițial/final) scad pe măsură ce crește cantitatea de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  (fig. 2.21.) [182].

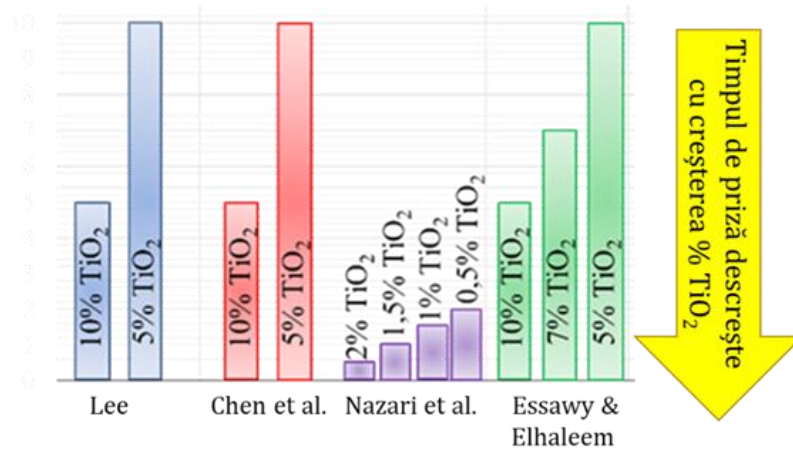


Fig. 2.21. Timpul de priză scade cu creșterea cantității de TiO<sub>2</sub> (prelucrare după [182])

Reducerea lucrabilității și a timpului de priză pe măsură ce crește conținutul de nano-TiO<sub>2</sub> din pasta de ciment, se poate explica pe baza unui efect catalizator al nanoparticulelor care funcționează ca potențiale nuclee în reacția de hidratare-hidroliză a cimentului.

În ceea ce privește influența nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> asupra materialelor cementoase în stare întărită, prin adăugarea sau înlocuirea unei părți de ciment, se poate spune că: datorită dimensiunilor cristalelor CH care sunt mai reduse și formării unei cantități mai mare și mai bine organizată de gel C-H-S, rezistențele mecanice ale mortarului sau betonului întărit sunt îmbunătățite dacă cantitatea de nanoparticule de TiO<sub>2</sub> nu este adăugată în exces, crește rezistența la îngheț-dezghet, crește rezistența la abraziune și crește rezistența la acțiunea agenților chimici [60]. Însă, adăugate în exces, nanoparticulele de TiO<sub>2</sub> determină scăderea performanțelor compozitului comparativ cu proba martor.

Există și cercetări care raportează că, la înlocuirea cimentului cu maxim 1% TiO<sub>2</sub>, fluiditatea mortarului pe bază de ciment nu este influențată în mod semnificativ, chiar dacă a fost utilizată sau nu și zgură la prepararea lui [102].

Există controverse în ceea ce privește **rezistențele mecanice** ale compozitului și anume unele cercetări arată faptul că acestea nu sunt influențate negativ până la maxim de 6% adaos de TiO<sub>2</sub> [102], altele reduc acest prag la 5% și la 3% [2], sau chiar la 1% [184].

Fenomenul de reducere a rezistenței la compresiune a fost explicat prin aglomerarea nanoparticulelor, această aglomerare ducând la modificarea organizării porozității matricei cementoase astfel creindu-se unele “zone de slăbiciune” în masa compozitului.

Un număr mare de cercetări experimentale au indicat că **rezistența la compresiune** crește cu creșterea cantității de nanoparticule, procentul de 1% fiind optim, dar există și relatări conform cărora rezistența la compresiune scade cu creșterea procentului de TiO<sub>2</sub> (fig. 2.22.) [102, 182, 185].

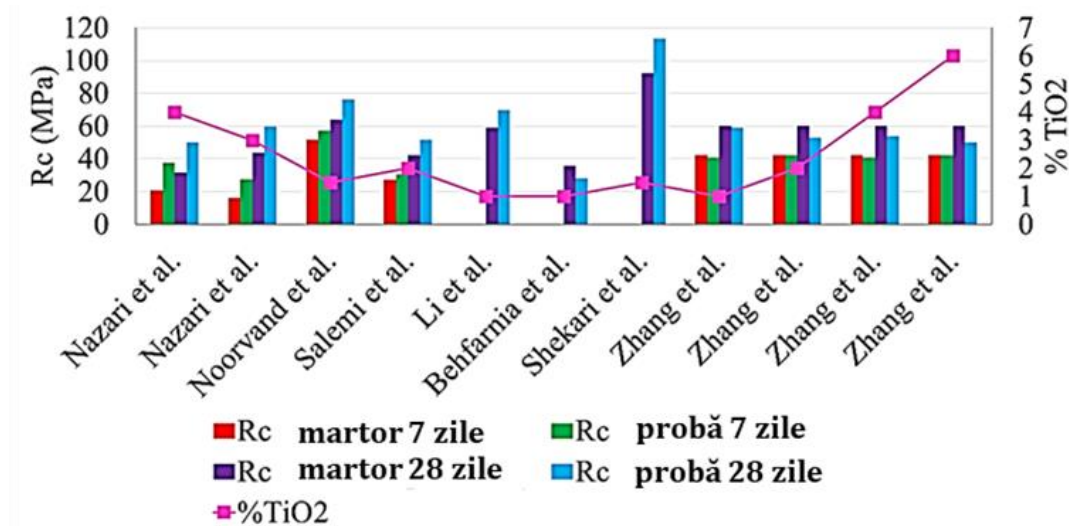


Fig. 2.22. Influența TiO<sub>2</sub> asupra rezistenței la compresiune raportată în literatura de specialitate (prelucrare după [102, 182, 185])

Pe de altă parte, s-a remarcat constant o grăbire a procesului de maturare a betonului. Betonul cu conținut de nanoparticule de TiO<sub>2</sub> a prezentat o mai mică creștere a rezistenței la compresiune în perioada 7 – 28 zile comparativ cu betonul mator, așa cum este prezentat în figura 2.23. [102, 182, 185].

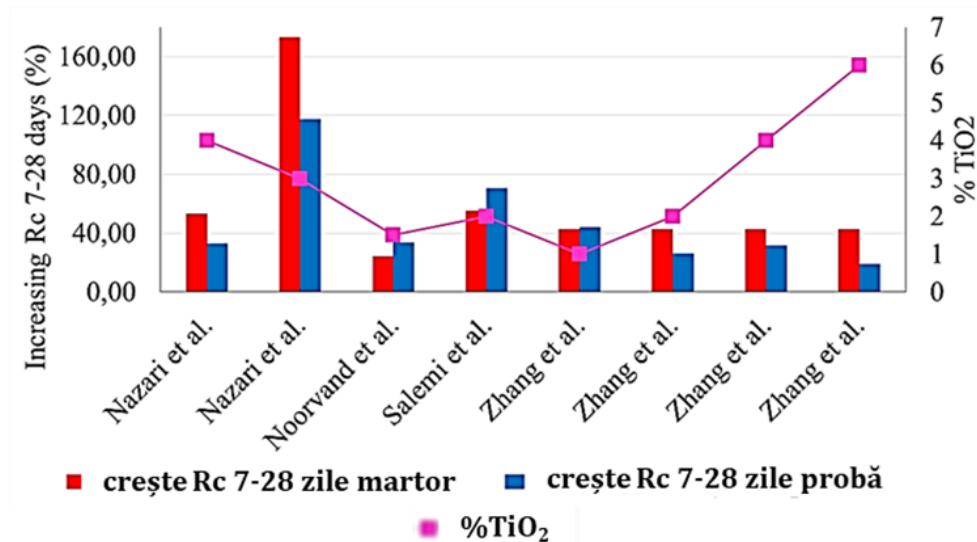


Fig. 2.23. Influența TiO<sub>2</sub> asupra creșterii rezistenței la compresiune în intervalul 7-28 zile (prelucrare după [102, 182, 185])

Conform literaturii de specialitate, viteza de creștere a rezistenței la compresiune la vârste timpurii a fost mai mare ca la vârste mai mari, astfel că un procent de 5% nanoparticule de TiO<sub>2</sub> introduse în compoziție a crescut rezistența la compresiune la 1,3 și 7 zile, dar a redus-o la 28 de zile (w/b=0,5); un procent de 10% nanoparticule de TiO<sub>2</sub> a crescut rezistența la compresiune la 1 și 7 zile, dar a redus-o la 3 și 28 de zile (w/b=0,5).

La un raport de  $w/b=0,4$ , crește rezistența la compresiune cu creșterea conținutului de nanoparticule de  $TiO_2$ , iar la un raport de  $w/b=0,5$  sau  $0,6$ , rezistența la compresiune scade cu creșterea în compoziție a procentului de nanoparticule de  $TiO_2$  [182].

În ceea ce privește rezistența la încovoiere, utilizarea unor cantități de nanoparticule de  $TiO_2$  de 1% și 3% raportate la cantitatea de ciment au crescut rezistența la încovoiere, în timp ce un procent de 5% au scăzut-o, 1% fiind optim.

Rezistența la despicare și încovoiere cresc cu creșterea cantității de nanoparticule, 4% fiind procentul optim.

Rezistențele la întindere prin încovoiere și la despicare crescute sunt raportate și de alți autori, la întărirea în apă 1% fiind procentul optim de nanoparticule de  $TiO_2$ , iar la întărirea în apă de var, 2% fiind procentul optim [182].

Li et al. confirmă experimental creșterea rezistenței la încovoiere la oboseală, 1% fiind procentul optim. În sistem de ciment amestecat cu 10% zgură, utilizarea unor cantități de nanoparticule de  $TiO_2$  de 5% și 10% raportate la cantitatea de ciment, crește rezistența la compresiune la 1 zi și scade rezistența la compresiune la 28 de zile.

Creșterea rezistenței la încovoiere are loc și la amestecul conținând 45% zgură, 3% din cantitatea de ciment fiind procentul optim de nanoparticule de  $TiO_2$  [182].

Evaluând absorbția de apă la vârsta de 28 zile și la vârsta de 90 zile a compozitului cementos cu nano- $TiO_2$ , se observă că pe măsură ce crește cantitatea de nanoparticule introduse are loc reducerea absorbției de apă, 0,5% fiind optimul de adaos de nanoparticule.

Din punct de vedere al absorbției de apă la 7 zile, cantitatea de adaos de nano- $TiO_2$  optim este de 4%.

Totuși, în toate cazurile, absorbția de apă înregistrată la 2 zile arată că adaosul de nano- $TiO_2$  are efect de reducere al acestui parametru [182].

În concluzie, pe baza rezultatelor cercetărilor prezentate în literatura de specialitate, se observă că introducerea nano- $TiO_2$  în matricile cementoase determină modificări ale performanțelor fizico-mecanice, acestea fiind prezentate într-un tabel centralizator (tab. 2.2.).

Tabel 2.2. Tabel centarizator privind influența nano-TiO<sub>2</sub> asupra performanțelor compozitelor cementoase

Autor	% nano-TiO <sub>2</sub> (NT)	Tip material	w/b (%)	Vârsta	Lucrabilitate	Timp de priză	Rezistența la compresiune	Rezistența la încovoiere	Rezistența la despicare	Absorbția de apă	Porozitatea	Permeabilitate la cloruri	Rezistența la abraziune
Noorvand et al. [186]	0%, 0.5%, 1%, și 1.5%	mortar conținând 10%, 20% și 30% cenușă de orez negru netratat (BRHA)	-nespecificat (ns)	7 zile 28 zile 90 zile	scade fluiditatea cu creșterea conținutului de NT		crește cu creșterea conținutului de NT						
Salemi et al. [187]	0% și 2%	beton	ns	28 zile	scade cu creșterea conținutului de NT		crește cu creșterea conținutului de NT			scade cu creșterea conținutului de NT			
Nazari et al. [188]	0%, 0.5%, 1%, 1.5%, și 2%	beton	0,4	ns	scade cu creșterea conținutului de NT		crește cu creșterea conținutului de NT, 1% optim						crește cu creșterea conținutului de NT, 1% optim
Li et al. [189]	0%, 1%, și 3%	beton	0,42	ns	scade cu creșterea conținutului de NT								
Li et al. [190] and Zhang and Li [191]	0%, 1%, 3%, și 5%	beton	0,42	28 zile	scade cu creșterea conținutului de NT		crește cu creșterea conținutului de NT	1% și 3% NT cresc, în timp ce 5% au scăzut, 1% optim				scade cu creșterea conținutului de NT, 1% optim	
Jalal et al. [192, 193]	0%, 1%, 2%, 3%, 4%, și 5%	beton	0,38	7 zile 14 zile 28 zile 90 zile	scade cu creșterea conținutului de NT			crește cu creșterea conținutului de NT, 4% optim	crește cu creșterea conținutului de NT, 4% optim	scade cu creșterea conținutului de NT, 4% optim		scade cu creșterea conținutului de NT, 4% optim	



Tabel 2.2. Tabel centarlizator privind influența nano-TiO<sub>2</sub> asupra performanțelor compozitelor cementoase (continuare)

Autor	% nano-TiO <sub>2</sub> (NT)	Tip material	w/b (%)	Vârsta	Lucrabilitate	Timp de priză	Rezistența la compresiune	Rezistența la încovoiere	Rezistența la despicare	Absorbția de apă	Porozitatea	Permeabilitate la cloruri	Rezistența la abraziune
Senff et al. [194]	0%, 1.3%, 2.6%, și 5.2%	mortar	0,51	ns	momentul de torsiune și randamentul au crescut odată cu creșterea conținutului NT								
Meng et al. [195]	0%, 5%, și 10%	mortar	0,5	1 zi	scade fluiditatea odată cu creșterea conținutului de NT		crește odată cu creșterea conținutului de NT						
				28 zile	scade odată cu creșterea conținutului de NT								
		mortar cu 10% zgură	ns	1 zi 28 zile			crește odată cu creșterea conținutului de NT						
Lee [196]	0%, 5%, și 10%	pastă	0,5	1, 3, 7 zile	scade cu creșterea conținutului de NT		la 5% NT crește						
				28 zile			la 5% NT scade						
				1, 7 zile			la 10% NT crește						
				3, 28 zile			la 10% NT scade						
			0,4	ns	scade cu creșterea conținutului NT crește cu creșterea conținutului NT scade cu creșterea conținutului NT								
		0,50 și 0,6	ns		la 5% NT crește								
Chen et al. [197]	0%, 5%, și 10%	mortar	0,35	3 zile 7 zile 28 zile		crește cu creșterea conținutului de NT	crește cu creșterea conținutului NT				scade cu creșterea conținutului de NT, 10% optim		

Tabel 2.2. Tabel centralizator privind influența nano-TiO<sub>2</sub> asupra performanțelor compozitelor cementoase (continuare)

Autor	% nano-TiO <sub>2</sub> (NT)	Tip material	w/b (%)	Vârsta	Lucrabilitate	Timp de priză	Rezistența la compresiune	Rezistența la încovoiere	Rezistența la despicare	Absorbția de apă	Porozitatea	Permeabilitate la cloruri	Rezistența la abraziune
Nazari et al. [198]	0%, 0.5%, 1%, 1.5%, și 2%	beton	0,4	ns		scade cu creșterea conținutului de NT							
Essawy and Abd Elhaleem [199]	0%, 5%, 7%, și 10%	mortar	ns	ns		scade cu creșterea conținutului de NT	la 5% NT crește la 7% și 10% nu crește semnificativ				la 5% NT scade cu creșterea conținutului de NT la 7% și 10% nu crește semnificativ		
Li et al. [200]	0% și 1%	beton	ns	ns			creșterea rezistenței la compresiune cu creșterea conținutului NT					scade cu creșterea conținutului de NT	
Nazari [201] and Soleymani [202]	0%, 0.5%, 1%, 1.5% și 2%	beton	0,4	7 zile 28 zile 90 zile				crește cu creșterea conținutului NT, 1% optim (la întărire în apă), 2% optim (la întărirea în apă de var)	crește cu creșterea conținutului NT, 1% optim				
Soleymani [203]	0%, 0.5%, 1%, 1.5% și 2%	beton	0,4	7 zile 28 zile 90 zile			crește cu creșterea conținutului NT, 1% optim (la întărire în apă), 2% optim (la întărirea în apă de var)						

Tabel 2.2. Tabel centarlizator privind influența nano-TiO<sub>2</sub> asupra performanțelor compozitelor cementoase (continuare)

Autor	% nano-TiO <sub>2</sub> (NT)	Tip material	w/b (%)	Vârsta	Lucrabilitate	Timp de priză	Rezistența la compresiune	Rezistența la încovoiere	Rezistența la despicare	Absorbția de apă	Porozitatea	Permeabilitate la cloruri	Rezistența la abraziune
Soleymani [204]	0%, 0.5%, 1%, 1.5% și 2%	beton	0,4	7 zile 28 zile 90 zile					crește cu creșterea conținutului NT, 1% optim (la întărire în apă), 2% optim (la întărirea în apă de var)				
Li et al. [205]	0%, 1% și 3%	beton	0,42	28 zile				crește cu creșterea conținutului NT, 1% optim					
Nazari and Riahi [206-207]	0%, 1%, 2%, 3%, 4% și 5%	beton	0,4	2 zile			crește cu creșterea conținutului NT, 4% optim	crește cu creșterea conținutului NT	crește cu creșterea conținutului NT	crește cu creșterea conținutului NT			
				7 zile 28 zile									
Senff et al. [208]	0% și 5%	mortar	ns	28 zile			crește cu creșterea conținutului de NT						
Behfarinia et al. [209]	0%, 1%, 2%, 3%, 4% și 5%	mortar	ns	28 zile			scade cu creșterea conținutului de NT			scade cu creșterea conținutului de NT, 4% optim			
		beton											
Mohammadi și colab. [210]	0%, 2.5%, 5% și 10%	pastă	ns	ns			crește cu creșterea conținutului de NT				scade cu creșterea conținutului de NT		

Tabel 2.2. Tabel centarlizator privind influența nano-TiO<sub>2</sub> asupra performanțelor compozitelor cementoase (continuare)

Autor	% nano-TiO <sub>2</sub> (NT)	Tip material	w/b (%)	Vârsta	Lucrabilitate	Timp de priză	Rezistența la compresiune	Rezistența la încovoiere	Rezistența la despicare	Absorbția de apă	Porozitatea	Permeabilitate la cloruri	Rezistența la abraziune
Shekari și Razzaghi [211]	0% și 1.5%	beton cu 15% metacaolin (MK)	ns	28 zile			crește cu creșterea conținutului de NT		crește cu creșterea conținutului de NT	scade cu creșterea conținutului NT		scade cu creșterea conținutului NT	
Farzadnia și colab. [212]	0%, 1%, 2% și 3%	mortare cu 5% fum de silice (SF)	0,35 și 0,2	28 zile			crește cu creșterea conținutului de NT, 2% optim (la întărirea în apă de var)			scade cu creșterea conținutului NT, 2% optim			
Nazari și Riahi [207], [213-214]	0%, 1%, 2%, 3% și 4%	beton cu 45% zgură	ns	7 zile 28 zile 90 zile			crește cu creșterea conținutului NT, 3% optim	crește cu creșterea conținutului NT, 3% optim	crește cu creșterea conținutului NT, 3% optim		scade cu creșterea conținutului NT, 3% optim		
He and Shi [215]	0% și 1%	mortar	ns	ns								scade cu creșterea conținutului de NT	
Nazari [201]	0%, 0.5%, 1%, 1.5%, și 2%	beton	0,4	7 zile 28 zile 90 zile						scade cu creșterea conținutului de NT, 0.5% optim			
Soleymani [216, 217]	0%, 0.5%, 1%, 1.5%, și 2%	beton	0,4	7 zile 28 zile 90 zile						crește cu creșterea conținutului de NT scade cu creșterea conținutului de NT, 0.5% optim			
Jalal [218]	0%, 1%, 2%, 3% și 4%	beton cu 45% zgură	ns	7 zile 28 zile 90 zile						scade cu creșterea conținutului de NT, 3% optim			

## 2.8. Concluzii

Există controverse și în ceea ce privește proporția optimă de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  în beton, în ceea ce privește modul de introducere a acestora în amestec și anume ca adaos sau ca substituent al unei părți de ciment, sau în ceea ce privește rezistența la carbonatare a betonului și adâncimea de carbonatare. Având în vedere aceste controverse este evident faptul că pentru realizarea unui material compozit cementos cu adaos de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  preliminar, este necesară pe lângă stabilirea unei cantități optime de nanoparticule astfel încât să nu fie afectate rezistențele mecanice ale materialului și o analiză a modului de introducere a acestor nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  și anume ca adaos cu păstrarea cantității inițiale de ciment constatate sau prin înlocuirea unei cantități de ciment.

Astfel, prin metodologia de lucru s-a încercat și elucidarea acestor controverse.

# CONTRIBUȚIA PERSONALĂ

## CAPITOLUL 3

### IPOTEZA DE LUCRU/OBIECTIVE

Activitatea de cercetare s-a desfășurat în cadrul laboratorului INCD-URBAN INCERC, sucursala Cluj-Napoca și în cadrul laboratoarelor Universității Tehnice din Cluj-Napoca.

În cadrul programului experimental s-a realizat pasta de ciment alb cu nanoparticule de  $\text{TiO}_2$ , material compozit cementos cu proprietăți de auto-curățare, datorită proprietăților fotocatalitice ale nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  în prezența radiațiilor UV, apoi s-au efectuat diferite teste de laborator pentru a demonstra proprietățile fizico-mecanice, capacitatea de self-cleaning precum și rezistența la acțiunea microorganismelor a acestui material.

Ulterior s-au realizat mortare pe bază de ciment alb cu conținut de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  ca substituent a unei părți din masa cimentului și în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  ca adaos la cantitatea de ciment, apoi s-au realizat microbetoane pe bază de ciment alb cu conținut de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  ca substituent a unei părți din agregate.

Primul obiectiv propus pentru realizarea acestor materiale a fost atât stabilirea materiilor prime care intră în compoziția acestora cât și stabilirea cantităților de materii prime introduse. Al doilea obiectiv a constat în realizarea stand-urilor experimentale pentru expunerea la UV și la ploaie artificială, iar al treilea obiectiv fost caracterizarea acestor compoziții din punct de vedere al proprietăților fizico-mecanice, comportării la murdărire și capacității de auto-curățare, precum și comportarea materialului compozit în prezența microorganismelor.

Documentația necesară a fost obținută prin accesul la baze de date internaționale precum și a Bibliotecii Universității Tehnice.

## **CAPITOLUL 4**

### **METODOLOGIE GENERALĂ**

Pentru prepararea materialului compozit (pastei de ciment, a mortarelor precum și a microbetoanelor cu adaos de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$ ), efectuarea testelor fizico-mecanice, a testelor privind comportarea la murdărie și capacitatea de auto-curățare, durabilității capacității de auto-curățare, precum și comportarea în prezența microorganismelor ale acestui material, s-au folosit echipamente cum ar fi: malaxor, balanță electronică, etuvă, camera de climă, termometru, masă de împrăștiere, presă, leucometru portabil, microscop, precum și materiale auxiliare, mojar, vase de volum cunoscut, sticlărie de laborator, vase petri, pense, anse de însămânțare etc. S-au realizat două stand-uri experimentale: unul pentru expunerea epruvetelor la radiațiile UV și unul pentru expunerea epruvetelor la ploaie artificială.

Materiile prime utilizate au fost de origine autohtonă, cu excepția nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 fabricate de EVONIK INDUSTRIES Germania, pentru a se studia posibilitatea producerii acestui tip de material compozit în România.

# **CAPITOLUL 5**

## **PREPARAREA, PROPRIETAȚILE FIZICO-MECANICE, COMPORTAREA LA MURDĂRIE ȘI CAPACITATEA DE AUTO- CURĂȚARE PRECUM ȘI COMPORTAREA ÎN PREZENȚA MICROORGANISMELOR ALE MATERIALULUI COMPOZIT : PASTA DE CIMENT-NANOPARTICULE DE TiO<sub>2</sub>**

### **5.1. Ipoteza de lucru/obiective**

În cadrul programului experimental s-a realizat pasta de ciment cu nanoparticule de TiO<sub>2</sub>, material compozit cementos cu proprietăți de auto-curățare datorită proprietăților fotocatalitice ale nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> în prezența radiațiilor UV, apoi s-au efectuat diferite teste de laborator pentru a demonstra proprietățile fizico-mecanice, capacitatea de self-cleaning precum și rezistența la acțiunea microorganismelor a acestui material.

Primul obiectiv propus pentru realizarea materialului cementos cu proprietăți de autocurățare a fost atât stabilirea materiilor prime care intră în compoziția acestuia cât și stabilirea cantităților de materii prime introduse în compozit. Al doilea obiectiv a constat în realizarea stand-urilor experimentale pentru expunerea la UV și la ploaie artificială, iar al treilea obiectiv fost caracterizarea acestor compoziții din punct de vedere al proprietăților fizico-mecanice, cercetări privind comportarea la murdărire și capacitatea de auto-curățare, precum și comportarea materialului compozit în prezența microorganismelor.

Pentru prepararea pastei de ciment cu nanoparticule de TiO<sub>2</sub>, efectuarea testelor fizico-mecanice, comportarea la murdărire și capacitatea de auto-curățare precum și comportarea în prezența microorganismelor ale acestui material, s-au folosit echipamente cum ar fi: malaxor, balanță electronică, etuvă, camera de climă, termometru, masă de împrăștiere, presă, microscop (fig. 5.4.), leucometru portabil (fig. 5.5.), precum și materiale auxiliare, mojar, vase de volum cunoscut, sticlărie de laborator, vase petri, pense, anse de înșămânțare etc.

S-au realizat două stand-uri experimentale : unul pentru expunerea epruvetelor la radiațiile UV (fig. 5.2.) și unul pentru expunerea epruvetelor la ploaie artificială (fig. 5.3.).



## 5.2. Materiale și metode

### 5.2.1. Prepararea materialului compozit pasta de ciment-nanoparticule de TiO<sub>2</sub> și realizarea standurilor experimentale

Prepararea pastei s-a realizat din ciment Portland alb CEM I 52,5R fabricat de HOLCIM ROMÂNIA SA, nanoparticule de TiO<sub>2</sub> - Degussa P25 fabricate de EVONIK INDUSTRIES Germania, în raportul apă : amestec uscat = 0,4 astfel : amestecare uscată (ciment, TiO<sub>2</sub>), manual, 30 de secunde; amestecare cu apă, mecanică, 3 minute; pauză 2 minute; amestecare mecanică, 3 minute (tab. 5.1.). Pe pasta de ciment-TiO<sub>2</sub> s-a determinat începutul și sfârșitul timpului de priză, apoi s-au realizat epruvete având dimensiuni de aproximativ 131x87x10mm (fig. 5.1.).

Tabel 5.1. Prepararea și condiționare amestecurilor de pastă de ciment alb

Cod turnare	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10
Cantitate nanoparticule raportate la cantitatea de ciment (%)	0	1	2	3	3,6	4	5	6	10	12
Cantitate nanoparticule raportate la cantitatea de amestec uscat total (%)	0	0,9	1,9	2,9	3,5	3,9	4,8	5,7	9,1	10,1
Ciment CEM I 52,5R, alb, HOLCIM (g)	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
Nanoparticule TiO <sub>2</sub> AEROXIDE-TiO <sub>2</sub> -P-25 (g)	0	5	10	15	18	20	25	30	50	60
Apa pentru consistență normală (g)	225	230	240	250	250	260	270	280	290	300
Cantitatea apă raportată la cantitatea de amestec uscat total (g/g)	0,45	0,45	0,47	0,48	0,48	0,5	0,51	0,53	0,53	0,53
Preparare	- amestecare uscată ciment + nanoparticule, 30 secunde; amestecare mecanică cu apă 3 minute; pauza 2 minute; amestecare mecanică 3 minute.									
Condiționare	- 24 h în tipare, 90%URA, 20°C, fără lumina; decofrare; 27 zile imersie completă în apă, 20°C, fără lumina; până la testare în condiții laborator, fără lumină									



Fig. 5.1. Epruvete material compozit cu nanoparticule de  $\text{TiO}_2$

După turnare, probele au fost condiționate în tipare, în condiții de  $20^{\circ}\text{C}$  temperatură și 90% umiditate, în absența luminii, timp de 24 ore. După decofrare acestea au fost păstrate imersate în apă, în condiții de  $20^{\circ}\text{C}$  temperatură, în absența luminii, pe o perioadă de 27 de zile.

S-au realizat stand-uri experimentale, unul pentru expunerea epruvetelor la radiațiile ultraviolete și o instalație pentru simularea ploii.

Instalația pentru expunerea epruvetelor la radiațiile ultraviolete este formată dintr-o cutie de plastic de culoare închisă, cu dimensiunile de  $800 \times 500 \times 400 \text{ mm}$ . În interiorul cutiei, pe capac, au fost montate la distanța de 150 mm între ele, 4 lămpi UVA de 8W fiecare. În cutie a fost montat un suport cu picioare de înălțime reglabilă, pentru a putea expune epruvetele la diferite distanțe față de radiațiile UV. Intensitățile luminoase obținute au fost de 860 lux, la distanța de expunere de 10 cm față de lampile UVA, respectiv de 405 lux, la distanța de expunere de 20 cm față de lampile UVA (fig. 5.2. a, b și c).



a) lămpi UV

b) picioare reglabile

c) suport expunere UV

Fig. 5.2. Stand experimental pentru expunerea epruvetelor la radiațiile UV

Instalația de simulare a ploii s-a realizat din 2 vase de plastic cu dimensiunile de  $800 \times 500 \times 400 \text{ mm}$  și volum de 90 litri fiecare, poziționate una peste alta. La partea superioară a fost conectat un dispozitiv reglabil pentru a simula ploaia, racordat printr-un furtun la rețeaua de apă. La

partea inferioară, în interiorul vaselor, este prevăzut un grătar metalic pe care vor fi așezate epruvetele pentru a fi expuse la ploaie. Tot la partea inferioară este montat un robinet pentru scurgerea surplusului de apă din interiorul vasului (fig. 5.3. a, b și c).



a) simulare ploaie

b) mufă reglare jet apă

c) grătar expunere apă

Fig. 5.3. Stand experimental pentru expunerea epruvetelor la ploaie

Atât în timpul cât și după ciclurile de pătare, expunere la UV, ploaie artificială, uscare, respectiv întuneric, epruvetele de material compozit au fost analizate microscopic (fig. 5.4.) și a fost determinat gradul de alb al acestora (fig. 5.5.).



Fig. 5.4. Microscop LEICA tip DMC2900



Fig. 5.5. Leucometru portabil tip WSB-1

### 5.2.2. Proprietățile fizico-mecanice ale materialului compozit: pasta de ciment-nanoparticule de $\text{TiO}_2$

#### Timp de priză

Încercarea a fost efectuată conform standardului SR EN 196-3:2017 [219]. Timpul de priză se determină prin observarea penetrării unui ac într-o pastă de ciment de consistență standard pînă în momentul când atinge o valoare specificată.

### **Densitatea aparentă**

Încercarea a fost efectuată conform standardului SR EN 12390-7: 2009 [220]. Se determină masa și volumul epruvetei de beton întărit și se calculează densitatea.

### **Densitatea absolută**

Încercarea a fost efectuată conform standardului SR EN 1097-6: 2013 [221]. Masa volumică reală se calculează pornind de la raportul masă / volum. Masa se determină prin cântărirea probei de încercat saturate și cu suprafața uscată și din nou după uscarea în etuvă. Volumul se calculează pornind de la masa volumului de apă dislocuit, determinat prin cântărire, după metoda cu picnometru.

### **Porozitatea**

Porozitatea a fost determinată prin calcul din valorile densităților aparente și a densităților absolute, făcând diferența dintre densitatea absolută și densitatea aparentă, aceasta diferență raportându-se apoi la densitatea absolută, ca mai apoi să fie transformată în procente.

### **Absorbție de apă**

Epruveta se imersează cu o față în apă, apoi se face raportul dintre diferența masei epruvetei umede minus masa epruvetei uscate, și masa epruvetei uscate, totul înmulțit cu 100.

### **Absorbție de apă prin capilaritate**

Încercarea a fost efectuată conform standardului SR EN 1015-18:2003 [222]. Coeficientul de absorbție a apei datorată acțiunii capilare se măsoară pe epruvete de prismatice, în condiții stabilite, la presiune atmosferică. După uscare până la masă constantă, o față a epruvetei se imersează în 5 – 10 mm apă pe o perioadă de timp specificată. Se determină deci, creșterea de masă.

### **Hidrofilitatea suprafeței**

Se determină absorbția de apă la suprafața a epruvetei, ca indicator indirect al hidrofilității acesteia. Suprafața testată a epruvetei uscată la masă constantă, se expune cu o înclinare de 10° față de verticală. De la o distanță de 30 cm se pulverizează, la interval de 2 minute, câte 5 ml apă distilată, până se ajunge la un volum de apă cumulat de 50 ml. După fiecare pas al testării (după fiecare pulverizare de 5 ml apă distilată) se cântărește epruveta și se determină absorbția de apă la suprafața. După testare, epruvetele se usucă la masă constantă, se expun 1 h la UV (intensitate luminoasă de 405 lux) după care se repetă testarea, se usucă din nou la masă constantă, se expun încă 24 h la UV (intensitate luminoasă de 405 lux). Metoda de lucru este prezentată în Diagrama de testare pentru evaluarea hidrofilității prin absorbția de apă la suprafață (fig. 5.6.).

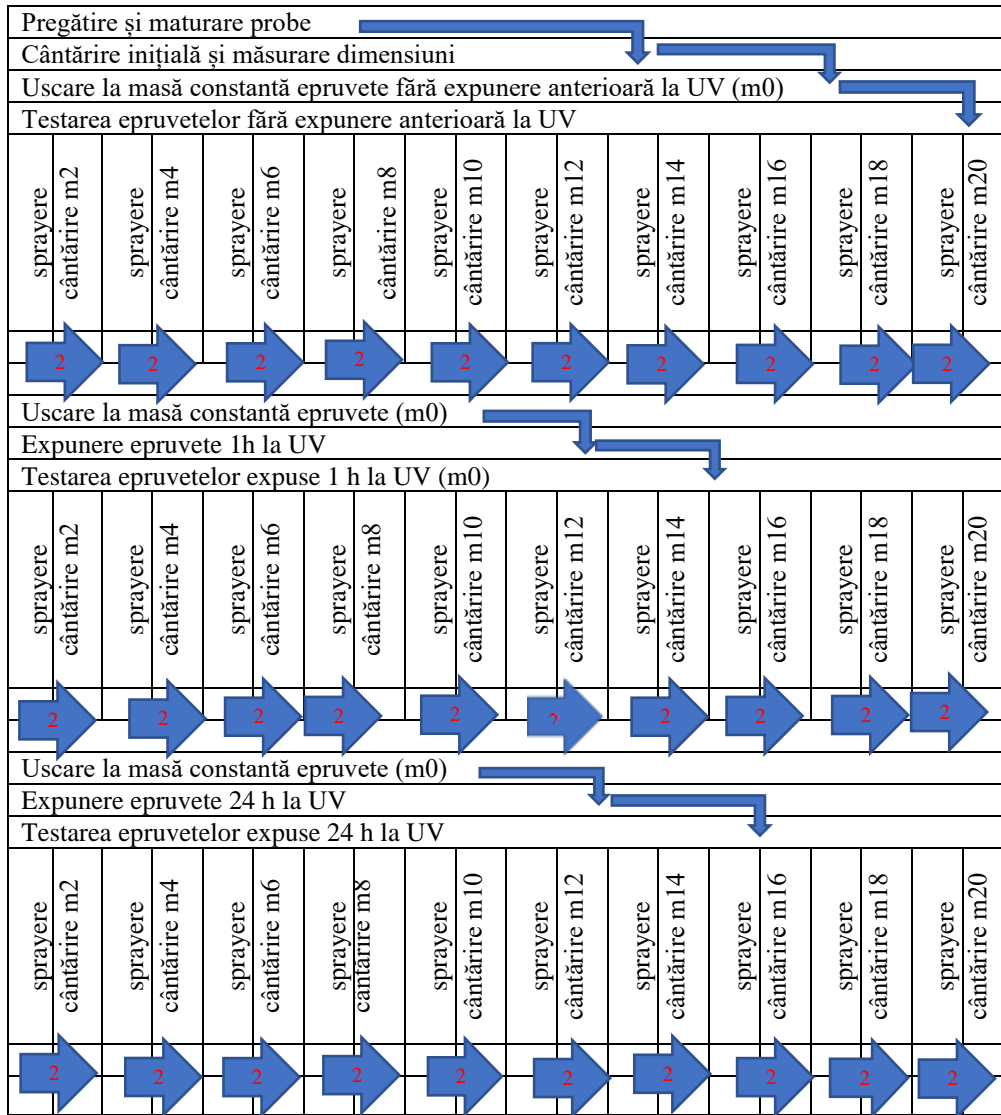


Fig. 5.6. Diagrama de testare pentru evaluarea hidrofilității prin absorbția de apă la suprafață la 0h, 1h și 24h expunere la UV

Se calculează **absorbția de apă la suprafață** ca indicator indirect al gradului de hidrofilitate a suprafeței compozitului cementos (Ec. 18):

$$Q_t = \frac{m_t - m_0}{A} \text{ (kg/m}^2\text{)} \quad (18)$$

unde:  $m_t$  - masa epruvetei la timpul  $t$  (2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20 minute) de la începerea sprayerii, care corespunde la sprayerii cu un volum de (5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, respectiv 50 ml) apă distilată, (kg);

$m_0$  - masa inițială a epruvetei uscate la masă constantă (kg);

$A$  - suprafața epruvetei expusă sprayerii ( $m^2$ ).

Procedul de absorbție de apă pe suprafață evoluează conform unei funcții liniare, în raport cu cantitatea de apă ajunsă în contact cu suprafața la un moment-dat. Prin urmare, se poate caracteriza acest proces determinând viteza de absorbție de apă pe suprafață, în raport cu cantitatea de apă ajunsă în contact cu suprafața la un moment dat, ca fiind panta de înclinare a reprezentării grafice, respectiv tangenta unghiului format de aceasta cu axa Ox. Având în vedere faptul că la un interval de timp constant (2 minute) s-a pulverizat o cantitate constantă de apă, se definește, prin urmare, **viteza procesului de absorbție a apei, v**, (Ec. 19), ca fiind raportul dintre cantitatea de apă absorbită pe suprafață și cantitatea de apă (pulverizată) ajunsă în contact cu aceasta.

$$v = \frac{Q_t^x - Q_0^x}{t \cdot 5} \text{ kg} / \text{m}^2 * \text{ml} \quad (19)$$

unde:  $Q_t^x$  = absorbția de apă pe suprafață ( $\text{kg}/\text{m}^2$ ), la pasul p (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10) care corespunde cu timpul t (2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20 minute) de la începerea testării, ceea ce corespunde unui volum de apă spray-at pe suprafață de (5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 ml).

$Q_0^x$  = absorbția de apă pe suprafață, la timpul inițial  $t_0=0$  minute de la începerea testării, ceea ce corespunde unui volum de apă spray-at pe suprafață de 0 ml.

Având în vedere că epruvetele expuse au fost inițial uscate la masă constantă, se consideră  $Q_0^x = 0 \text{ kg}/\text{m}^2$ . Parametrul astfel determinat, viteza procesului de absorbție a apei, v, ( $\text{kg}/\text{m}^2 * \text{ml}$ ), caracterizează procesul de absorbție a apei pe suprafață, și indirect procesul de evoluție a hidrofilității suprafeței, din punct de vedere cinetic. Pentru fiecare caz de activare (sau nu) prin expunere la UV, se definesc următorii indicatori de eficiență a conținutului de  $\text{TiO}_2$  în matricea cementoasă asupra proprietății de absorbție de apă la suprafață:

**Indice de evoluție** a hidrofilității suprafeței reprezintă variația (creșterea) procentuală a absorbției de apă a suprafeței la timpul t, în raport cu absorbția de apă a epruvetei în pasul anterior al testării (timpul t-2), (Ec. 20):

$$IE = \frac{Q_t^{xUV} - Q_{t-2}^{xUV}}{Q_{t-2}^{xUV}} * 100 (\%) \quad (20)$$

unde:  $Q_t^{xUV}$  - absorbția de apă la suprafață, a epruvetei la timpul t (4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20 minute) de la începerea sprayerii ( $\text{kg}/\text{m}^2$ );

$Q_{t-2}^{xUV}$  - absorbția de apă la suprafață, a epruvetei măsurată în etapa anterioară (t-2 minute) ( $\text{kg}/\text{m}^2$ ).

x - numărul de ore de expunere la UV (0h, 1 h sau 1+24 h).

Acest indicator se calculează pentru fiecare compoziție în parte (P2 - P9), de-a lungul diagramei de testare în condiții de expunere 0 h UV, 1 h UV, respectiv 1+24 h UV.

O creștere mai rapidă a Indicelui de evoluție este un indicator al eficacității adaosului de nanoparticule asupra hidrofilității suprafeței.

**Indicele de eficiență a nanoparticulelor** reprezintă variația (creșterea) procentuală a absorbției de apă la suprafață, totală (timpul 20 minute, volum de apă 50 ml), a epruvetei din compozit cementos cu adaos de nanoparticule de TiO<sub>2</sub>, în raport cu absorbției de apă la suprafață, totală (timpul 20 minute, volum de apă 50 ml) din compozit cementos fără adaos de nanoparticule de TiO<sub>2</sub> (Ec. 21).

$$IEN = \frac{Q_{20}^{xUV} - Q_{20}^{martor,xUV}}{Q_{20}^{martor}} * 100 (\%) \quad (21)$$

unde:  $Q_{20}^{xUV}$  - absorbția de apă la suprafață, a epruvetei compozite cementoase cu adaos de nanoparticule de TiO<sub>2</sub>, la timpul t (2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20 minute) de la începerea sprayerii (kg/m<sup>2</sup>);  
 $Q_{20}^{martor,xUV}$  - absorbția de apă la suprafață, a epruvetei martor (fără adaos de nanoparticule de TiO<sub>2</sub>) la timpul t = 20 minute de la începerea sprayerii (50 ml apă) (kg/m<sup>2</sup>).  
x - numărul de ore de expunere la UV (0h, 1 h sau 1+24 h).

Acest indicator se calculează pentru fiecare compoziție în parte (P2 - P9), pentru valorile absorbției de apă totale Q<sub>20</sub> în cele trei condiții de expunere la UV: fără expunere la UV, 1 h UV, respectiv 1+24 h UV.

Cu cât Indicele de eficiență a nanoparticulelor este mai mare cu atât hidrofilitatea a crescut mai mult, respectiv compoziția cementoasă este mai performantă, respectiv adaosul de nanoparticule este mai eficient în îmbunătățirea performanțelor compozitului.

### **Grad de alb**

Metoda constă în măsurarea parametrului cu ajutorul unui leucometru portabil tip WSB-1 (fig. 5.5.), pe probele expuse la lumină naturală, în condiții de laborator. Deoarece ochiul nu poate să distingă și să cuantifice modificări foarte reduse ale nuanței, acestea se măsoară cu ajutorul leucometrului, ca fracțiune absorbită a luminii îndreptate spre suprafața de analizat. Dacă fracțiunea de radiații absorbite este foarte mică sau nulă și remisia se apropie de 100%, corpul apare alb. Dacă, dimpotrivă, fracțiunea absorbită se apropie de unitate (100%), adică remisia este nulă, corpul apare negru. Practic culorile gri pot fi considerate ca rezultând din amestec de alb și negru. Albul, negrul și griul (cenușiul) se numesc culori necolorate (acromatice). Culorile acromatice se caracterizează doar prin luminozitate.

Gradul de alb a fost măsurat în 2 condiții și anume: fără expunerea epruvetelor la UV și după 24 h de expunere la UV a epruvetelor.

### 5.2.3. Comportarea la murdărie și capacitatea de auto-curățare ale materialului

#### compozit: pasta de ciment-nanoparticule de TiO<sub>2</sub>

Epruvetele realizate din pasta de ciment, preparate și condiționate pentru maturare conform capitolului 5.2., subcapitolului 5.2.1., au fost pătate și supuse sunt supuse unui ciclu de acțiune a razelor UV, apei prin ploaie artificială, respectiv uscării, conform diagramei de testare (fig. 5.7.).

ZIUA	ORA	SE IMPLINESC CONDITII	SE CITESTE
1	12	pătare inițială	microscop+grad de alb (T0)
↓ expunere UV			
1		0.5 h UV	grad de alb
↓ expunere UV			
1		1 h UV	grad de alb
↓ expunere UV			
1		2 h UV	microscop+grad de alb (T1)
↓ expunere UV			
1		3 h UV	grad de alb
↓ expunere UV			
1	18	4 h UV	microscop+grad de alb (T2)
↓ expunere UV			
2	14	24 h UV	microscop+grad de alb (T3)
↓ expunere la ploaie artificială			
2	16 (15-16)	1 h ploaie	
↓ uscare URA 90%, întuneric			
3	8	16 h uscare URA 90%, întuneric	microscop+grad de alb (T4)
↓ expunere UV			
4	8	24 h UV	microscop+grad de alb (T5)
↓ expunere la ploaie artificială			
4	16	8 h ploaie	
↓ uscare URA 90%, întuneric			
5	8	16 h uscare URA 90%, întuneric	
↓ uscare etuva, 1 h 105°C			
5	8	uscare 1 h 105°C	microscop+grad de alb (T6)
↓ expunere UV			
6	8	24 h UV	microscop+grad de alb (T7)

Fig. 5.7. Diagrama de testare privind comportarea la murdărire și capacitate de auto-curățare



După fiecare pas al diagramei de testare este măsurat gradul de alb, iar la intervale stabilite, notate T0-T7 este analizată microscopic suprafața epruvetei, în zona pătată.

Pentru pătare s-a ales metoda picurării, utilizând ca agenți de pătare soluții apoase de rodamina B (1 g/l), albastru de metilen (0,02 g/l), respectiv funingine de gaze de eșapament (1 g/l).

Activarea suprafeței s-a realizat utilizând o sursă de lumină UV cu emisie în spectrul 400-315 nm, corespunzător benzii UVA, amplasată la distanță de 10 cm, apoi la o distanță de 20 cm deasupra suprafeței epruvetelor, ceea ce a determinat o intensitate a fluxului luminos de 860 lux, respectiv 405 lux.

Expunerea la ploaie artificială și uscarea s-a efectuat în lipsa oricărei surse de lumină.

**Grad de alb al probei** - în zona pătată;

**Grad de pătare** - reprezintă variația gradului de alb al probei, în zona pătată, raportată la gradul de alb inițial al probei curate, nepătate (Ec. 22).

$$GP = \frac{GA_c - GA_t}{GA_c} * 100 (\%) \quad (22)$$

unde: GP= grad de pătare

$GA_t$  = gradul de alb al epruvetei, în zona pătată, la timpul t de parcurgere a diagramei de testare

$GA_c$  = gradul de alb inițial al probei curate, nepătate

**Grad de curățare** - reprezintă variația gradului de alb al probei, în zona pătată, raportată la gradul de alb al probei pătate dar încă neexpuse la activarea cu lumină UV sau spălare (Ec. 23).

$$GC = \frac{GA_t - GA_0}{GA_0} * 100 (\%) \quad (23)$$

unde: GC= grad de curățare

$GA_t$  = gradul de alb al epruvetei, în zona pătată, la timpul t de parcurgere a diagramei de testare

$GA_0$  = gradul de alb inițial al probei pătate dar încă neexpuse la activarea cu lumină UV sau spălare

**Capacitate de recuperare a gradului de alb** – reprezintă, procentual, cât din gradul de alb al probei pătate s-a recuperat, în raport cu gradul de alb inițial (Ec. 24), după parcurgerea unui sau mai multor pași din diagrama de testare.

$$CR = \frac{GA_t - GA_0}{GA_c} * 100 (\%) \quad (24)$$

unde: CR= capacitatea de recuperare a gradului de alb

$GA_t$  = gradul de alb al epruvetei, în zona pătată, la timpul  $t$  de parcurgere a diagramei de testare

$GA_0$  = gradul de alb inițial al probei pătate dar încă neexpuse la activarea cu lumină UV sau spălare

$GA_c$  = gradul de alb inițial al probei curate, nepătate

Pe baza acestor patru indicatori măsurabili se apreciază astfel că, cu cât gradul de pătare al epruvetei scade, respectiv gradul de curățare și capacitatea de recuperare a gradului de alb cresc mai mult de la un pas al diagramei de testare la altul, cu atât efectul self-cleaning este mai accentuat.

#### **5.2.4. Comportarea materialului compozit: pasta de ciment-nanoparticule de $TiO_2$ în prezența microorganismelor**

##### **5.2.4.1. Rezistența la acțiunea mușcăiurilor**

În vederea testării au fost pregătite epruvete realizate din material compozit pasta de ciment cu adaos de nanoparticule de  $TiO_2$ , preparată și condiționată conform celor prezentate în tabelul 5.1.

Cercetări efectuate anterior au arătat că nanoparticulele de  $TiO_2$  au o masă volumică foarte mică, ceea ce determină un volum mare de material adăugat la volumul inițial de ciment. Prin urmare, nu este posibilă obținerea unei paste cementoase îmbogățită cu nanoparticule de  $TiO_2$  în condițiile păstrării cantității de apă de preparare fără să fie afectată consistența și lucrabilitatea materialului proaspăt și, implicit, proprietățile materialului întărit; această influență este în conformitate cu unele specificații din literatura de specialitate [89, 102, 184, 223, 224]. În consecință, s-a stabilit ca parametru constant consistența standard a pastei, determinată cu sonda Tetmayer și, în funcție de acesta, s-a determinat apa de amestecare pentru fiecare raport ciment/ nanoparticule  $TiO_2$  în parte. S-a dovedit că, cantitatea de apă necesară pentru obținerea pastei de consistență normală crește odată cu creșterea cantității de nanoparticule de  $TiO_2$  introduse în amestecul cementos.

În general, literatura de specialitate recomandă ca nanoparticulele de  $TiO_2$  să fie adăugate uscate prin amestecarea directă cu pulberea de ciment, ulterior adăugându-se apa de hidratare specificându-se că aceasta nu reacționează chimic cu nici o formă cristalografică a dioxidului de titan și nici nu are loc o reacție între nanoparticulele fotosensibile cu fazele cimentului, prin urmare reacțiile de hidratare hidroliză nu sunt influențate [73].

Compozitul cementos s-a turnat în tipare, obținându-se plăci dreptunghiulare din care s-au extras epruvete sub formă de discuri cu diametrul de 17,4 mm, sau plăcuțe cu dimensiunile 24mm x 30mm. Aceste epruvete au fost supuse fotoactivării prin menținere timp de 24h sub acțiunea razelor UV, utilizând o sursă de lumină cu emisie în spectrul 400-315 nm, corespunzător benzii UVA, amplasată la

distanță de 10 cm deasupra suprafeței epruvetelor, ceea ce a determinat o intensitate a fluxului luminos de 860 lux.

Concomitent, au fost pregătite vase Petri,  $\varnothing$  9 cm, în care s-a plasat substrat nutritiv de Potato Dextrose Agar (PDA), cunoscut ca fiind mediu propice pentru creșterea culturilor de mucegai. Substratul nutritiv PDA a fost preparat prin dizolvarea substanței deshidratate în apă fierbinte (39g/l) și turnarea soluției astfel obținute în vasul Petri. După răcirea și întărirea soluției de PDA, vasele Petri au fost amplasate în instalația de raze UV pentru sterilizare.

Pentru testarea rezistenței la acțiunea mucegaiurilor s-au utilizat soluții de spori de *PENICILLIUM EXPANSUM*, respectiv, de *ASPERGILLUS NIGER*. Aceste soluții s-au preparat prin recoltarea din culturile de mucegai și introducerea a 2 anse 10 $\mu$ l material biologic în 1 ml apă distilată.

În fiecare vas Petri cu substrat nutritiv de PDA, sterilizat, s-a aplicat 1,5 ml suspensie de spori de mucegai care s-a distribuit astfel încât să fie acoperită toată suprafața de PDA, după care s-a amplasat central epruveta de compozit cementos cu adaos de nanoparticule, fotoactivată, în condiții de manipulare care nu au permis contaminarea încrucișată a sistemului. Ulterior, pe epruveta de compozit cementos, s-au mai aplicat 0,5 ml suspensie de spori și s-a amplasat capacul Vasului Petri, întregul sistem fiind izolat pe margine cu bandă de etanșare pentru a nu permite contaminarea încrucișată.

Sistemele de creștere astfel pregătite au fost amplasate în condiții de laborator. La interval regulat de timp (24h) probele au fost examinate vizual și microscopic pentru identificarea semnelor de creștere/ dezvoltare a materialului biologic și s-a urmărit dezvoltarea haloului de inhibiție, înregistrându-se diametrul acestuia ( $D$ ), respectiv distanța de la marginea epruvetei de compozit cementos până la marginea exterioară a haloului de inhibiție ( $d$ ).

Pentru fiecare durată de expunere și pentru fiecare rețetă de compozit cementos cu conținut de nano-TiO<sub>2</sub> s-au calculat următorii indicatori:

**Valoarea procentuală raportată la martor** care reprezintă cu cât diametrul haloului de inhibiție este mai mare comparativ cu diametrul de inhibiție al martorului, CPCM (Ec. 25).

$$\text{CPCM} = \frac{D_{zile}^{\%TiO_2} - D_{zile}^{martor}}{D_{zile}^{martor}} * 100 (\%) \quad (25)$$

**Reducerea diametrului haloului de inhibiție în timp (%)**, RDT (Ec. 26).

$$\text{RDT} = \frac{D_2^{\%TiO_2} - D_1^{\%TiO_2}}{D_2^{\%TiO_2}} * 100 (\%) \quad (26)$$

unde:  $D_{zile}^{\%TiO_2}$  - diametrul haloului de inhibiție al probei cu % TiO<sub>2</sub>, la 2, respective 3 zile expunere în mediu contaminat.

$D_{zile}^{martor}$  - diametrul haloului de inhibiție al probei martor, cu 0% TiO<sub>2</sub>, la 2, respective 3 zile

expunere în mediu contaminat.

$D_2^{\%TiO_2}$  - diametrul haloului de inhibiție al probei cu %  $TiO_2$ , la 2 zile expunere în mediu contaminat.

$D_i^{\%TiO_2}$  - diametrul haloului de inhibiție al probei cu %  $TiO_2$ , la  $i > 2$  zile expunere în mediu contaminat.

#### **5.2.4.2. Rezistența la acțiunea bacteriilor**

În vederea testării au fost pregătite epruvete realizate din material compozit pasta de ciment cu adaos de nanoparticule de  $TiO_2$ , preparată și condiționată conform celor prezentate în tabelul 5.1.

Compozitul cementos s-a turnat în tipare, obținând-se plăci dreptunghiulare din care s-au extras epruvete sub formă de discuri cu diametrul de 17,4 mm. Aceste epruvete au fost supuse fotoactivării prin menținere timp de 24h sub acțiunea razelor UV, utilizând o sursă de lumină cu emisie în spectrul 400-315 nm, corespunzător benzii UVA, amplasată la distanță de 10 cm deasupra suprafeței epruvetelor, ceea ce a determinat o intensitate a fluxului luminos de 860 lux.

Concomitent, au fost pregătite vas Petri,  $\phi$  9 cm, în care s-a plasat substrat nutritiv propice dezvoltării culturilor de bacterii, astfel: geloza pentru culturile de bacterii *ESCHERICHIA COLI* (E.C.), *PSEUDOMONAS AERUGINOSA* (P.A.), *STAPHYLOCOCCUS AUREUS* (S.A.), respectiv geloză cu sange pentru cultura de bacterii *STREPTOCOCCUS PYOGENES* (S.P.). care, au fost amplasate în instalația de raze UV pentru sterilizare.

Pentru testarea rezistenței la acțiunea bacteriilor s-au utilizat soluții de *ESCHERICHIA COLI* (E.C.), *PSEUDOMONAS AERUGINOSA* (P.A.), *STAPHYLOCOCCUS AUREUS* (S.A.), respectiv, *STREPTOCOCCUS PYOGENES* (S.P.). Aceste soluții s-au preparat prin recoltarea din culturile de bacterii de referință și introducerea a 2 colonii (2 anse a câte 1 $\mu$ l) material biologic în 1 ml ser fiziologic. Încărcătura biologică a soluțiilor preparate s-a cuantificat semicantitativ, prin metoda plăcii de contact, utilizând specificațiile chitului de testare a încărcăturii microbiologice MicroKount, determinându-se o concentrație de  $10^2$  pentru fiecare tip de bacterii utilizat.

În fiecare vas Petri cu substrat nutritiv propice, în funcție de tipul de bacterie, sterilizat, s-a aplicat 1 ml suspensie de bacterii care s-a distribuit astfel încât să fie acoperită toată suprafața de substrat nutritiv, după care s-a amplasat central epruveta de compozit cementos cu adaos de nanoparticule, fotoactivată, în condiții de manipulare care nu au permis contaminarea încrucișată a sistemului. Ulterior, pe epruveta de compozit cementos, s-au mai aplicat 0,5 ml material biologic – suspensie de bacterii și s-a amplast capacul vasului Petri, întregul sistem fiind izolat pe margine cu bandă de etanșare pentru a nu permite contaminarea încrucișată. O probă a fost realizată fără epruveta de compozit cementos ca martor al dezvoltării culturii de bacterii.

Sistemele de creștere astfel pregătite au fost amplasate în condiții de laborator, la temperatură de 30°C. La intervale regulate de timp (24h) probele au fost examinate vizual și microscopic pentru

identificarea semnelor de creștere/dezvoltare a materialului biologic (colonii) și s-a urmărit existența/dezvoltarea haloului de inhibiție. Cuantificarea comportării compozitelor cementoase în condiții de contaminare cu bacterii s-a realizat calitativ, conform STAS 12718/1989 (tab. 5.2.) [225].

Tabelul 5.2. Cuantificarea încărcăturii biologice conform STAS 12718/1989

0(-)	nici o creștere (steril)
1(+)	1-10 colonii de microorganisme
2(++)	peste 10 colonii de microorganisme
3(+++)	zone cu colonii confluențe
4(++++)	creștere pe toată suprafața

Semicantitativ, conform metodei plăcii de contact utilizând diagramele de cuantificare MicroKount prezentate în figura 5.8. și, respectiv, utilizând metoda difuzimetrică, tehnica Kirby-Bauer (AATCC TM147), frecvent utilizată în medicină și cunoscută din 1966 ca metoda antibiogrammei, adaptată cerințelor și condițiilor prezente, prin care s-a măsurat diametrul haloului de inhibiție,  $\varphi$  (mm) [156].

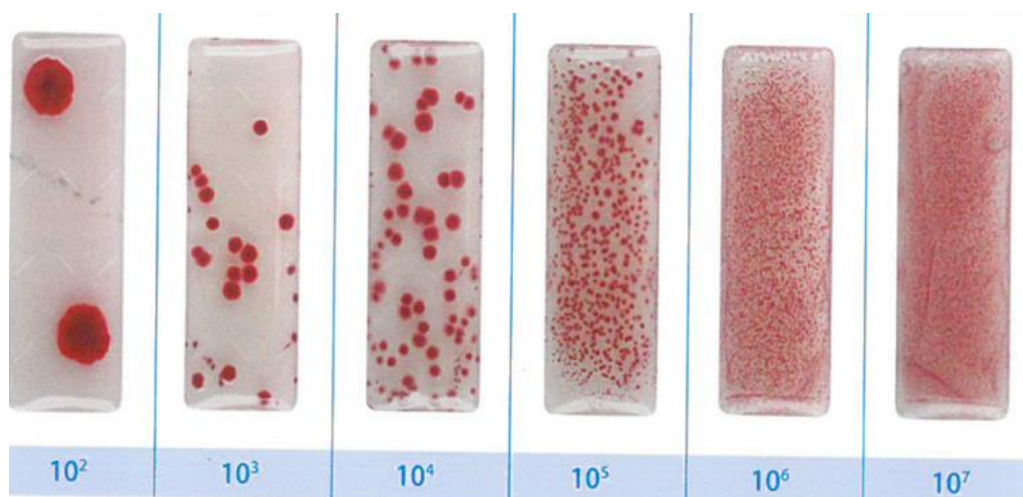


Fig. 5.8. Cuantificarea încărcăturii biologice conform specificațiilor MicroKount

**Eficiența efectului antibacterian (EEA)**, indusă de fotoactivarea nano-TiO<sub>2</sub> a fost calculată ca și creștere procentuală a diametrului haloului de inhibiție, în raport cu proba martor (0% TiO<sub>2</sub>), (Ec. 27).

$$EEA = \frac{\varphi_{\%TiO_2} - \varphi_{martor}}{\varphi_{martor}} * 100 (\%) \quad (27)$$

unde:  $\varphi_{\%TiO_2}$  - diametrul haloului de inhibiție măsurat pentru proba cu % TiO<sub>2</sub> (mm).

$\varphi_{martor}$  - diametrul haloului de inhibiție măsurat pentru proba martor cu 0% TiO<sub>2</sub> (mm).

## 5.3. Rezultate și discuții

### 5.3.1. Prepararea materialului compozit pasta de ciment-nanoparticule de TiO<sub>2</sub>

Cercetările efectuate au arătat că nanoparticulele de TiO<sub>2</sub> au o masă volumică foarte mică, ceea ce determină un volum mare de material adăugat la volumul inițial de ciment.

Prin urmare, nu este posibilă obținerea unei paste cimentoase îmbogățită cu nanoparticule de TiO<sub>2</sub> în condițiile păstrării cantității de apă de preparare constante, fără să fie afectată consistența și lucrabilitatea materialului proaspăt și, implicit, proprietățile materialului întărit; această influență este în conformitate cu unele specificații din literatura de specialitate [184].

În consecință, s-a stabilit ca parametru constant consistența standard a pastei, determinată cu sonda Tetmayer și, în funcție de acesta, s-a determinat apa de amestecare pentru fiecare raport ciment/nanoparticule TiO<sub>2</sub> în parte. S-a dovedit că, cantitatea de apă necesară pentru obținerea pastei de consistență normală crește pe măsură ce crește cantitatea de nano-TiO<sub>2</sub> introduse în amestecul cementos (fig. 5.9.).

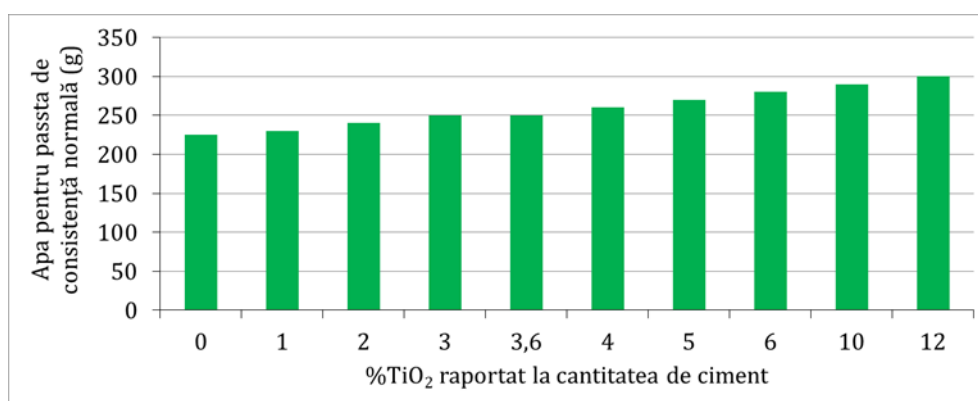


Fig. 5.9. Determinarea apei pentru pasta de consistență normală

Cantitatea de apă necesară pentru obținerea pastei de consistență normală poate fi apreciată pe baza unei funcții liniare de gradul 1 (fig. 5.10.).

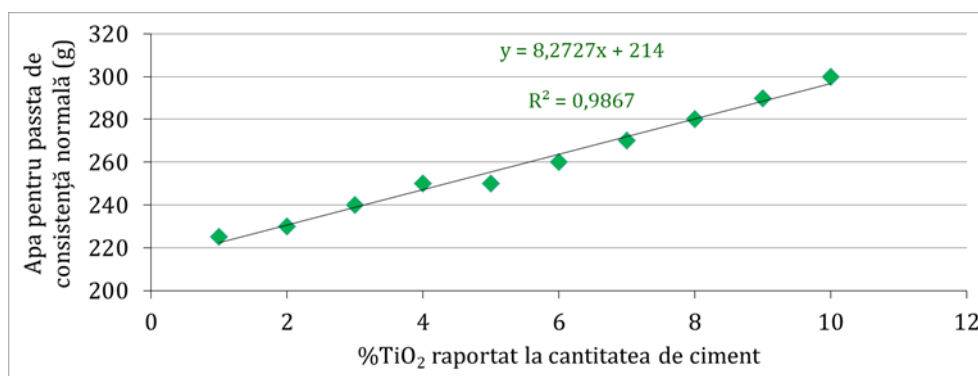


Fig. 5.10. Funcția liniară de stabilire a apei pentru pasta de consistență normală

Deși în general, literatura de specialitate recomandă ca nanoparticulele de  $\text{TiO}_2$  să fie introduse împreună cu cimentul, uscate, amestecate, apoi să se adauge apa de preparare, specificând că aceasta nu reacționează chimic cu formele cristaline ale a nano- $\text{TiO}_2$  și nici nu are loc o reacție chimică între nanoparticule și ciment, astfel că nu este influențat în mod negativ mecanismul de hidratare-hidroliză a cimentului [73], ca urmare a necesității practice de suplimentare a cantității de apă de amestecare apărute în timpul preparării. S-a apreciat că, de fapt, este nevoie de un volum mai mare de matrice cementoasă care să înglobeze un volum semnificativ reprezentat de nanoparticule. Necesitatea creșterii apei pentru preparare este în concordanță cu unele specificații din literatura de specialitate [ 89, 102, 223, 224].

### 5.3.2. Proprietățile fizico-mecanice ale materialului compozit: pasta de ciment-nanoparticule de $\text{TiO}_2$

#### Determinarea timpului de priză

Pe măsură ce crește cantitatea procentuală de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  introdusă în materialul cementos, timpii de priză (initial/final), scad (fig. 5.11.).

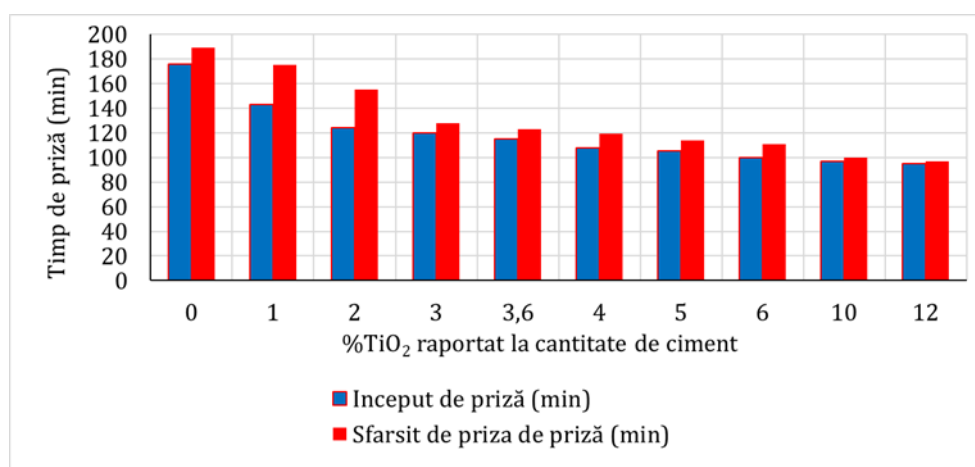


Fig. 5.11. Determinarea timpului initial si final de priză

Variația timpului de priză (initial/final) s-a dovedit a fi descrisă cu un grad mare de precizie, prin funcții polinomiale de gradul 2, pentru a putea fi utilizate pentru aprecierea timpului de priză (initial/final) pentru amestecuri cementoase realizate cu un alt conținut de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$ , în condițiile păstrării pentru acestea o cantitate de apă de amestec corespunzătoare obținerii pastei de consistență normal (fig. 5.12.).

Pe măsură ce adaosul de nano- $\text{TiO}_2$  crește, se observă că diferența între începutul și sfârșitul timpului de priză este mai mică, ceea ce demonstrează o influență puternică a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  asupra prizei materialelor compozite cementoase.

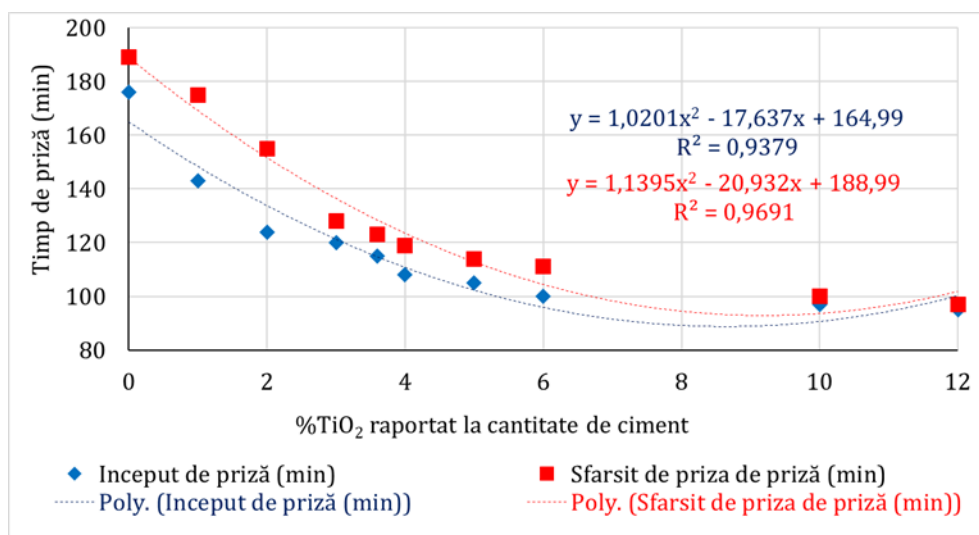


Fig. 5.12. Funcția polinomială de stabilire a timpului de priză

Influența introducerii nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> asupra timpului de priză (initial/final) este în concordanță cu unele specificații din literatură și probabil poate fi explicat prin accelerarea mecanismului de hidratare-hidroliză [89, 102, 223, 224].

### Determinarea densității aparente

Se observă că densitatea aparentă a compozitelor cementoase în care au fost introduse de nanoparticule de TiO<sub>2</sub> nu variază proporțional cu conținutul de nanoparticule (fig. 5.13.).

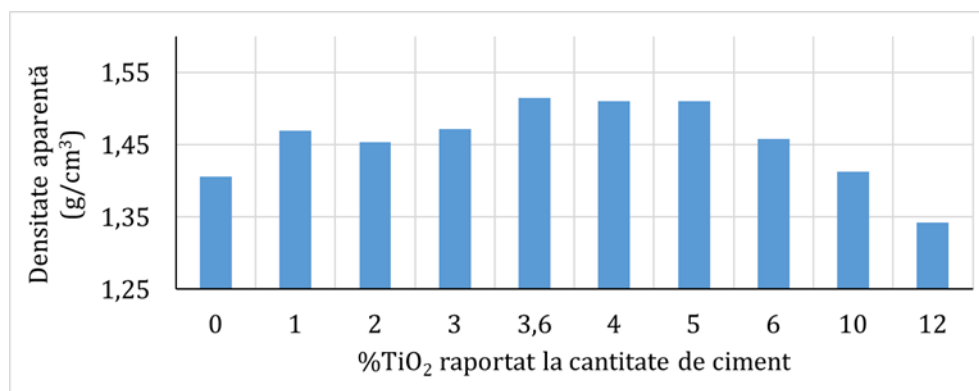


Fig. 5.13. Densitatea aparentă funcție de procentul de nanoparticule de TiO<sub>2</sub>

Se poate observa că se înregistrează o zonă de valori mari în intervalul de concentrație de nanoparticule de 3.6% - 5% nano-TiO<sub>2</sub>, dar peste 5% nano-TiO<sub>2</sub> se înregistrează o tendință de scădere constantă a densității aparente.

Datorită faptului că funcția polinomială identificată este de gradul 5 pentru un indice de precizie de 0,9, nu s-a considerat că această prelucrare matematică a valorilor experimentale este



acoperitoare pentru compozite cementoase cu adaos de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  la care adaosul de nanoparticule este peste 12%, cantitatea maximă utilizată experimental (fig. 5.14.).

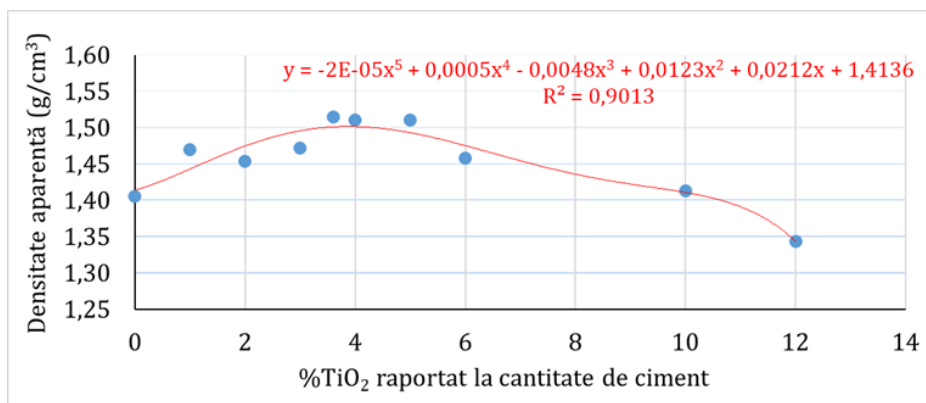


Fig. 5.14. Funcția polinomială de stabilire a densității aparente

### Determinarea densității absolute

Se observă că, în ceea ce privește densitatea absolută a matricilor cementoase în care au fost introduse diferite cantități de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$ , aceasta nu variază proporțional cu conținutul procentual de nanoparticule introduse (fig. 5.15.).

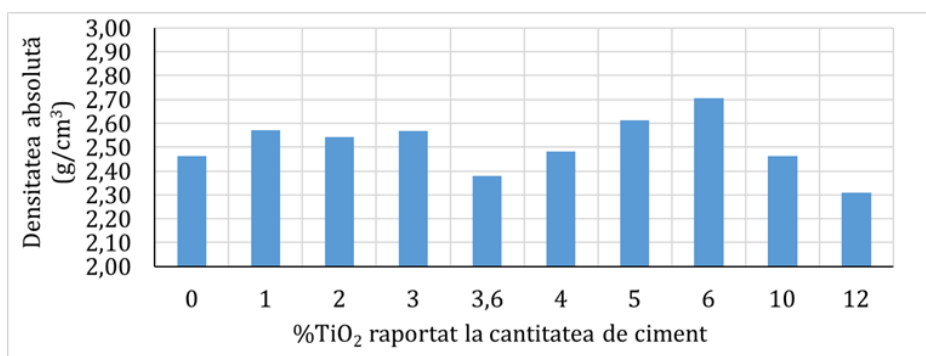


Fig. 5.15. Densitatea absolută funcție de procentul de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$

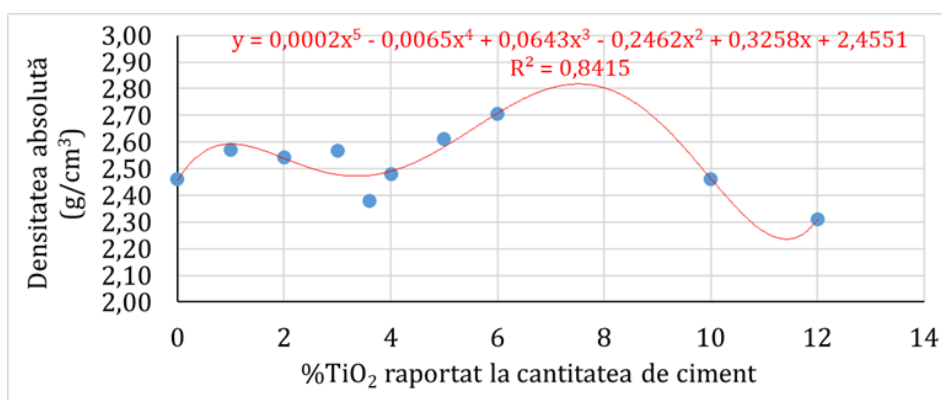


Fig. 5.16. Funcția polinomială de stabilire a densității absolute

Datorită faptului că funcția polinomială identificată este de gradul 5 (fig. 5.16.) pentru un indice de precizie de 0,84, nu s-a considerat că această prelucrare matematică a valorilor experimentale este acoperitoare pentru compozite cementoase cu adaos de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  la care adaosul de nanoparticule este peste 12%, cantitatea maximă utilizată experimental.

### Determinarea porozității

Raportările din literatură arată o scădere a porozității odată cu creșterea cantității de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  introdusă în amestecul cementos [89, 102, 223, 224]. Acest lucru nu a putut fi confirmat prin testele experimentale efectuate, ca urmare a dispersiei mari a valorilor obținute (fig. 5.17.).

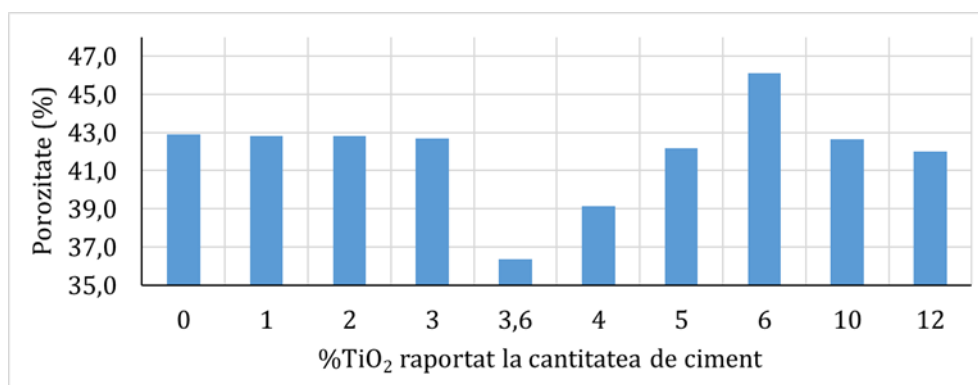


Fig. 5.17. Porozitatea funcție de procentul de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$

De asemenea, nici nu s-a putut identifica o funcție modelatoare a fenomenului. Acest lucru ar putea fi explicat totuși pe baza unor specificații ale cercetătorilor de la Universitatea din Milano, Italia [73] care au arătat dificultatea dispersiei omogene a nanoparticulelor în matricea cementoasă și tendința de aglomerare a acestora.

Totuși, nu se poate să nu se remarce o porozitate aproape constantă în cazul matricilor cementoase cu conținut de 1%, 2% și 3%, precum și un minim clar al porozității materialului cu adaos de 3.6% nanoparticule de  $\text{TiO}_2$ . Aceste observații sunt deosebit de importante din punct de vedere al estimării durabilității materialului în condiții de expunere la exterior, în locații unde clima prezintă fenomene de ploaie și înghet-dezghet.

### Determinarea absorbției de apă

Din punct de vedere a absorbției de apă s-a înregistrat un minim la introducerea unei cantități de 4% nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  și un maxim la introducerea unei cantități de 12% nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  (fig. 5.18.). În acest caz a fost identificată o funcție polinomială de ordinul 4 (fig. 5.19.).

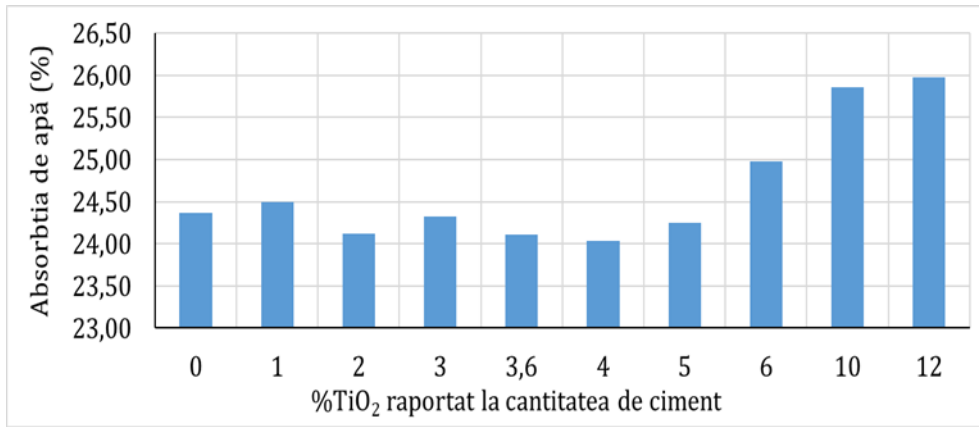


Fig. 5.18. Absorbția de apă funcție de procentul de nanoparticule de TiO<sub>2</sub>

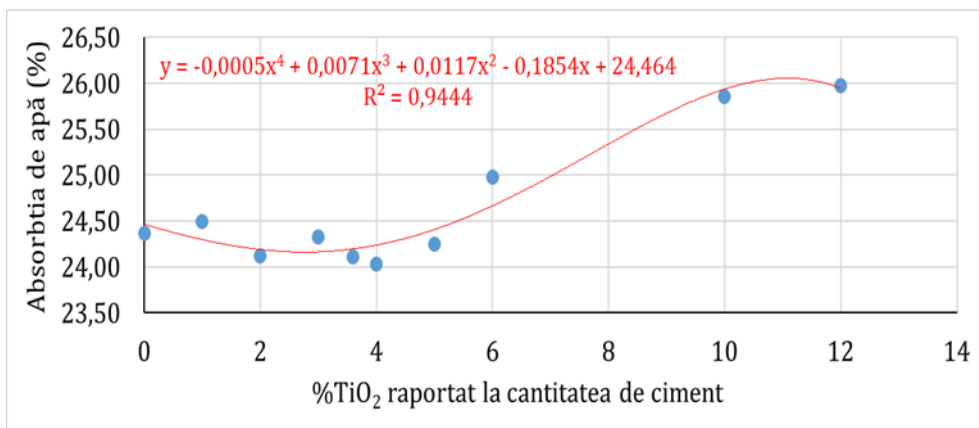


Fig. 5.19. Funcția polinomială de stabilire a absorbției de apă

### Determinarea absorbției de apă prin capilaritate

Din punct de vedere a absorbției de apă prin capilaritate s-a înregistrat un minim la introducerea unei cantități de 4% nanoparticule de TiO<sub>2</sub> și un maxim la introducerea unei cantități de 10% nanoparticule de TiO<sub>2</sub> (fig. 5.20.). Astfel nu s-a identificat nici o funcție care să ne arate variația absorbției de apă prin capilaritate în funcție de cantitatea de nanoparticule de TiO<sub>2</sub> introdusă în amestec.

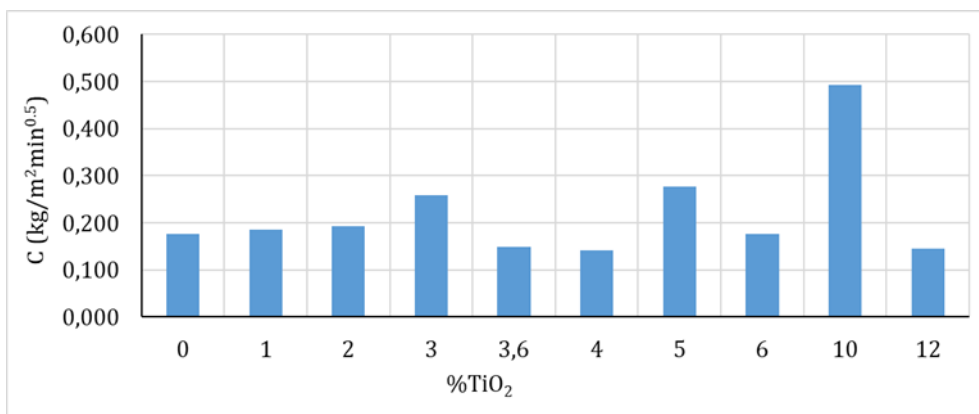


Fig. 5.20. Absorbția de apă prin capilaritate funcție de adaosul de nanoparticule

## Hidrofilitatea suprafeței

### Epruvete neexpuse la UV

#### Procesul de absorbție a apei pe suprafață

Absorbția de apă variază în timp după o funcție liniară, în funcție de cantitatea de apă pulverizată. Se identifică pentru fiecare caz în parte funcția de modelare (fig 5.21.).

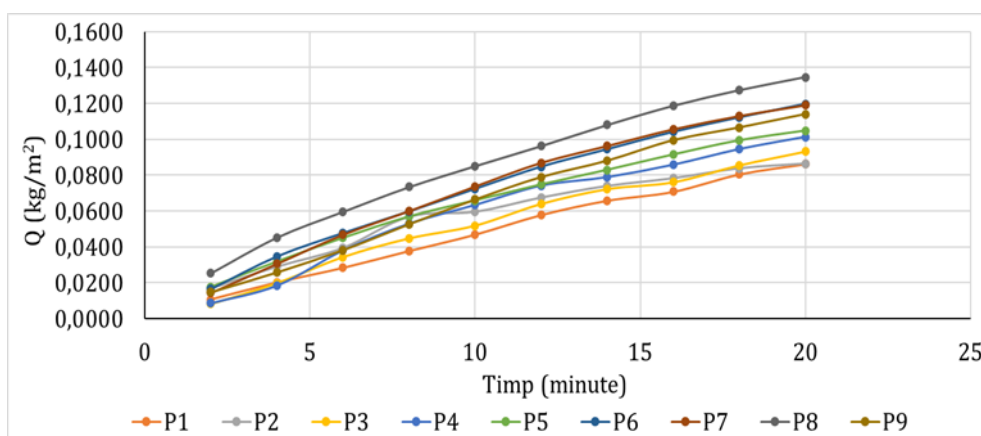


Fig. 5.21. Absorbția apei pe suprafață în timp în funcție de cantitatea de apă pulverizată, fără expunere la UV

Cantitatea de apă absorbită pe suprafața crește odată cu creșterea cantității de apă pulverizată (fig. 5.22.).

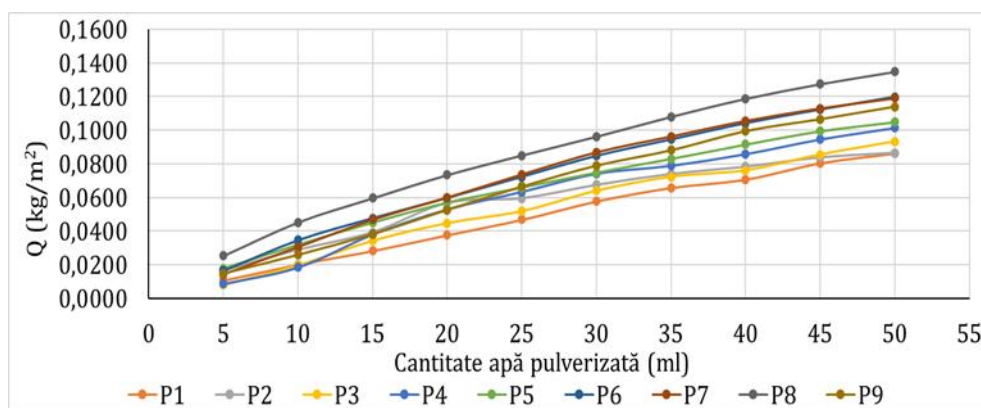


Fig. 5.22. Absorbția apei pe suprafață, în funcție de cantitatea de apă pulverizată, fără expunere la UV

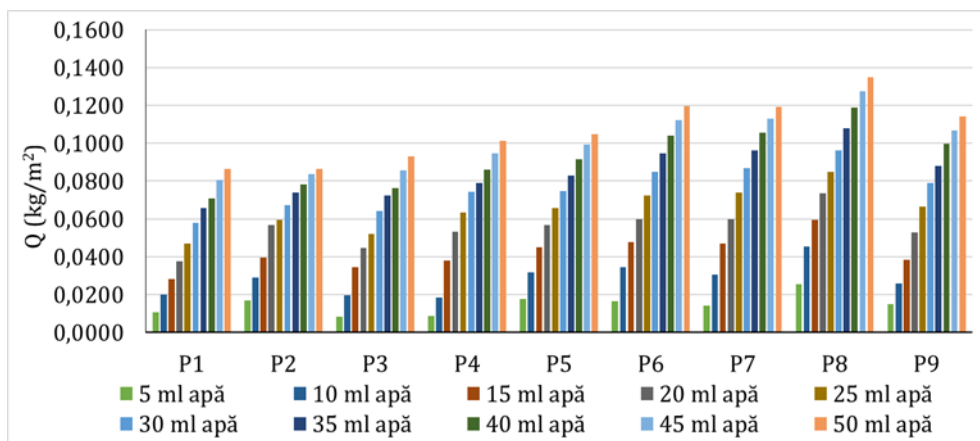


Fig. 5.23. Absorbția apei pe suprafață fără expunere la UV

În figura 5.23. observăm că maximum de absorbție de apă este în cazul compoziției P8 cu 6%  $\text{TiO}_2$ , indiferent de cantitatea de apă pulverizată, deci aceasta este cea mai hidrofilă. Tot aici se poate observa că, creșterea cantității de  $\text{TiO}_2$  peste 6%, respectiv compoziția cu 10%  $\text{TiO}_2$ , determină reducerea absorbției de apă la suprafață, ceea ce indică reducerea hidrofilității. Proba P2 cu 1%  $\text{TiO}_2$  indică modificări destul de mici ale hidrofilității, comparativ cu martorul, ceea ce ar putea fi considerat că un adaos de 1%  $\text{TiO}_2$  în matricea cementoasă este insuficient. Ușoara aplatizare a curbelor, odată cu creșterea cantității de apă care a fost pulverizată pe suprafață, indică, de asemenea, tendința de destabilizare al fenomenului, de atingere a unui maximum al cantității de apă absorbită pe suprafață, după care, excesul de apă alunecă pe filmul de apă existent (fig. 5.24.).

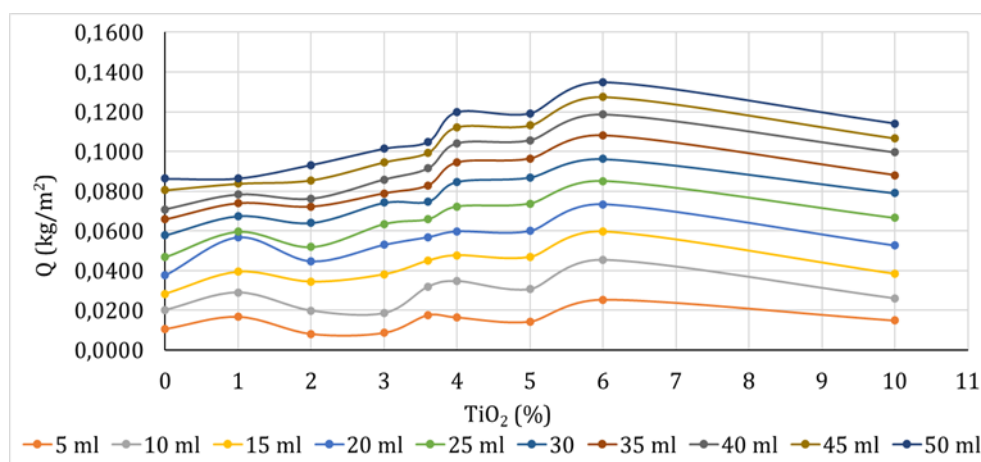


Fig. 5.24. Absorbția apei pe suprafață, în funcție de conținutul de  $\text{TiO}_2$ , fără expunere la UV

### Cinetica procesului de absorbție a apei pe suprafață

Viteza procesului de absorbție de apă scade după o funcție liniară, pe măsură ce cantitatea de apă pulverizată crește (fig. 5.25.).

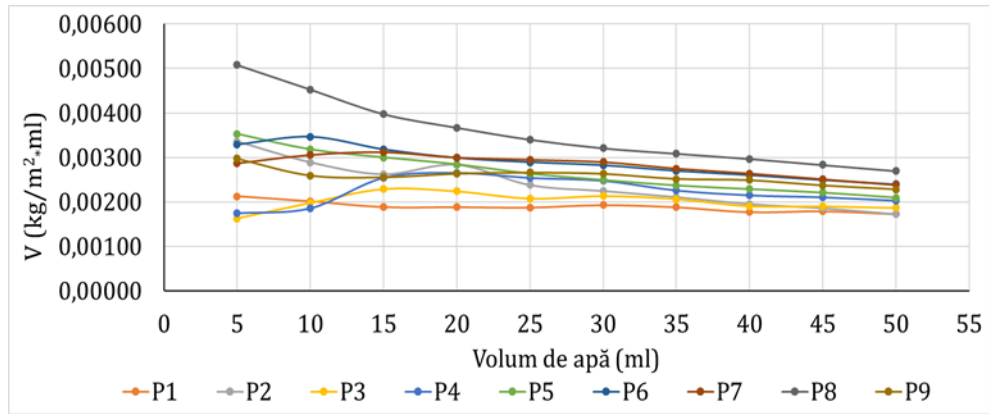


Fig. 5.25. Viteza procesului de absorbție de apă în funcție de volumul de apă, fără expunere la UV

Scăderea vitezei semnifică faptul că, probabil, pe suprafață s-a format la un moment dat, un film de apă acoperitor, excesul de apă alunecând mai ușor.

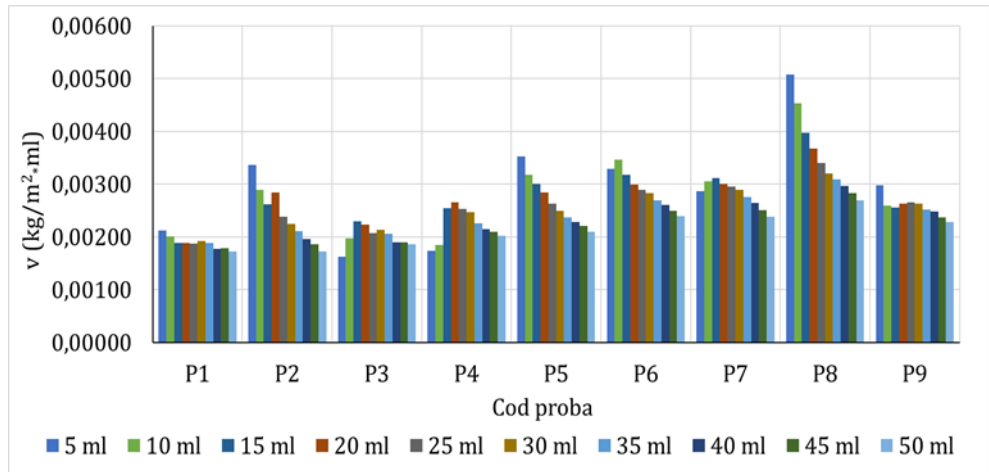


Fig. 5.26. Viteza procesului de absorbție de apă în funcție de volumul de apă, pe probe cu diferite procente de  $\text{TiO}_2$ , fără expunere la UV

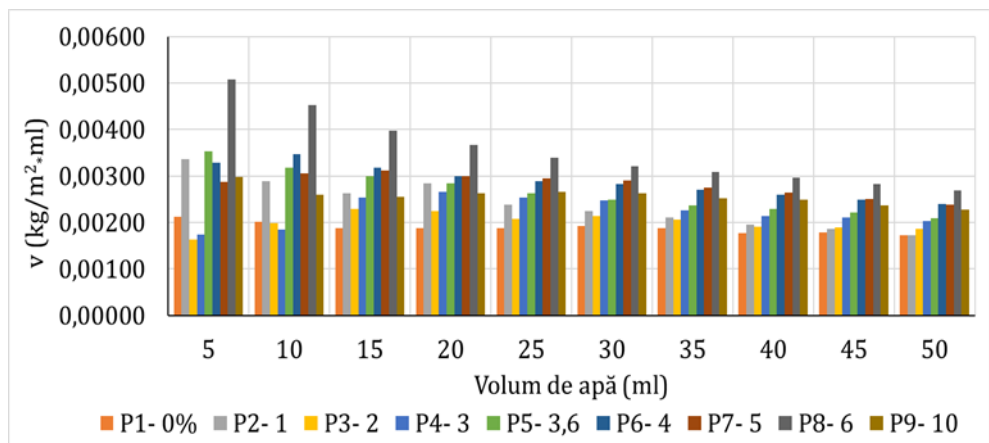


Fig. 5.27. Viteza procesului de absorbție de apă în funcție de volumul de apă, fără expunere la UV

În figurile 5.26. și 5.27. observăm că proba P8 cu 6%  $\text{TiO}_2$  prezintă cea mai intensă cinetică a procesului de absorbție a apei pe suprafață, respectiv procesul este cel mai favorabil din punct de vedere al calității de self-cleaning. Proba P9 cu 10%  $\text{TiO}_2$  prezintă o viteză mai redusă a procesului de absorbție a apei pe suprafață, ceea ce indică faptul că cinetica fenomenului nu este influențată direct proporțional cu cantitatea de  $\text{TiO}_2$  din matricea cementoasă, ci există o concentrație, sau un interval optim de  $\text{TiO}_2$ .

Această afirmație este susținută și de viteza de absorbție de apă pe suprafața pentru proba P2 cu 1%  $\text{TiO}_2$ , viteza care la început e mare, dar scade repede pe măsură ce procesul avansează, și de probele P3 cu 2%  $\text{TiO}_2$  și P4 cu 3%  $\text{TiO}_2$ , care prezintă viteze ale procesului care cresc, ulterior scad pe măsură ce fenomenul avansează, variațiile între vitezele momentane pentru fiecare din aceste două cazuri fiind destul de reduse, ceea ce ar sugera mai mult o stabilizare a fenomenului, destul de repede, după pulverizarea a 20-25 ml de apă (fig. 5.28.).

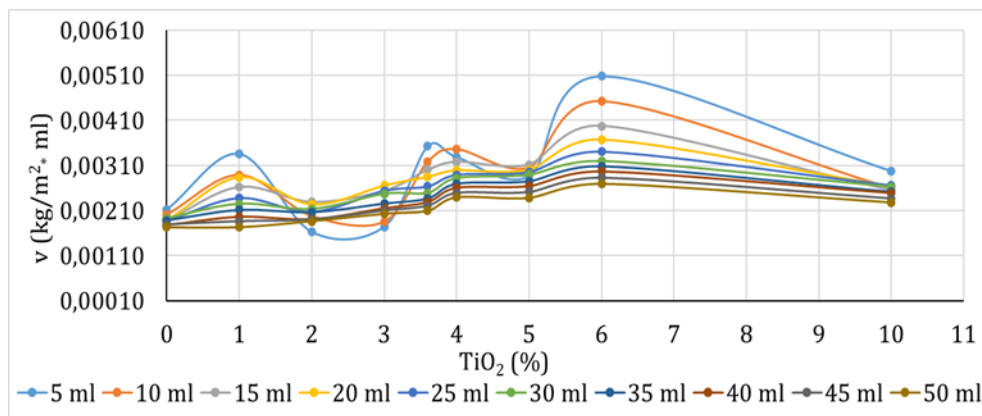


Fig. 5.28. Viteza procesului de absorbție de apă în funcție de conținutul de  $\text{TiO}_2$ , fără expunere la UV

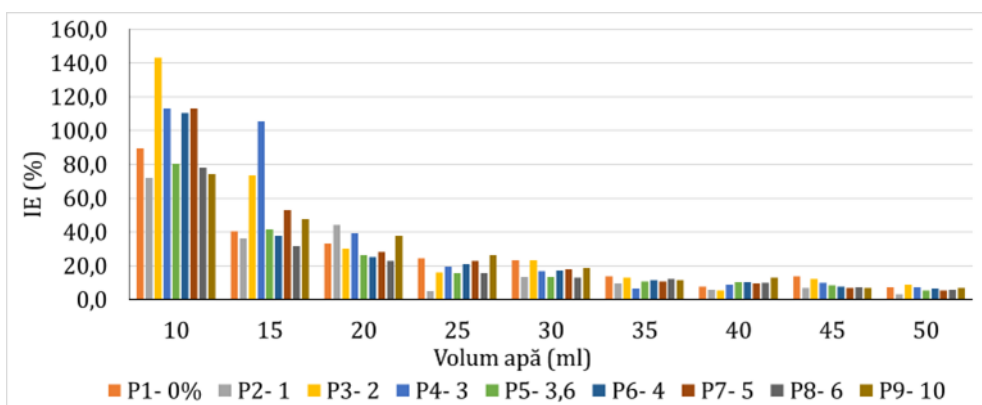


Fig. 5.29. Eficiența nanoparticulelor în funcție de volumul de apă, fără expunere la UV

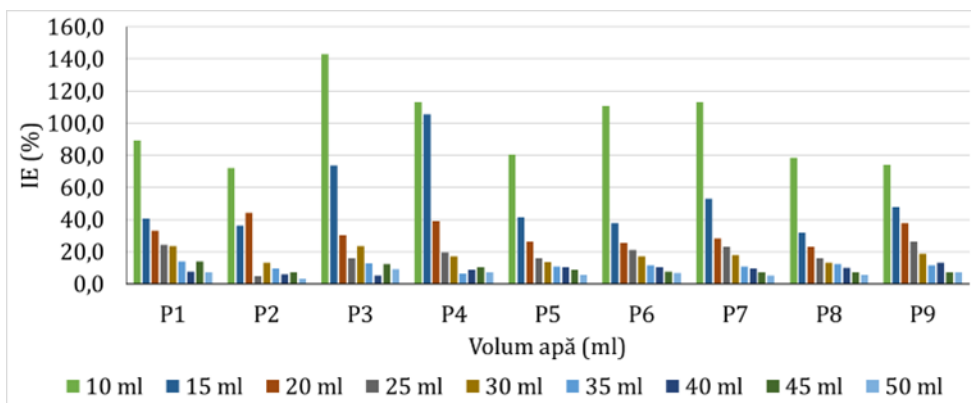


Fig. 5.30. Eficienta nanoparticulelor in funcție de procentul de  $\text{TiO}_2$  și volumul de apă, fără expunere la UV

În figurile 5.29. și 5.30., observăm că, la începutul procesului (cantități mici de apă pulverizate), evoluția absorbției de apă pe suprafața de la o pulverizare la următoarea, este mai puternic influențată de cantitatea de  $\text{TiO}_2$ . Pe măsură însă ce cantitatea de apă pulverizată crește, procesul de absorbție pe suprafața se stabilizează, cantitatea procentuală de apă adusă suplimentar de fiecare pulverizare, în general scade.

Eficiența adaosului de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  asupra creșterii hidrofilității suprafeței compozitului cimentos

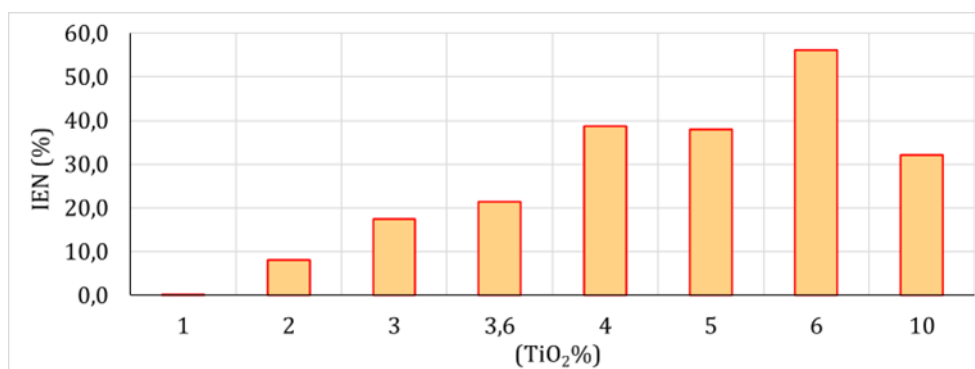


Fig. 5.31. Eficiența adaosului de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  asupra creșterii hidrofilității suprafeței compozitului cimentos, fără expunere la UV

Conform datelor transpuse în figura 5.31., proba P8 cu 6%  $\text{TiO}_2$  prezintă cea mai mare eficiență din punct de vedere a influenței adaosului de  $\text{TiO}_2$  asupra hidrofilității suprafeței, comparativ cu proba martor. Proba P9 cu 10%  $\text{TiO}_2$  indică o scădere a eficienței adaosului de nanoparticule asupra hidrofilității suprafeței. De asemenea, probele P2 cu 1%  $\text{TiO}_2$ , P3 cu 2%  $\text{TiO}_2$  și chiar P4 cu 3%  $\text{TiO}_2$  prezintă o eficiență mai redusă. Prin urmare, se consideră că hidrofilitatea suprafeței cementoase nu este direct proporțional influențată de conținutul de nanoparticule și există un interval de concentrație



în care acestea au eficiența maximă, în cazul de față fiind intervalul cuprins între 3,6% și 6% , raportat la cantitatea de ciment, nanoparticule  $\text{TiO}_2$ .

### Epruvete expuse 1h la UV

#### Procesul de absorbție a apei pe suprafață

Absorbția de apă variază după o funcție liniară în funcție de cantitatea de apă pulverizată. Se identifică pentru fiecare caz in parte funcția de modelare (fig. 5.32.).

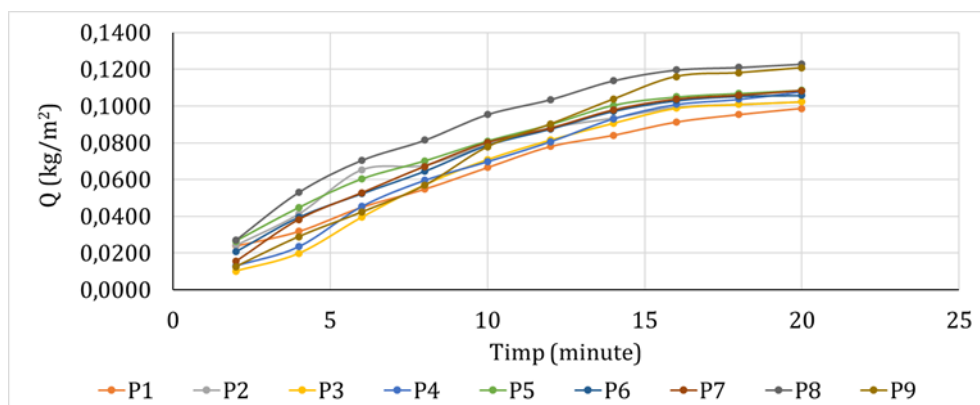


Fig. 5.32. Absorbția apei pe suprafață in timp in funcție de cantitatea de apă pulverizată, 1h expunere la UV

Cantitatea de apă absorbită pe suprafață crește odată cu creșterea cantității de apă pulverizată (fig. 5.33.).

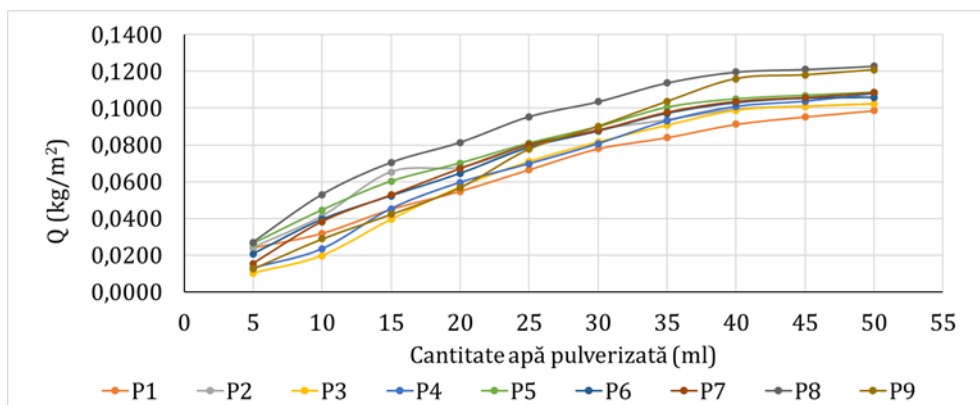


Fig. 5.33. Absorbția apei pe suprafață, in funcție de cantitatea de apă pulverizată, 1h expunere la UV

Maximul de absorbție de apă este in cazul compoziției P8 cu 6%  $\text{TiO}_2$ , indiferent de cantitatea de apă pulverizată, deci aceasta este cea mai hidrofilă (fig. 5.34.).

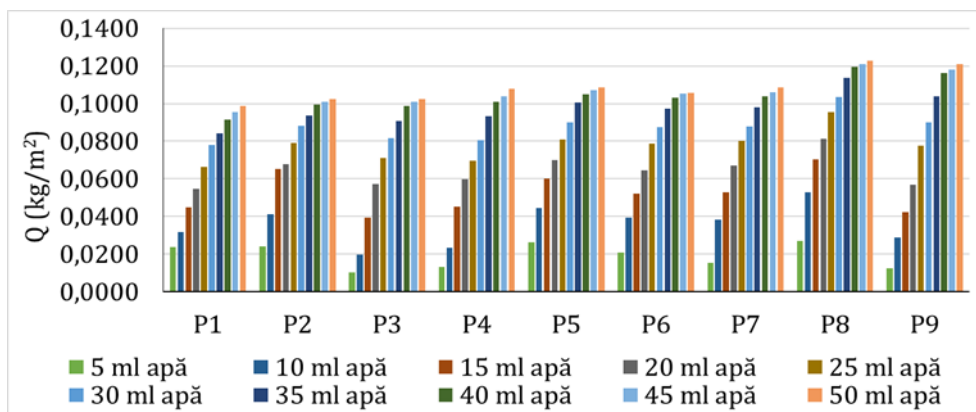


Fig. 5.34. Absorbția apei pe suprafață, 1h expunere la UV

Creșterea cantității de  $\text{TiO}_2$  peste 6%, respectiv compoziția cu 10% determină reducerea absorbției de apă la suprafață, ceea ce indică reducerea hidrofilității. Probele P2 cu 1%  $\text{TiO}_2$  și P3 cu 2%  $\text{TiO}_2$  indică modificări destul de mici ale hidrofilității, comparativ cu martorul, ceea ce ar putea fi considerat ca un adaos de 1-2%  $\text{TiO}_2$  în matricea cementoasă este insuficient. Ușoara aplatizare a curbelor, odată cu creșterea cantității de apă care a fost pulverizată pe suprafață indică, de asemenea, tendința de destabilizare al fenomenului, de atingere a unui maxim al cantității de apă absorbită pe suprafață, după care, excesul de apă aluneca pe filmul de apă existent (fig. 5.35.).

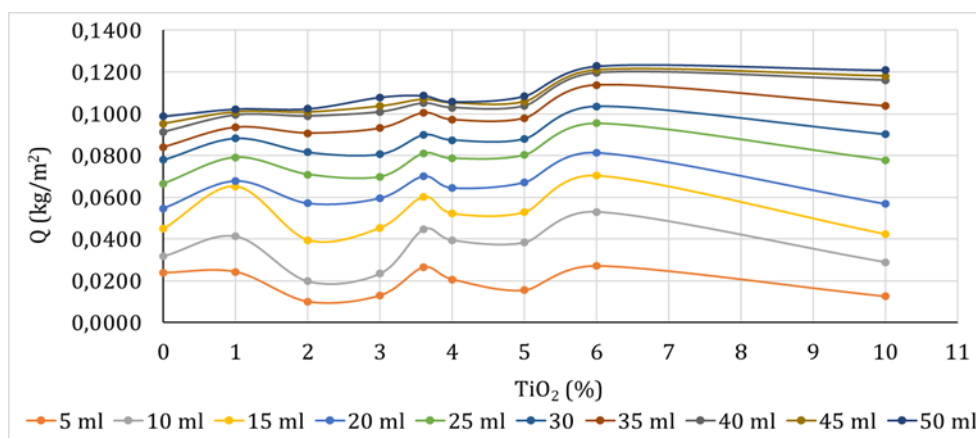


Fig. 5.35. Absorbția apei pe suprafață, în funcție de conținutul de  $\text{TiO}_2$ , 1h expunere la UV

### Cinetica procesului de absorbție a apei pe suprafață

Viteza procesului de absorbție de apă scade după o funcție polinomială, pe măsură ce cantitatea de apă pulverizată crește (fig. 5.36.).

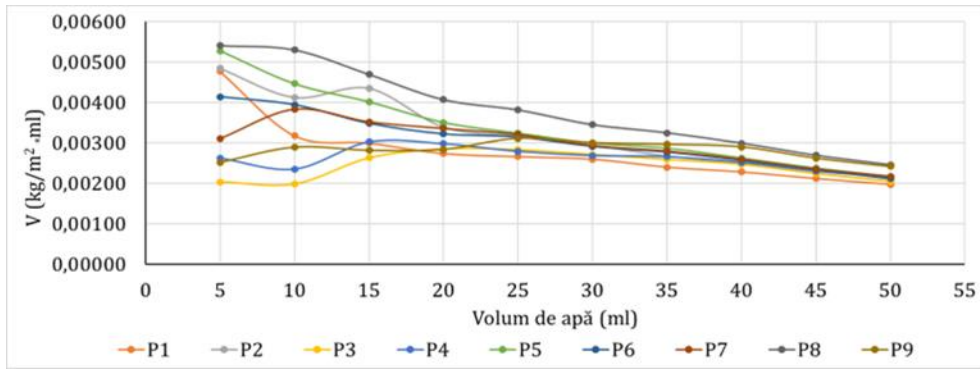


Fig. 5.36. Viteza procesului de absorbție de apă în funcție de volumul de apă, 1h expunere la UV

Scăderea vitezei semnifică faptul că, probabil, pe suprafață s-a format la un moment dat, un film de apă acoperitor, excesul de apă alunecând mai ușor.

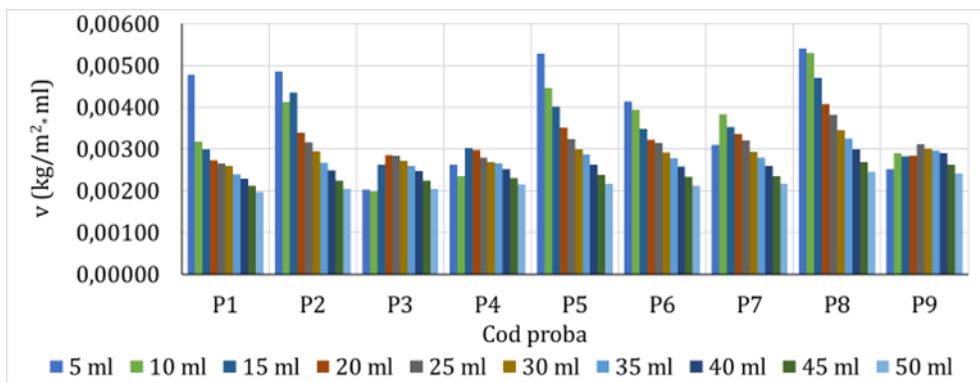


Fig. 5.37. Viteza procesului de absorbție de apă în funcție de volumul de apă, pe probe cu diferite procente de  $\text{TiO}_2$ , 1h expunere la UV

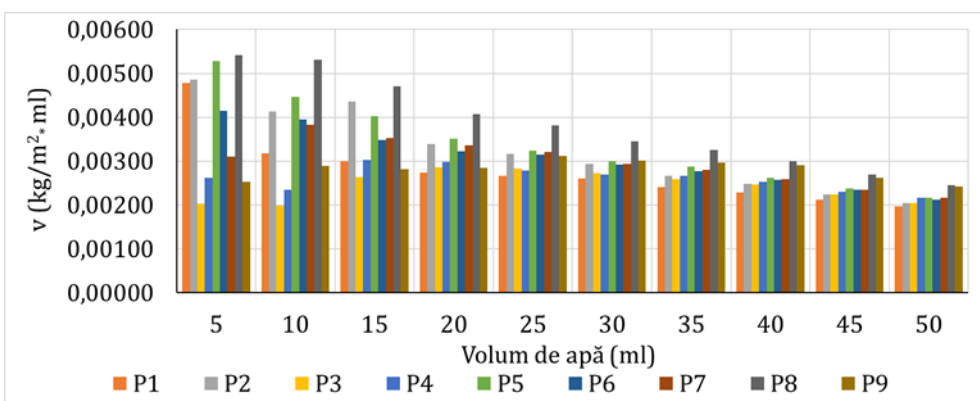


Fig. 5.38. Viteza procesului de absorbție de apă în funcție de volumul de apă, 1h expunere la UV

În figurile 5.37. și 5.38., observăm că proba P8 cu 6%  $\text{TiO}_2$  prezintă cea mai intensă cinetică a procesului de absorbție a apei pe suprafață, respectiv procesul este cel mai favorabil din punct de

vedere al calității de self-cleaning. Rezultate bune din acest punct de vedere, prezintă și proba P5 (3,6% TiO<sub>2</sub>). Proba P9 cu 10% TiO<sub>2</sub> prezintă o viteză mai redusă a procesului de absorbție a apei pe suprafață, ceea ce indică faptul că cinetica fenomenului nu este influențată direct proporțional cu cantitatea de TiO<sub>2</sub> din matricea cementoasă, ci există o concentrație, sau un interval optim de TiO<sub>2</sub>. Probele P6 (4% TiO<sub>2</sub>) și P7 (5% TiO<sub>2</sub>), deși nu prezintă o evoluție la fel de spectaculoasă a vitezei fenomenului, ajung, la finalul testării (50 ml apă) la o viteză similară cu a probelor P4 (3% TiO<sub>2</sub>) și P5 (3,5% TiO<sub>2</sub>). Această evoluție nu poate fi interpretată de sine stătător, ci doar în contextul păstrării unei balanțe cât mai favorabile din punct de vedere a unui cumul de beneficii (fig. 5.39.).

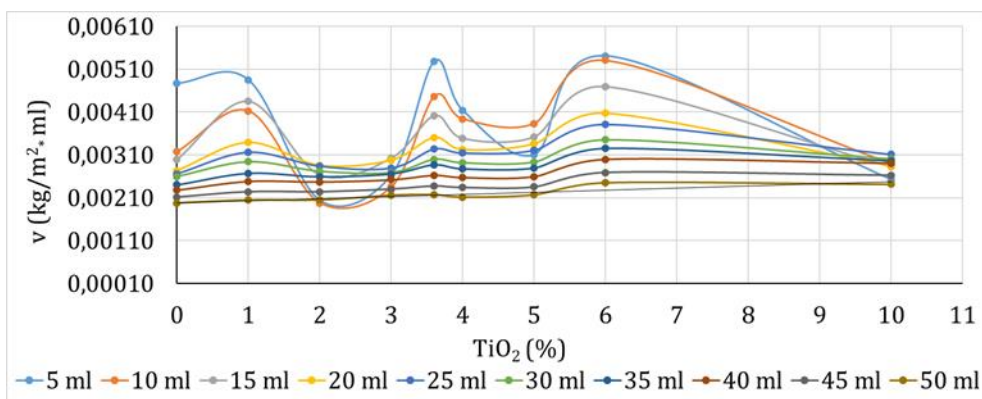


Fig. 5.39. Viteza procesului de absorbție de apă în funcție de conținutul de TiO<sub>2</sub>,  
1h expunere la UV

La începutul procesului (cantități mici de apă pulverizate), evoluția absorbției de apă pe suprafață de la o pulverizare la următoarea, este mai puternic influențată de cantitatea de TiO<sub>2</sub> (fig. 5.40. și 5.41.).

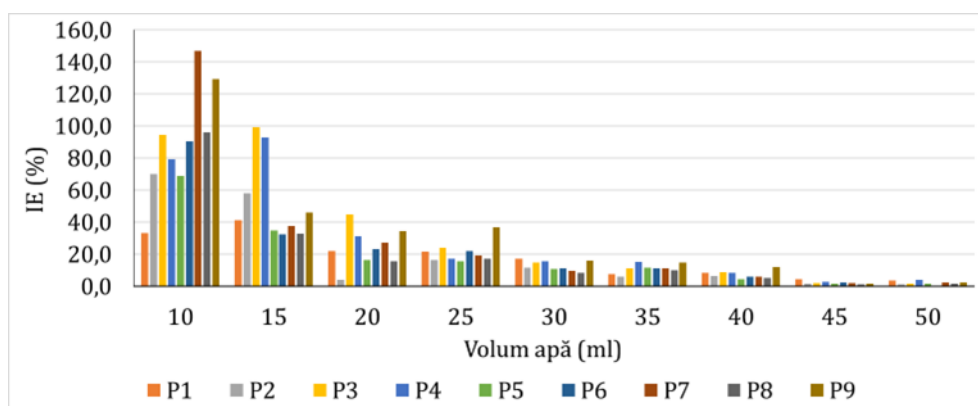


Fig. 5.40. Eficiența nanoparticulelor în funcție de volumul de apă,  
1h expunere la UV

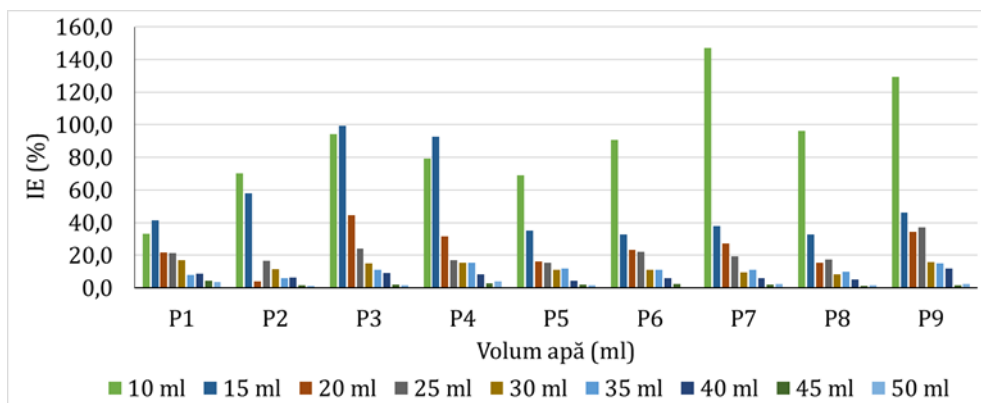


Fig. 5.41. Eficienta nanoparticulelor in funcție de procentul de TiO<sub>2</sub> si volumul de apă, 1h expunere la UV

Pe măsură ce cantitatea de apă pulverizată crește, procesul de absorbție pe suprafață se stabilizează, cantitatea procentuală de apă, adusă suplimentar de fiecare pulverizare, în general scazând. Așa cum era de asteptat, proba martor (P1) prezintă o evoluție mult redusă a procesului de absorbție a apei pe suprafață, comparativ cu probele compozite cu conținut de nanoparticule, semn că această suprafață este mai puțin hidrofilă, mare parte din cantitatea de apă rămânând, probabil, ca picături ce nu reușesc să formeze un film și cad cu ușurință.

Eficiența adaosului de nanoparticule de TiO<sub>2</sub> asupra creșterii hidrofilității suprafeței compozitului cementos

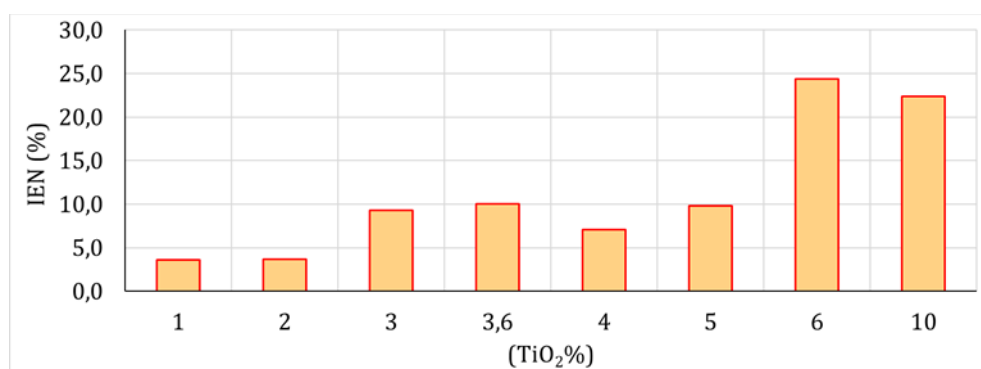


Fig. 5.42. Eficiența adaosului de nanoparticule de TiO<sub>2</sub> asupra creșterii hidrofilității suprafeței compozitului cementos, 1h expunere la UV

În figura 5.42. observăm că proba P8 cu 6% TiO<sub>2</sub> prezintă cea mai mare eficiență din punct de vedere a influenței adaosului de TiO<sub>2</sub> asupra hidrofilității suprafeței, comparativ cu proba martor. Proba P9 cu 10% TiO<sub>2</sub> indică o scadere a eficienței adaosului de nanoparticule asupra hidrofilității suprafeței, comparativ cu proba anterioară, dar o comportare superioară comparativ cu probele P2-P7. De asemenea, probele P2 cu 1% TiO<sub>2</sub>, P3 cu 2% TiO<sub>2</sub> și chiar P4 cu 3% TiO<sub>2</sub> prezintă o eficiență mai

redușă. Prin urmare, se consideră că hidrofilitatea suprafeței cementoase nu este direct proporțional influențată de conținutul de nanoparticule și există un interval de concentrație în care acestea au eficiența maximă, în cazul de față fiind intervalul cuprins între 3% și 6%, raportat la cantitatea de ciment, nanoparticule  $\text{TiO}_2$ .

### Epruvete expuse 24h la UV

#### Procesul de absorbție a apei pe suprafață

Absorbția de apă variază după o funcție liniară în funcție de cantitatea de apă pulverizată (fig. 5.43.).

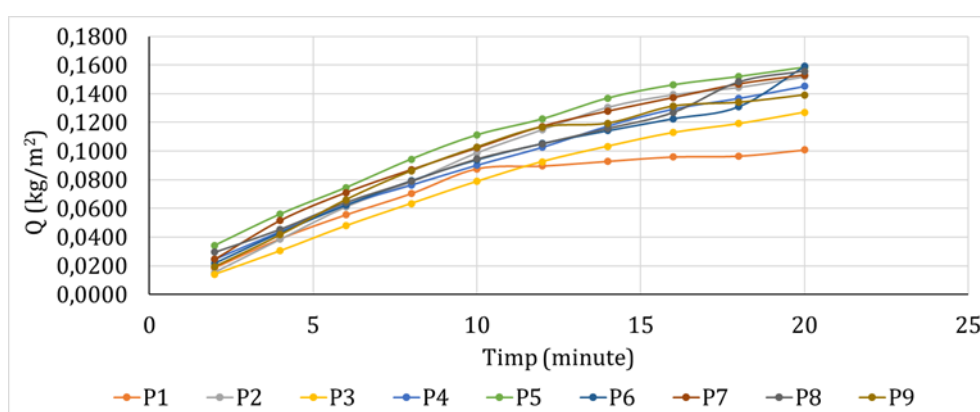


Fig. 5.43. Absorbția apei pe suprafață în timp în funcție de cantitatea de apă pulverizată, 24h expunere la UV

Se identifică pentru fiecare caz în parte funcția de modelare. Cantitatea de apă absorbită pe suprafață crește odată cu creșterea cantității de apă pulverizată (fig. 5.44.).

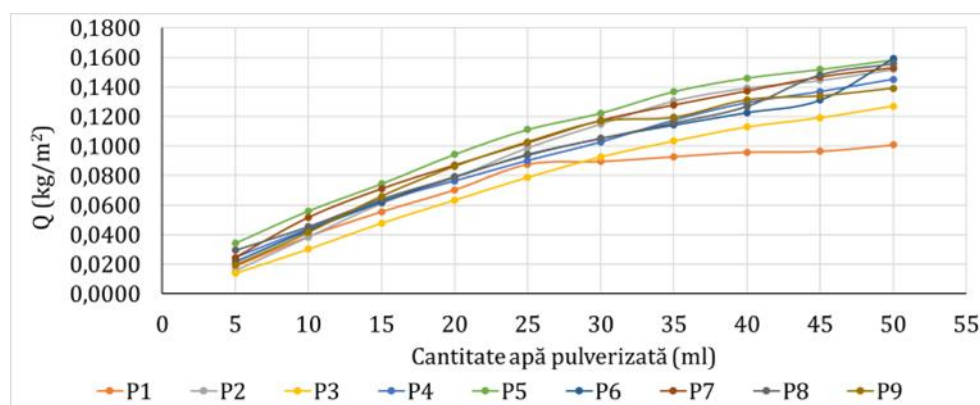


Fig. 5.44. Absorbția apei pe suprafață, în funcție de cantitatea de apă pulverizată, 24h expunere la UV

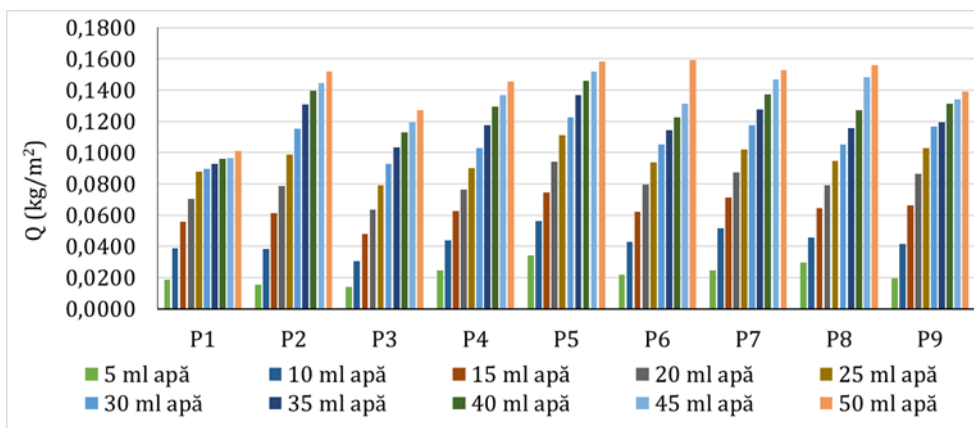


Fig. 5.45. Absorbția apei pe suprafață, 24h expunere la UV

După cum se observă în figura 5.45., maximul de absorbție de apă este, inițial, în cazul compoziției P5 (3,6%  $\text{TiO}_2$ ), urmată foarte îndeaproape de P8 (6%  $\text{TiO}_2$ ), dar, odată cu avansarea testării (creșterea cantității de apă pulverizată, se observă o creștere a absorbției de apă pentru toate epruvetele curpinse în domeniul P2 – P8 (1%  $\text{TiO}_2$  – 6%  $\text{TiO}_2$ ). Creșterea cantității de  $\text{TiO}_2$  peste 6%, respectiv compoziția cu 10% determină reducerea absorbției de apă la suprafață, ceea ce indică reducerea hidrofilității.

Ușoara aplatizare a curbelor, odată cu creșterea cantității de apă care a fost pulverizată pe suprafață indică, de asemenea, tendința de destabilizare al fenomenului, de atingere a unui maxim al cantității de apă absorbită pe suprafață, după care, excesul de apă alunecă pe filmul de apă existent (fig. 5.46.).

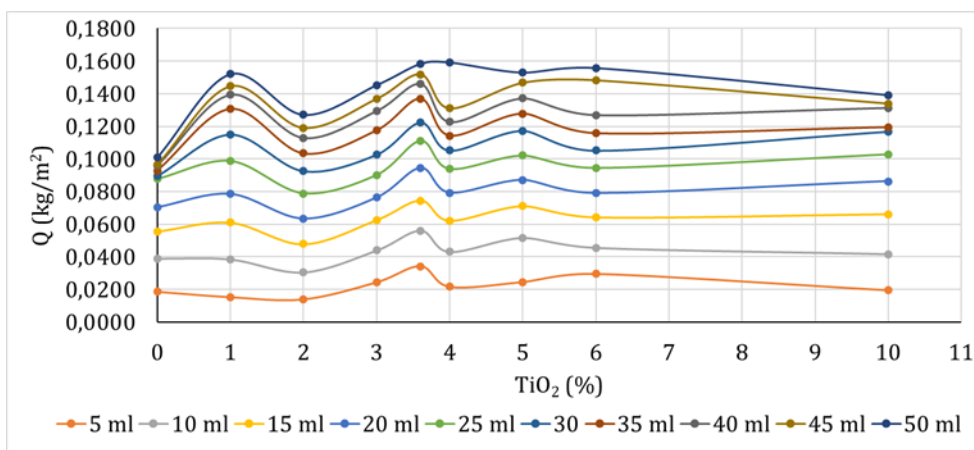


Fig. 5.46. Absorbția apei pe suprafață, în funcție de conținutul de  $\text{TiO}_2$ , 24h expunere la UV

#### Cinetica procesului de absorbție a apei pe suprafață

Viteza procesului de absorbție de apă scade după o funcție liniară, pe măsură ce cantitatea de apă pulverizată crește (fig. 5.47.).

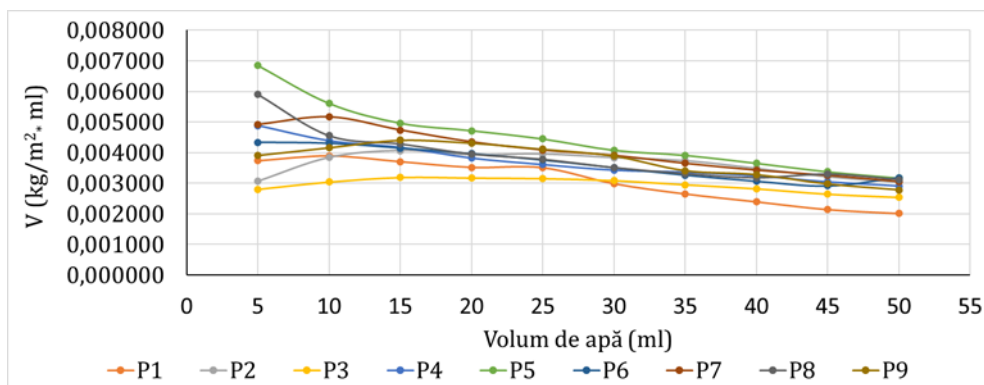


Fig. 5.47. Viteza procesului de absorbție de apă în funcție de volumul de apă, 24h expunere la UV

Scăderea vitezei semnifică faptul că, probabil, pe suprafață s-a format la un moment dat, un film de apă acoperitor, excesul de apă alunecând mai ușor.

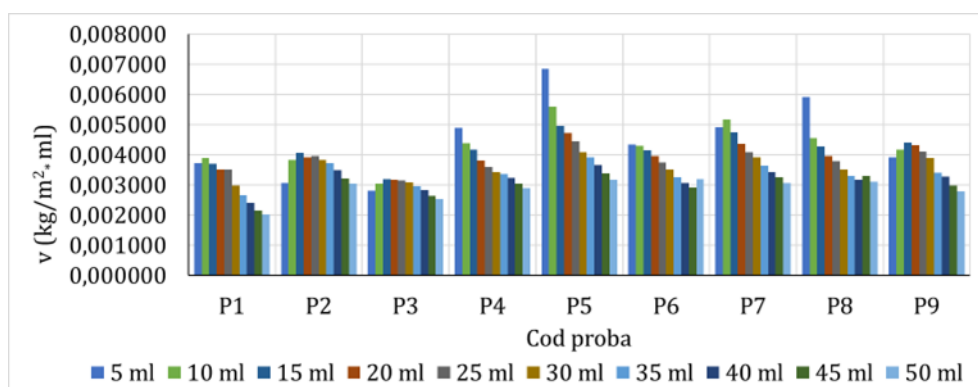


Fig. 5.48. Viteza procesului de absorbție de apă în funcție de volumul de apă, pe probe cu diferite procente de  $\text{TiO}_2$ , 24h expunere la UV

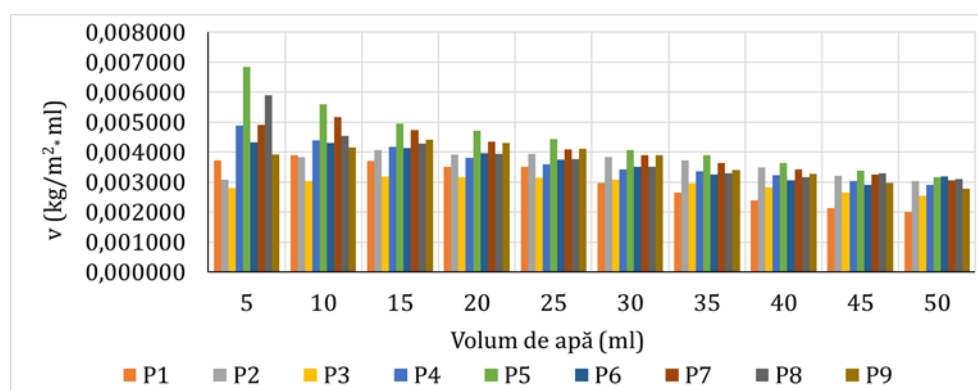


Fig. 5.49. Viteza procesului de absorbție de apă în funcție de volumul de apă, 24h expunere la UV

În figurile 5.48. și 5.49. se observă că, probele P5 cu 3,6%  $\text{TiO}_2$  și P8 cu 6%  $\text{TiO}_2$  prezintă cea mai intensă cinetică a procesului de absorbție a apei pe suprafață, respectiv procesul este cel mai



favorabil din punct de vedere al calității de self-cleaning. Evoluții favorabile din punct de vedere cinetic deci, favorabil din punct de vedere a calității de self-cleaning, prezintă, de asemenea, și probele P4 (3% TiO<sub>2</sub>) P6 (4% TiO<sub>2</sub>) și P7 (5% TiO<sub>2</sub>). Proba P9 cu 10% TiO<sub>2</sub> prezintă o viteză mai redusă a procesului de absorbție a apei pe suprafață, ceea ce indică faptul că cinetica fenomenului nu este influențată direct proporțional cu cantitatea de TiO<sub>2</sub> din matricea cementoasă, ci există o concentrație, sau un interval optim de TiO<sub>2</sub>. Probele P2 (1% TiO<sub>2</sub>) și P3 (2% TiO<sub>2</sub>) prezintă, din punct de vedere al cineticii procesului de absorbție de apă pe suprafață, o comportare diferită: la cantități mici de apă pulverizată (5 ml, 10 ml), viteza procesului crește, atingând un maxim după pulverizare unei cantități totale de apă de 15 ml. Ulterior viteza procesului scade pe măsură ce cantitatea de apă pulverizată crește. Acest comportament se regăsește și în cazul probei P9 (10% TiO<sub>2</sub>).

Acest comportament cinetic poate fi asimilat cu o posibilă calitate mai redusă a suprafeței (din punct de vedere a capacității de self-cleaning), respectiv, există tendința formării unui film de apă, dar suprafața nu are capacitatea de menținere a continuității acestui film (fig. 5.50.).

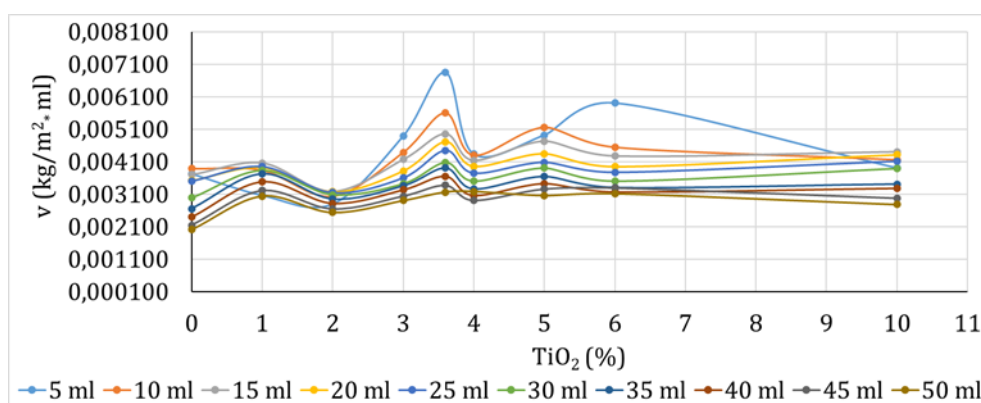


Fig. 5.50. Viteza procesului de absorbție de apă în funcție de conținutul de TiO<sub>2</sub>, 24h expunere la UV

#### Eficiența adaosului de nanoparticule de TiO<sub>2</sub> asupra creșterii hidrofilității suprafeței compozitului ciment

Proba P6 cu 4% TiO<sub>2</sub>, urmat imediat de proba P5 cu 3,6% TiO<sub>2</sub> prezintă cea mai mare eficiență din punct de vedere al influenței adaosului de TiO<sub>2</sub> asupra hidrofilității suprafeței, comparativ cu proba martor. Probele P3 (2% TiO<sub>2</sub>) și P9 (10% TiO<sub>2</sub>) indică o scădere a eficienței adaosului de nanoparticule asupra hidrofilității suprafeței.

Prin urmare, se consideră că hidrofilitatea suprafeței cementoase nu este direct proporțional influențată de conținutul de nanoparticule și există un interval de concentrație în care acestea au eficiență maximă. În cazul de față, se consideră un adaos de nanoparticule de TiO<sub>2</sub> (raportată la cantitatea de ciment) sigur din punct de vedere al eficienței, o variantă cuprinsă în intervalul 3 - 6% TiO<sub>2</sub> (fig. 5.51.).

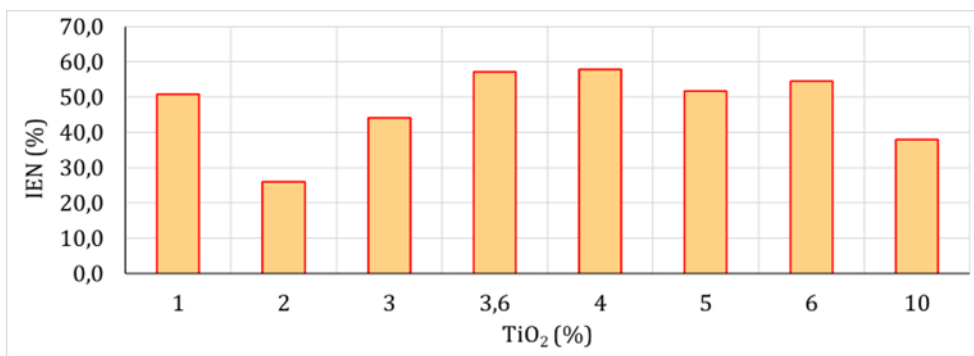


Fig. 5.51. Eficiența adaosului de nanoparticule de TiO<sub>2</sub> asupra creșterii hidrofilității suprafeței compozitului cimentos, 24h expunere la UV

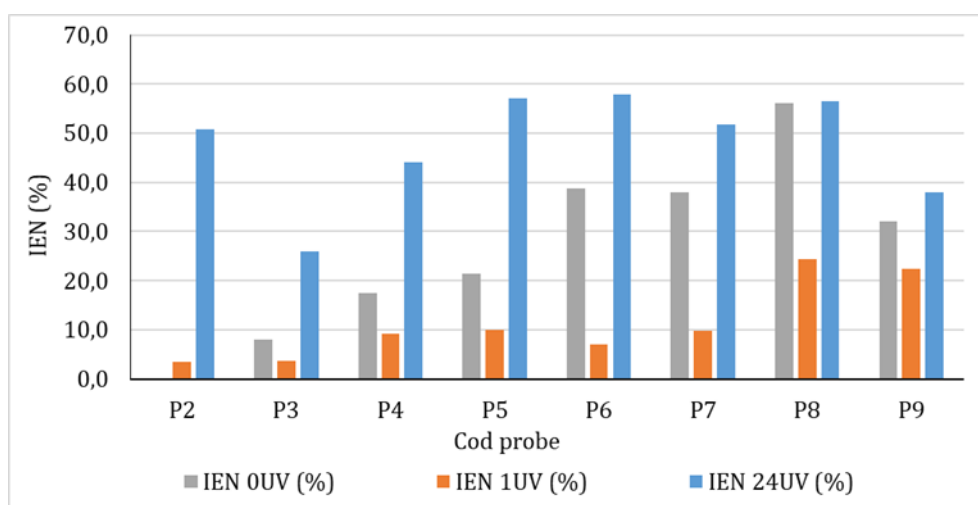


Fig. 5.52. Eficiența adaosului de nanoparticule de TiO<sub>2</sub> asupra creșterii hidrofilității suprafeței compozitului cimentos, fără expunere la UV, comparativ cu 1h și 24h expunere UV

Analizând rezultatele comparative din figura 5.52. se observă că, în funcție de condițiile de activare UV, eficiența adaosului de nanoparticule asupra hidrofilității suprafeței compozitului cimentos (măsurată ca absorbție de apă la suprafață), indică următoarele:

- compoziția P8 (6% TiO<sub>2</sub>) este cea mai echilibrată din punct de vedere a performanțelor indicate în toate cele 3 condiții de activare UV.
- compoziția P9 (10%) TiO<sub>2</sub>, în toate cazurile de testare indică o scădere a hidrofilității, deși cantitatea de nanoparticule a crescut.
- în lipsa activării UV (0UV), o comportare bună au compozițiile P6 (4% TiO<sub>2</sub>), P7 (5% TiO<sub>2</sub>) și P8 (6% TiO<sub>2</sub>).
- expunerea 24 h la UV determină o creștere semnificativă a eficienței, în toate cazurile compozițiilor cimentoase cu adaos de nanoparticule de TiO<sub>2</sub>, atât comparativ cu probele neexpuse (0UV), cât și cu cele expuse un timp scurt la UV (1 h).

- prin urmare, durata de expunere la UV are o influență mare asupra hidrofilității suprafeței și al eficienței adaosului nanoparticulelor în matricea cementoasă.

- ca urmare a rezultatelor experimentale înregistrate, se poate spune că în compozițiile cementoase un adaos de 10% nanoparticule  $\text{TiO}_2$  raportat la cantitatea de ciment, este prea mare, adaosul recomandandu-se încadrarea în intervalul 1% - 6%, mai ales în subintervalul 3% - 6% nanoparticule  $\text{TiO}_2$ .

## Grad de alb

### Fără expunere la UV

Pe baza măsurătorilor efectuate pe epruvete uscate, păstrate în condiții de absență a luminii naturale sau artificiale (întuneric), se poate spune că gradul de alb crește constant pe măsură ce crește cantitatea de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  introduse în matricea cementoasă (fig. 5.53.).

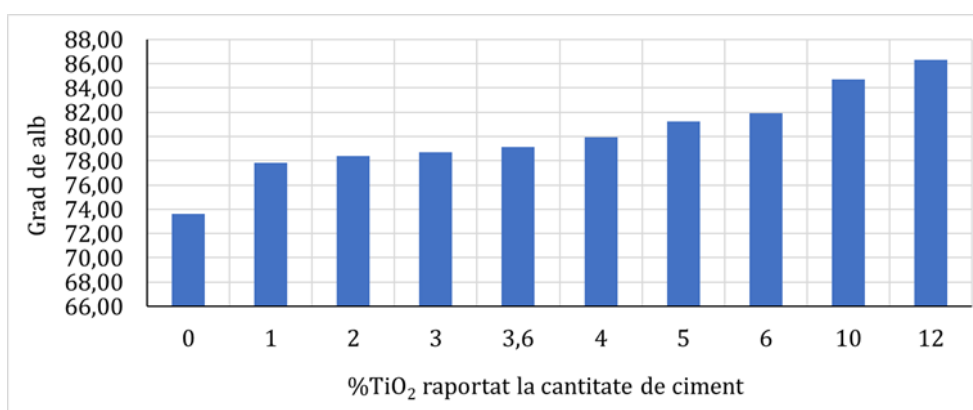


Fig. 5.53. Gradul de alb în funcție de concentrația procentuală de nanoparticule, fără expunere la UV

Evoluția variației gradului de alb în funcție de concentrația procentuală de nanoparticule (raportată la cantitatea de ciment), poate fi descrisă matematic de o funcție polinomială de gradul 3 (fig. 5.54.).

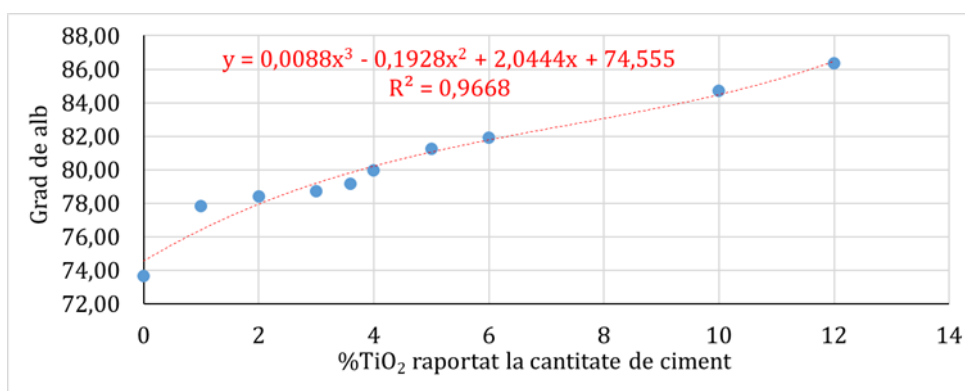


Fig. 5.54. Funcția polinomială a gradului de alb în funcție de concentrația procentuală de nanoparticule, fără expunere la UV

### După 24 h expunere la UV

Pe baza măsurătorilor efectuate pe epruvete uscate, activate prin expunere 24 ore la acțiunea razelor UVA, se poate spune că gradul de alb crește constant pe măsură ce cu crește cantitatea de nanoparticule de TiO<sub>2</sub> introdusă în matricea cimentoasă (fig. 5.55.).

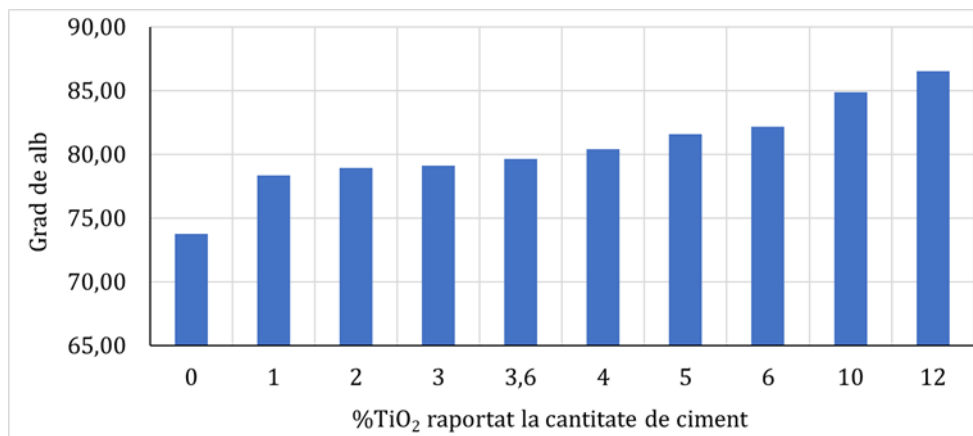


Fig. 5.55. Gradul de alb în funcție de concentrația procentuală de nanoparticule, 24h expunere la UV

Evoluția variației gradului de alb în funcție de concentrația procentuală de nanoparticule (raportată la cantitatea de ciment), poate fi descrisă matematic de o funcție polinomială de gradul 3 (fig. 5.56.).

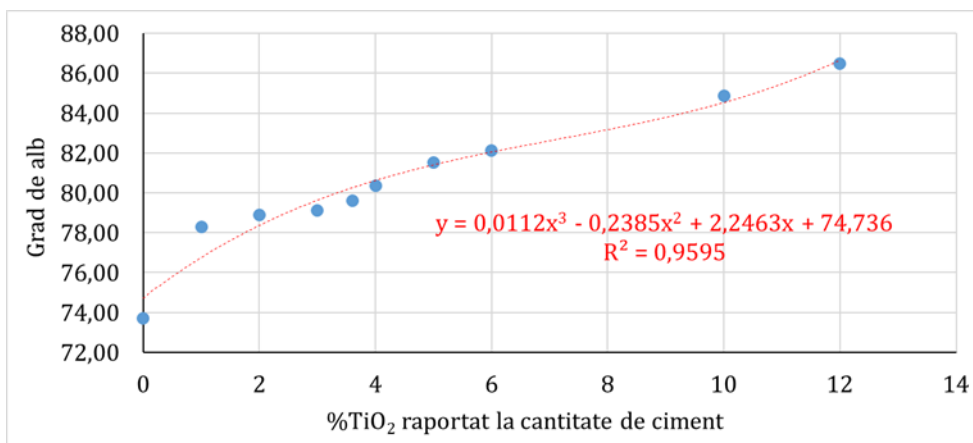


Fig. 5.56. Funcția polinomială a gradului de alb în funcție de concentrația procentuală de nanoparticule, 24h expunere la UV

### Centralizare variație grad de alb

Analizând gradul de alb înregistrat pentru probele neexpuse la radiații UV, comparativ cu cele expuse 24h la radiații UV, pentru un același conținut de nano-TiO<sub>2</sub>, se observă ca în toate situațiile acest parametru crește ca urmare a fotoactivării (fig. 5.57.).

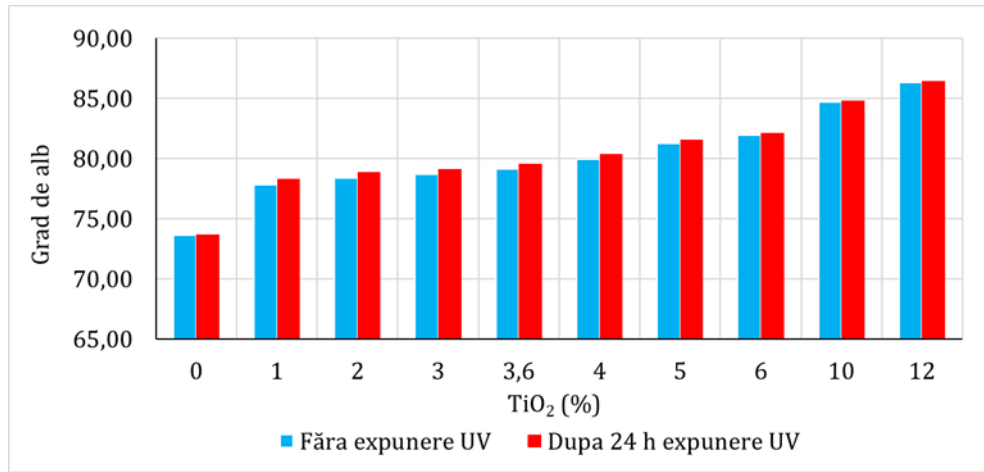


Fig. 5.57. Gradul de alb în funcție de concentrația procentuală de nanoparticule, fără expunere la UV comparativ cu 24h expunere la UV

Trebuie remarcat faptul că, compoziția cu un procent de 2% nano-TiO<sub>2</sub> prezintă un maxim atât în cazul expunerii timp de 24 h la radiații UV (fig. 5.58.), cât și ca diferență dintre valorile inițială (fără expunere la UV) și finală (după 24 h expunere la UV) (fig. 5.59.).

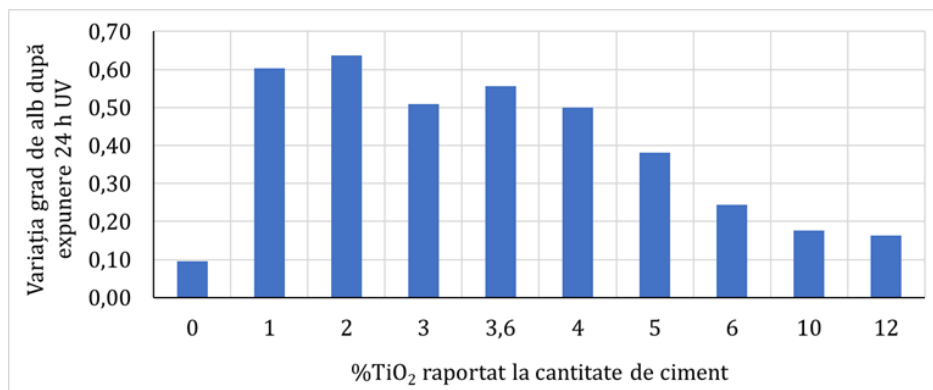


Fig. 5.58. Variația gradului de alb după 24h expunere la UV, în funcție de concentrația procentuală de nanoparticule

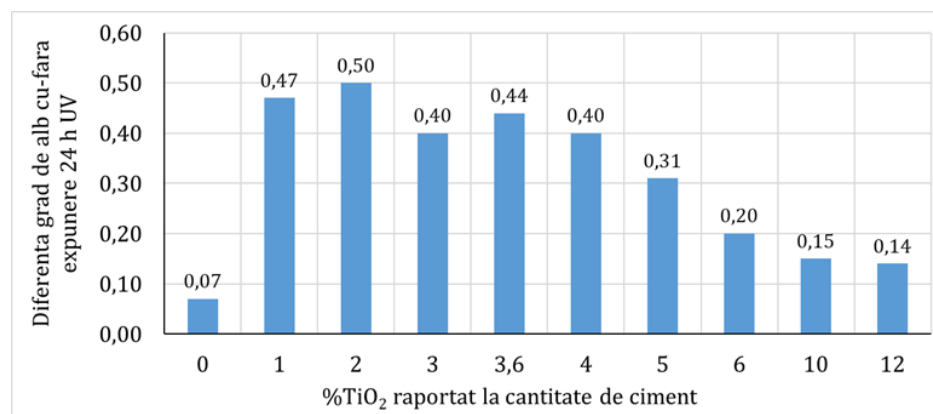


Fig. 5.59. Diferența gradului de alb cu și fără expunere 24h la UV, în funcție de concentrația procentuală de nanoparticule

La amestecurile în care a fost introdus un conținut de 1%, 3%, 3,6% și 4% nano-TiO<sub>2</sub>, diferența dintre valorile gradului de alb după expunere la UV timp de 24 și valorile dinaintea expunerii la UV fiind peste 0,4, comparativ cu amestecurile cementoase cu conținut mai mare de nanoparticule, respectiv 5%, 6%, 10% și 12% nano-TiO<sub>2</sub>, pentru care gradul de alb a crescut cu doar 0,14-0,31 față de valoarea inițială.

Prin urmare, se poate spune că o cantitate mare de nanoparticule introduse în matricea cementoasă nu garantează obținerea unui grad de alb al materialului întărit mai mare și nici o activitate de fotoactivare mai bună. Este necesar să se identifice intervalul optim de concentrație de nanoparticule de TiO<sub>2</sub>, pentru obținerea unui raport cât mai bun între beneficiu și cost, adică un randament maxim al efectelor fotoactivării, concomitant cu păstrarea celorlalte proprietăți fizico-mecanice ale matricii cementoase. Acest rezultat este în concordanță cu unele specificații din literatură [3, 73].

### **5.3.3. Comportarea la murdărie și capacitatea de auto-curățare ale materialului compozit: pasta de ciment-nanoparticule de TiO<sub>2</sub>**

#### **5.3.3.1. Activare efect self-cleaning la intensitatea luminoasă UVA 860 lux**

##### **Testarea cu RODAMINA B, sol. apoasă 1g/l**

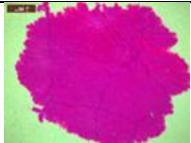
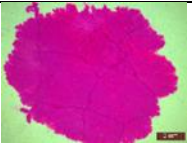
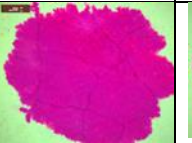
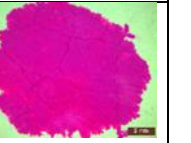
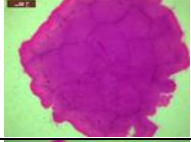



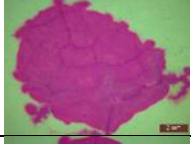
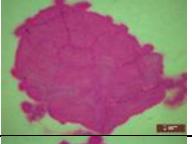
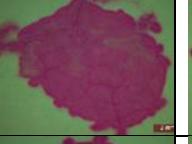
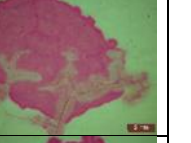




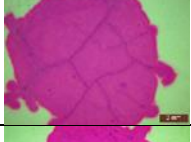
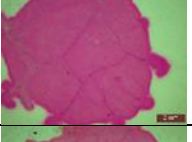
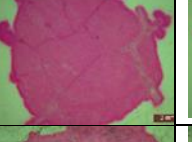
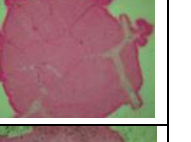
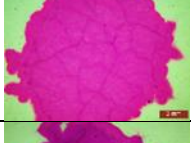
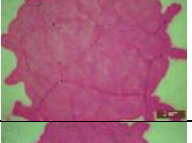
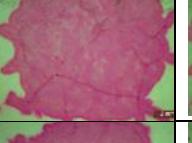
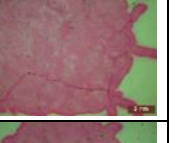
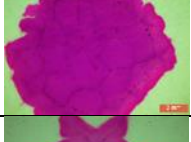
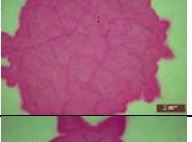
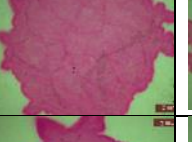
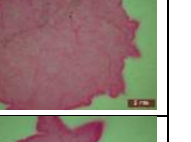
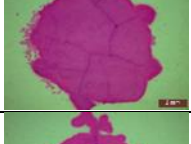
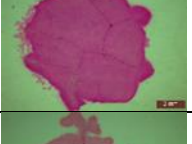
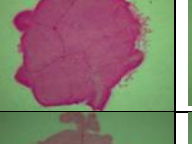
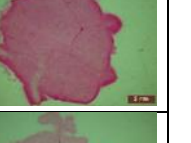




Prin expunerea epruvetelor pătate cu RODAMINA B, sol. apoasă 1g/l, la acțiunea fotocatalizatoare a UV, testate conform programului de testare prezentat în diagrama de testare (fig. 5.7.), gradul de alb crește constant, la fiecare evaluare după intervalele de prestabilite de expunere (0,5h, 1h, 2h, 3h, 4h, 24h).

Vizual se observă decolorarea epruvetelor pătate (tab. 5.3.), iar la analiză microscopică se remarcă faptul că are loc o decolorare mai ales a suprafeței din imediata vecinătate a micro-fisurilor apărute în timpul procesului de maturare (tab. 5.4.), excepție făcând epruveta martor realizată fără adaos de nanoparticule de TiO<sub>2</sub>.

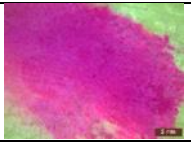
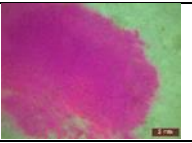
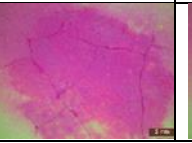
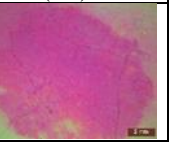
Tabel 5.3. Examinare vizuală, pătare Rodamina B, 860 lux

Continut $\text{TiO}_2$ (raportat la cantitatea de ciment)	Aspect martor (proba pătată, neexpusă) vs. proba expusă la diagrama de testare (Rodamină)	Continut $\text{TiO}_2$ (raportat la cantitatea de ciment)	Aspect martor (proba pătată, neexpusă) vs. proba expusă la diagrama de testare (Rodamină)
0%		3,6%	
1%		4%	
2%		5%	
3%		6%	
10%			

Tabel 5.4. Examinare microscopică, pătare Rodamina B, 860 lux

TiO <sub>2</sub> (raportat la cantitatea de ciment)	0h UV (T0)	2h UV (T1)	4h UV (T2)	24h UV (T3)
0%				
1%				
2%				
3%				
3,6%				
4%				
5%				
6%				
10%				

Tabel 5.4. Examinare microscopică, pătare Rodamina B, 860 lux (continuare)

TiO <sub>2</sub> (raportat la cantitatea de ciment)	24h UV+1h ploaie+16h uscare (T4)	24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV (T5)	24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV+8h ploaie+16h uscare+1h, 105°C (T6)	24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV+8h ploaie+16h uscare++1h, 105°C+24h UV (T7)
0%				



Tabel 5.4. Examinare microscopică, pătare Rodamina B, 860 lux (continuare)

TiO <sub>2</sub> (raportat la cantitatea de ciment)	24h UV+1h ploaie+16h uscare (T4)	24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV (T5)	24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV+8h ploaie+16h uscare+1h, 105°C (T6)	24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV+8h ploaie+16h uscare++1h, 105°C+24h UV (T7)
1%				
2%				
3%				
3,6%				
4%				
5%				
6%				
10%				

Imediat după pătare, gradul de alb al epruvetelor se reduce semnificativ, așa cum era de așteptat, de la valori cuprinse în intervalul (73 – 84) până la valori cuprinse în intervalul (53 – 69) (fig. 5.60.), obținându-se astfel un grad de pătare cuprins în intervalul (18,5% – 27,6%) (fig. 5.61.). Se remarcă, că după pătare, curba de variație a gradului de alb a epruvetelor păstrează un trend similar cu curba de variație a gradului de alb a epruvetelor nepătate, respectiv, pe măsură ce conținutul de nano-TiO<sub>2</sub> din compozitul cementos crește, cu atât gradul de alb este mai crescut.

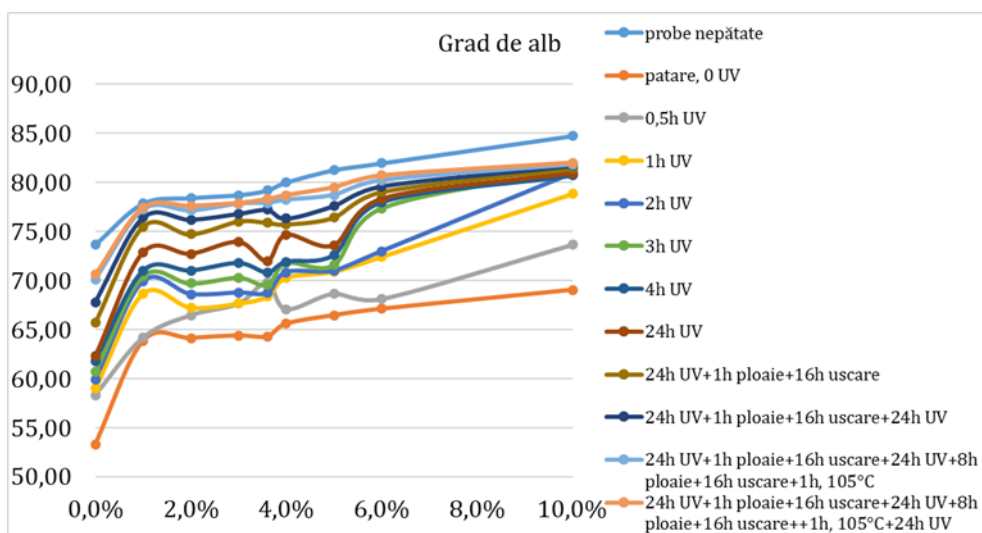


Fig. 5.60. Grad de alb după cicluri în funcție de cantitatea de nanoparticule (pătare cu rodamina B), 860 lux

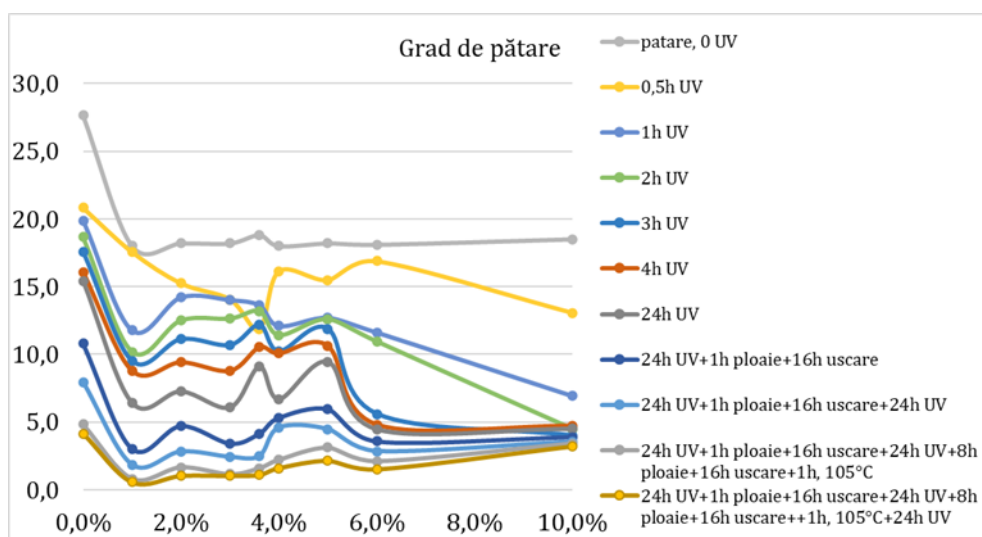


Fig. 5.61. Grad de pătare după cicluri în funcție de cantitatea de nanoparticule (pătare cu rodamina B), 860 lux

Evoluția gradului de alb a epruvetelor, pe durata parcurgerii diagramei de testare, este aproape concentrică, reprezentând faptul că, într-adevăr, creșterea cantității de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  introdusă în matricea cementoasă este benefică, în general (fig. 5.62.). Totuși, pentru identificarea unei cantități optime de adaos, este necesară o analiză mai aprofundată din punct de vedere a eficienței.

Dacă situația este analizată din punct de vedere al evoluției gradului de alb al epruvetelor (fig. 5.60.), respectiv al gradului de curățare obținut prin parcurgerea a diverse etape de parcurgere a diagramei de testare (fig. 5.63), se poate spune că, așa cum era de așteptat, evoluția epruvetei martor este cel mai puțin satisfăcătoare, rămânând întes pătată de-a lungul a multor etape din diagrama de testare.

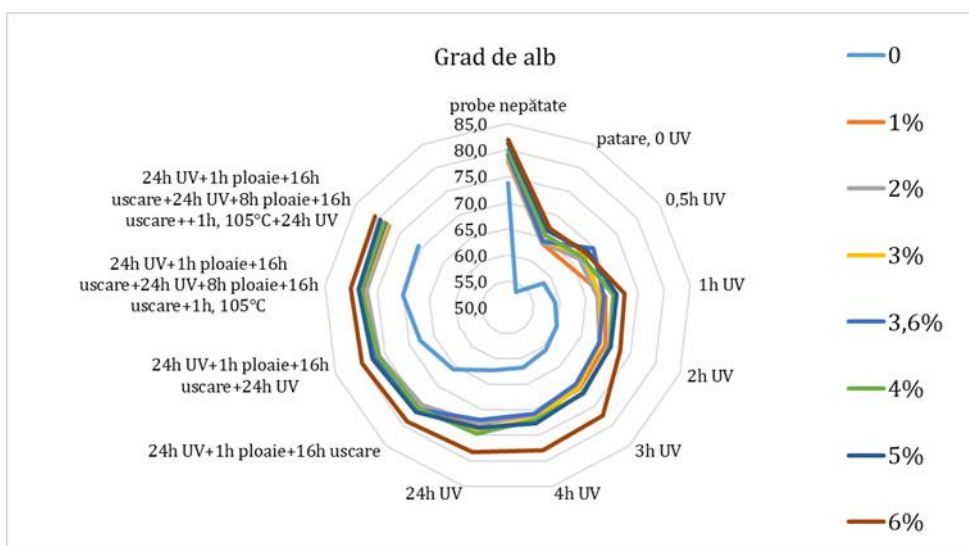


Fig. 5.62. Reprezentare circulară a gradului de alb după cicluri (pătare cu rodamina B), 860 lux

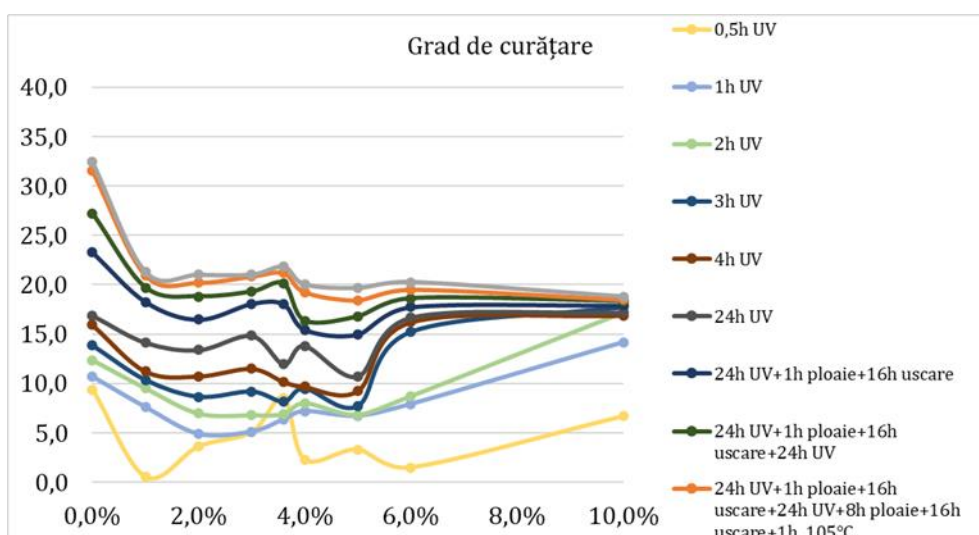


Fig. 5.63. Grad de curățare după cicluri în funcție de cantitatea de nanoparticule (pătare cu rodamina B), 860 lux

Dacă situația se analizează din punct de vedere al creșterii gradului de curățare a epruvetelor, în raport cu gradul de curățare obținut după o primă expunere timp de 30 minute la acțiunea UV, indică, în mod constant, obținerea celor mai bune rezultate pentru epruveta cu adaos de 4% nanoparticule de  $\text{TiO}_2$ . Totuși, această interpretare ar putea fi influențată de datele primare, respectiv un grad de curățare de doar 0,2% obținut după primele 30 de minute de fotoactivare UV.

Eficiența adaosului de material cu proprietăți fotocatalitice se va face în continuare, analizând creșterea gradului de curățare, respectiv reducerea gradului de pătare, prin raportare fie la situația de epruvetă pătată, neexpusă la activare UV (fig. 5.64), fie la situația în care epruveta s-a aflat în pasul anterior din diagrama de testare (fig. 5.65).

După expunere timp de 30 minute la UV, gradul de pătare a epuvetelor se reduce la valori cuprinse în intervalul (16,8 – 27,4), ceea ce reprezintă o reducere a gradului de pătare cu 1 – 9,2% comparativ cu gradul de pătare al epruvetei pătate inițial, neexpusă acțiunii UV, cea mai mică reducere a gradului de pătare observându-se în cazul epruvetei martor (1%) iar în cazul epruvetei cu adaos de 3,6% nanoparticule de TiO<sub>2</sub>, obținându-se o reducere a gradului de pătare cu 8%. În general, acest trend de reducere a gradului de pătare se păstrează continuu, pe toată durata expunerii epruvetelor la acțiune UV și/sau acțiunea ploii (fig. 5.64.).

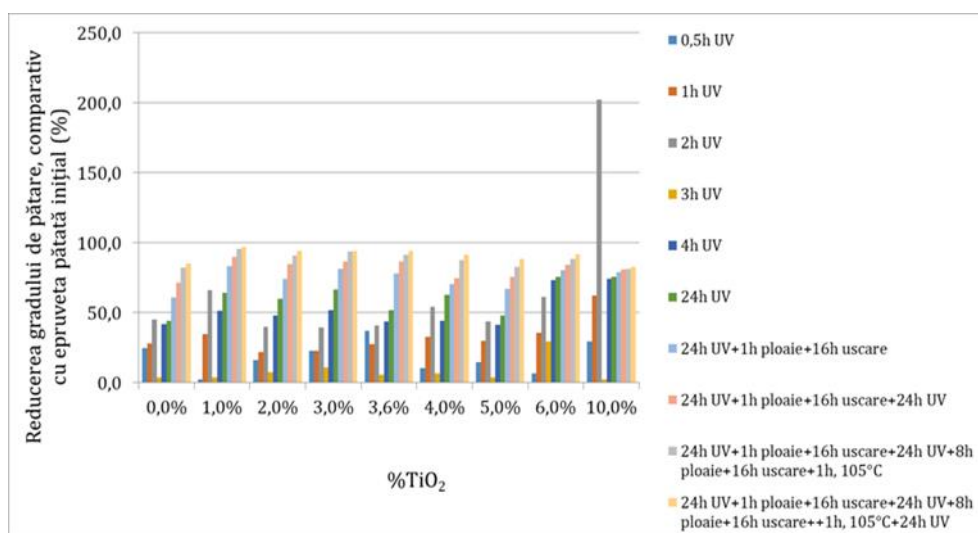


Fig. 5.64. Reducerea gradului de pătare, comparativ cu epruveta pătată inițial (pătare cu rodamina B), 860 lux

Se remarcă faptul că reducerea gradului de pătare în raport cu gradul de pătare inițial (epruveta pătată, neexpusă la acțiunea UV), este, în mod constant, minimă pentru epruveta martor. Maximul de reducere a gradului de pătare în raport cu epruveta pătată inițială, variază de la un pas la altul al diagramei de testare, dar se păstrează, cu mici excepții, în zona epruvetelor realizate cu adaos de 3 – 5% nanoparticule TiO<sub>2</sub>.

În general, reducerea procentuată a gradului de pătare în raport cu gradul de pătare existent la pasul anterior al diagramei de testare, se realizează mai accentuat pentru epruvetele cu 2 – 4% adaos de nanoparticule de TiO<sub>2</sub> (fig. 5.65.).

O analiză posibil mai elocventă ar fi dacă se analizează progresul procentual al gradului de curățare în raport cu gradul de curățare obținut după aprcurerea pasului anterior al diagramei de activare. Astfel, evoluția cea mai bună o au epruvetele cu 1% - 4% adaos de nanoparticule în matricea cementoasă, în aceste situații obținându-se maxime de eficiență (fig. 5.66.).

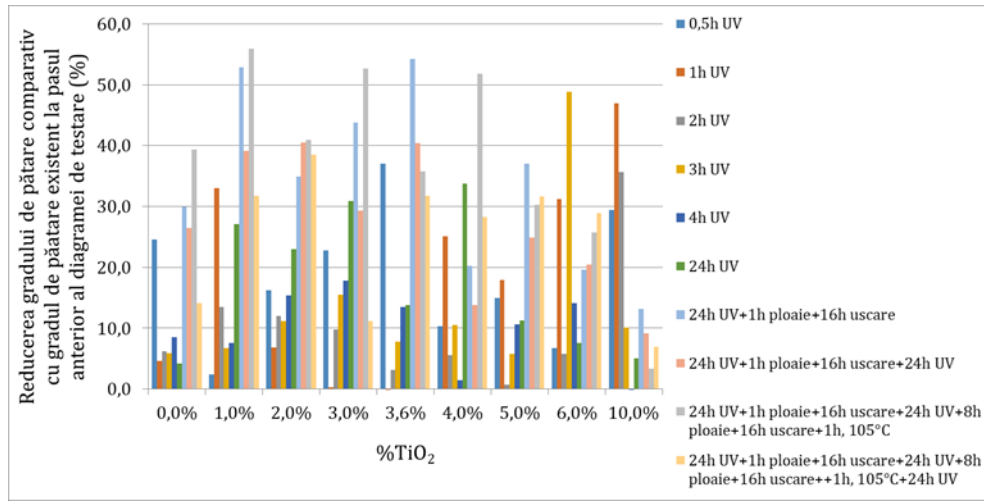


Fig. 5.65. Reducerea gradului de pătare comparativ cu gradul de pătare existent la pasul anterior al diagramei de testare (pătare cu rodamina B), 860 lux

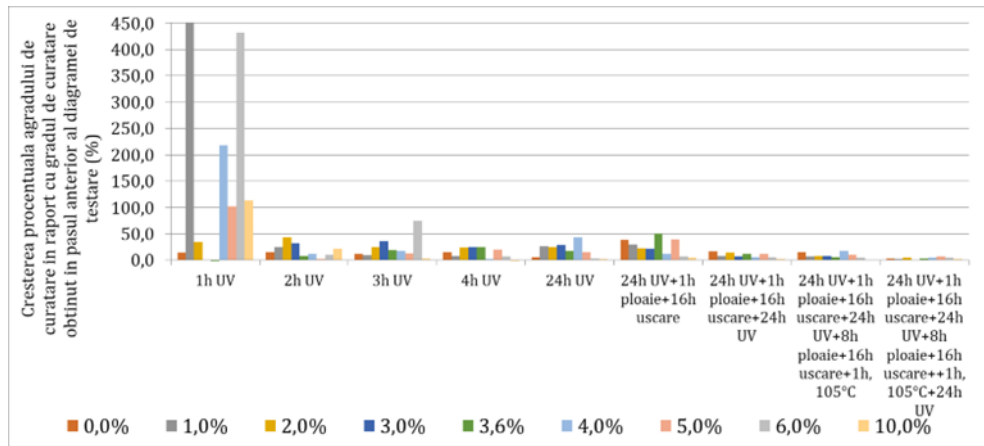


Fig. 5.66. Creșterea procentuală a gradului de curățare în raport cu gradul de curățare obținut la pasul anterior diagramei de testare (pătare cu rodamina B), 860 lux

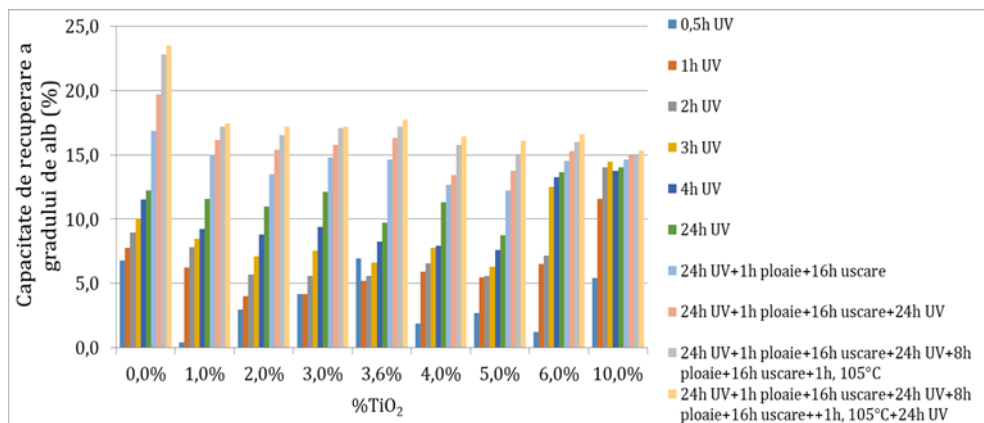


Fig. 5.67. Capacitatea de recuperare a gradului de alb (pătare cu rodamina B), 860 lux

Din punct de vedere a capacității de recuperare a gradului de alb, după cum era de așteptat, epruveta martor suferă un proces de curățare, probabil mai mult mecanică prin acțiunea picăturilor de

apă, decolorarea sa fiind mai evidentă după parcurgerea ultimilor 2 pași ai diagramei de testare (fig. 5.67.).

Epruvetele realizate din matrice cimentoasă cu adaos de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  manifestă o recuperare a gradului de alb variabilă, cu atât mai mare cu cât cantitatea de nanoparticule introdusă este mai mare. Totuși, nu se poate să nu se remarce o creștere substanțială a capacității de recuperare a gradului de alb pentru epruvetele cu 3,6% adaos nanoparticule comparativ cu același parametru caracteristic epruvetelor cu conținut mai mic de nanoparticule. S-ar putea spune că această proporție de 3,6% adaos nanoparticule, în raport cu cantitatea de ciment, reprezintă un prag de inflexiune al comportamentului matricilor cimentoase îmbogățite cu nanoparticule de  $\text{TiO}_2$ .

Din punct de vedere al posibilității de modelare matematică a evoluției gradului de alb, în funcție de cantitatea de nanoparticule adăugate în matricile cimentoase, se pot identifica funcții polinomiale de gradul 3 care oferă o rată de precizie de 0,88-0,95 (tab. 5.5.). În mod similar, se pot identifica funcții polinomiale de gradul 4 pentru modelare matematică a evoluției gradului de pătare rămas după parcurgerea fiecărui pas al diagramei de testare (tab. 5.6.), respectiv pentru modelare matematică a evoluției gradului de curățare obținut după parcurgerea fiecărui pas al diagramei de testare (tab. 5.7.).

Tabel 5.5. Funcția matematică de modelare a evoluției gradului de alb, Rodamina B, 860 lux

Condiția epruvetei (a parcurs diagrama de testare inclusiv până la pasul)	Funcția matematică de modelare a evoluției gradului de alb	R <sup>2</sup>
Epruvete nepătate	$y = 15681x^3 - 2884.6x^2 + 235.2x + 74.411$	0.9514
Epruvete pătate, fără activare UV	$y = 65403x^3 - 11387x^2 + 624.62x + 55.211$	0.8611
0,5h UV	$y = 74454x^3 - 12054x^2 + 611.65x + 58.581$	0.9665
1h UV	$y = 49629x^3 - 7775.2x^2 + 461.59x + 60.939$	0.8907
2h UV	$y = 62897x^3 - 9277.4x^2 + 490.18x + 61.955$	0.8886
3h UV	$y = 32656x^3 - 5313.4x^2 + 390.03x + 63.054$	0.8471
4h UV	$y = 33602x^3 - 5719x^2 + 405.86x + 63.983$	0.8416
24h UV	$y = 57584x^3 - 9611.4x^2 + 551.88x + 64.507$	0.8219
24h UV+1h ploaie+16h uscare	$y = 57580x^3 - 9642.1x^2 + 528.36x + 67.608$	0.8418
24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV	$y = 52015x^3 - 8723.5x^2 + 476.14x + 69.489$	0.8421
24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV+8h ploaie+16h uscare+1h, 105°C	$y = 41346x^3 - 7138.8x^2 + 405.56x + 71.419$	0.8743
24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV+8h ploaie+16h uscare+1h, 105°C+24h UV	$y = 35807x^3 - 6403.8x^2 + 384.77x + 71.879$	0.8820
x = adaos % nanoparticule $\text{TiO}_2$ ; y = grad de alb		

Tabel 5.6. Funcția matematică de modelare a evoluției gradului de pătare, Rodamina B, 860 lux

Condiția epruvetei (a parcurs diagrama de testare inclusiv până la pasul)	Funcția matematică de modelare a evoluției gradului de pătare	R <sup>2</sup>
Epruvete pătate, fără activare UV	$y = 4E+06x^4 - 726742x^3 + 48027x^2 - 1198.4x + 27.207$	0.9417
0,5h UV	$y = -830467x^4 + 72884x^3 + 4241.8x^2 - 401.36x + 20.932$	0.8491
1h UV	$y = 3E+06x^4 - 581016x^3 + 36290x^2 - 850.12x + 19.258$	0.8827
2h UV	$y = 4E+06x^4 - 707410x^3 + 44107x^2 - 984.16x + 18.118$	0.914
3h UV	$y = 5E+06x^4 - 1E+06x^3 + 58620x^2 - 1190.8x + 17.4$	0.9284
4h UV	$y = 5E+06x^4 - 1E+06x^3 + 57894x^2 - 1186.2x + 16.097$	0.9473
24h UV	$y = 5E+06x^4 - 986260x^3 + 60158x^2 - 1323.7x + 15.285$	0.8811
24h UV+1h ploaie+16h uscare	$y = 4E+06x^4 - 713278x^3 + 45089x^2 - 1023.5x + 10.542$	0.8725
24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV	$y = 3E+06x^4 - 607411x^3 + 38401x^2 - 855.62x + 7.8016$	0.871
24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV+8h ploaie+16h uscare+1h, 105°C	$y = 2E+06x^4 - 354695x^3 + 23190x^2 - 532.31x + 4.701$	0.8755
24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV+8h ploaie+16h uscare++1h, 105°C+24h UV	$y = 2E+06x^4 - 319278x^3 + 20695x^2 - 477.68x + 4.0239$	0.934
x = adaos % nanoparticule TiO <sub>2</sub> ; y = grad de alb		

Tabel 5.7. Funcția matematică de modelare a evoluției gradului de curățare, Rodamina B, 860 lux

Condiția epruvetei (a parcurs diagrama de testare inclusiv până la pasul)	Funcția matematică de modelare a evoluției gradului de curățare	R <sup>2</sup>
Epruvete pătate, fără activare UV	-	-
0,5h UV	$y = 6E+06x^4 - 1E+06x^3 + 58930x^2 - 1110.1x + 8.707$	0.6259
1h UV	$y = 1E+06x^4 - 271202x^3 + 20532x^2 - 581.21x + 10.896$	0.9675
2h UV	$y = 608009x^4 - 131387x^3 + 11953x^2 - 441.97x + 12.476$	0.979
3h UV	$y = -2E+06x^4 + 243634x^3 - 4898.4x^2 - 211.45x + 13.519$	0.8687
4h UV	$y = -1E+06x^4 + 200077x^3 - 2807.5x^2 - 247.11x + 15.339$	0.7892
24h UV	$y = -1E+06x^4 + 169224x^3 - 5012.2x^2 - 93.02x + 16.434$	0.5672
24h UV+1h ploaie+16h uscare	$y = 996577x^4 - 220647x^3 + 17131x^2 - 553.06x + 22.936$	0.7617
24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV	$y = 2E+06x^4 - 383920x^3 + 27564x^2 - 815.32x + 26.721$	0.8319


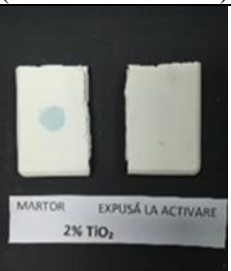


Tabel 5.7. Funcția matematică de modelare a evoluției gradului de curățare, Rodamina B, 860 lux (continuare)

Condiția epruvetei (a parcurs diagrama de testare inclusiv până la pasul)	Funcția matematică de modelare a evoluției gradului de curățare	R <sup>2</sup>
24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV+8h ploaie+16h uscare+1h, 105°C	$y = 4E+06x^4 - 729121x^3 + 48592x^2 - 1272.5x + 30.987$	0.9232
24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV+8h ploaie+16h uscare++1h, 105°C+24h UV	$y = 4E+06x^4 - 780489x^3 + 52180x^2 - 1352.8x + 31.919$	0.9344
x = adaos % nanoparticule TiO <sub>2</sub> ; y = grad de alb		

### Testarea cu ALBASTRU DE METILEN, sol. apoasă 0,02g/l

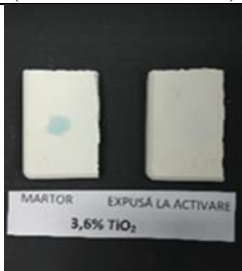


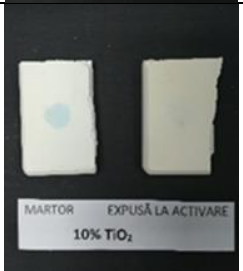
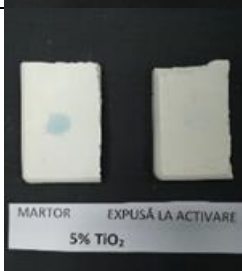
Analiza vizuală, microscopică și evaluarea gradului de alb a epruvetelor testate cu soluție apoasă de ALBASTRU DE METILEN, 0,02g/l, conform programului de testare prezentat în diagrama de testare (fig. 5.1.), a arătat că, prin expunerea epruvetelor pătate la acțiunea fotocatalizatoare a UV, gradul de alb crește constant, la fiecare evaluare după intervalele de prestabilite de expunere (0,5h, 1h, 2h, 3h, 4h, 24h). Vizual se observă decolorarea petelor (tab. 5.8.), iar la analiză microscopică se remarcă faptul că are loc o decolorare mai ales a suprafeței din imediata vecinătate a micro-fisurilor apărute în timpul procesului de maturare (tab. 5.9.)

Tabel 5.8. Examinare vizuală, pătare Albastru de metilen, 860 lux




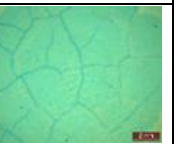



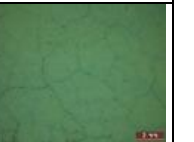








Continut TiO <sub>2</sub> (raportat la cantitatea de ciment)	Aspect martor (proba pătată, neexpusă) vs. proba expusă la diagrama de testare (Albastru de metilen)	Continut TiO <sub>2</sub> (raportat la cantitatea de ciment)	Aspect martor (proba pătată, neexpusă) vs. proba expusă la diagrama de testare (Albastru de metilen)
0%		2%	
1%		3%	



Tabel 5.8. Examinare vizuală, pătare Albastru de metilen, 860 lux (continuare)

Continut TiO <sub>2</sub> (raportat la cantitatea de ciment)	Aspect martor (proba pătată, neexpusă) vs. proba expusă la diagrama de testare (Albastru de metilen)	Continut TiO <sub>2</sub> (raportat la cantitatea de ciment)	Aspect martor (proba pătată, neexpusă) vs. proba expusă la diagrama de testare (Albastru de metilen)
3,6%		6%	
4%		10%	
5%			

Tabel 5.9. Examinare microscopică, pătare Albastru de metilen, 860 lux

TiO <sub>2</sub> (raportat la cantitatea de ciment)	0h UV (T0)	2h UV (T1)	4h UV (T2)	24h UV (T3)
0%				
1%				
2%				
3%				

Tabel 5.9. Examinare microscopică, pătare Albastru de metilen, 860 lux (continuare)

TiO <sub>2</sub> (raportat la cantitatea de ciment)	0h UV (T0)	2h UV (T1)	4h UV (T2)	24h UV (T3)
3,6%				
4%				
5%				
6%				
10%				

Tabel 5.9. Examinare microscopică, pătare Albastru de metilen, 860 lux (continuare)

TiO <sub>2</sub> (raportat la cantitatea de ciment)	24h UV+1h ploaie+16h uscare (T4)	24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV (T5)	24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV+8h ploaie+16h uscare+1h, 105°C (T6)	24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV+8h ploaie+16h uscare++1h, 105°C+24h UV (T7)
0%				
1%				
2%				
3%				
3,6%				

Tabel 5.9. Examinare microscopică, pătare Albastru de metilen, 860 lux (continuare)

TiO <sub>2</sub> (raportat la cantitatea de ciment)	24h UV+1h ploaie+16h uscare (T4)	24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV (T5)	24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV+8h ploaie+16h uscare+1h, 105°C (T6)	24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV+8h ploaie+16h uscare++1h, 105°C+24h UV (T7)
4%				
5%				
6%				
10%				

Gradul de alb inițial, al probelor nepătate, crește odată cu creșterea adaosului de nanoparticule de TiO<sub>2</sub>. Pătarea se realizează diferit, gradul de alb al probelor după pătare fiind cu atât mai mare cu cât adaosul de nanoparticule de TiO<sub>2</sub> este mai mare. Odată ce începe fotoactivarea prin expunere la UV, la toate epruvetele se înregistrează o creștere a gradului de alb (fig. 5.68.), respectiv o reducere a gradului de pătare (fig. 5.69.), probabil, ca urmare a degradării moleculei de albastru de metilen, proces catalizat fotochimic. Acest fenomen este cu atât mai evident pe măsură ce crește adaosul de nano- TiO<sub>2</sub> introdus în compozitul cementos.

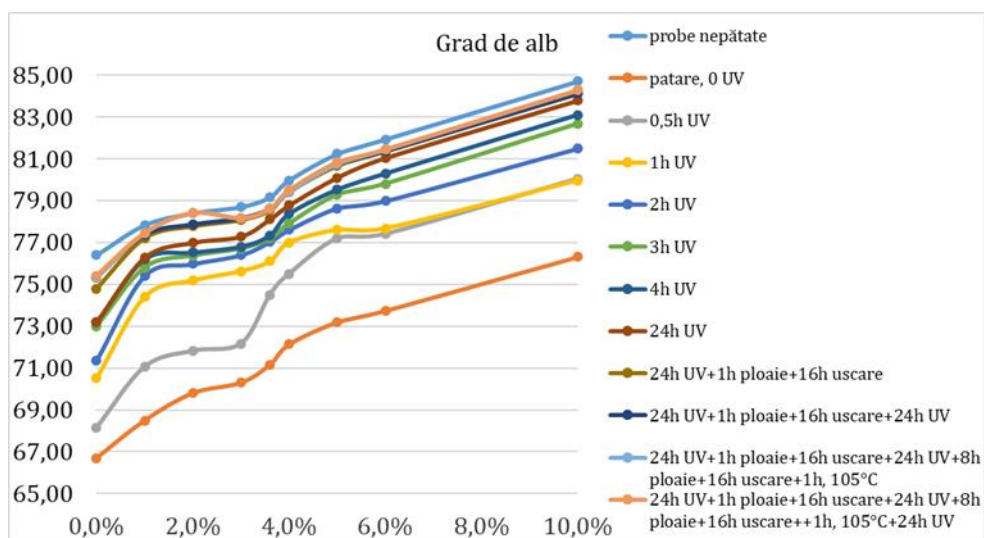


Fig. 5.68. Gradul de alb după cicluri (pătare cu albastru de metilen), 860 lux

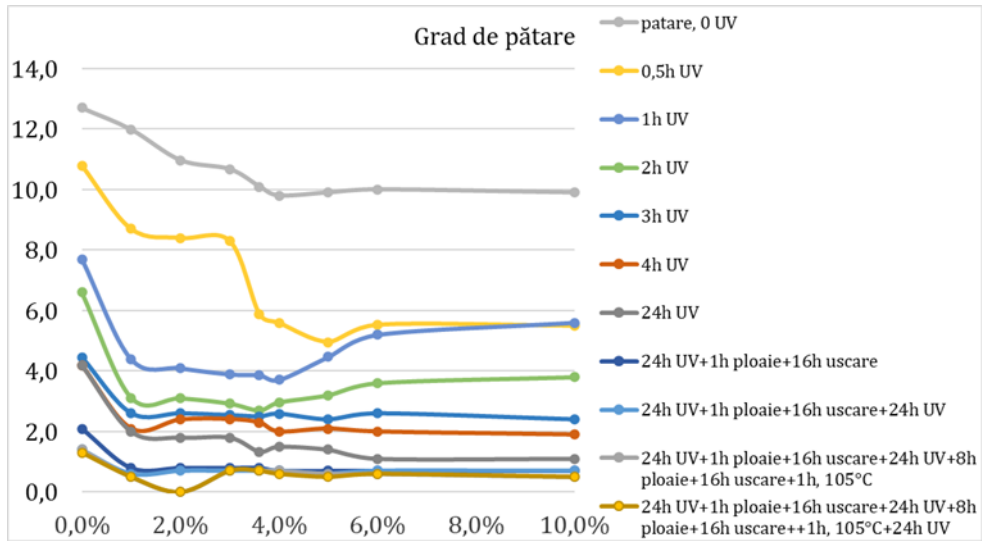


Fig. 5.69. Gradul de pătare în funcție de cantitatea de nanoparticule, după cicluri (patare cu albastru de metilen), 860 lux

Evoluția gradului de alb a epruvetelor, pe durata parcurgerii diagramei de testare, este aproape concentrică, reprezentând faptul că, într-adevăr, creșterea cantității de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  introdusă în matricea cementoasă este benefică, în general (fig. 5.70.).

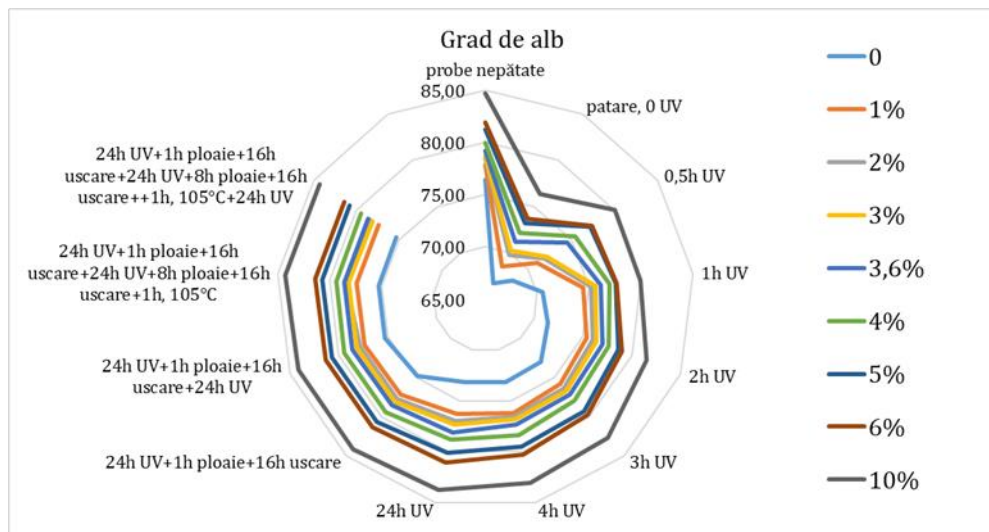


Fig. 5.70. Reprezentarea circulară a gradului de alb după cicluri (pătare cu albastru de metilen), 860 lux

Creșterea gradului de curățare se realizează cu preponderență în prima oră de activare UVA, și eventual în cea de-a doua oră, în continuare, parcurgerea pașilor stabiliți în diagrama de testare nu face altceva decât să definitiveze procesul de descompunere și spălare a albastrului de metilen (fig. 5.71.).

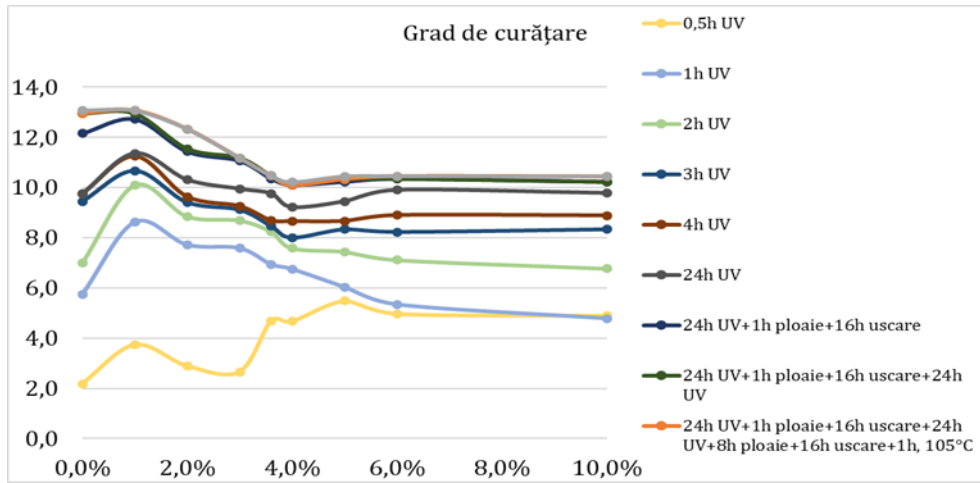


Fig. 5.71. Gradul de curățare în funcție de cantitatea de nanoparticule, după cicluri (pătare cu albastru de metilen), 860 lux

Se remarcă faptul că maximum de reducere a gradului de pătare în raport cu epruveta pătată inițială, variază de la un pas la altul al diagramei de testare, dar se păstrează, în zona epruvetelor realizate cu adaos de 2 – 4% nanoparticule  $\text{TiO}_2$  (fig. 5.72.).

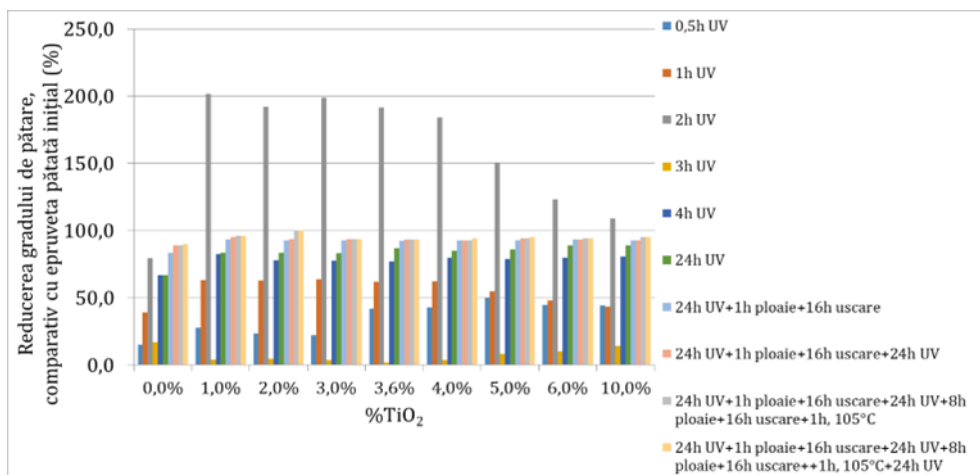


Fig. 5.72. Reducerea gradului de pătare, comparativ cu epruveta pătată inițial (pătare cu albastru de metilen), 860 lux

În general, reducerea procentuală a gradului de pătare în raport cu gradul de pătare existent la pasul anterior al diagramei de testare, se realizează mai accentuat pentru epruvetele cu 2 – 4% adaos de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  (fig. 5.73.).

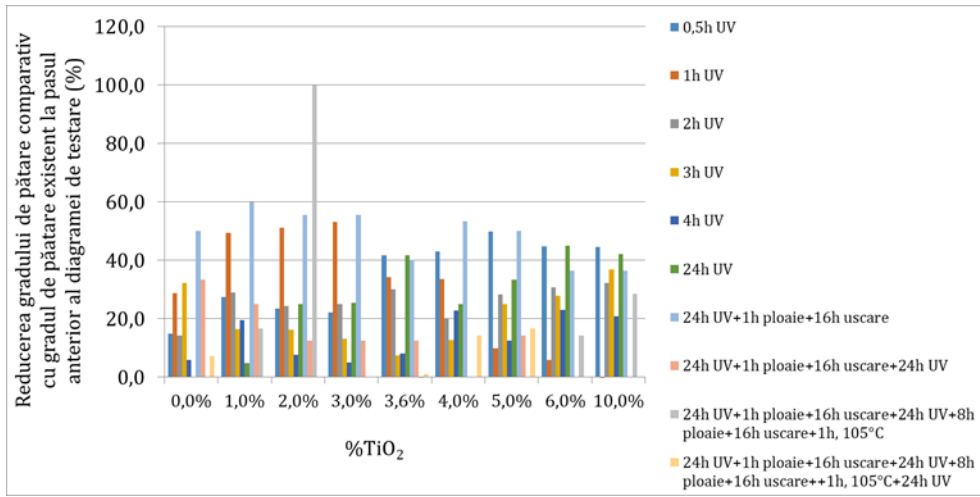


Fig. 5.73. Reducerea gradului de pătare comparativ cu gradul de pătare existent în pasul anterior diagramei de testare (pătare cu albastru de metilen), 860 lux

O analiză posibil mai elocventă ar fi dacă se analizează progresul procentual al gradului de curățare în raport cu gradul de curățare obținut după apcurerea pasului anterior al diagramei de activare. Astfel, evoluția cea mai bună o au epruvetele cu 1% - 4% adaos de nanoparticule în matricea cementoasă, în aceste situații obținându-se maxime de eficiență (fig. 5.74.).

Totuși, pentru compozițiile cu peste 4% adaos de nanoparticule, factorii de eficiență (grad de curățare, GC, și capacitate de recuperare a gradului de alb, CR) (fig. 5.71 și fig.5.75.), nu prezintă o creștere suficient de mare astfel încât să motiveze utilizarea acestor concentrații de nanoparticule în matricea cementoasă. Prin urmare, o balanță costuri – beneficii este mai favorabilă utilizării unor cantități de maxim 4% (raportat la cantitatea de ciment) adaos de nanoparticule de  $TiO_2$  în matricea cementoasă.

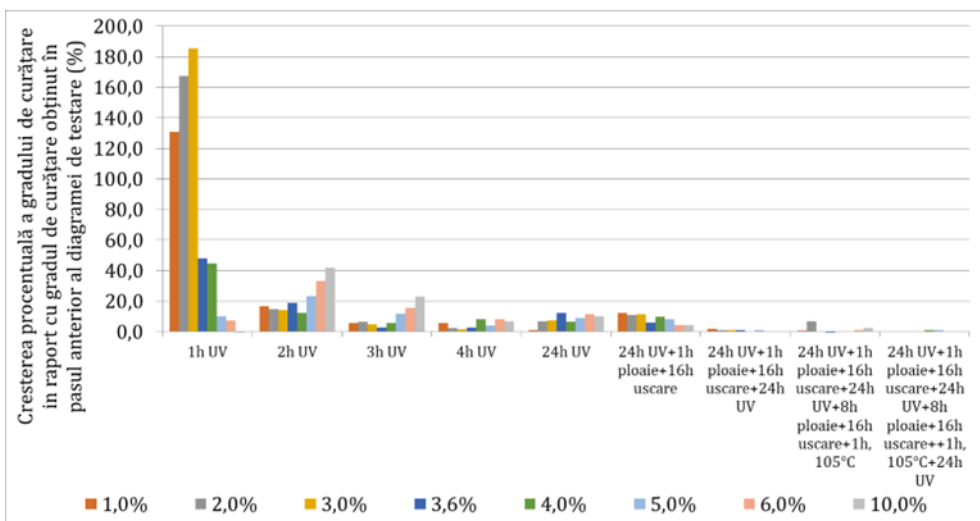


Fig. 5.74. Creșterea procentuală a gradului de curățare în raport cu gradul de curățare obținut în pasul anterior al diagramei de testare (pătare cu albastru de metilen), 860 lux

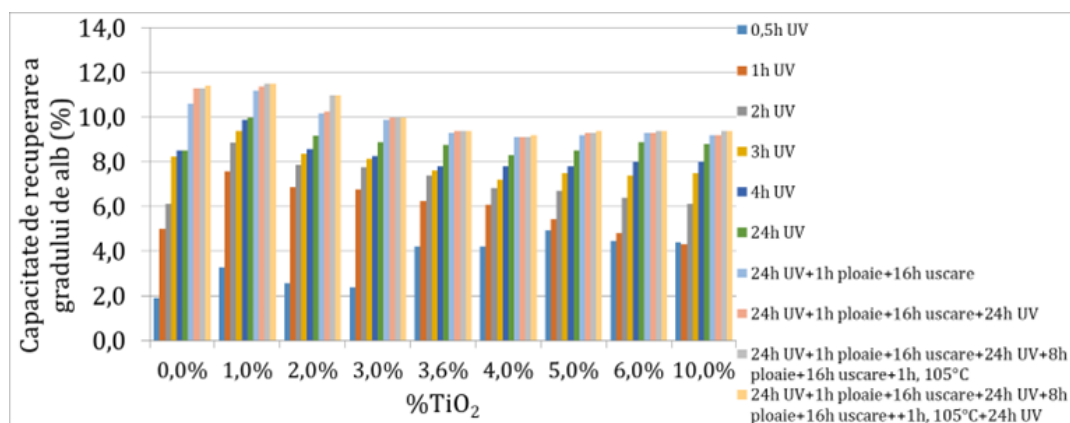


Fig. 5.75. Capacitatea de recuperare a gradului de alb (pătare cu albastru de metilen), 860 lux

Evoluția gradului de alb în funcție de cantitatea procentuală de adaos de nanoparticule poate fi exprimată matematic prin ecuații polinomiale de gradul 2 (tab. 5.10.), cu un grad ridicat de precizie, iar evoluțiile gradului de pătare (tab. 5.11.) și a gradului de curățare (tab. 5.12.) sunt fenomene care pot fi exprimate matematic, în funcție de cantitatea procentuală de adaos de nanoparticule, prin ecuații polinomiale de gradul 4.

Tabel 5.10. Funcția matematică de modelare a evoluției gradului de alb, Albastru de metilen, 860 lux

Condiția epruvetei (a parcurs diagrama de testare inclusiv până la pasul)	Funcția matematică de modelare a evoluției gradului de alb	R <sup>2</sup>
Epruvete nepătate	$y = -73.606x^2 + 90.148x + 76.514$	0.9819
Epruvete pătate, fără activare UV	$y = -528.98x^2 + 147.94x + 66.826$	0.9911
0,5h UV	$y = -868.58x^2 + 205.62x + 68.267$	0.9659
1h UV	$y = -775.83x^2 + 157.8x + 71.699$	0.9286
2h UV	$y = -676.16x^2 + 155.12x + 72.551$	0.937
3h UV	$y = -328.73x^2 + 122.69x + 73.659$	0.9678
4h UV	$y = -318.82x^2 + 124.12x + 73.875$	0.9614
24h UV	$y = -450.54x^2 + 143.94x + 73.876$	0.9715
24h UV+1h ploaie+16h uscure	$y = -263.08x^2 + 114.79x + 75.284$	0.9732
24h UV+1h ploaie+16h uscure+24h UV	$y = -173.86x^2 + 102.23x + 75.677$	0.9757
24h UV+1h ploaie+16h uscure+24h UV+8h ploaie+16h uscure+1h, 105°C	$y = -73.606x^2 + 90.148x + 76.514$	0.9819
24h UV+1h ploaie+16h uscure+24h UV+8h ploaie+16h uscure+1h, 105°C+24h UV	$y = -147.88x^2 + 99.368x + 75.852$	0.9654

x = adaos % nanoparticule TiO<sub>2</sub>; y = grad de alb

Tabel 5.11. Funcția matematică de modelare a evoluției gradului de pătare,

Albastru de metilen, 860 lux

Condiția epruvetei (a parcurs diagrama de testare inclusiv până la pasul)	Funcția matematică de modelare a evoluției gradului de pătare	R <sup>2</sup>
Epruvete pătate, fără activare UV	$y = -340859x^4 + 56048x^3 - 1861.1x^2 - 61.519x + 12.701$	0.9857
0,5h UV	$y = -347183x^4 + 66849x^3 - 2902.9x^2 - 81.07x + 10.52$	0.9029
1h UV	$y = 494936x^4 - 128436x^3 + 11402x^2 - 370.21x + 7.553$	0.9564
2h UV	$y = 843252x^4 - 187725x^3 + 14098x^2 - 402.18x + 6.4395$	0.9426
3h UV	$y = 568942x^4 - 119423x^3 + 8261x^2 - 220.53x + 4.3756$	0.9391
4h UV	$y = 730374x^4 - 145952x^3 + 9415.2x^2 - 233.96x + 4.0644$	0.8808
24h UV	$y = 743161x^4 - 150173x^3 + 9991.2x^2 - 270.7x + 4.117$	0.9668
24h UV+1h ploaie+16h uscure	$y = 448469x^4 - 91494x^3 + 6105.2x^2 - 157.41x + 2.0391$	0.944
24h UV+1h ploaie+16h uscure+24h UV	$y = 278305x^4 - 56346x^3 + 3702x^2 - 91.521x + 1.3506$	0.8707
24h UV+1h ploaie+16h uscure+24h UV+8h ploaie+16h uscure+1h, 105°C	$y = 743161x^4 - 150173x^3 + 9991.2x^2 - 270.7x + 4.117$	0.9668
24h UV+1h ploaie+16h uscure+24h UV+8h ploaie+16h uscure++1h, 105°C+24h UV	$y = 514700x^4 - 102947x^3 + 6518x^2 - 145.06x + 1.3064$	0.7734
x = adaos % nanoparticule TiO <sub>2</sub> ; y = grad de alb		

Tabel 5.12. Funcția matematică de modelare a evoluției gradului de curățare,

Albastru de metilen, 860 lux

Condiția epruvetei (a parcurs diagrama de testare inclusiv până la pasul)	Funcția matematică de modelare a evoluției gradului de curățare	R <sup>2</sup>
Epruvete pătate, fără activare UV	-	-
0,5h UV	$y = -22065x^4 - 6663.7x^3 + 882.84x^2 + 24.179x + 2.492$	0.7097
1h UV	$y = -987713x^4 + 215772x^3 - 15280x^2 + 346.64x + 5.8971$	0.9373
2h UV	$y = -1E+06x^4 + 282687x^3 - 18315x^2 + 381.48x + 7.1729$	0.8854
3h UV	$y = -1E+06x^4 + 203138x^3 - 11570x^2 + 172.28x + 9.5373$	0.9109
4h UV	$y = -1E+06x^4 + 233375x^3 - 12889x^2 + 187.46x + 9.8932$	0.8791
24h UV	$y = -1E+06x^4 + 238773x^3 - 13576x^2 + 229.26x + 9.8338$	0.8743
24h UV+1h ploaie+16h uscure	$y = -925915x^4 + 171963x^3 - 9120.4x^2 + 98.272x + 12.214$	0.9616
24h UV+1h ploaie+16h uscure+24h UV	$y = -731154x^4 + 131702x^3 - 6364.3x^2 + 22.617x + 13.003$	0.9712



Tabel 5.12. Funcția matematică de modelare a evoluției gradului de curățare, Albastru de metilen, 860 lux (continuare)





Condiția epruvetei (a parcurs diagrama de testare inclusiv până la pasul)	Funcția matematică de modelare a evoluției gradului de curățare	R <sup>2</sup>
24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV+8h ploaie+16h uscare+1h, 105°C	$y = -1E+06x^4 + 203465x^3 - 10696x^2 + 106.01x + 12.932$	0.9887
24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV+8h ploaie+16h uscare++1h, 105°C+24h UV	$y = -996798x^4 + 184060x^3 - 9527x^2 + 82.654x + 13.054$	0.9867
x = adaos % nanoparticule TiO <sub>2</sub> ; y = grad de alb		

### Testarea cu FUNINGINE GAZE EȘAPAMENT, sol. apoasă 1g/l

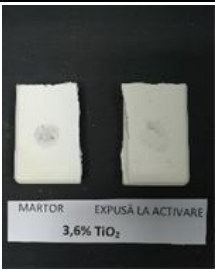




Din analiza vizuală, microscopică și evaluarea gradului de alb a epruvetelor testate cu FUNINGINE GAZE EȘAPAMENT, sol. apoasă 1g/l, conform programului de testare prezentat în diagrama de testare (fig. 5.7.), observăm că prezența nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> în matricea cementoasă nu are un efect direct asupra descompunerii particulelor dure de funingine (tab. 5.13.).

Această afirmație se bazează pe creșterea prea puțin semnificativă a gradului de alb a epruvetelor, indiferent de conținutul lor de nanoparticule de TiO<sub>2</sub>, în primele etape ale diagramei de testare, etape în care asupra suprafețelor expuse a acționat doar lumina UV (fig. 5.76.).

Tabel 5.13. Examinare vizuală, Funingine gaze esapament, 860 lux

Conținut TiO <sub>2</sub> (raportat la cantitatea de ciment)	Aspect martor (proba pătată, neexpusă) vs. proba expusă la diagrama de testare (Funingine gaze eșapament)	Conținut TiO <sub>2</sub> (raportat la cantitatea de ciment)	Aspect martor (proba pătată, neexpusă) vs. proba expusă la diagrama de testare (Funingine gaze eșapament)
0%		2%	
1%		3%	

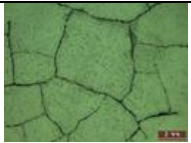
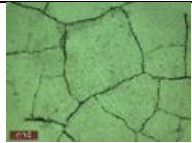
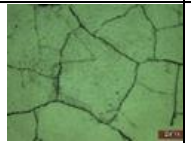

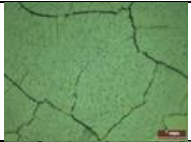




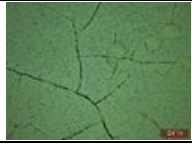
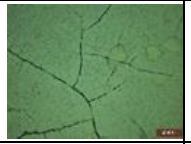












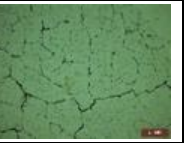


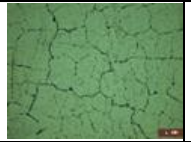
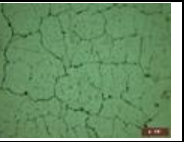



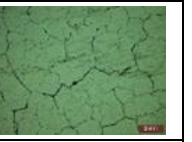




Tabel 5.13. Examinare vizuală, Funingine gaze esapament, 860 lux (continuare)

Continut TiO <sub>2</sub> (raportat la cantitatea de ciment)	Aspect martor (proba pătată, neexpusă) vs. proba expusă la diagrama de testare (Funingine gaze eșapament)	Continut TiO <sub>2</sub> (raportat la cantitatea de ciment)	Aspect martor (proba pătată, neexpusă) vs. proba expusă la diagrama de testare (Funingine gaze eșapament)
3,6%		6%	
4%		10%	
5%			


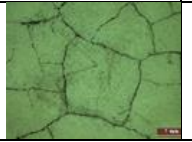
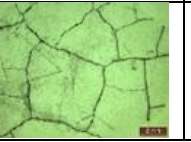
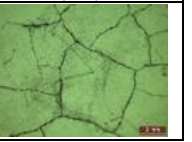
Totuși, efectul indirect al adaosului de nanoparticule se poate concretiza în ușurința cu care aceste particule de funingine sunt îndepărtate de pe suprafața cementoasă și din microfisurile acesteia. Se observă că, odată ce sunt parcurse etape ale diagramei de testare care include și expunerea epruvetelor la ploaie artificială, gradul de alb crește simțitor. Pe de o parte sunt îndepărtate particulele de funingine de pe suprafața expusă, iar pe de altă parte, chiar concomitent, sunt scoase și îndepărtate particule de funingine din microfisurile matricii cementoase.

În figurile captate din analiza microscopică a suprafeței se poate observa reducerea gradului de evidențiere a microfisurilor. Inițial, după aplicarea agentului de pătare, aceste microfisuri sunt bine evidențiate prin depozitarea particulelor de funingine, pentru ca la finalul parcurgerii diagramei de pătare gradul de evidențiere să fie semnificativ redus (tab. 5.14.).

Tabel 5.14. Examinare microscopică, Fungine gaze esapament, 860 lux

TiO <sub>2</sub> (raportat la cantitatea de ciment)	0h UV (T0)	2h UV (T1)	4h UV (T2)	24h UV (T3)
0%				
1%				
2%				
3%				
3,6%				
4%				
5%				
6%				
10%				

Tabel 5.14. Examinare microscopică, Fungine gaze eşapament, 860 lux (continuare)

TiO <sub>2</sub> (raportat la cantitatea de ciment)	24h UV+1h ploaie+16h uscare (T4)	24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV (T5)	24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV+8h ploaie+16h uscare+1h, 105°C (T6)	24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV+8h ploaie+16h uscare++1h, 105°C+24h UV (T7)
0%				

Tabel 5.14. Examinare microscopică, Funingine gaze eșapament, 860 lux (continuare)

TiO <sub>2</sub> (raportat la cantitatea de ciment)	24h UV+1h ploaie+16h uscare (T4)	24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV (T5)	24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV+8h ploaie+16h uscare+1h, 105°C (T6)	24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV+8h ploaie+16h uscare++1h, 105°C+24h UV (T7)
1%				
2%				
3%				
3,6%				
4%				
5%				
6%				
10%				

Acest comportament poate fi pus pe seama modificării hidrofilității suprafeței cementoase îmbogățite cu nanoparticule, sub acțiunea luminii UV. Prin urmare, se consideră că, deși particulele de funingine nu sunt modificate structural, nu sunt descompuse în molecule mai ușor lavabile, sunt mai ușor preluate și îndepărtate de picăturile de apă de pe suprafața devenită mai hidrofilă.

Creșterea ușoară a gradului de alb (fig. 5.76. și fig. 5.78.), respectiv reducerea ușoară a gradului de pătare (fig. 5.77.), a gradului de curățare (fig. 5.79.), în etapele de expunere exclusivă la UV, s-a pus pe seama unui foarte posibil conținut de substanțe organice de tipul compușilor aromatici și grăsimilor în funinginea gazelor de eșapament, substanțe care, într-adevăr, conform literaturii de

specialitate, sunt descompuse fotocatalitic pe suprafața matricii cementoase îmbogățită cu nanoparticule de  $TiO_2$ , sub acțiunea razelor UV.

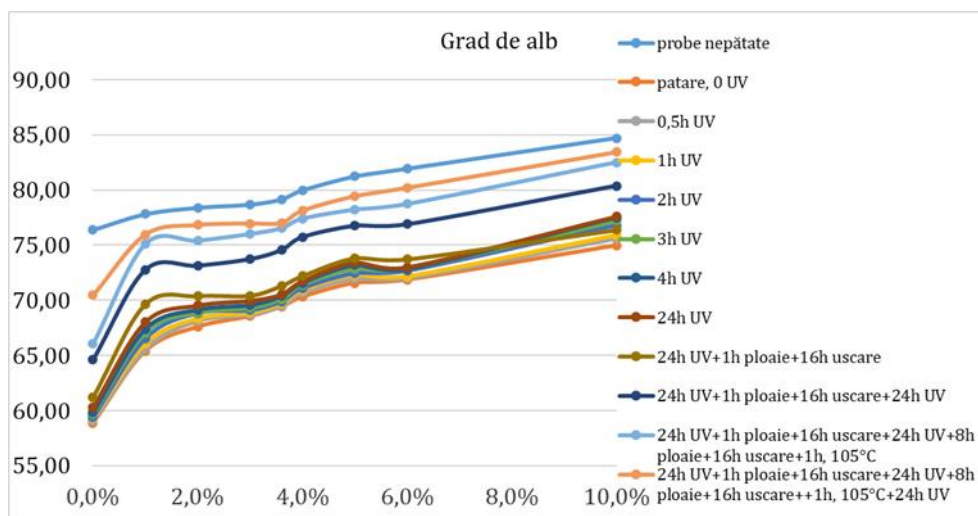


Fig. 5.76. Grad de alb în funcție de cantitatea de nanoparticule, după cicluri (pătare cu funingine gaze eșapament), 860 lux

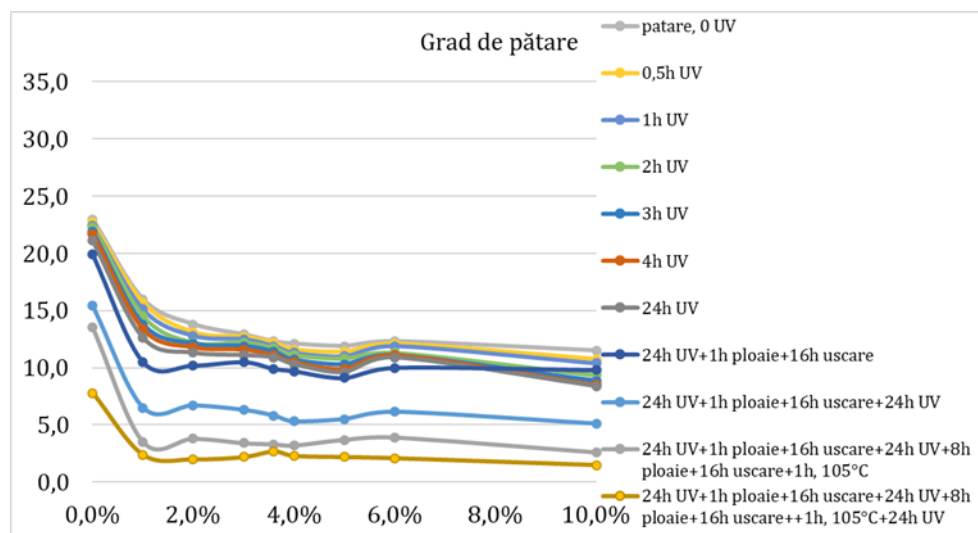


Fig. 5.77. Grad de pătare în funcție de cantitatea de nanoparticule, după cicluri (pătare cu funingine gaze eșapament), 860 lux

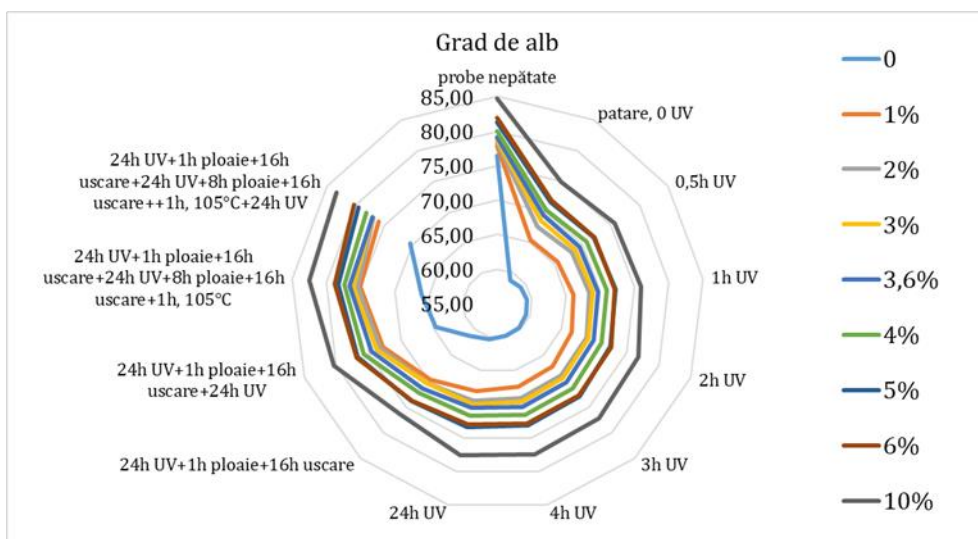


Fig. 5.78. Reprezentarea circular a gradului de alb, după cicluri (pătare cu funingine gaze eşapament), 860 lux

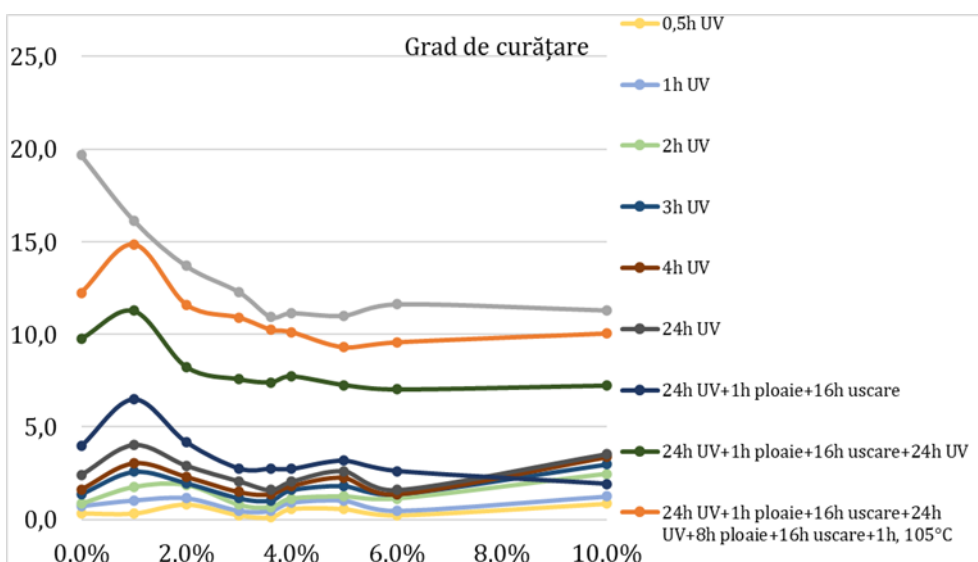


Fig. 5.79. Grad de curățare în funcție de cantitatea de nanoparticule, după cicluri (pătare cu funingine gaze eşapament), 860 lux

În diagramele următoare se observă evidența faptului că, în perioada de fotoactivare, reducerea gradului de pătare (fig. 5.80., fig. 5.81.), respectiv recuperarea gradului de alb (fig. 5.82.), sunt mici, dar odată ce în diagrama de testare este introdusă acțiunea apei sub formă de ploaie, gradul de curățare crește brusc (fig. 5.83.), semn că particulele de funingine din gazele de eşapament sunt îndepărtate ușor de pe suprafața compozitului cementos.

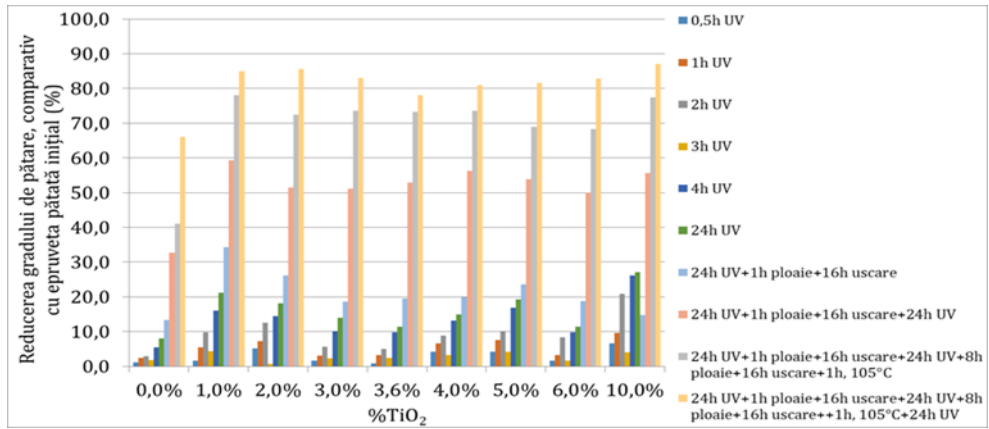


Fig. 5.80. Reducerea gradului de pătare, comparativ cu epruveta pătată inițial (pătare cu funingine gaze eșapament), 860 lux

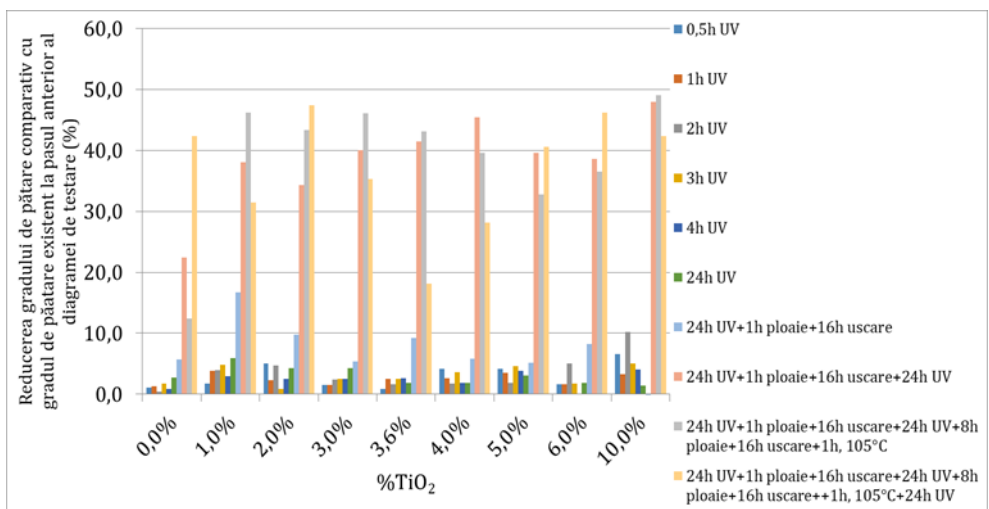


Fig. 5.81. Reducerea gradului de pătare comparativ cu gradul de pătare existent la pasul anterior al diagramei de pătare (pătare cu funingine gaze eșapament), 860 lux

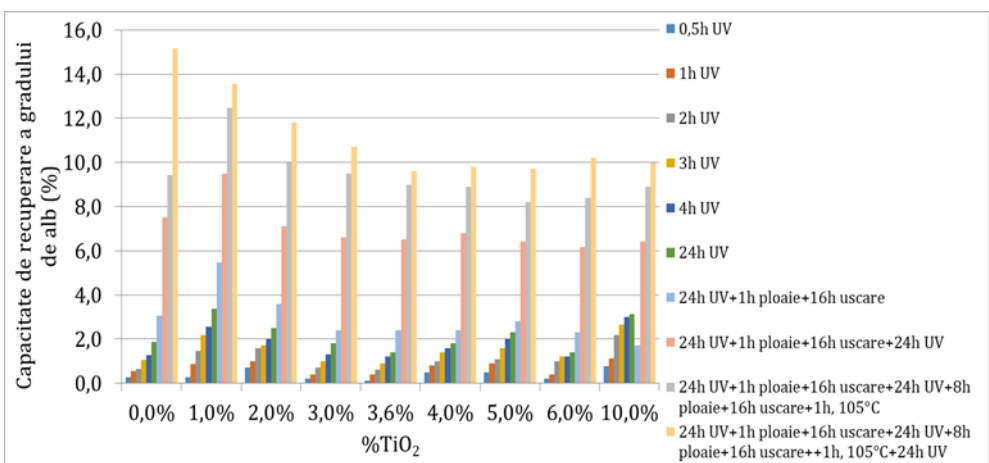


Fig. 5.82. Capacitatea de recuperare a gradului de alb (pătare cu funingine gaze eșapament), 860 lux

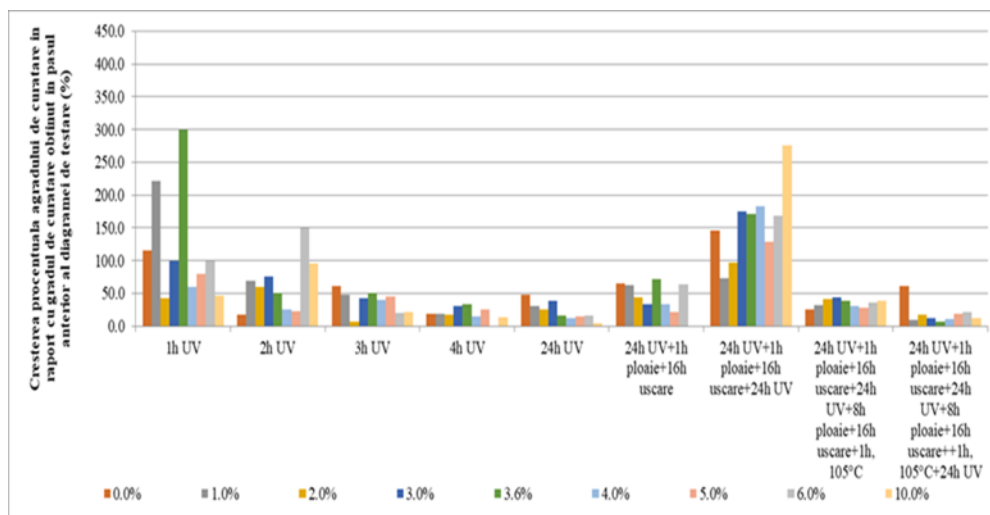


Fig. 5.83. Creșterea procentuală a gradului de curățare obținut la pasul anterior al diagramei de testare (pătare cu funingine gaze eșapament), 860 lux

Ca urmare a analizei rezultatelor experimentale, se apreciază că un conținut de peste 5% nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  nu este motivat din punct de vedere a eficienței procesului de curățare. Un conținut mare de nanoparticule nu induce o capacitate mare de autocurățare, prin urmare este necesară identificarea unui interval optim pentru concentrația de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  în matricea cimentoasă.

Ca urmare a comportamentului matricilor compozite cimentoase în acest caz, rezultatele experimentale au demonstrat că, la fel ca și în cazul testelor cu rodamina B și albastru de metilen, fenomenul de evoluție a gradului de alb poate fi sintetizat matematic prin ecuații polinomiale de gradul 3, în funcție de conținutul de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$ , cu un grad ridicat de încredere ( $R > 0,9$ ) (tab. 5.15.).

Nu același grad de încredere se obține însă dacă se încearcă identificarea unor funcții de modelare a gradului de pătare (tab. 5.16.), respectiv gradului de curățare (tab. 5.17.). Se apreciază că această scădere a gradului de încredere este motivată și totodată dovadă a faptului că fotoactivarea nanoparticulelor nu contribuie în mod direct asupra descompunerii particulelor de funingine, ci, mai degrabă contribuie la creșterea hidrofilității suprafeței, urmând ca picăturile de apă să poată prelua și îndepărta mai ușor particulele de funingine.

Tabel 5.15. Funcția matematică de modelare a evoluției gradului de alb, Funingine gaze eșapament, 860 lux

Condiția epruvetei (a parcurs diagrama de testare inclusiv până la pasul)	Funcția matematică de modelare a evoluției gradului de alb	$R^2$
Epruvete nepătate	$y = -6153.6x^3 + 831.72x^2 + 58.689x + 76.689$	0.9846
Epruvete pătate, fără activare UV	$y = 49282x^3 - 8662x^2 + 539.23x + 60.693$	0.96
0,5h UV	$y = 45763x^3 - 8337.9x^2 + 534.7x + 59.807$	0.975



Tabel 5.15. Funcția matematică de modelare a evoluției gradului de alb, Funingine gaze eșapament, 860 lux (continuare)

Condiția epruvetei (a parcurs diagrama de testare inclusiv până la pasul)	Funcția matematică de modelare a evoluției gradului de alb	R <sup>2</sup>
1h UV	$y = 46504x^3 - 8416.1x^2 + 535.13x + 60.107$	0.9702
2h UV	$y = 49455x^3 - 8736.7x^2 + 544.71x + 60.324$	0.9643
3h UV	$y = 49282x^3 - 8662x^2 + 539.23x + 60.693$	0.96
4h UV	$y = 52180x^3 - 9065.3x^2 + 551.87x + 60.859$	0.9577
24h UV	$y = 53131x^3 - 9151.1x^2 + 546.64x + 61.397$	0.9496
24h UV+1h ploaie+16h uscare	$y = 48319x^3 - 8642.5x^2 + 519.81x + 62.638$	0.9079
24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV	$y = 48724x^3 - 8525.5x^2 + 510.89x + 65.916$	0.9266
24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV+8h ploaie+16h uscare+1h, 105°C	$y = 61004x^3 - 10294x^2 + 570x + 67.558$	0.9153
24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV+8h ploaie+16h uscare+1h, 105°C+24h UV	$y = 28293x^3 - 4882.8x^2 + 326.02x + 71.459$	0.9324
x = adaos % nanoparticule TiO <sub>2</sub> ; y = grad de alb		

Tabel 5.16. Funcția matematică de modelare a evoluției gradului de pătare, Funingine gaze eșapament, 860 lux

Condiția epruvetei (a parcurs diagrama de testare inclusiv până la pasul)	Funcția matematică de modelare a evoluției gradului de pătare	R <sup>2</sup>
Epruvete pătate, fără activare UV	$y = 1E+06x^4 - 307984x^3 + 24792x^2 - 846.14x + 22.779$	0.992
0,5h UV	$y = 1E+06x^4 - 317162x^3 + 25546x^2 - 865.93x + 22.531$	0.9885
1h UV	$y = 1E+06x^4 - 334503x^3 + 26539x^2 - 881.39x + 22.173$	0.9824
2h UV	$y = 2E+06x^4 - 430849x^3 + 32009x^2 - 980.1x + 22.08$	0.9838
3h UV	$y = 2E+06x^4 - 424923x^3 + 31599x^2 - 967.25x + 21.588$	0.9741
4h UV	$y = 2E+06x^4 - 420409x^3 + 31660x^2 - 975.27x + 21.353$	0.9682
24h UV	$y = 2E+06x^4 - 460149x^3 + 33864x^2 - 1003.7x + 20.731$	0.9618
24h UV+1h ploaie+16h uscare	$y = 3E+06x^4 - 606490x^3 + 41549x^2 - 1110.9x + 19.428$	0.9352
24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV	$y = 2E+06x^4 - 504779x^3 + 35821x^2 - 999.77x + 14.941$	0.9296
24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV+8h ploaie+16h uscare++1h, 105°C+24h UV	$y = 2E+06x^4 - 435130x^3 + 28742x^2 - 715.31x + 7.6227$	0.9683
x = adaos % nanoparticule TiO <sub>2</sub> ; y = grad de alb		

Tabel 5.17. Funcția matematică de modelare a evoluției gradului de curățare, Funingine gaze eșapament, 860 lux

Condiția epruvetei (a parcurs diagrama de testare inclusiv până la pasul)	Funcția matematică de modelare a evoluției gradului de curățare	R <sup>2</sup>
Epruvete pătate, fără activare UV	-	-
0,5h UV	$y = -33479x^4 + 9887.2x^3 - 801.47x^2 + 20.051x + 0.3221$	0.3664
1h UV	$y = -136216x^4 + 29510x^3 - 1891.8x^2 + 34.99x + 0.7784$	0.3711
2h UV	$y = -726307x^4 + 141882x^3 - 8263.2x^2 + 149.28x + 0.9021$	0.8065
3h UV	$y = -687402x^4 + 134054x^3 - 7687.4x^2 + 130.1x + 1.5283$	0.7149
4h UV	$y = -637901x^4 + 128955x^3 - 7738.6x^2 + 137.68x + 1.828$	0.661
24h UV	$y = -867545x^4 + 171808x^3 - 10046x^2 + 162.78x + 2.6321$	0.6643
24h UV+1h ploaie+16h uscure	$y = -2E+06x^4 + 336133x^3 - 18530x^2 + 272.46x + 4.3105$	0.7985
24h UV+1h ploaie+16h uscure+24h UV	$y = -1E+06x^4 + 193477x^3 - 9984.7x^2 + 83.028x + 10.117$	0.8158
24h UV+1h ploaie+16h uscure+24h UV+8h ploaie+16h uscure+1h, 105°C	$y = -2E+06x^4 + 347882x^3 - 19812x^2 + 278.94x + 12.575$	0.8775
24h UV+1h ploaie+16h uscure+24h UV+8h ploaie+16h uscure++1h, 105°C+24h UV	$y = -491504x^4 + 53037x^3 + 2415.8x^2 - 363.74x + 19.63$	0.9959
x = adaos % nanoparticule TiO <sub>2</sub> ; y = grad de alb		

Rezultatele obținute în această program experimental confirmă îmbunătățirea capacității de autocurățare a suprafețelor cementoase îmbogățite cu nanoparticule de TiO<sub>2</sub>, prin reducerea dificultății de îndepărtare prin spălare a particulelor de funingine provenită din gazele de eșapament, ca urmare a modificării hidrofilității suprafeței.

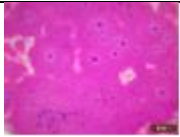
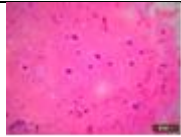
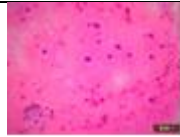
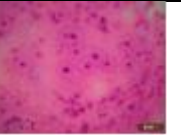



















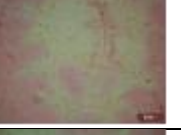








Rezultatele experimentale nu evidențiază un conținut optim de nanoparticule necesar în matricea cementosă, gradul de curățare crește ușor odată cu creșterea adaosului de nanoparticule de TiO<sub>2</sub> în matricea cementoasă, dar se consideră că este necesară, ca în cazurile anterioare, corelarea beneficiilor din punct de vedere a capacității de autocurățare cu evoluția proprietăților fizico-mecanice, respectiv cu alte rezultate raportate în literatura de specialitate.

### 5.3.3.2. Activare efect self-cleaning la intensitatea luminoasă UVA 405 lux

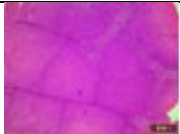



#### Testarea cu RODAMINA B, sol. apoasă 1g/l

Similar testării epruvetelor cu soluție apoasă de RODAMINA B, 1g/l, activate la intensitatea luminoasă UVA de 860 lux (4 becuri) și distanța între becuri și suprafața probei de 10 cm (subcapitolul 5.3.3.1.), s-au testat epruvetele prin pătare cu aceeași soluție, dar activate la intensitatea luminoasă UVA de 405 lux (4 becuri) și distanța între becuri și suprafața probei de 20 cm. Examinarea microscopică și rezultatele astfel obținute au fost prezentate în tabelul 5.18., respectiv în figurile 5.84., 5.85., 5.86., 5.87., 5.88., 5.89., 5.90. și 5.91.











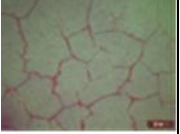



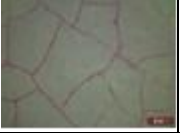





















Tabel 5.18. Examinare microscopică, Rodamina B, 405 lux

TiO <sub>2</sub> (raportat la cantitatea de ciment)	0h UV (T0)	2h UV (T1)	4h UV (T2)	24h UV (T3)
0%				
1%				
2%				
3%				
3,6%				
4%				
5%				
6%				

Tabel 5.18. Examinare microscopică, Rodamina B, 405 lux (continuare)

TiO <sub>2</sub> (raportat la cantitatea de ciment)	0h UV (T0)	2h UV (T1)	4h UV (T2)	24h UV (T3)
10%				

Tabel 5.18. Examinare microscopică, Rodamina B, 405 lux (continuare)

TiO <sub>2</sub> (raportat la cantitatea de ciment)	24h UV+1h ploaie+16h uscare (T4)	24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV (T5)	24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV+8h ploaie+16h uscare+1h, 105°C (T6)	24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV+8h ploaie+16h uscare++1h, 105°C+24h UV (T7)
0%				
1%				
2%				
3%				
3,6%				
4%				
5%				
6%				
10%				

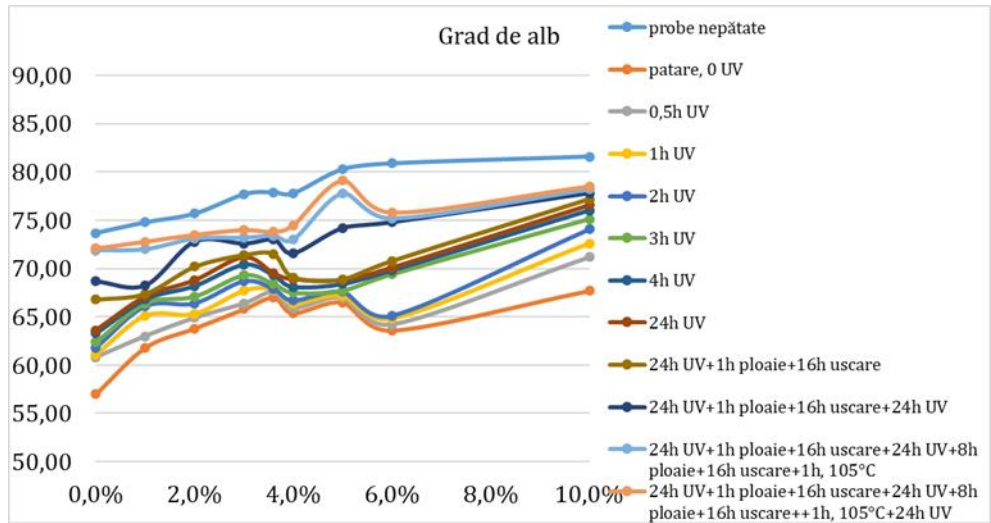


Fig. 5.84. Grad de alb în funcție de cantitatea de nanoparticule, după cicluri (pătare cu rodamina B), 405 lux

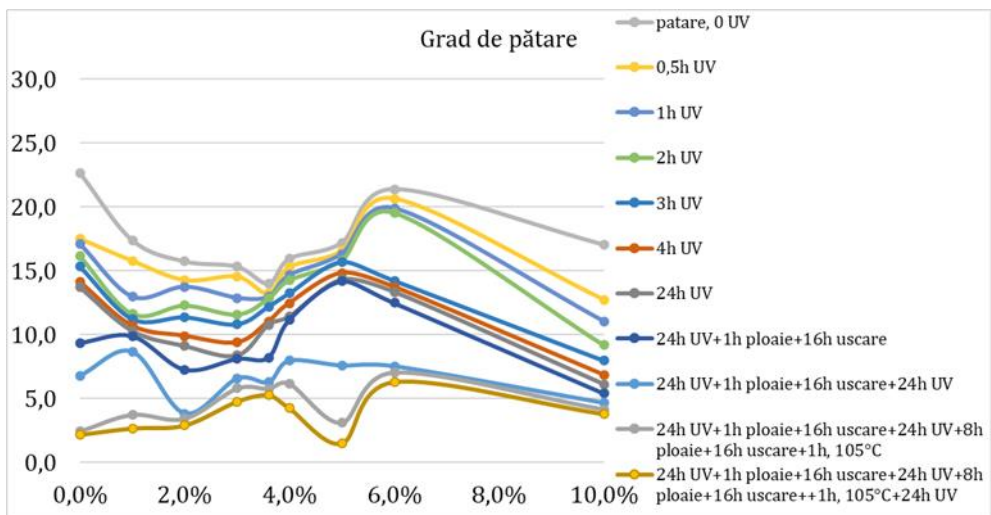


Fig. 5.85. Grad de pătare în funcție de cantitatea de nanoparticule, după cicluri (pătare cu rodamina B), 405 lux

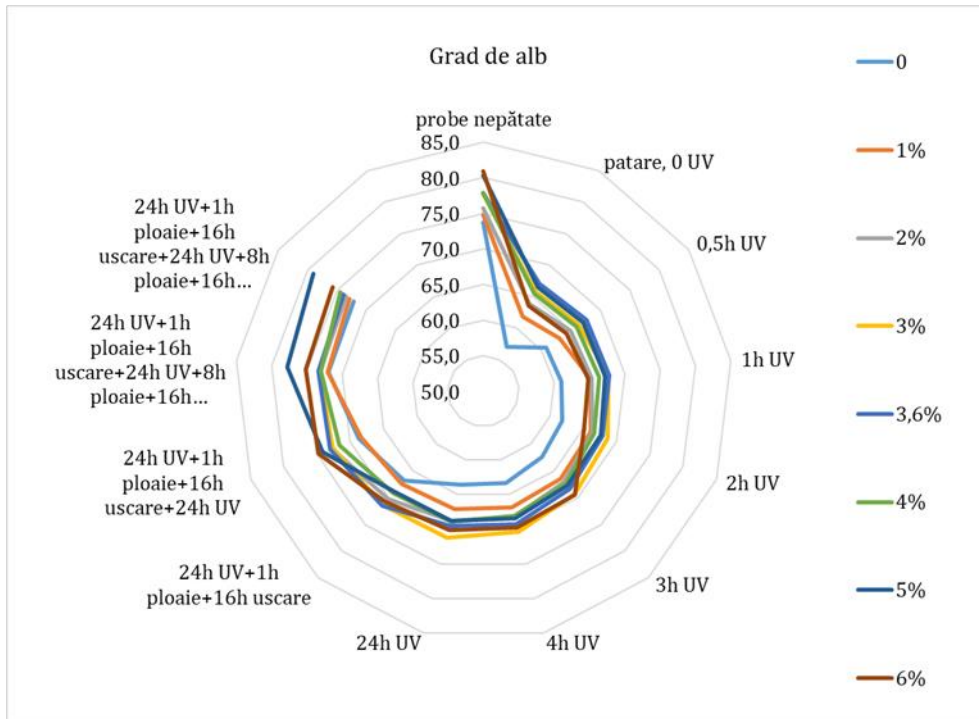


Fig. 5.86. Diagrama circulară a gradului de alb, după cicluri (pătare cu rodamina B), 405 lux

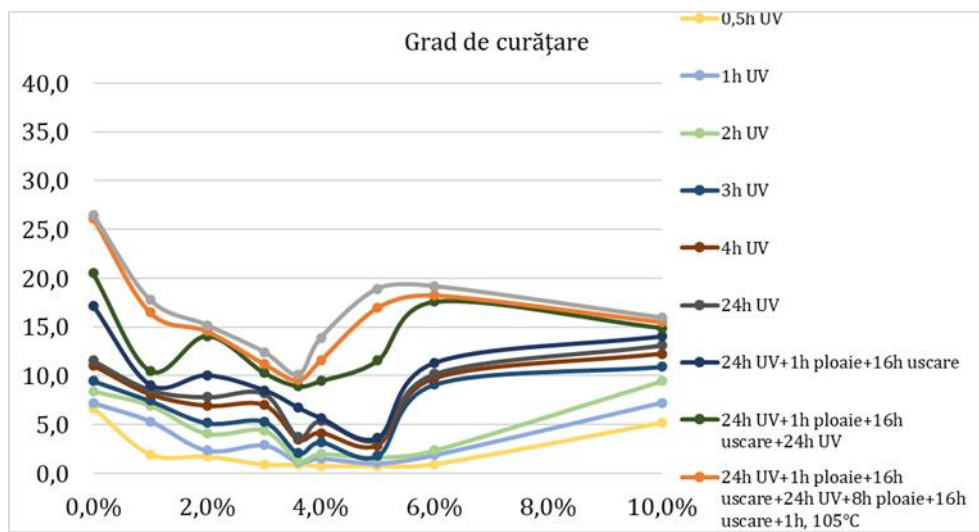


Fig. 5.87. Grad de curățare în funcție de cantitatea de nanoparticule, după cicluri (pătare cu rodamina B), 405 lux

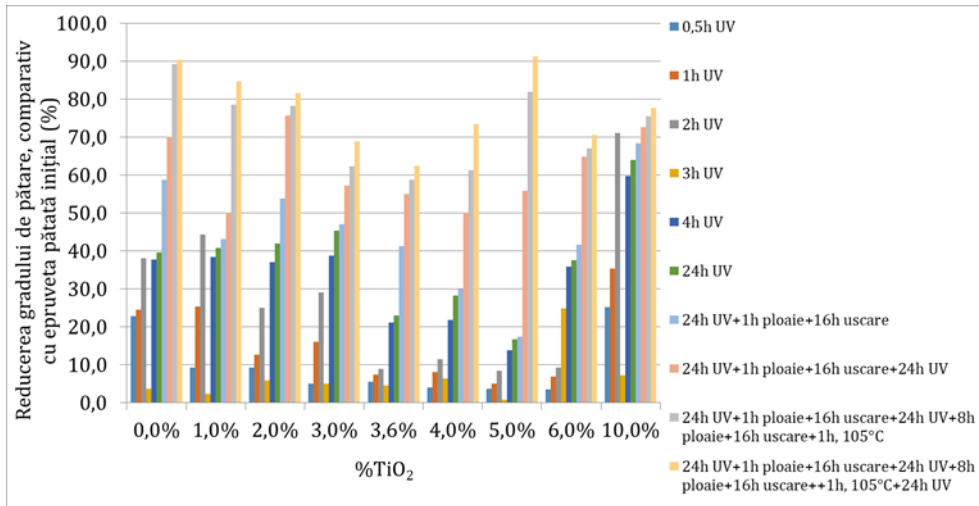


Fig. 5.88. Reducerea gradului de pătare, comparativ cu epruveta pătată inițial (pătare cu rodamina), 405 lux

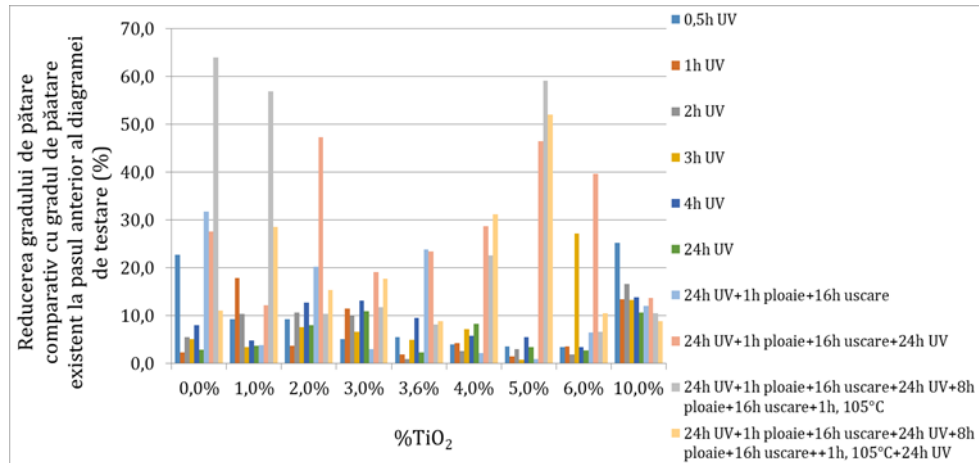


Fig. 5.89. Reducerea gradului de pătare, comparativ cu gradul de pătare existent la pasul anterior al diagramei de testare (pătare cu rodamina), 405 lux

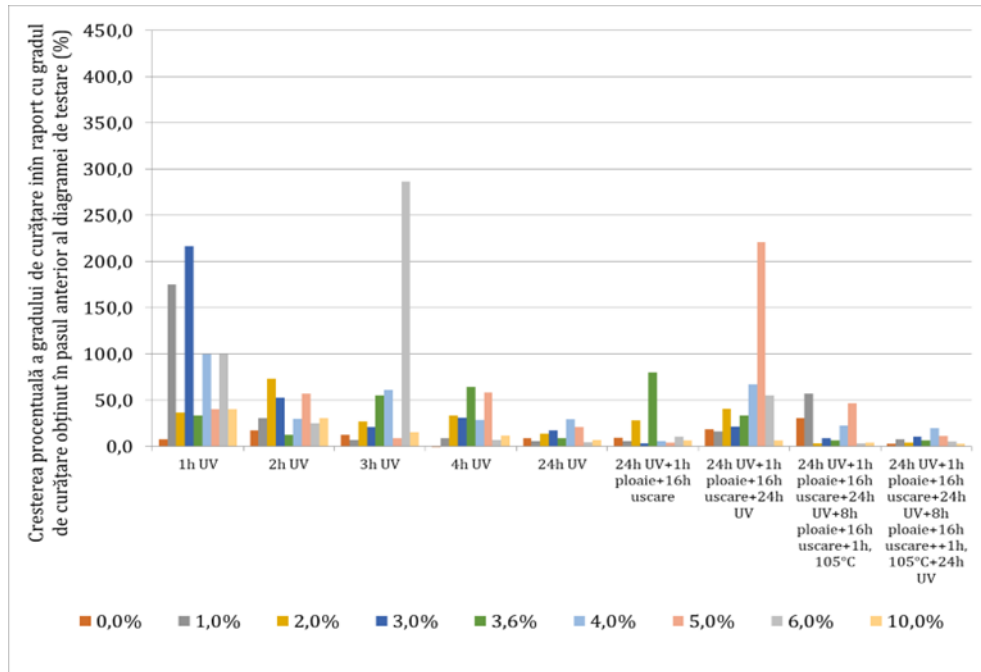


Fig. 5.90. Creșterea procentuală a gradului de curățare în raport cu gradul de curățare obținut în pasul anterior al diagramei de testare (pătare cu rodamina B), 405 lux

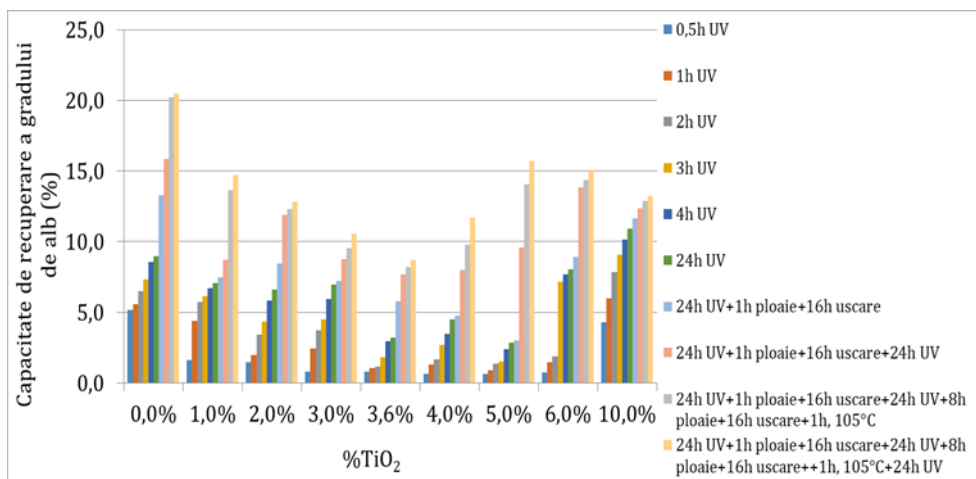


Fig. 5.91. Capacitatea de recuperare a gradului de alb (pătare cu rodamina B), 405 lux

### **Testarea cu ALBASTRU DE METILEN, sol. apoasă 0,02g/l**

Similar testării epruvetelor cu soluție apoasă de ALBASTRU DE METILEN, 0,02g/l, activate la intensitatea luminoasă UVA de 860 lux (4 becuri) și distanța între becuri și suprafața probei de 10 cm (subcapitolul 5.3.3.1.), s-au testat epruvetele cu prin pătare cu aceeași soluție, dar activate la intensitatea luminoasă UVA de 405 lux (4 becuri) și distanța între becuri și suprafața probei de 20 cm. Examinarea microscopică și rezultatele astfel obținute au fost prezentate în tabelul 5.19., respectiv în figurile 5.92., 5.93., 5.94., 5.95., 5.96., 5.97., 5.98. și 5.99.



Tabel 5.19. Examinare microscopică, Albastru de metilen, 405 lux

TiO <sub>2</sub> (raportat la cantitatea de ciment)	0h UV (T0)	2h UV (T1)	4h UV (T2)	24h UV (T3)
0%				
1%				
2%				
3%				
3,6%				
4%				
5%				
6%				
10%				

Tabel 5.19. Examinare microscopică, Albastru de metilen, 405 lux (continuare)

TiO <sub>2</sub> (raportat la cantitatea de ciment)	24h UV+1h ploaie+16h uscare (T4)	24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV (T5)	24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV+8h ploaie+16h uscare+1h, 105°C (T6)	24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV+8h ploaie+16h uscare++1h, 105°C+24h UV (T7)
0%				

Tabel 5.19. Examinare microscopică, Albastru de metilen, 405 lux (continuare)

TiO <sub>2</sub> (raportat la cantitatea de ciment)	24h UV+1h ploaie+16h uscare (T4)	24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV (T5)	24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV+8h ploaie+16h uscare+1h, 105°C (T6)	24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV+8h ploaie+16h uscare++1h, 105°C+24h UV (T7)
1%				
2%				
3%				
3,6%				
4%				
5%				
6%				
10%				

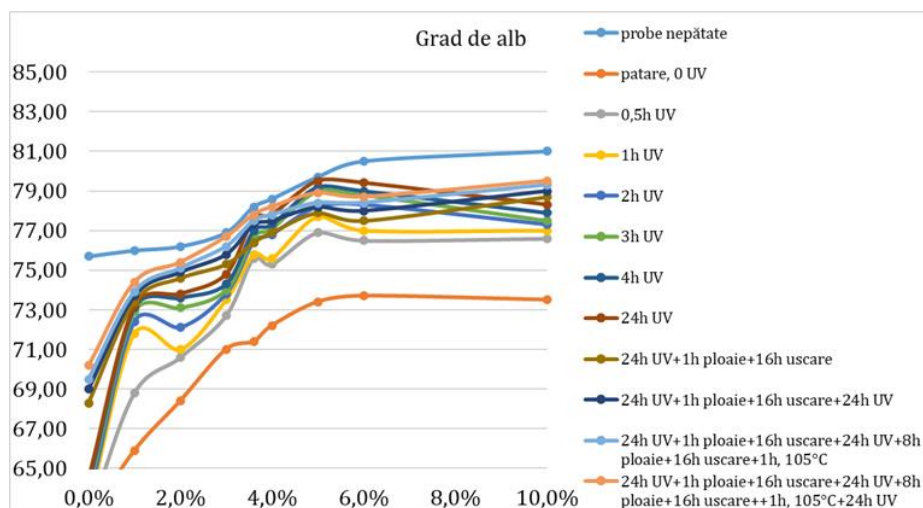


Fig. 5.92. Gradul de alb în funcție de cantitatea de nanoparticule, după cicluri (pătare cu albastru de metilen), 405 lux

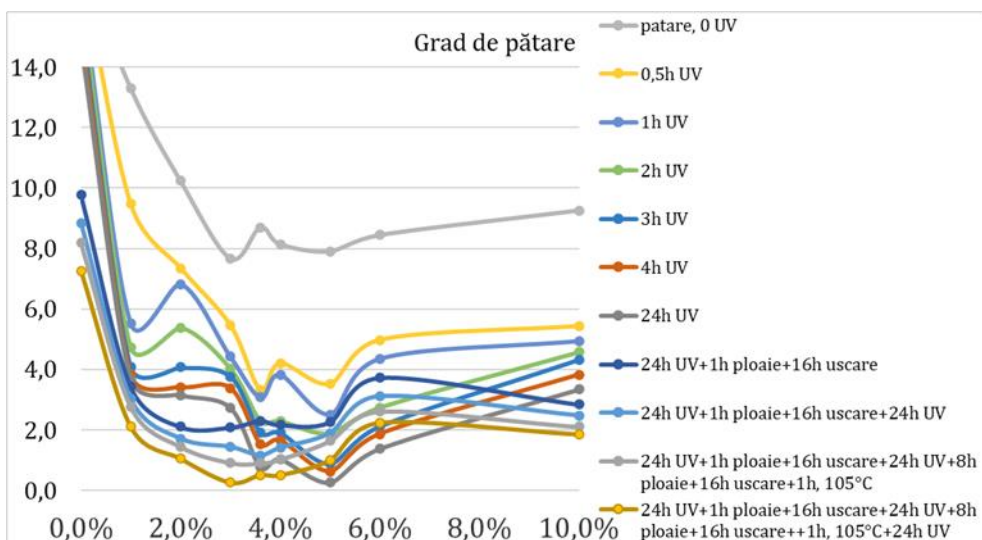


Fig. 5.93. Gradul de pătare în funcție de cantitatea de nanoparticule, după cicluri (pătare cu albastru de metilen), 405 lux

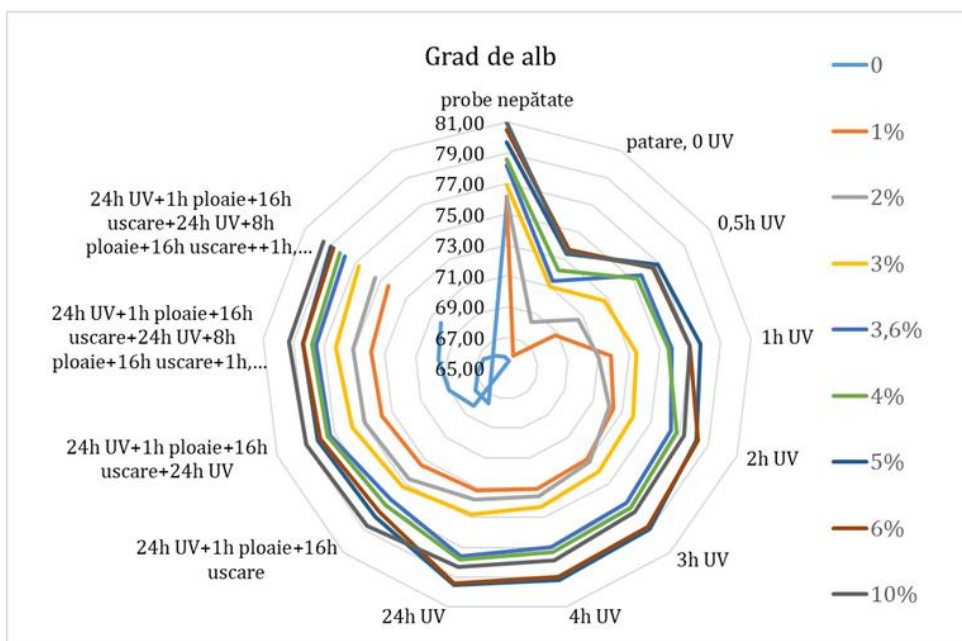


Fig. 5.94. Diagrama circulară a gradului de alb după cicluri (pătare cu albastru de metilen), 405 lux

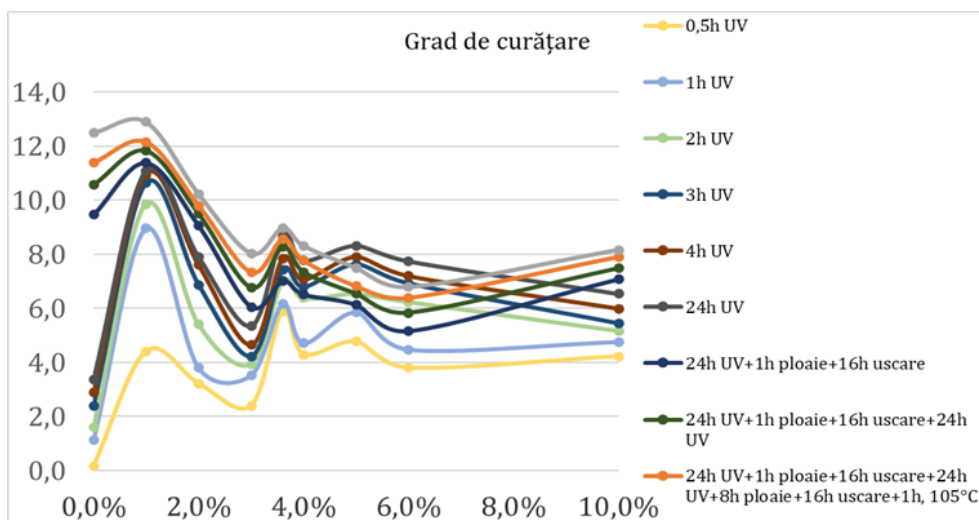


Fig. 5.95. Gradul de curățare în funcție de cantitatea de nanoparticule, după cicluri (pătare cu albastru de metilen), 405 lux

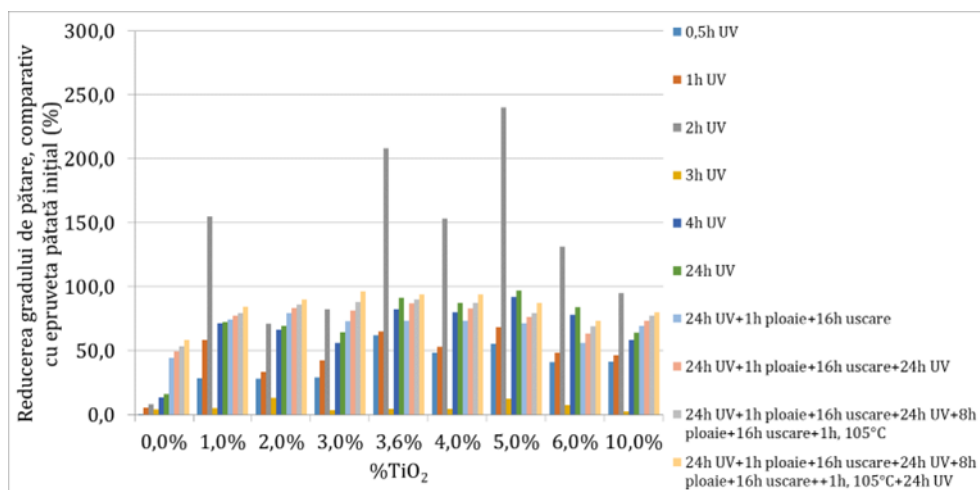


Fig. 5.96. Reducerea gradului de pătare comparativ cu epruveta pătată initial (pătare cu albastru de metilen), 405 lux

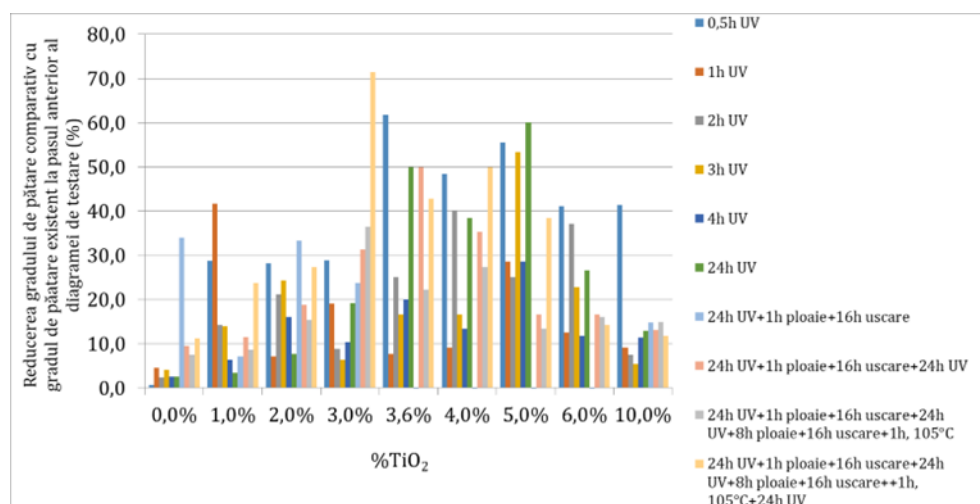


Fig. 5.97. Reducerea gradului de pătare comparativ cu gradul de pătare existent la pasul anterior al diagramei de testare (pătare cu albastru de metilen), 405 lux

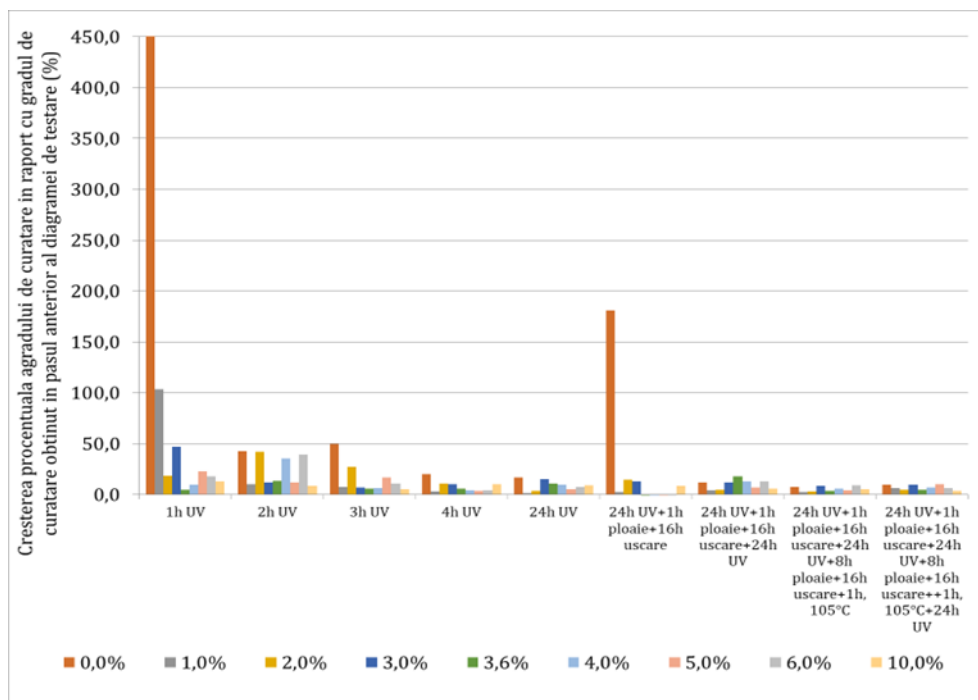


Fig. 5.98. Creșterea procentuală a gradului de curățare în raport cu gradul de curățare obținut în pasul anterior al diagramei de testare (pătarea cu albastru de metilen), 405 lux

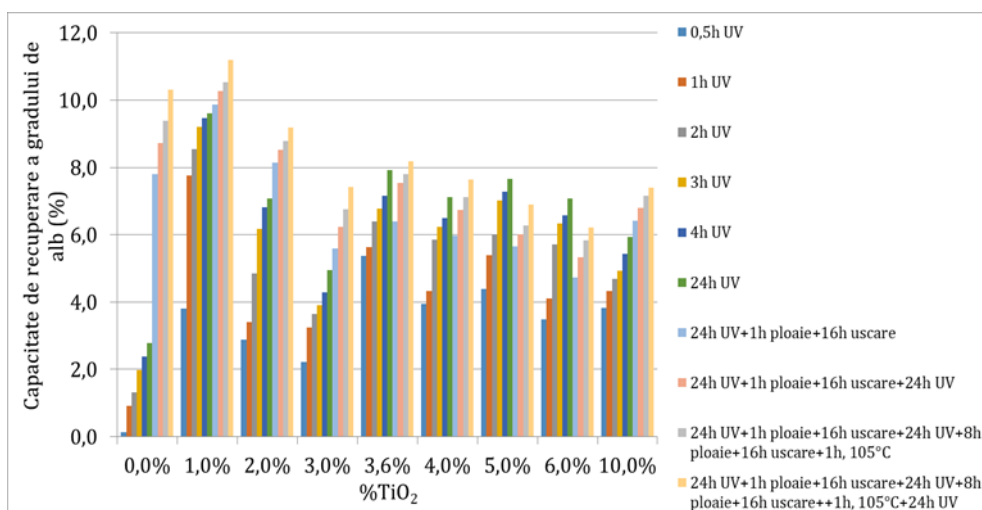





























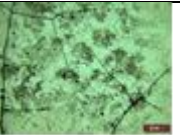


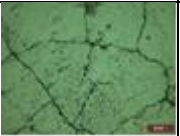
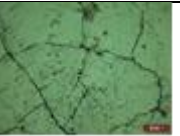
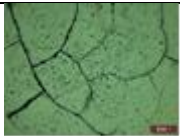



Fig. 5.99. Capacitatea de recuperare a gradului de alb (pătare cu albastru de metilen), 405 lux

### Testarea cu FUNINGINE GAZE EȘAPAMENT, sol. apoasă 1g/l

Similar testării epruvetelor cu soluție apoasă de FUNINGINE GAZE EȘAPAMENT, 1g/l, activate la intensitatea luminoasă UVA de 860 lux (4 becuri) și distanța între becuri și suprafața probei de 10 cm (subcap. 5.3.3.1.), s-au testat epruvetele prin pătare cu aceeași soluție, dar activate la intensitatea luminoasă UVA de 405 lux (4 becuri) și distanța între becuri și suprafața probei de 20 cm.

Examinarea microscopică și rezultatele astfel obținute au fost prezentate în tabelul 5.20., respectiv în figurile 5.100., 5.101., 5.102., 5.103., 5.104., 5.105., 5.106. și 5.107.

Tabel 5.20. Examinare microscopică, Funingine gaze eşapament, 405 lux

TiO <sub>2</sub> (raportat la cantitatea de ciment)	0h UV (T0)	2h UV (T1)	4h UV (T2)	24h UV (T3)
0%				
1%				
2%				
3%				
3,6%				
4%				
5%				
6%				
10%				

Tabel 5.20. Examinare microscopică, Fungine gaze eșapament, 405 lux (continuare)

TiO <sub>2</sub> (raportat la cantitatea de ciment)	24h UV+1h ploaie+16h uscare (T4)	24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV (T5)	24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV+8h ploaie+16h uscare+1h, 105°C (T6)	24h UV+1h ploaie+16h uscare+24h UV+8h ploaie+16h uscare++1h, 105°C+24h UV (T7)
0%				
1%				
2%				
3%				
3,6%				
4%				
5%				
6%				
10%				



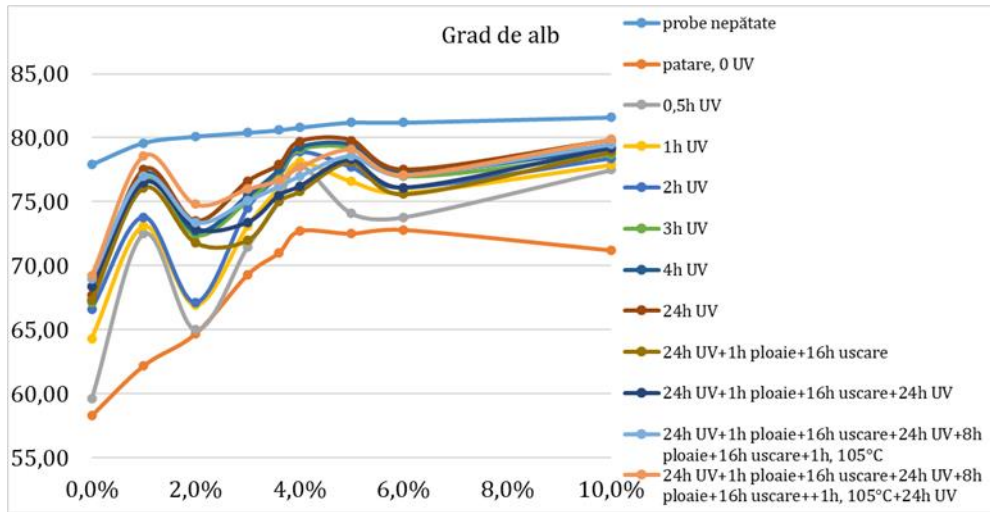


Fig. 5.100. Gradul de alb în funcție de cantitatea de nanoparticule, după cicluri (pătare cu funingine gaze eșapament), 405 lux

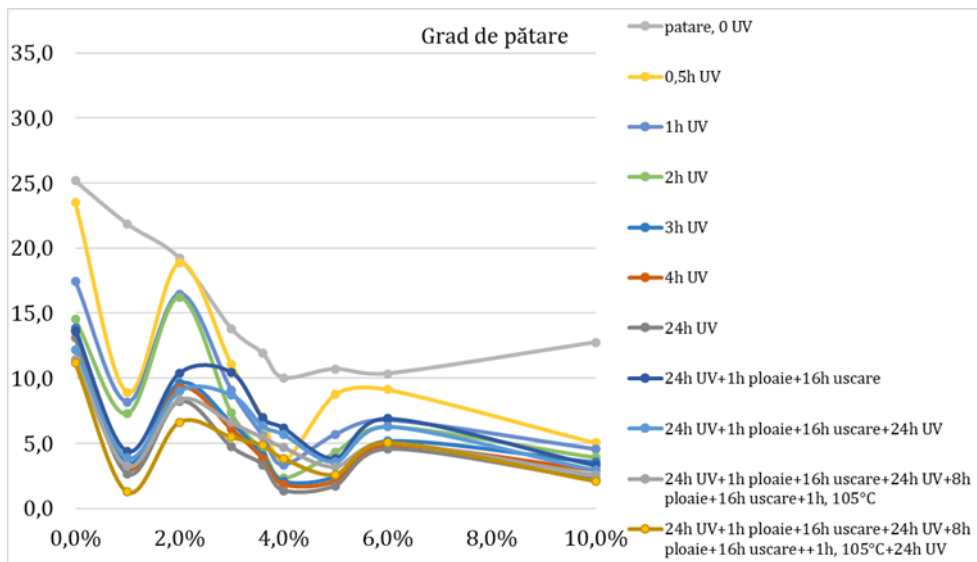


Fig. 5.101. Gradul de pătare în funcție de cantitatea de nanoparticule, după cicluri (pătare cu funingine gaze eșapament), 405 lux

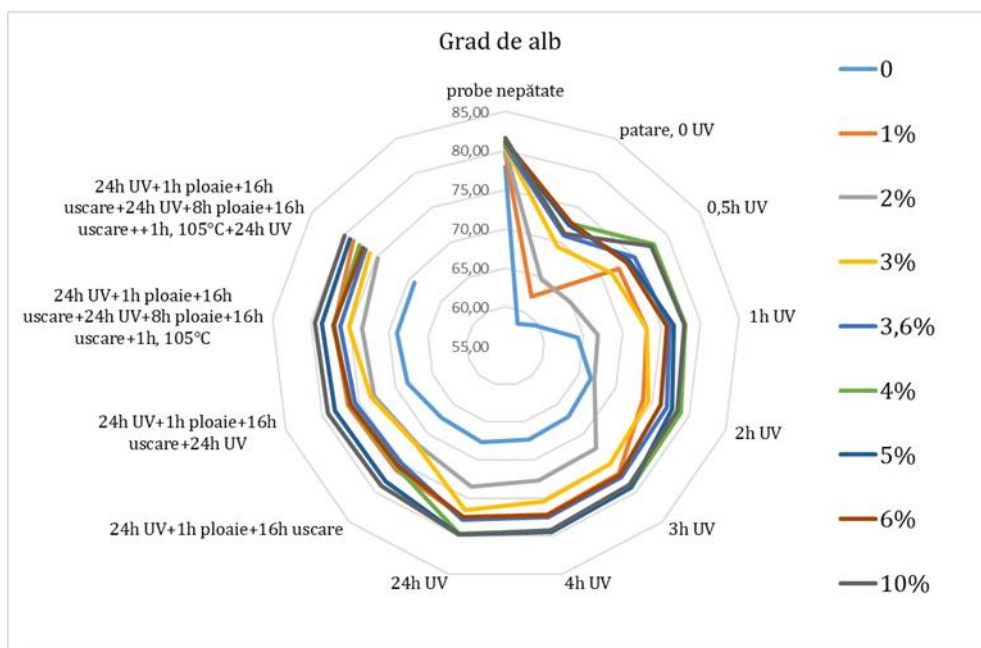


Fig. 5.102. Diagrama circulară a gradului de alb după cicluri (pătare cu funingine gaze eşapament), 405 lux

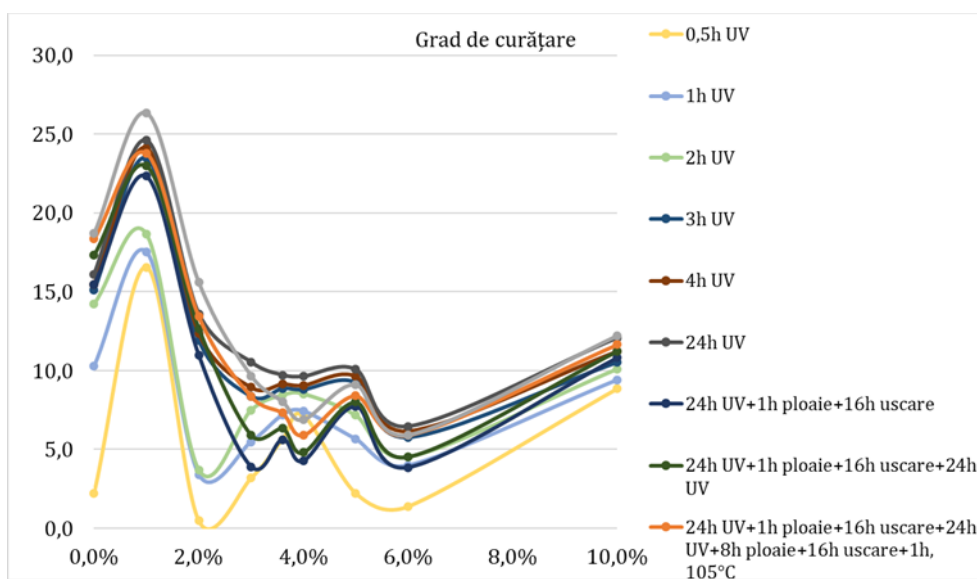


Fig. 5.103. Gradul de curățare în funcție de cantitatea de nanoparticule, după cicluri (pătare cu funingine gaze eşapament), 405 lux

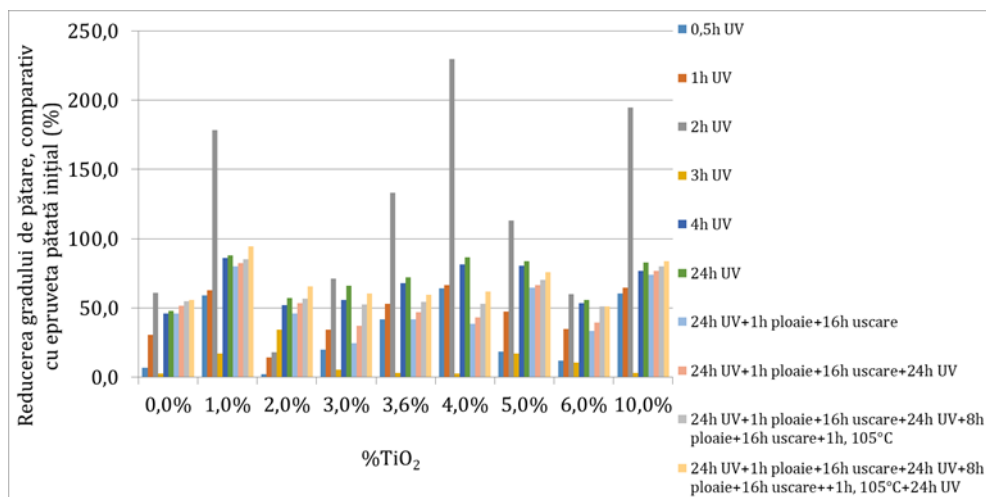


Fig. 5.104. Reducerea gradului de pătare comparativ cu epruveta pătată inițial (pătare cu funingine gaze eșapament), 405 lux

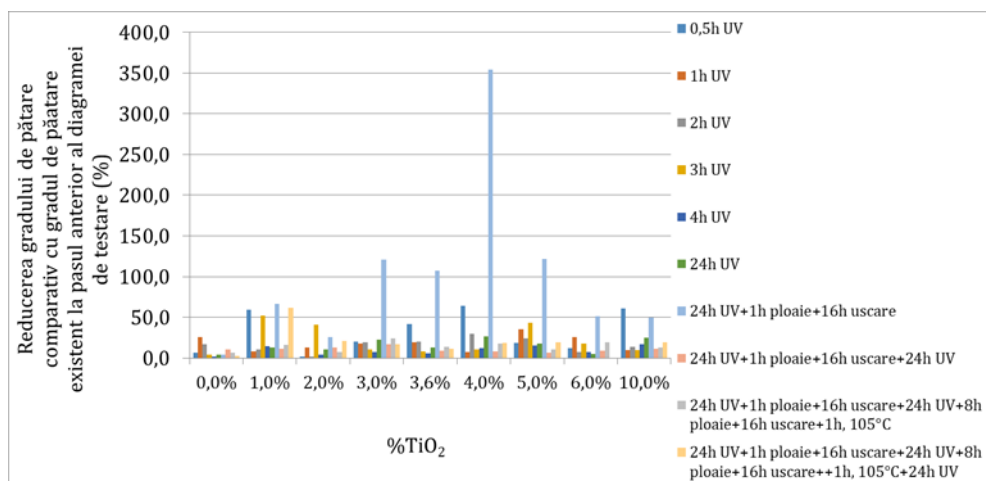


Fig. 5.105. Reducerea gradului de pătare comparativ cu gradul de pătare existent la pasul anterior al diagramei de testare (pătare cu funingine gaze eșapament), 405 lux

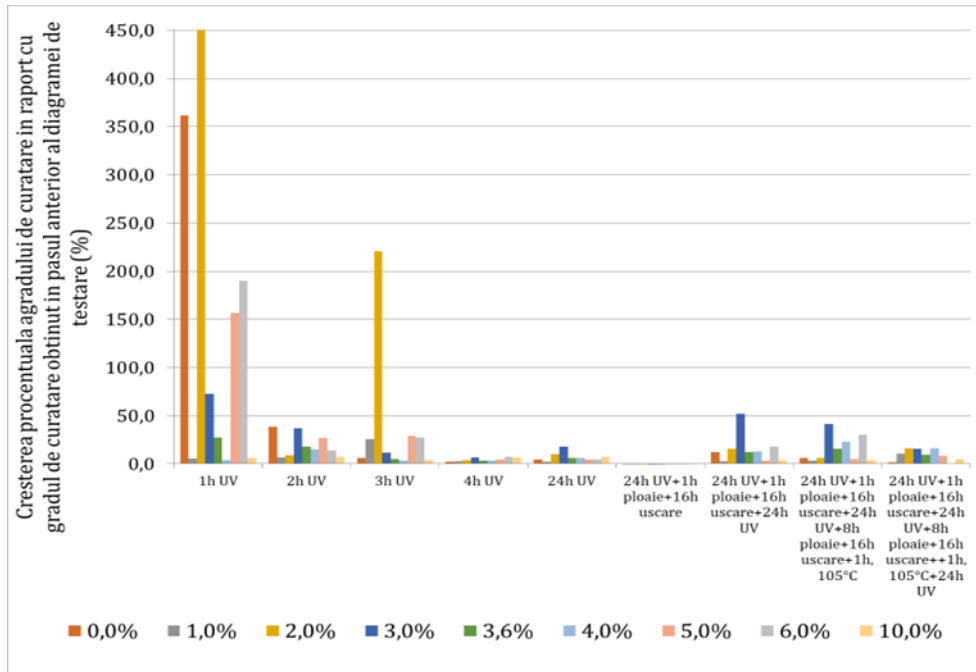


Fig. 5.106. Creșterea procentuală a gradului de curățare în raport cu gradul de curățare obținut în pasul anterior diagramei de testare (pătare cu funingine gaze eșapament), 405 lux

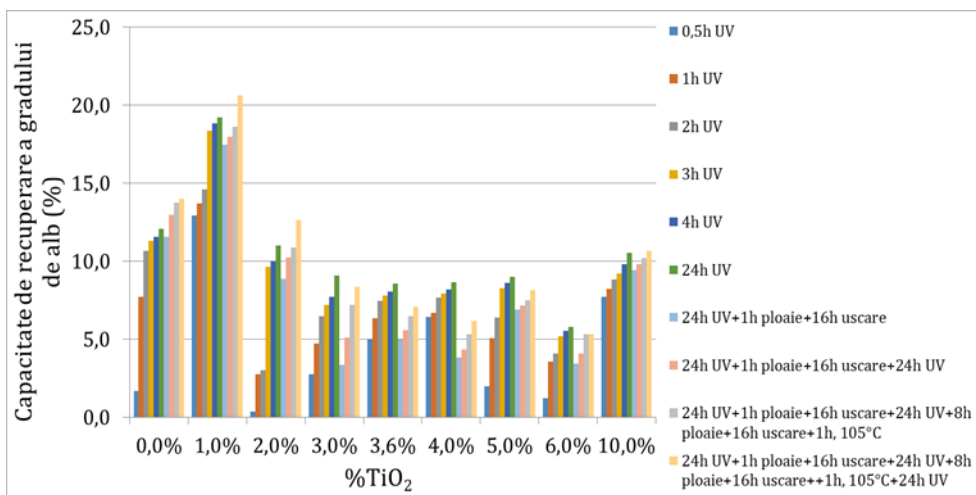


Fig. 5.107. Capacitatea de recuperare a gradului de alb (pătare cu funingine gaze eșapament), 405 lux

### 5.3.3.3. Comparație între rezultatele obținute pentru activarea efectului self-cleaning la UVA 860 lux, respectiv 405 lux

În continuare sunt prezentate comparativ:

- gradul de alb în funcție de cantitatea de nanoparticule, comparativ la pătare cu rodamina B, albastru de metilen și funingine gaze eșapament, la 10cm expunere și la UV cu intensitatea luminoasă de 860 lux (fig. 5.108.)

- gradul de alb în funcție de cantitatea de nanoparticule, comparativ la patarae cu rodamina B, albastru de metilen și funingine gaze esapament, la 20cm expunere și la UV cu intensitatea luminoasă de 405 lux (fig. 5.109.)

- gradul de pătare în funcție de cantitatea de nanoparticule, comparativ la patarae cu rodamina B, albastru de metilen și funingine gaze esapament, la 10cm expunere și la UV cu intensitatea luminoasă de 860 lux (fig. 5.110.)

- gradul de pătare în funcție de cantitatea de nanoparticule, comparativ la patarae cu rodamina B, albastru de metilen și funingine gaze esapament, la 20cm expunere și la UV cu intensitatea luminoasă de 405 lux (fig. 5.111.)

- gradul de curățare în funcție de cantitatea de nanoparticule, comparativ la patarae cu rodamina B, albastru de metilen și funingine gaze esapament, la 10cm expunere și la UV cu intensitatea luminoasă de 860 lux (fig. 5.112.)

- gradul de curățare în funcție de cantitatea de nanoparticule, comparativ la patarae cu rodamina B, albastru de metilen și funingine gaze esapament, la 20cm expunere și la UV cu intensitatea luminoasă de 405 lux (fig. 5.113.)

- capacitatea de recuperare a gradului de alb în funcție de cantitatea de nanoparticule, comparativ la patarae cu rodamina B, albastru de metilen și funingine gaze esapament, la 10cm expunere și la UV cu intensitatea luminoasă de 860 lux (fig. 5.114.)

- capacitatea de recuperare a gradului de alb în funcție de cantitatea de nanoparticule, comparativ la patarae cu rodamina B, albastru de metilen și funingine gaze esapament, la 20cm expunere și la UV cu intensitatea luminoasă de 405 lux (fig. 5.115.)

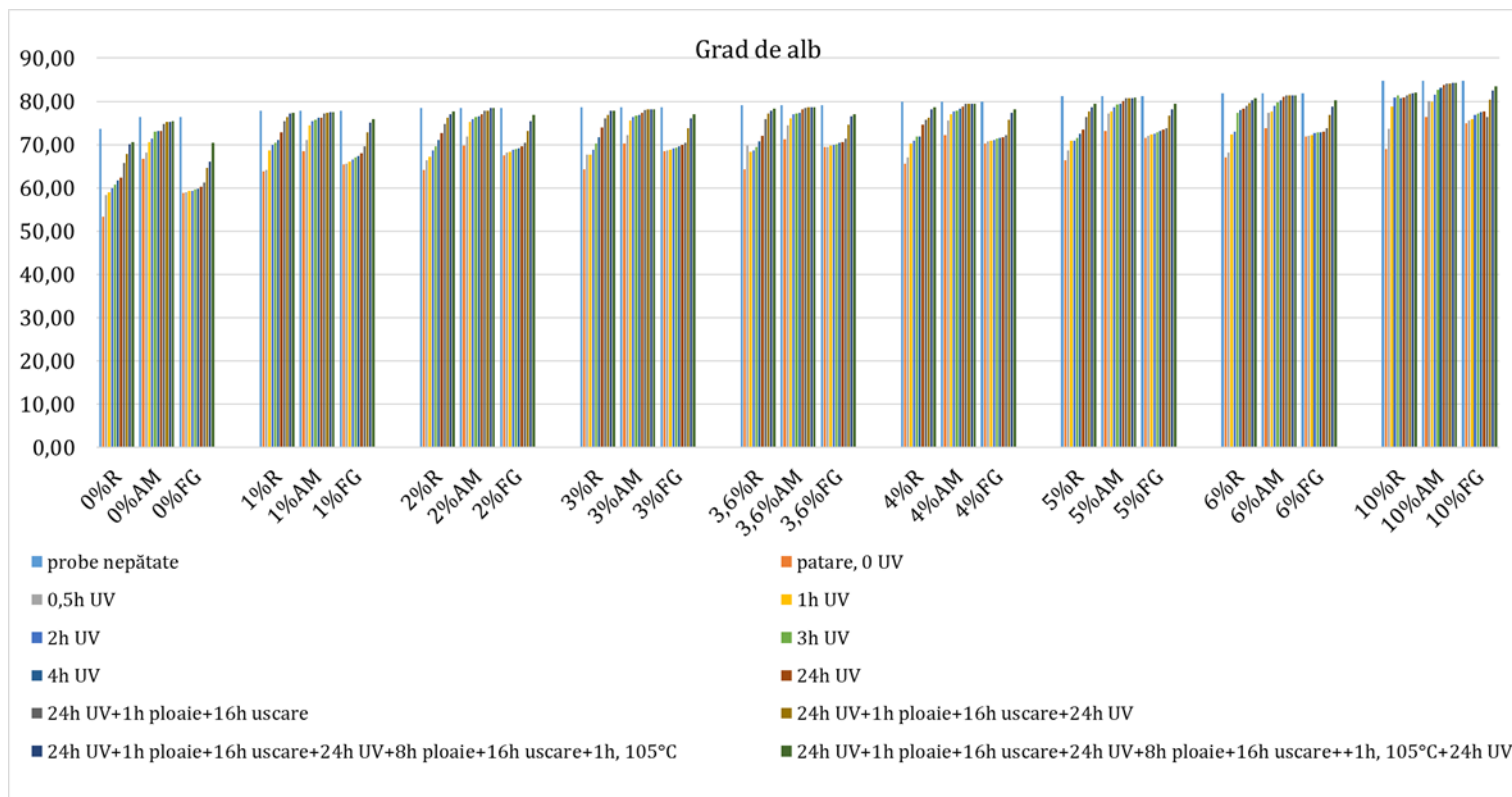


Fig. 5.108. Gradul de alb în funcție de cantitatea de nanoparticule, comparativ (pătare cu rodamina B, albastru de metilen și funingine gaze eșapament), la 10 cm expunere (860 lux)

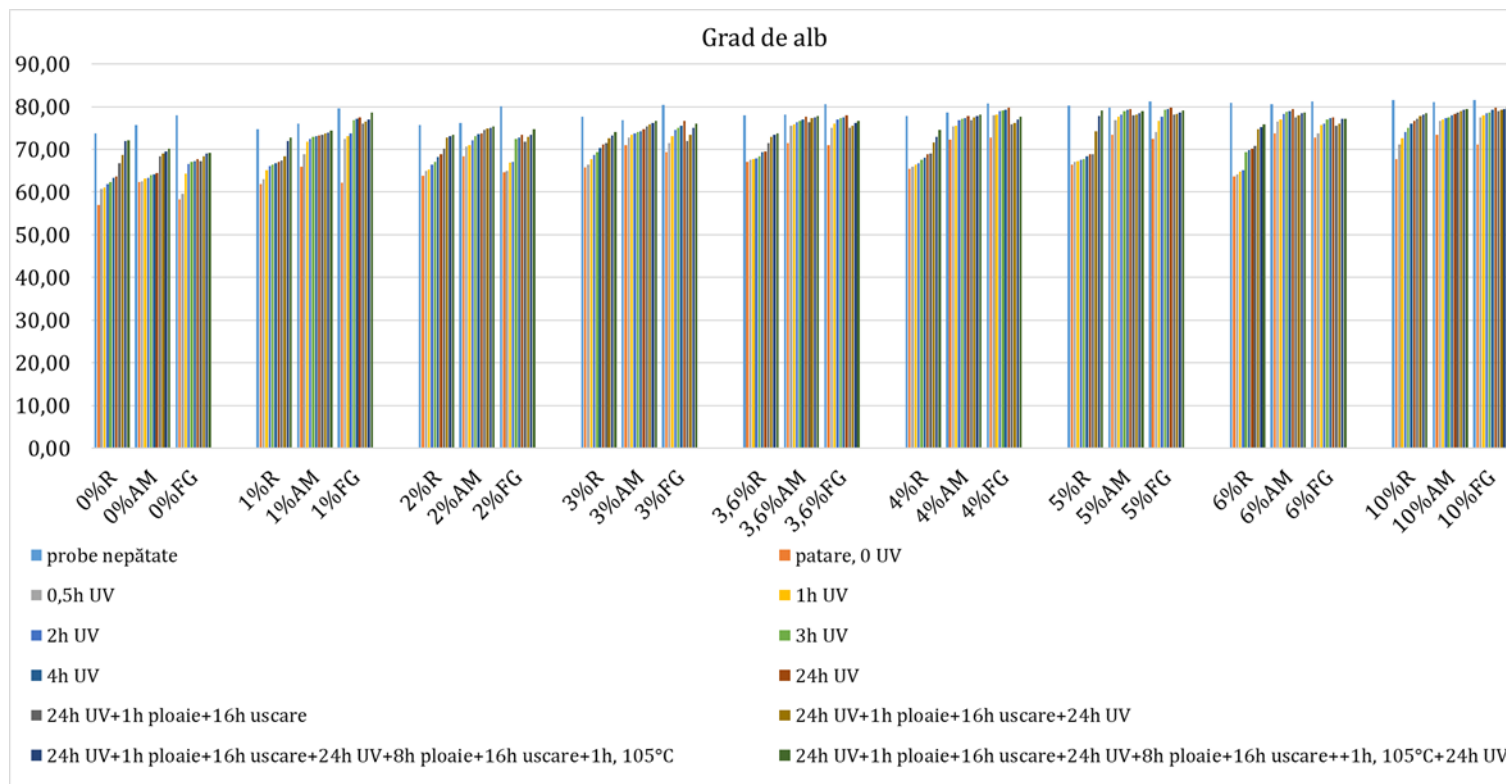


Fig. 5.109. Gradul de alb în funcție de cantitatea de nanoparticule, comparativ (pătare cu rodamina B, albastru de metilen și funingine gaze eșapament), la 20 cm expunere (405 lux)

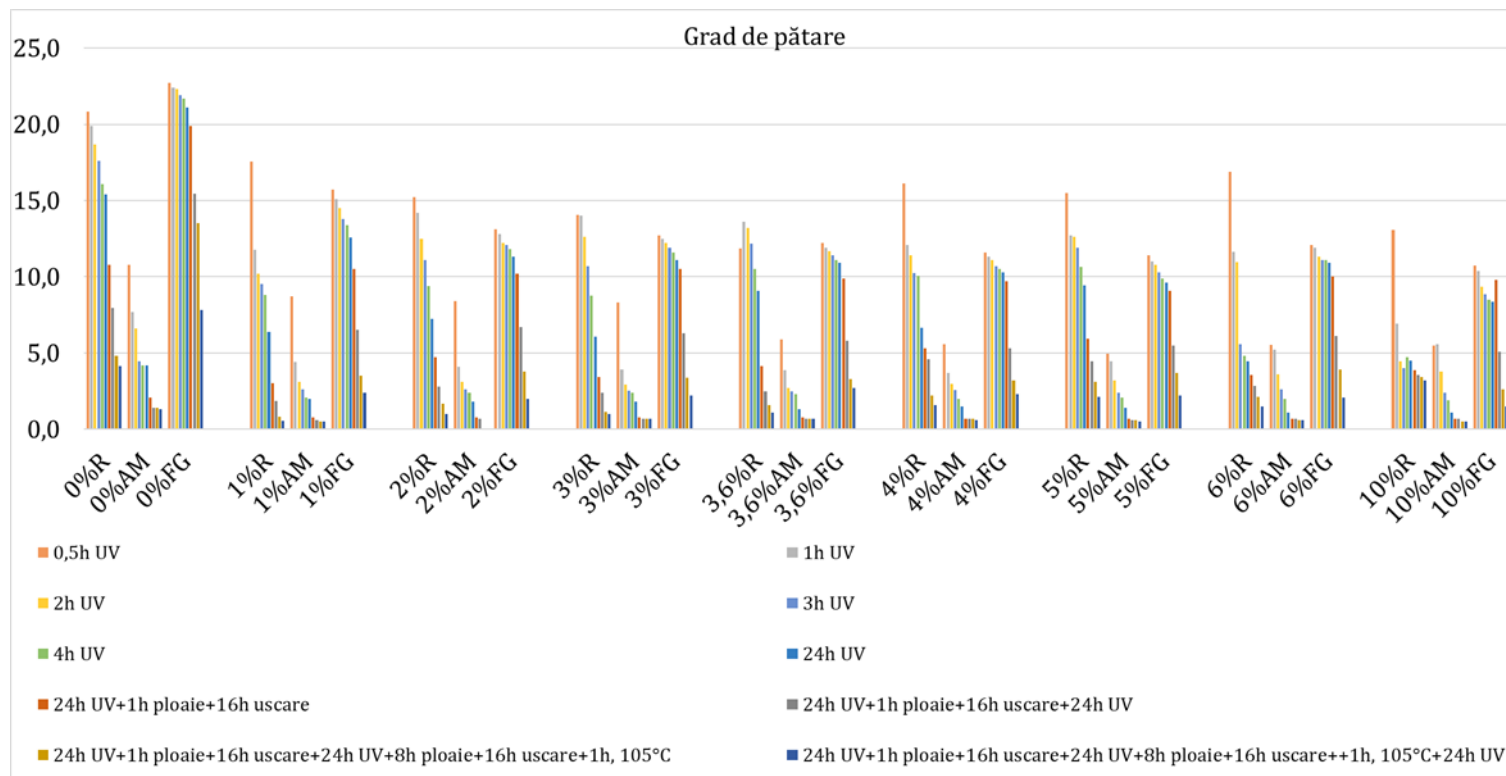


Fig. 5.110. Gradul de pătare în funcție de cantitatea de nanoparticule, comparativ (pătare cu rodamina B, albastru de metilen și funingine gaze eșapament) la 10 cm expunere (860 lux)



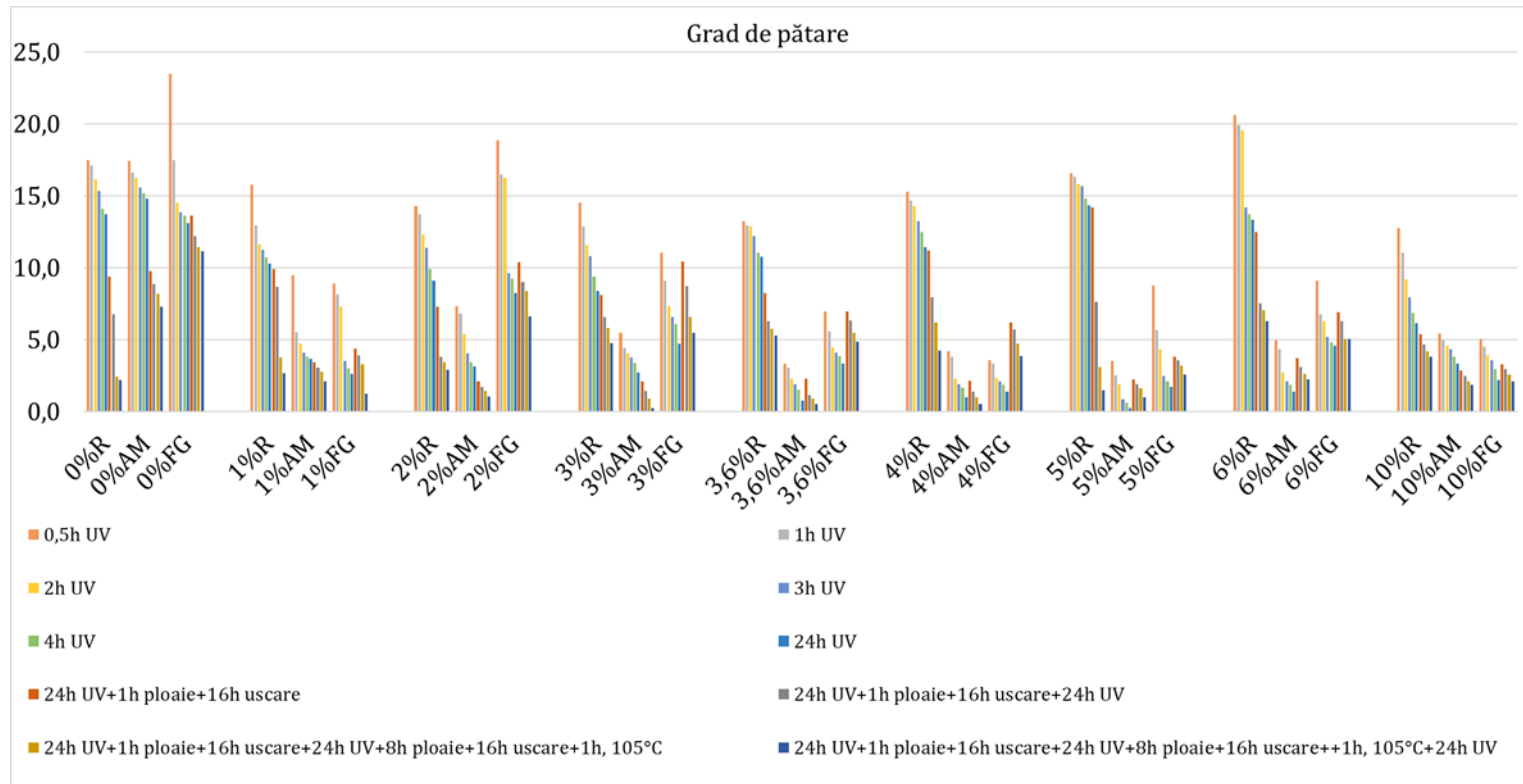


Fig. 5.111. Gradul de pătare în funcție de cantitatea de nanoparticule, comparativ (pătare cu rodamina B, albastru de metilen și fungine gaze eșapament) la 20 cm expunere (405 lux)

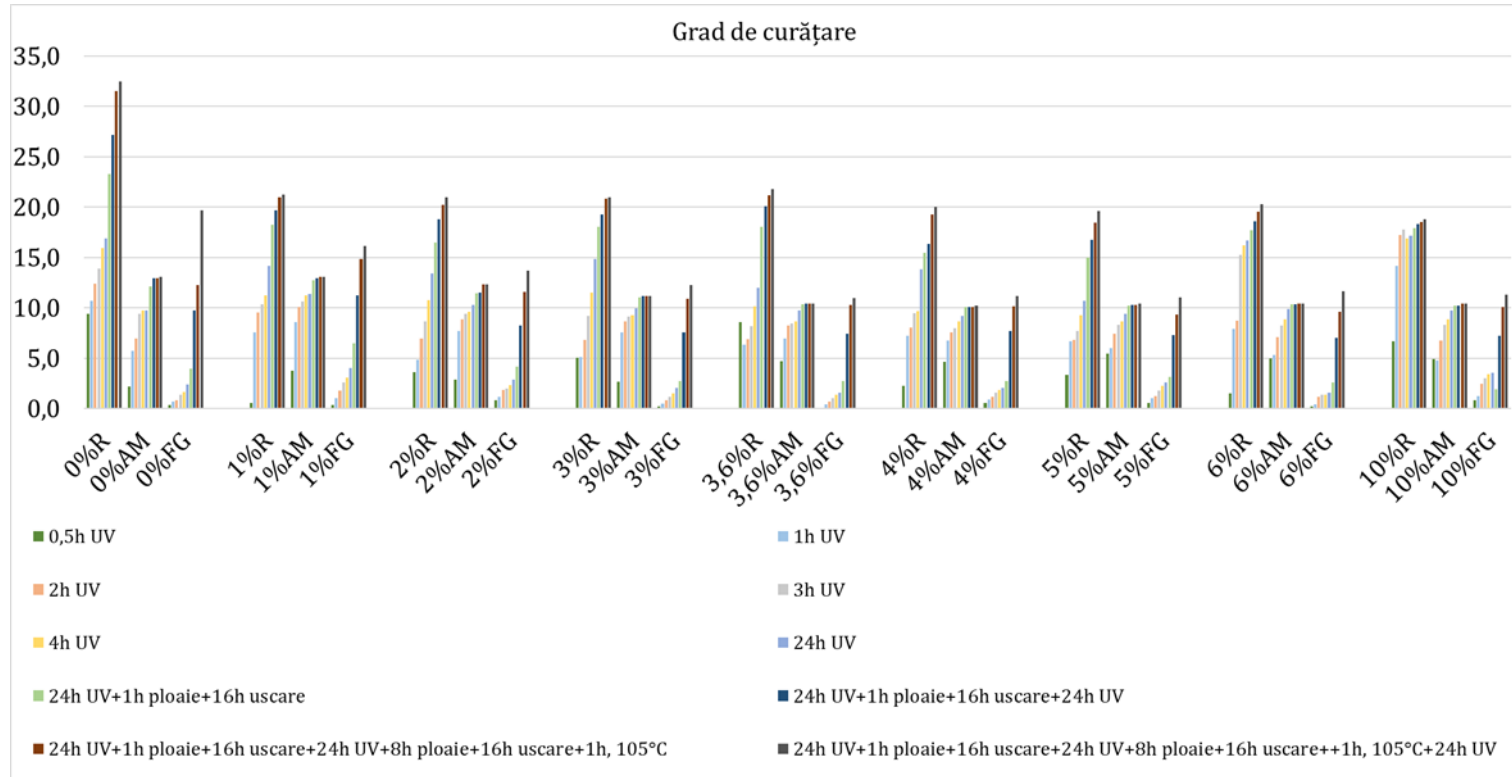


Fig. 5.112. Gradul de curățare în funcție de cantitatea de nanoparticule, comparativ (pătare cu rodamina B, albastru de metilen și funingine gaze eșapament) la 10 cm expunere (860 lux)

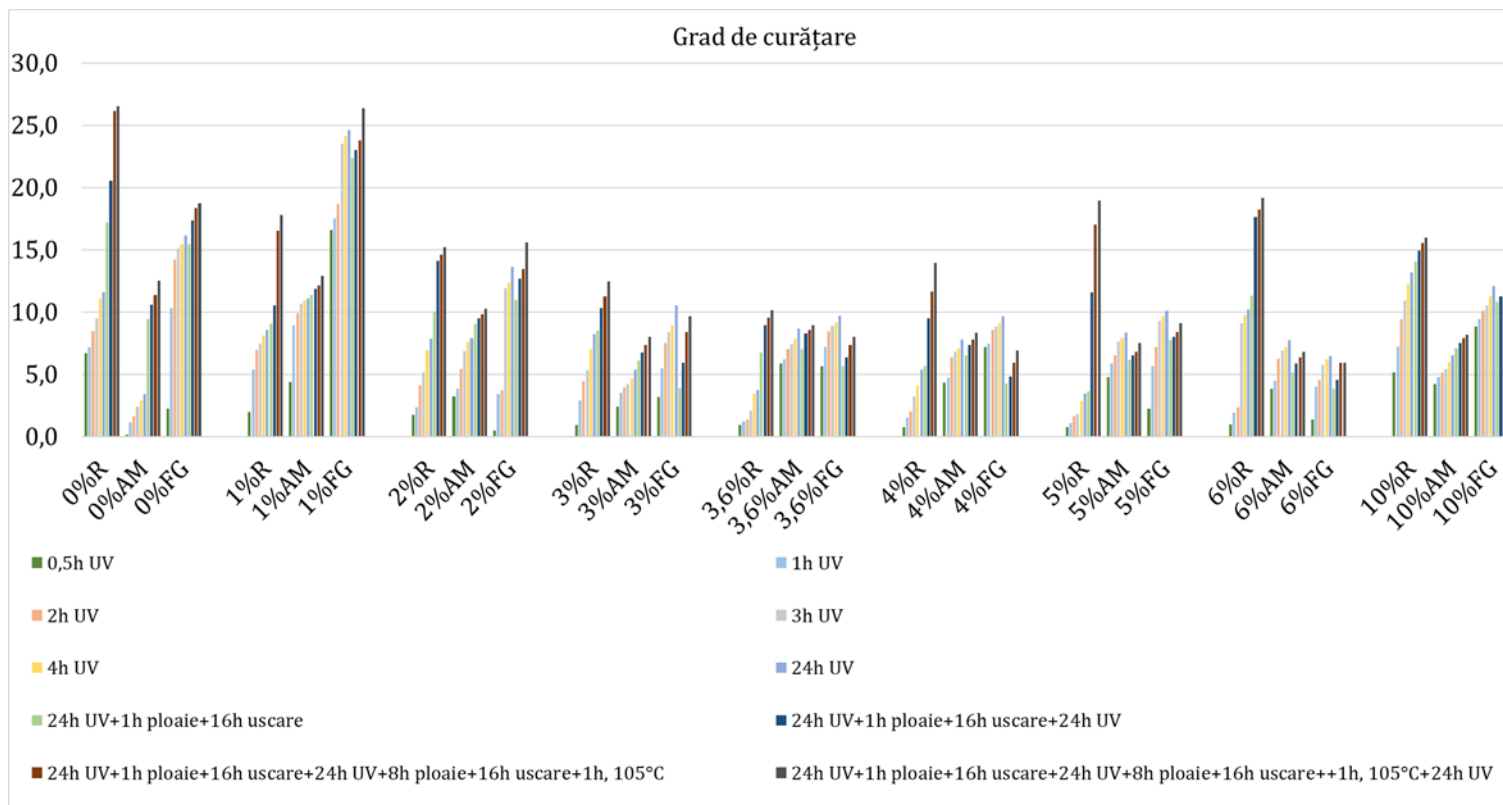


Fig. 5.113. Gradul de curățare în funcție de cantitatea de nanoparticule, comparativ (pătare cu rodamina B, albastru de metilen și funingine gaze eșapament) la 20 cm expunere (405 lux)

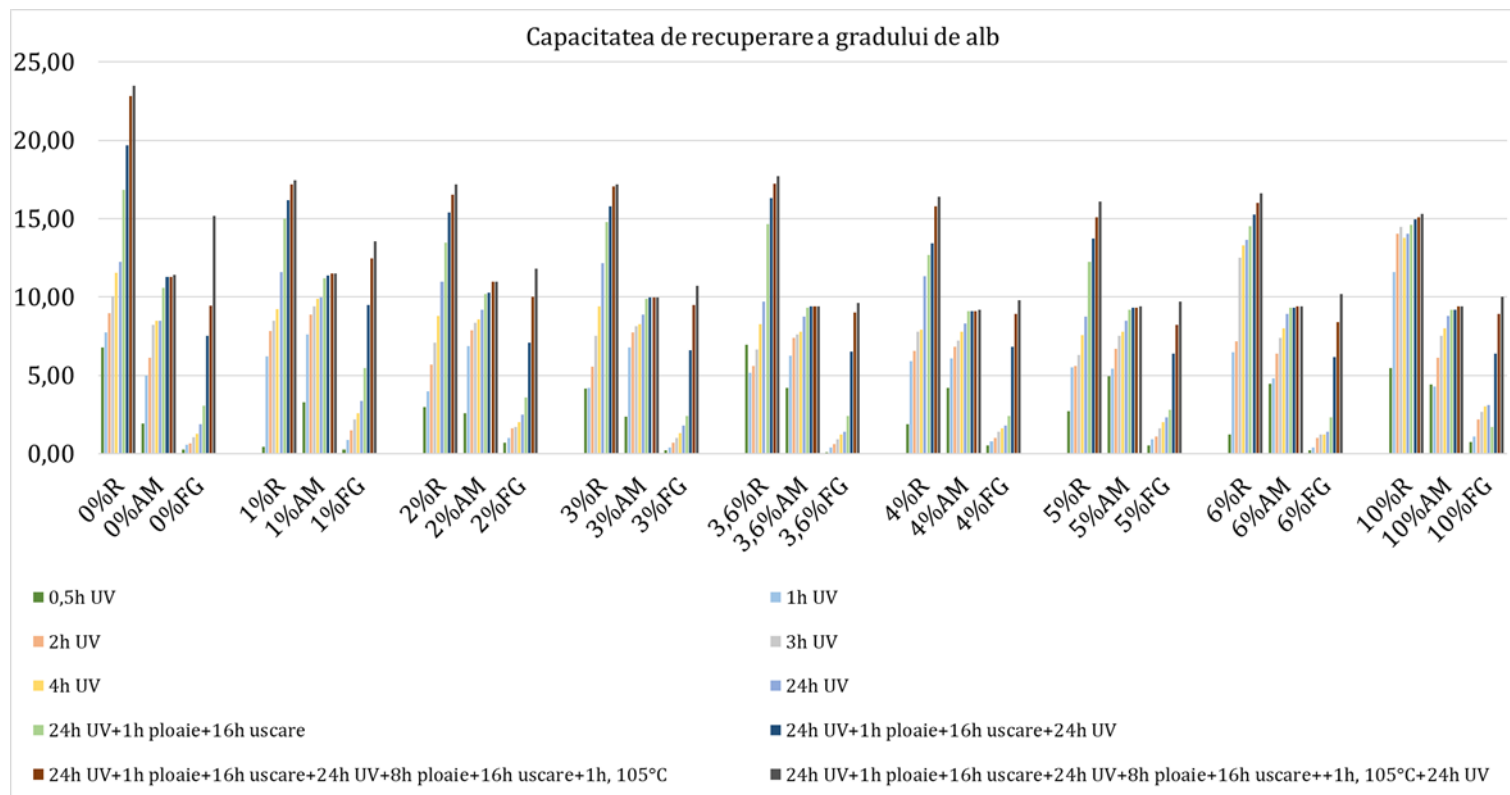


Fig. 5.114. Capacitatea de recuperare a gradului de alb în funcție de cantitatea de nanoparticule, comparativ (pătare cu rodamina B, albastru de metilen și funingine gaze eşapament) la 10 cm expunere (860lux)

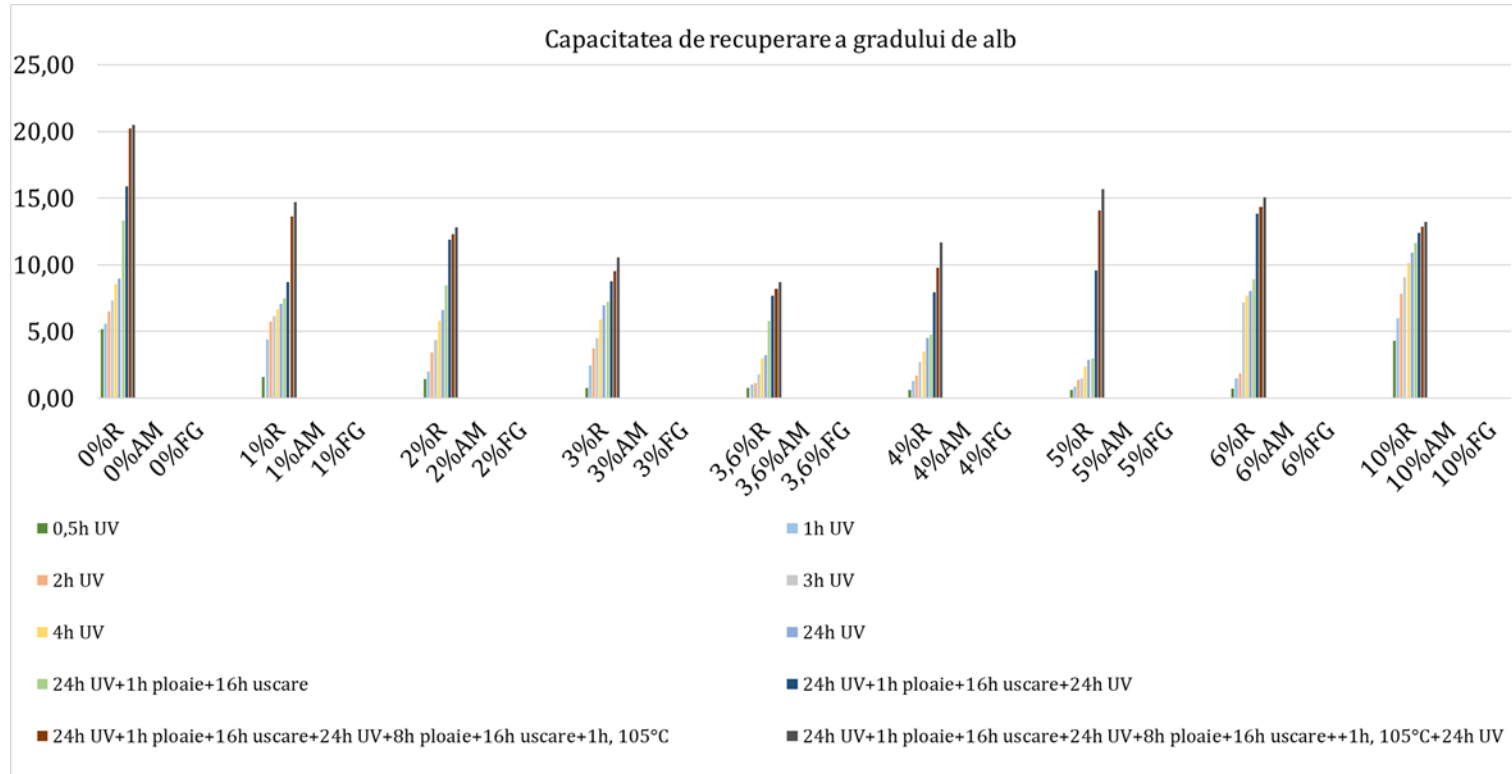


Fig. 5.115. Capacitatea de recuperare a gradului de alb în funcție de cantitatea de nanoparticule, comparativ (părare cu rodamina B, albastru de metilen și funingine gaze eșapament) la 20 cm expunere (405lux)

Imediat după pătare, gradul de alb al epruvetelor se reduce semnificativ, așa cum era de așteptat, de la valori cuprinse în intervalul (74 – 85) până la valori cuprinse în intervalul (53 – 75), pentru epruvetele expuse la distanța de 10 cm față de becurile UVA (860 lux) (fig. 5.108.) și de la valori cuprinse în intervalul (74 – 82) până la valori cuprinse în intervalul (57 – 74), pentru epruvetele expuse la distanța de 20 cm față de becurile UVA (405 lux) (fig. 5.109.). După pătare, curba de variație a gradului de alb a epruvetelor păstrează un trend similar cu curba de variație a gradului de alb a epruvetelor nepătate, respectiv, pe măsură ce conținutul de nanoparticule de TiO<sub>2</sub> este mai mare, gradul de alb este mai ridicat. Prin expunerea epruvetelor pătate la acțiunea fotocatalizatoare a UV, gradul de alb crește constant, la fiecare evaluare după intervalele de prestabilite de expunere (0,5h, 1h, 2h, 3h, 4h, 24h) (fig. 5.108. și fig. 5.109.).

Vizual se observă decolorarea petelor în cazul pătării cu toate cele 3 soluții (tab. 5.3., tab. 5.8. și tab. 5.13.), iar la analiză microscopică de remarcă faptul că are loc o decolorare mai mare în cazul probelor expuse la o intensitate UVA incidentă de 860 lux (tab. 5.4., tab. 5.9. și tab. 5.14.), decât în cazul celor expuse la o intensitate UVA incidentă de 405 lux (tab. 5.18., tab. 5.19. și tab. 5.20.),

Testele efectuate prin metoda pătării cu rodamină, cu albastru de metilen și cu funingine gaze eşapament, oferă o dovadă a capacității de autocurățare a matricilor cementoase îmbogățite cu nanoparticule de TiO<sub>2</sub> prin fotoactivare sub influența razelor UVA.

Totuși, rezultatele experimentale obținute nu pot oferi baza unei selecții documentate a conținutului optim de nanoparticule, astfel încât balanța cost – beneficii să fie cea mai favorabilă.

În ceea ce privește gradul de pătare observăm că acesta este mai mic în cazul expunerii epruvetelor la intensitatea UV de 860 lux față de expunerea lor la intensitatea UV de 405 lux, pentru toate compozițiile, excepție făcând proba martor (fig. 5.116.).

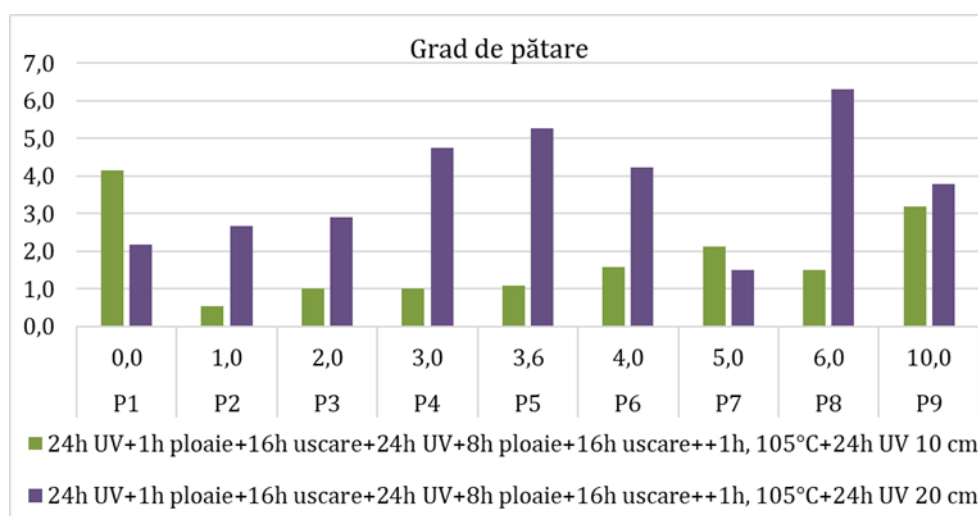


Fig. 5.116. Gradul de pătare obținut la expunerea epruvetelor la intensitatea de 860 lux (distanța de 10 cm) comparativ cu cel obținut la intensitatea de 405 lux (distanța de 20 cm)

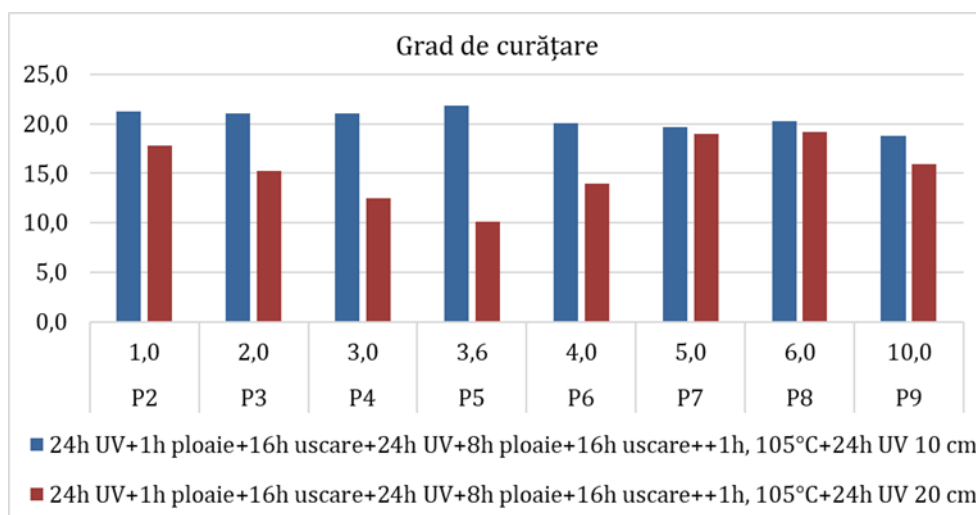


Fig. 5.117. Gradul de curățare obținut la expunerea epruvetelor la intensitatea de 860 lux (distanța de 10 cm) comparativ cu cel obținut la intensitatea de 405 lux (distanța de 20 cm)

Gradul de curățare al epruvetelor (fig. 5.117.), obținut după parcurgerea diagramei de testare, indică pe de o parte influența concentrației de nanoparticule de TiO<sub>2</sub> din matricea cementoasă, iar pe de altă parte influența intensității radiației ultraviolete incidente la suprafață, asupra capacității de autocurățare. După cum se poate observa, la o intensitatea UVA incidentă de 860 lux, adaosuri de 1% - 3% nanoparticule de TiO<sub>2</sub> (cantitate raportată la cantitatea de ciment) oferă matricii compozite cementoase o mai bună capacitate de autocurățare, exprimată prin parametrul cuantificabil “Grad de curățare (GC)”, comparativ cu probele la care adaosul de nanoparticule a fost mai mare (4%, 5%). Totuși, această situație nu se păstrează atunci când intensitatea luminoasă UVA este redusă (405 lux). În această situație se observă două fenomene. Pe de o parte gradul de curățare scade cu creșterea procentului de TiO<sub>2</sub> utilizat până la 3%, după care se observă din nou o creștere pentru epruvetele realizate cu 4%, respectiv 5%. Pe de altă parte, analizând comparativ gradul de curățare obținut pentru matricea compozită cu 5% nanoparticule de TiO<sub>2</sub>, se observă ca diferența dintre valorile acestui parametru obținut pentru situația intensității UVA de 860 lux și a intensității UVA de 405 lux este foarte mică, spre deosebire de cazurile probelor cu conținut mai mic de TiO<sub>2</sub> unde această diferență este mult mai mare.

Prin urmare, se poate spune că, de la caz la caz, din punct de vedere al gradului de curățare, poate fi mai avantajoasă utilizarea unei cantități mai reduse sau mai crescute de nanoparticule de TiO<sub>2</sub>. În ceea ce privește capacitatea de recuperare a gradului de alb observăm că și aceasta este mai mare în cazul epruvetelor expuse la intensitatea UV de 860 lux, comparativ cu epruvetele expuse la intensitatea UV de 405 lux (fig. 5.118.).

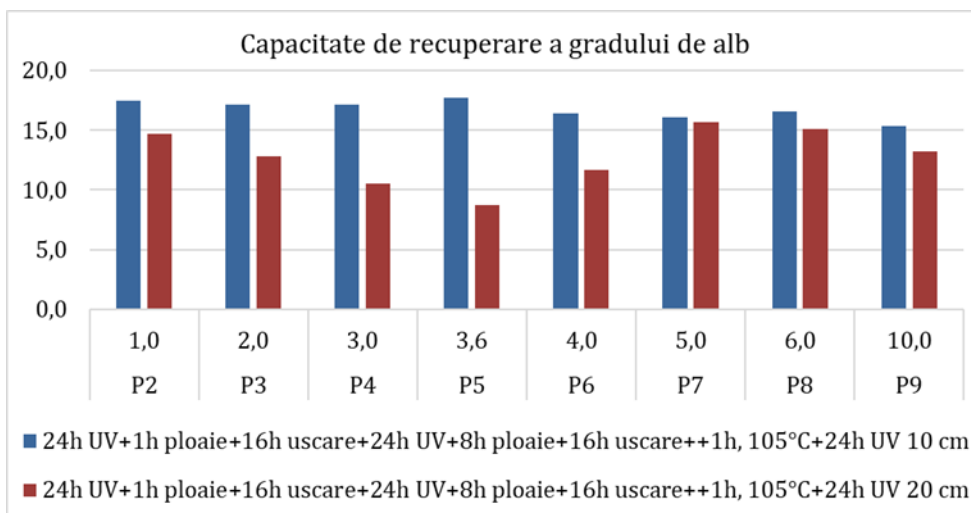


Fig. 5.118. Capacitatea de recuperare a gradului de alb obținută la expunerea epruvetelor la intensitatea de 860 lux (distanța de 10 cm) comparativ cu cea obținută la intensitatea de 405 lux (distanța de 20 cm)

### 5.3.4. Comportarea materialului compozit: pasta de ciment-nanoparticule de TiO<sub>2</sub> în prezența microorganismelor

#### 5.3.4.1. Rezistența la acțiunea mușcăiurilor

#### Rezistența la contaminarea cu spori de *PENICILLIUM EXPANSUM*

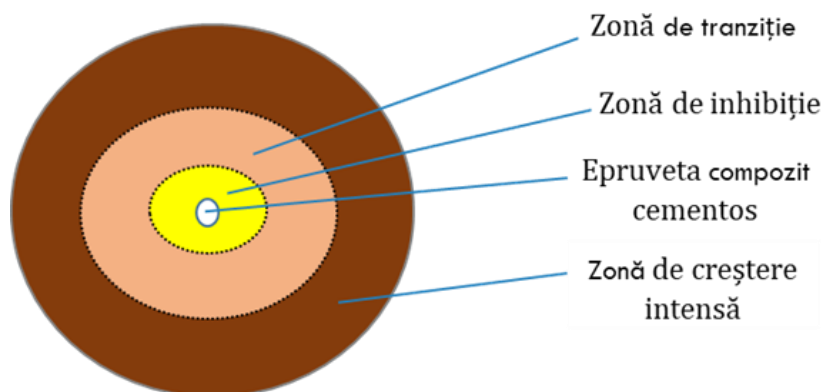


Fig. 5.119. Reprezentarea grafică a zonelor de contaminare și creștere a materialului biologic

Analiza microscopică a suprafeței epruvetelor, haloului de inhibiție, zonelor mediale și zonelor îndepărtate de epruveta de compozit din cadrul întregului sistem de testare (vasul Petri cu mediul de creștere PDA, epruvetata de compozit cimentos) a evidențiat existența a 3 zone majore de contaminare și creștere a materialului biologic (fig. 5.119.):



- zona de inhibiție care se întinde circular, în jurul epruvetei de compozit cementos, până la o distanță maximă egală cu diametrul haloului de inhibiție (D). În această zonă gradul de contaminare corespunde caracterizării “steril” sau maxim “1-10 colonii de microorganisme”;

- zona de tranziție în care încărcătura biologică, densitatea coloniilor de mucegai, crește pe măsură ce distanța față de marginea epruvetei de compozit cementos crește;

- zona de creștere intensă, în extremitatea sistemului analizat, în care încărcătura biologică, densitatea coloniilor de mucegai, este atât de mare încât nu se mai pot identifica unități independente, toate fiind confluențe între ele.

Evoluția spectului vizual / microscopic al probelor este prezentată în figurile 5.120. și 5.121 (a, b, c și d).

Rezultatele obținute experimental privind comportarea compozitelor cementoase cu adaos de  $\text{TiO}_2$  în mediu contaminat cu spori de *Penicillium expansum* sunt prezentate în figurile 5.122. (a, b), 5.123., 5.124. și 5.125 (a, b).

Adaos TiO <sub>2</sub>	0%	1%	2%	3%	3.6%	4%	5%	6%
Inițial								
2 zile mediu contaminat								
3 zile mediu contaminat								
4 zile mediu contaminat								
5 zile mediu contaminat								
6 zile mediu contaminat								
7 zile mediu contaminat								

Fig. 5.120. Examinare vizuală privind comportarea matricilor compozite cementoase expuse în mediu contaminat cu spori *Penicilium Expansum*

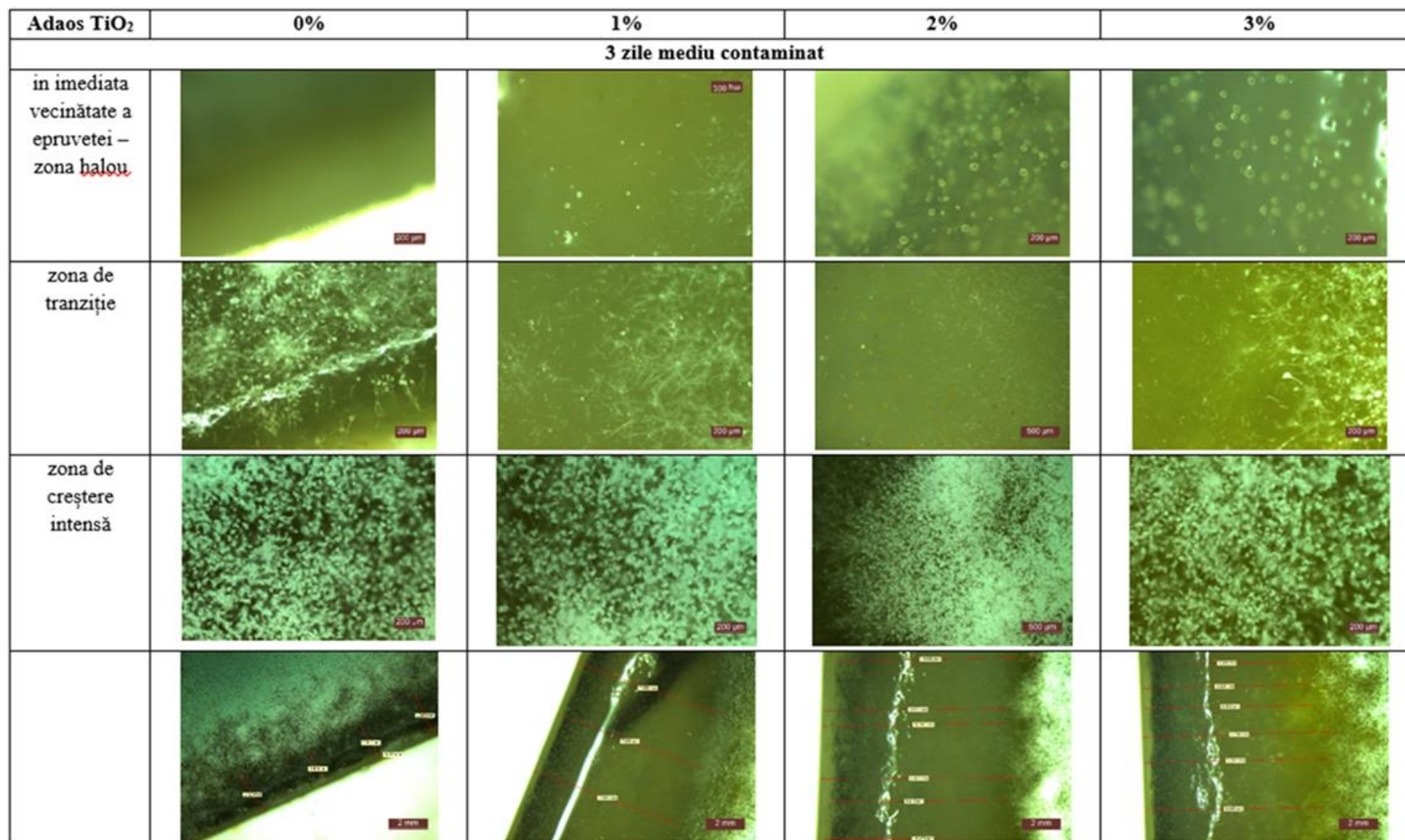


Fig. 5.121. a) Examinare microscopică privind comportarea matricilor compozite cementoase expuse în mediu contaminat cu spori *Penicilium Expansum*, după expunere 3 zile

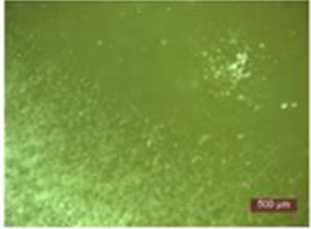



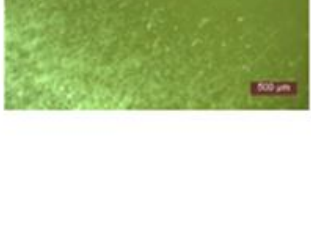
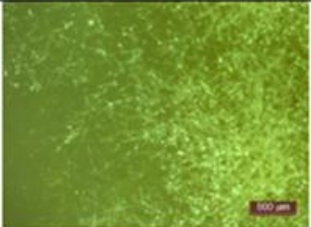
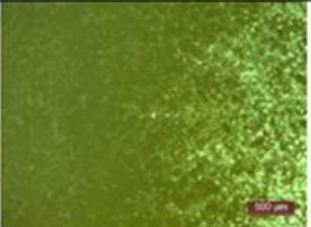
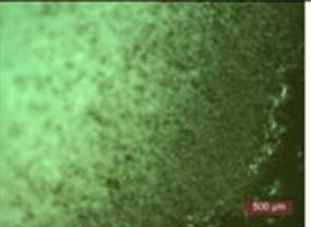


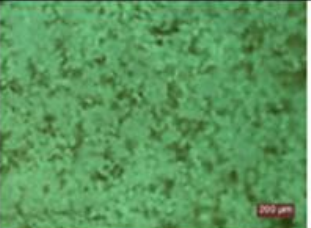

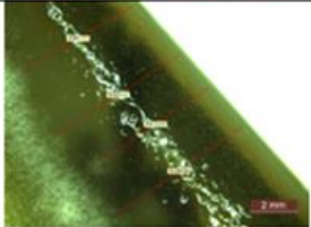
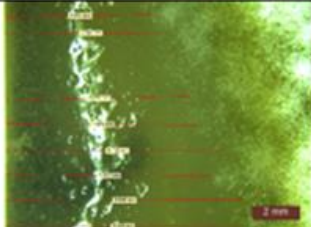
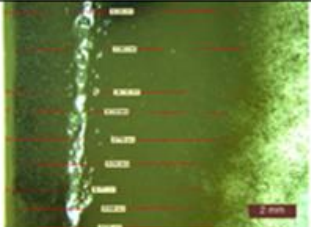
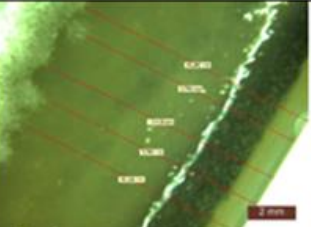
Adaos TiO <sub>2</sub>	3,6%	4%	5%	6%
<b>3 zile mediu contaminat</b>				
in imediata vecinătate a epruvetei – zona halou				
zona de tranziție				
zona de creștere intensă				
				

Fig. 5.121. b) Examinare microscopică privind comportarea matricilor compozite cementoase expuse în mediu contaminat cu spori *Penicilium Expansum*, după expunere 3 zile

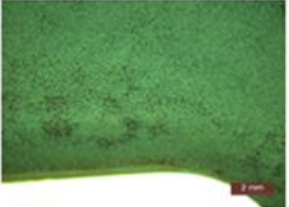
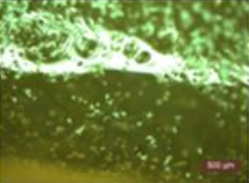
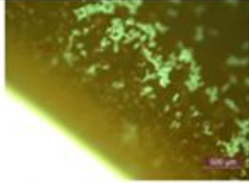

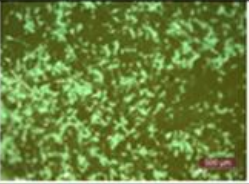
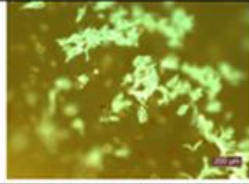


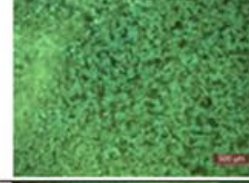
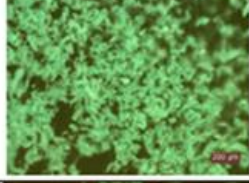
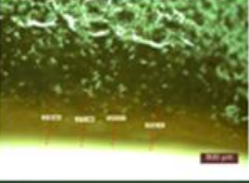
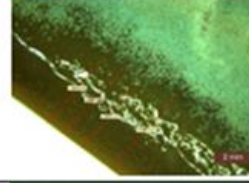
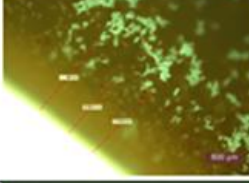




7 zile mediu contaminat				
Adaos TiO <sub>2</sub>	0%	1%	2%	3%
in imediata vecinătate a epruvetei – zona halou				
zona de tranziție				
zona de creștere intensă				
				
suprafața epruvetei				

Fig. 5.121. c) Examinare microscopică privind comportarea matricilor compozite cementoase expuse în mediu contaminat cu spori *Penicilium Expansum*, după expunere 7 zile

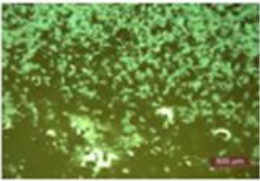
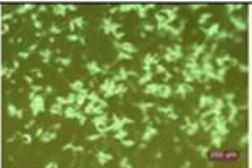
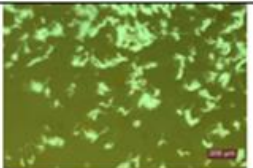
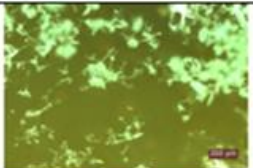

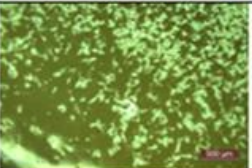
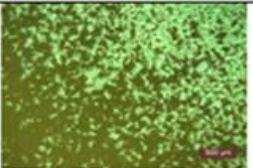
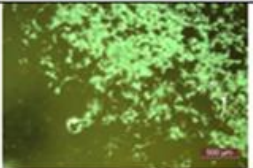
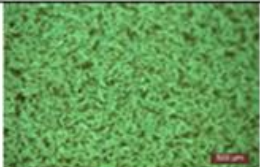


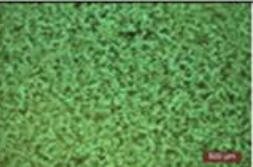
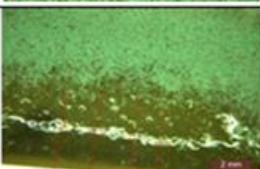
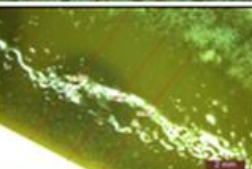
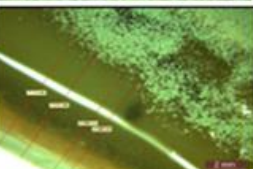




7 zile mediu contaminat				
Adaos TiO <sub>2</sub>	3,6%	4%	5%	6%
in imediata vecinătate a epruvetei – zona halou				
zona de tranziție				
zona de creștere intensă				
				
suprafața epruvetei				

Fig. 5.121. d) Examinare microscopică privind comportarea matricilor compozite cementoase expuse în mediu contaminat cu spori *Penicilium Expansum*, după expunere 7 zile

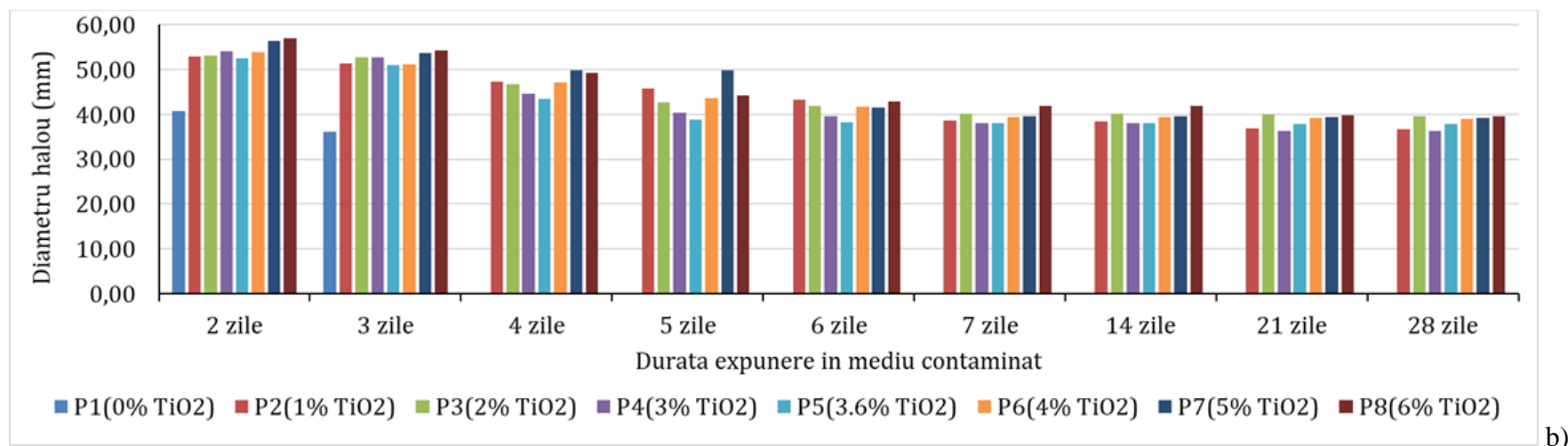
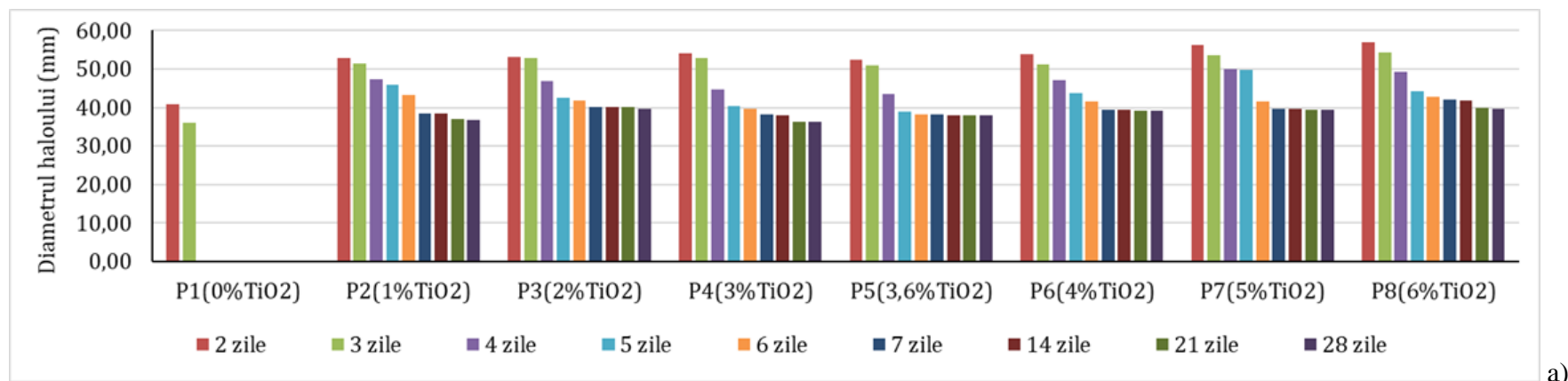


Fig. 5.122. Diametrul haloului de inhibiție (D) în condiții de contaminare cu *Penicillium Expansum* (a, b)

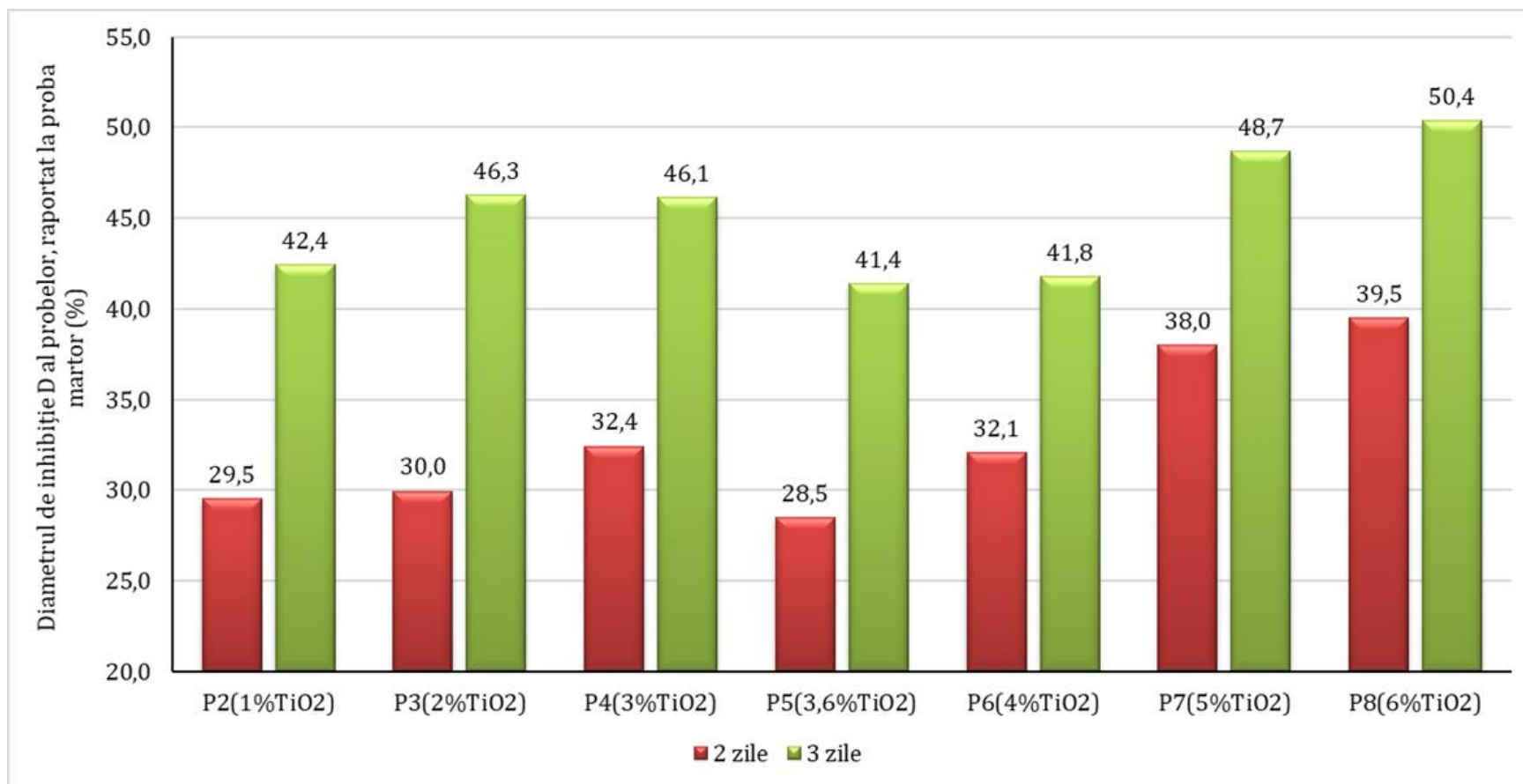


Fig. 5.123. Diametrul haloului de inhibiție (D) raportat la diametrul de inhibiție al probei martor, în condiții de contaminare cu *Penicillium Expansum*



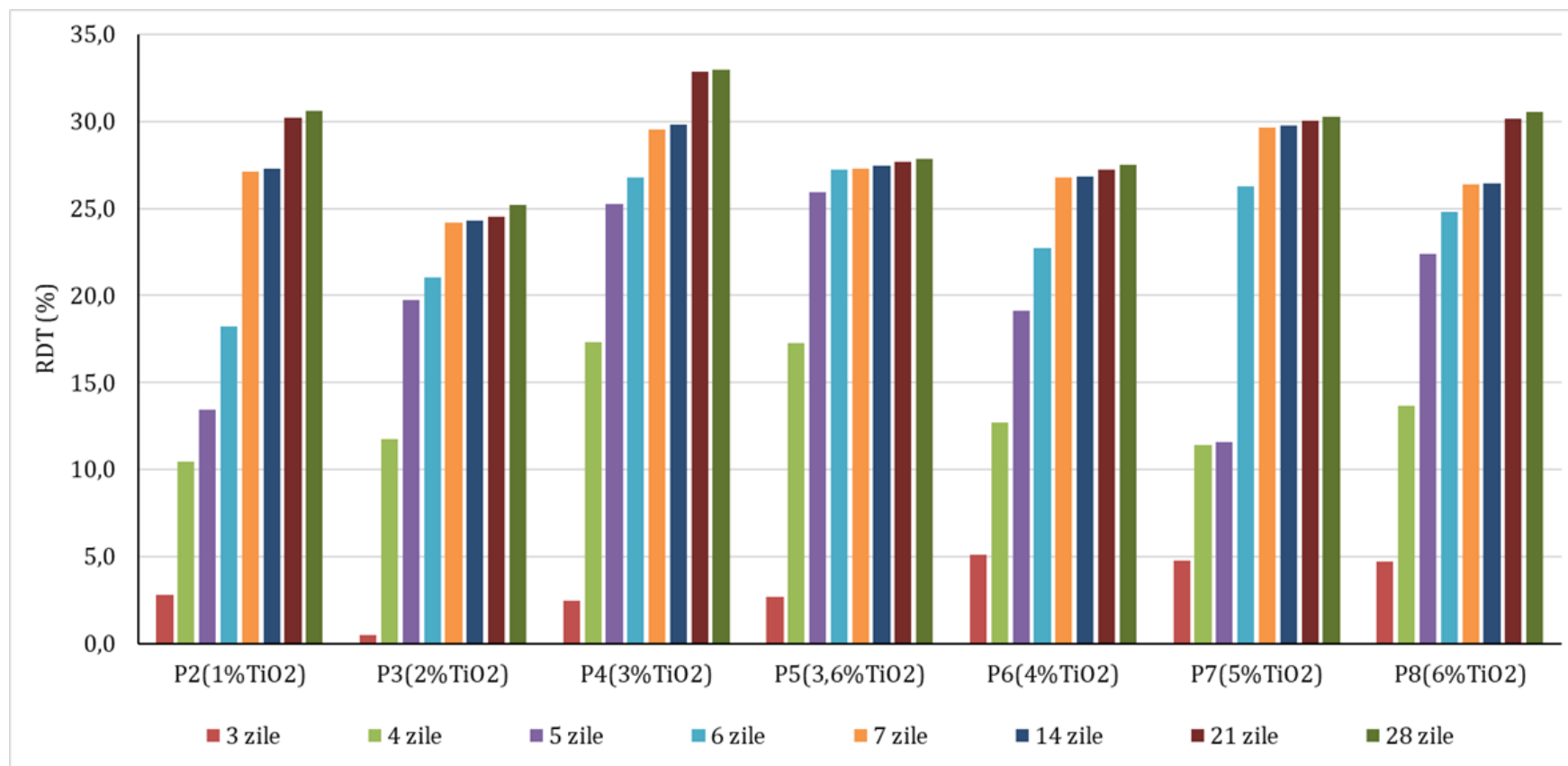


Fig. 5.124. Reducerea diametrului haloului de inhibiție în timp (%), RDT, în condiții de contaminare cu *PENICILLIUM EXPANSUM*

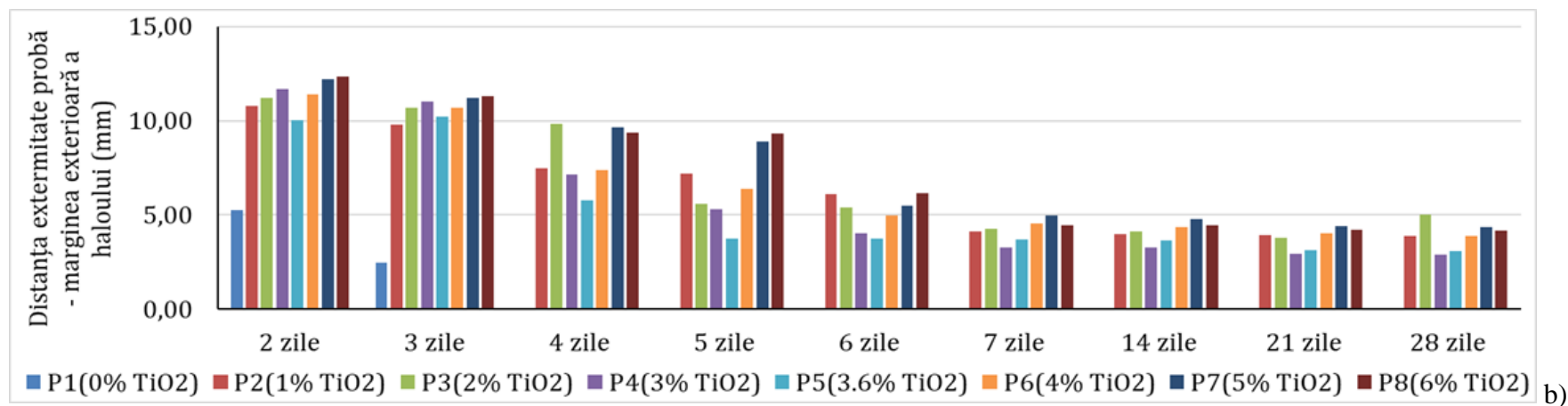
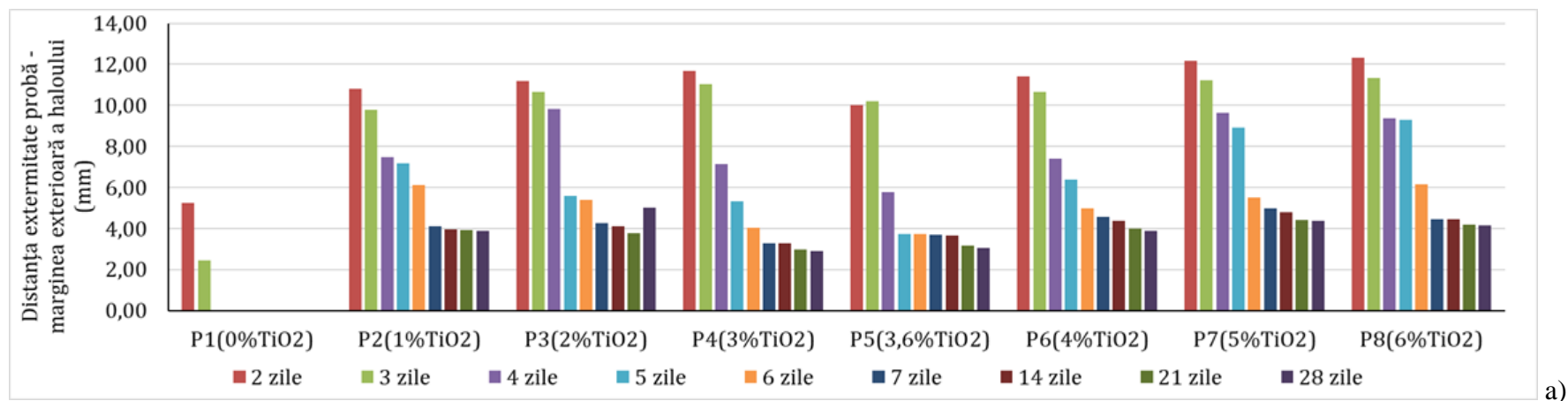


Fig. 5.125. Distanța de la marginea epruvetei de compozit cimentos până la marginea exterioară a haloului de inhibiție (d) în condiții de contaminare cu *Penicillium Expansum* (a, b)

Pe baza rezultatelor testelor experimentale, în prezența contaminării cu spori de *Penicillium expansum*, referitor la comportarea matricilor cementoase cu adaos de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$ , se poate spune că:

- pe suprafața niciuneia dintre epruvetele de material cementos testate nu s-au observat urme de contaminare / dezvoltare a mușgaiului (fig. 5.121.).

- la proba martor (0%  $\text{TiO}_2$ ), diametrul haloului de inhibiție (D), respectiv distanța de la marginea epruvetei de compozit cementos până la marginea exterioară a haloului de inhibiție (d), scad, dispărând complet după 3 zile de expunere în mediu contaminat (fig. 5.122.a și 5.125.a);

- în cazul probelor cu conținut de  $\text{TiO}_2$  în matricea cementoasă se observă menținerea haloului de inhibiție pe toată durata evaluării (28 zile). Diametrul haloului de inhibiție, respectiv distanța de la marginea epruvetei de compozit cementos până la marginea exterioară a haloului de inhibiție (d), scad în timp, această scădere fiind mai puternică în primele 3-4 de expunere în mediu contaminat, după care se observă o tendință de relativă stabilizare (fig. 5.122.a și 5.125.a);

- comparativ cu martorul (0%  $\text{TiO}_2$ ), diametrul haloului de inhibiție (D), respectiv distanța de la marginea epruvetei de compozit cementos până la marginea exterioară a haloului de inhibiție (d), indiferent de durata de expunere în mediu contaminat, cresc semnificativ pentru toate matricile cementoase cu conținut de nano- $\text{TiO}_2$ , ceea ce indică o bună activitate biocidă (fig. 5.122.b și 5.125.b);

- raportat la diametrul haloului de inhibiție al martorului, se observă că diametrele halourilor de inhibiție ale probelor cu conținut de nano- $\text{TiO}_2$  sunt mai mari cu 28 - 38% la 2 zile, respectiv, cu 40 - 50% la 3 zile de expunere în mediu contaminat (fig. 5.123.). După 3 zile de expunere această evaluare nu a mai fost efectuată ca urmare a faptului că martorul a pierdut haloul de inhibiție.

- în ceea ce privește evoluția în timp a halourilor de inhibiție, diametrul acestora scade pentru toate epruvetele testate, reducându-se, comparativ cu valorile înregistrate după expunere 2 zile în mediu contaminat, cu 2-5% după 3 zile, 10-17% după 4 zile, până la 27-33% după 28 zile expunere în mediu contaminat (fig. 5.124.). Se evidențiază proba compozită cu 2% nano- $\text{TiO}_2$  care prezintă cea mai mică scădere a haloului de inhibiție în timp.

### **Rezistența la contaminarea cu spori de ASPERGILLUS NIGER**

La fel ca și în cazul contaminării cu spori de *Penicillium Expansum* și în cazul contaminării cu *Aspergillus Niger*, analiza microscopică a suprafeței epruvetelor, haloului de inhibiție, zonelor mediale și zonelor îndepărtate de epruveta de compozit din cadrul întregului sistem de testare (vasul Petri cu mediul de creștere PDA, epruvetata de compozit cementos), a evidențiat existența a 3 zone majore de contaminare și creștere a materialului biologic: zona de inhibiție, zona de tranziție, respectiv zona de creștere intensă (fig. 5.119.).

Evoluția spectului vizual / microscopic al probelor este prezentată în figurile 5.126. și 5.127 (a, b, c, d, e, f).

Rezultatele obținute experimental privind comportarea compozitelor cementoase cu adaos de  $\text{TiO}_2$  în mediu contaminat cu spori de *Aspergillus niger* sunt prezentate în figurile 5.128. (a, b), 5.129., 5.130. și 5.131 (a, b).














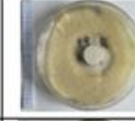
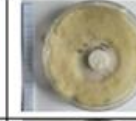
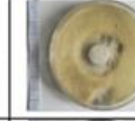
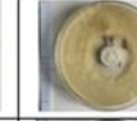


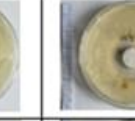


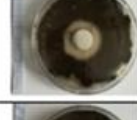
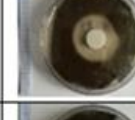
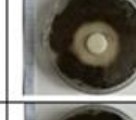




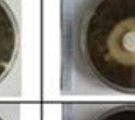
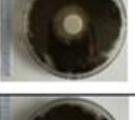
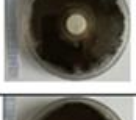
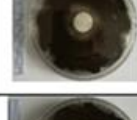
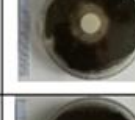

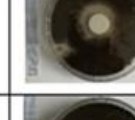




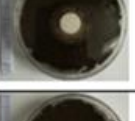
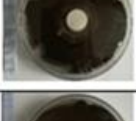
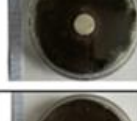
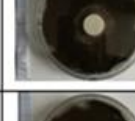
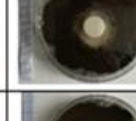

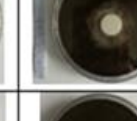

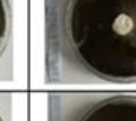

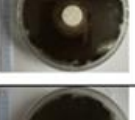
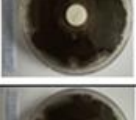
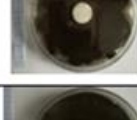
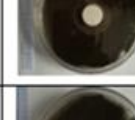
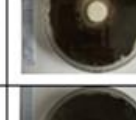







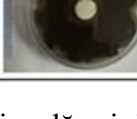

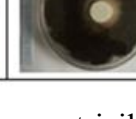
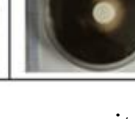




Adaos TiO <sub>2</sub>	0%	1%	2%	3%	3.6%	4%	5%	6%	10%	12%
Inițial										
2 zile mediu contaminat										
3 zile mediu contaminat										
4 zile mediu contaminat										
5 zile mediu contaminat										
6 zile mediu contaminat										
7 zile mediu contaminat										

Fig. 5.126. Examinare vizuală privind comportarea matricilor compozite cementoase expuse în mediu contaminat cu spori *Aspergillus Niger*

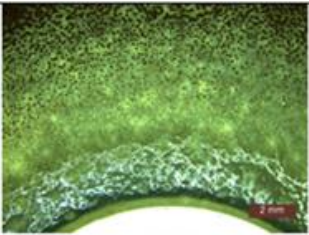
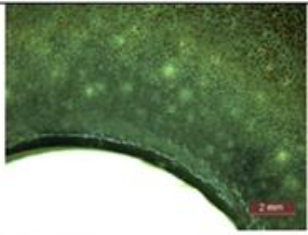
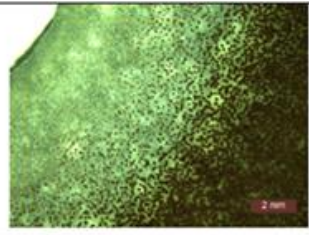
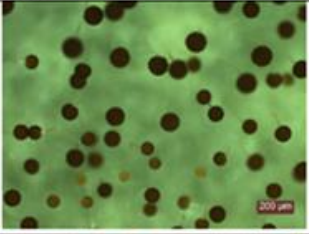
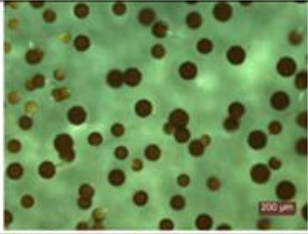
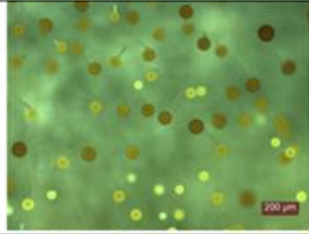
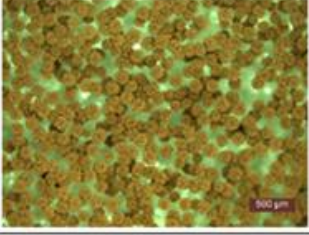
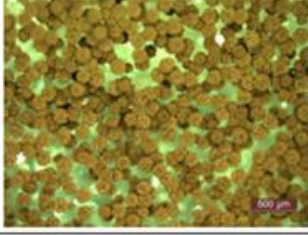
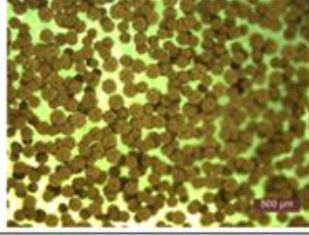
Adaos TiO <sub>2</sub>	0%	1%	2%
<b>3 zile mediu contaminat</b>			
in imediata vecinătate a probei – zona <u>halou</u>			
zona de tranziție			
zona de creștere intensă			

Fig. 5.127. a) Examinare microscopică privind comportarea matricilor compozite cementoase expuse în mediu contaminat cu spori *Aspergillus Niger*, după expunere 3 zile

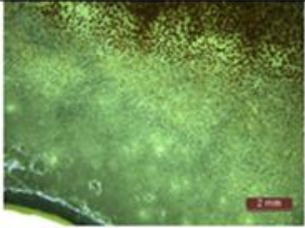
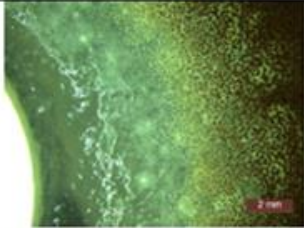
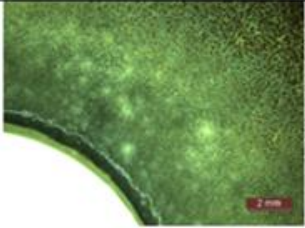
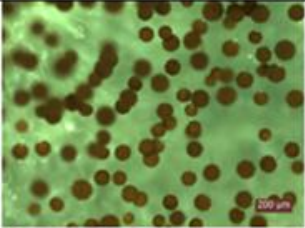
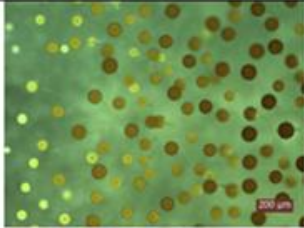
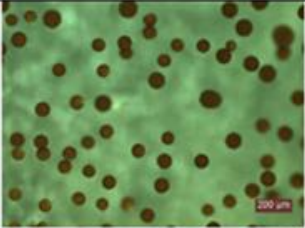
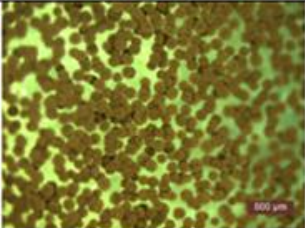
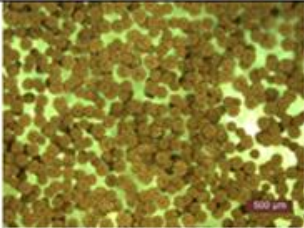
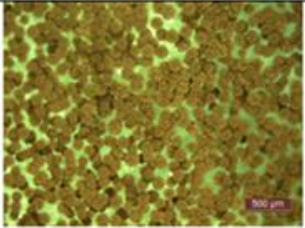
Adaos TiO <sub>2</sub>	3%	3.6%	4%
	<b>3 zile mediu contaminat</b>		
in imediata vecinătate a probei – zona <u>halou</u>			
zona de tranziție			
zona de creștere intensă			

Fig. 5.127. b) Examinare microscopică privind comportarea matricilor compozite cementoase expuse în mediu contaminat cu spori *Aspergillus Niger*, după expunere 3 zile


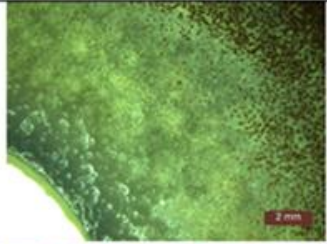
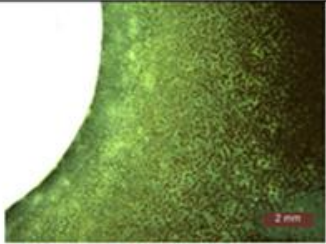
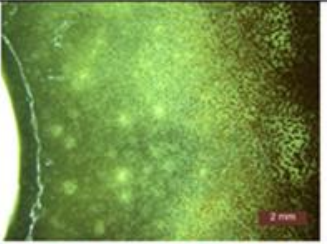
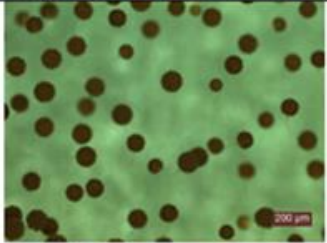
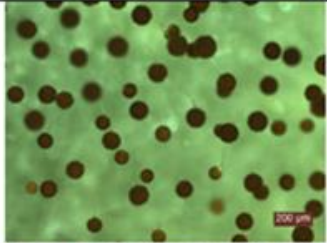
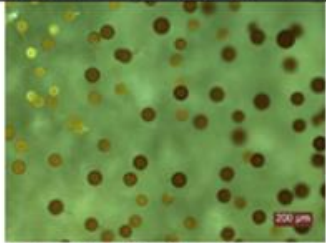
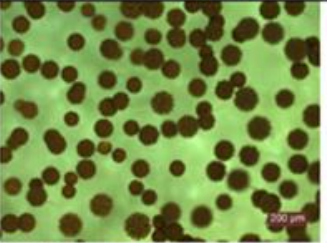
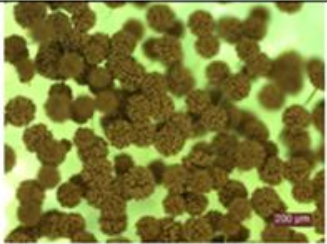
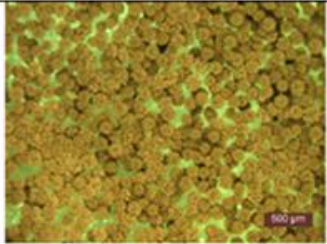
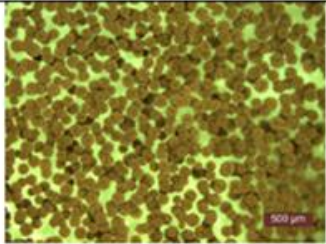
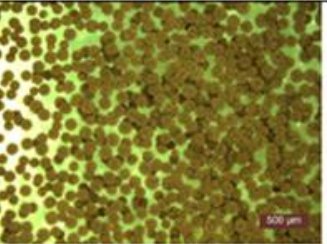
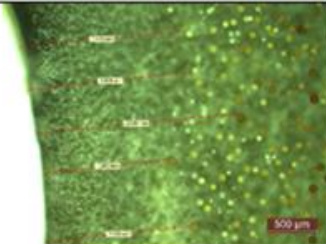
Adaos TiO <sub>2</sub>	5%	6%	10%	12%
	<b>3 zile mediu contaminat</b>			
in imediata vecinătate a probei – zona halou				
zona de tranziție				
zona de creștere intensă				
				

Fig. 5.127. c) Examinare microscopică privind comportarea matricilor compozite cementoase expuse în mediu contaminat cu spori *Aspergillus Niger*, după expunere 3 zile



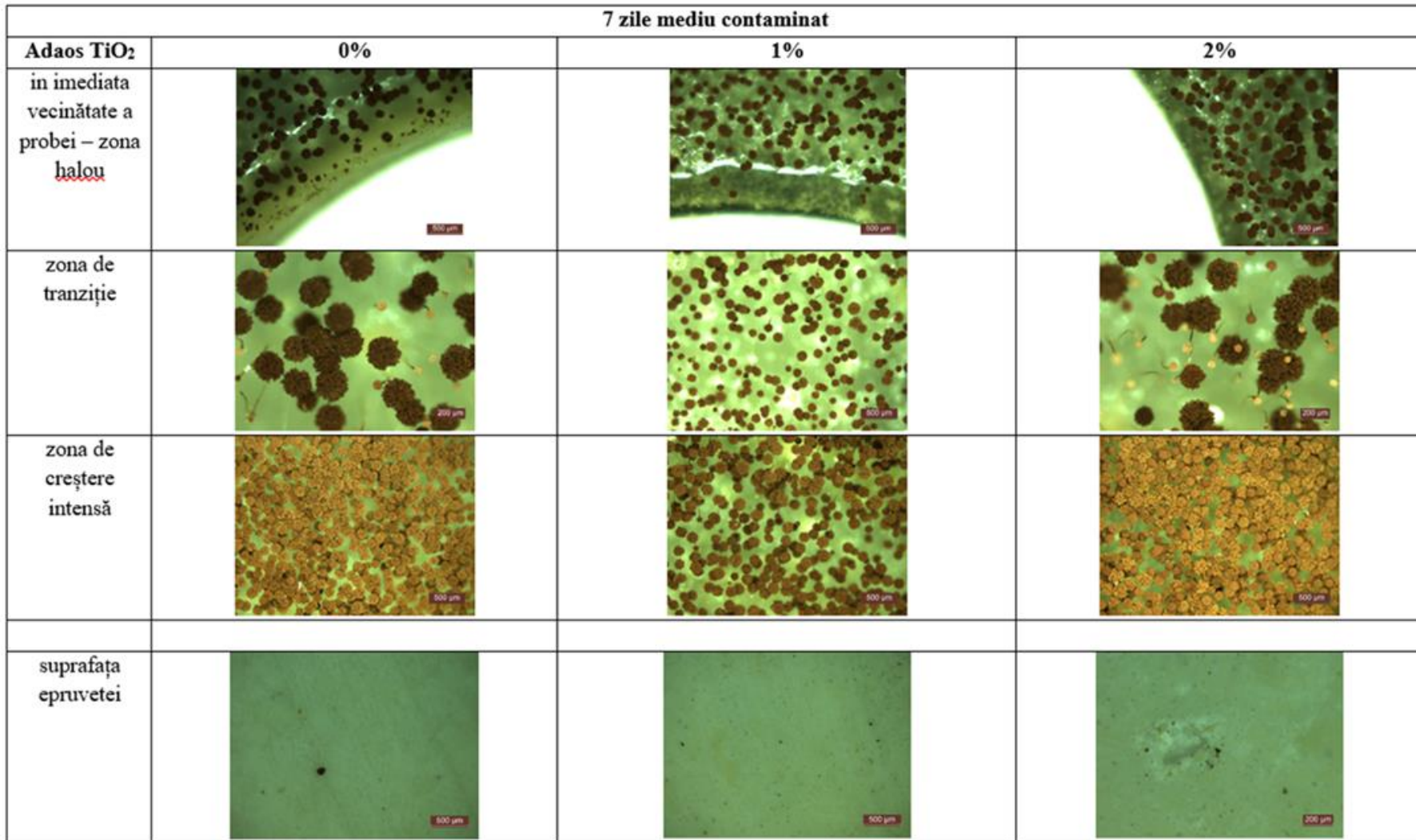


Fig. 5.127. d) Examinare microscopică privind comportarea matricilor compozite cementoase expuse în mediu contaminat cu spori *Aspergillus Niger*, după expunere 7 zile

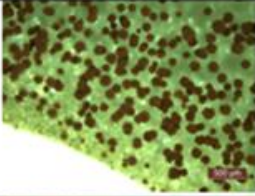
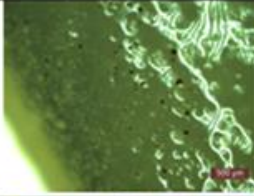
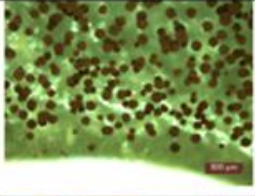
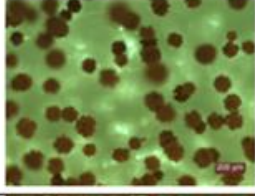
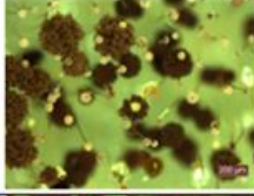
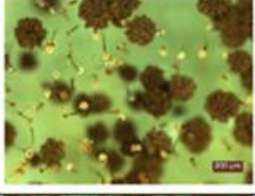
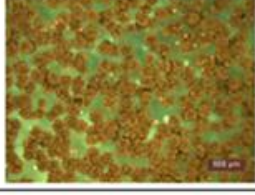
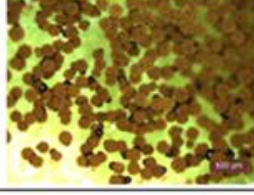
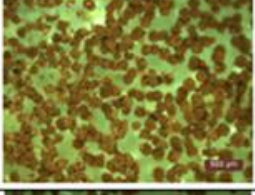




	7 zile mediu contaminat		
Adaos TiO <sub>2</sub>	3%	3.6%	4%
in imediata vecinătate a probei – zona halou			
zona de tranziție			
zona de creștere intensă			
			
suprafața epruvetei			

Fig. 5.127. e) Examinare microscopică privind comportarea matricilor compozite cementoase expuse în mediu contaminat cu spori *Aspergillus Niger*, după expunere 7 zile

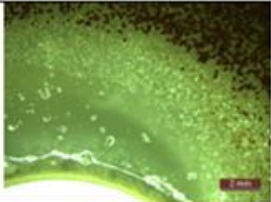
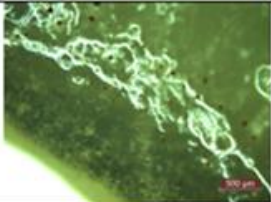
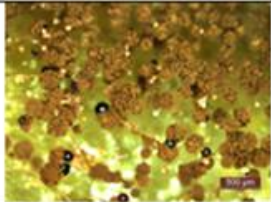
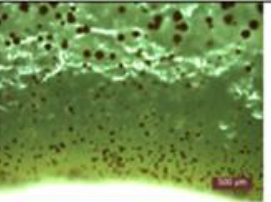
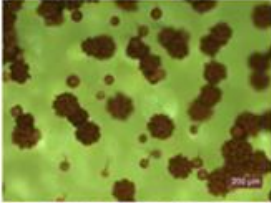
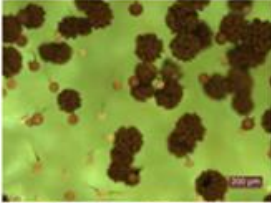
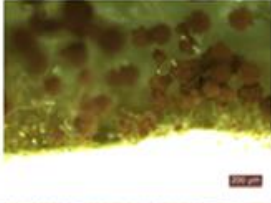
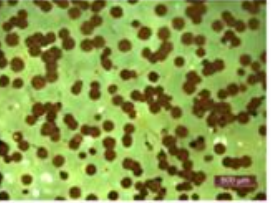
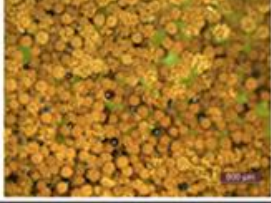
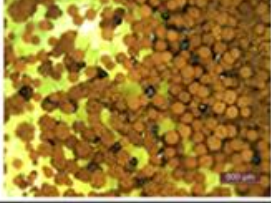
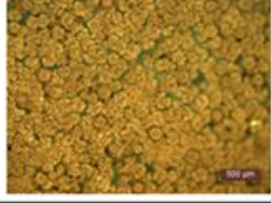

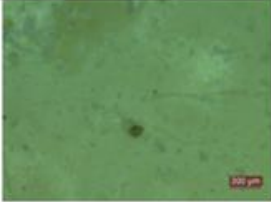
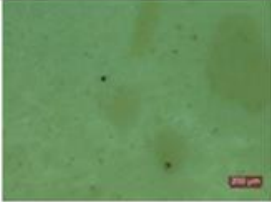
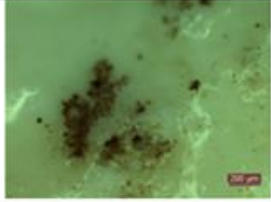

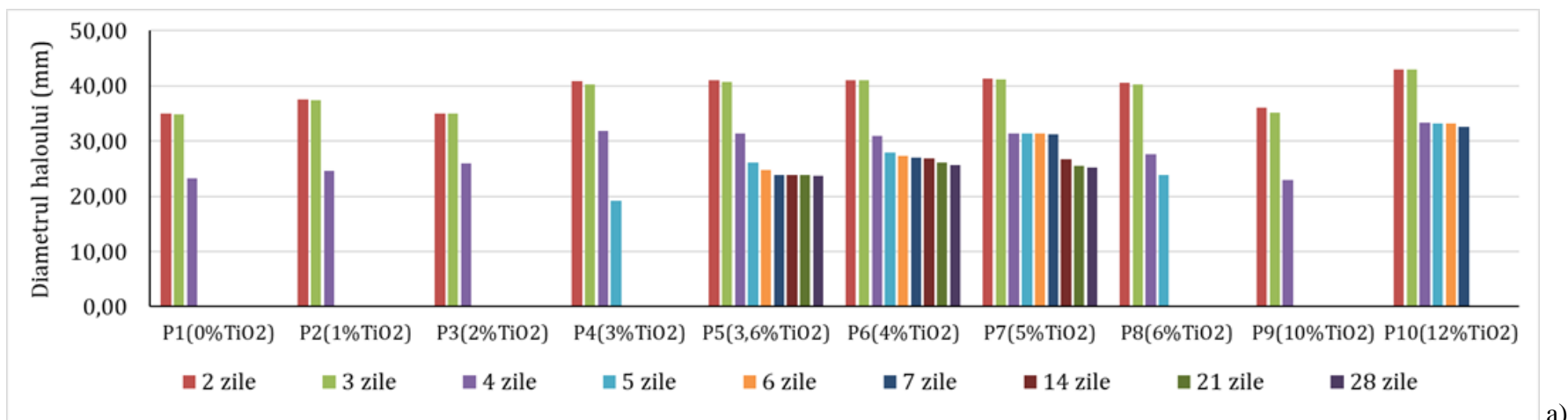
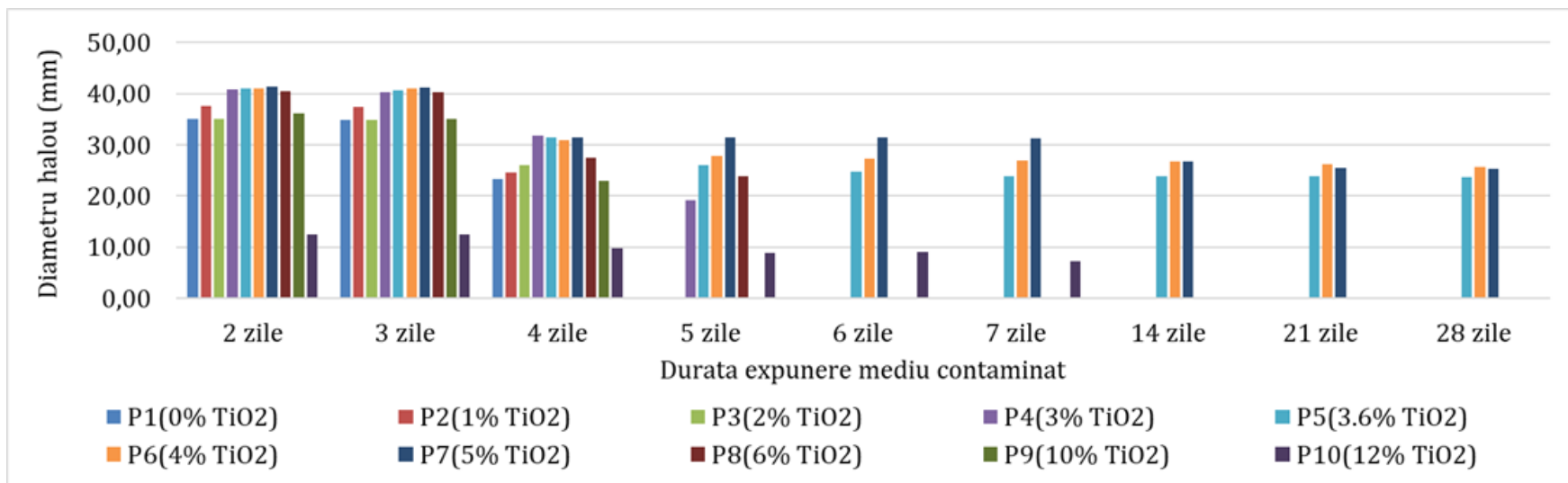
7 zile mediu contaminat				
Adaos TiO <sub>2</sub>	5%	6%	10%	12%
in imediata vecinătate a probei – zona halou				
zona de tranziție				
zona de creștere intensă				
suprafața epruvetei				

Fig. 5.127. f) Examinare microscopică privind comportarea matricilor compozite cementoase expuse în mediu contaminat cu spori *Aspergillus Niger*, după expunere 7 zile



a)



b)

Fig. 5.128. Diametrul haloului de inhibiție (D) în condiții de contaminare cu *Aspergillus Niger* (a, b)

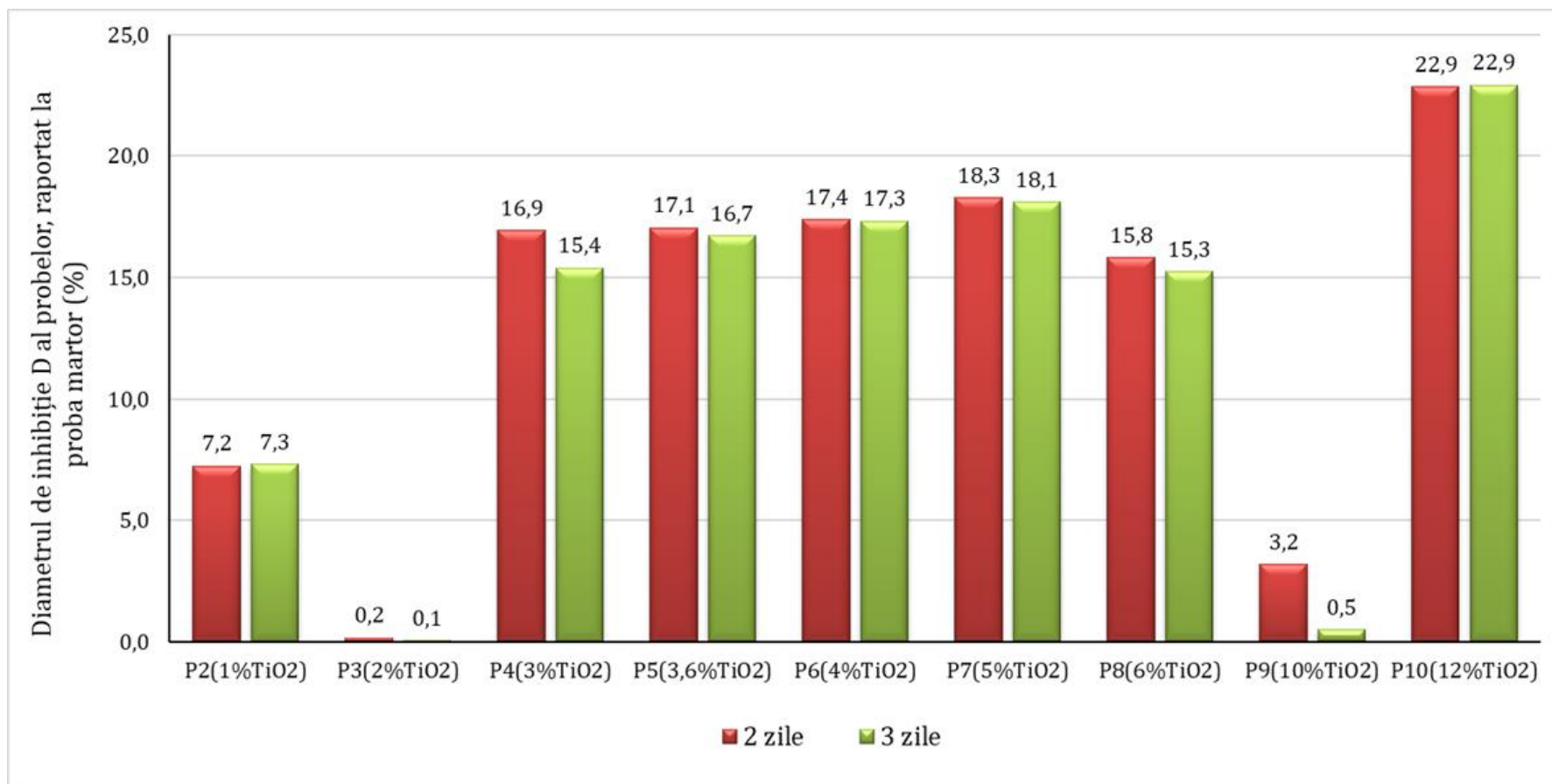


Fig. 5.129. Diametrul haloului de inhibiție (D) raportat la diametrul de inhibiție al probei martor, în condiții de contaminare cu *Aspergillus Niger*

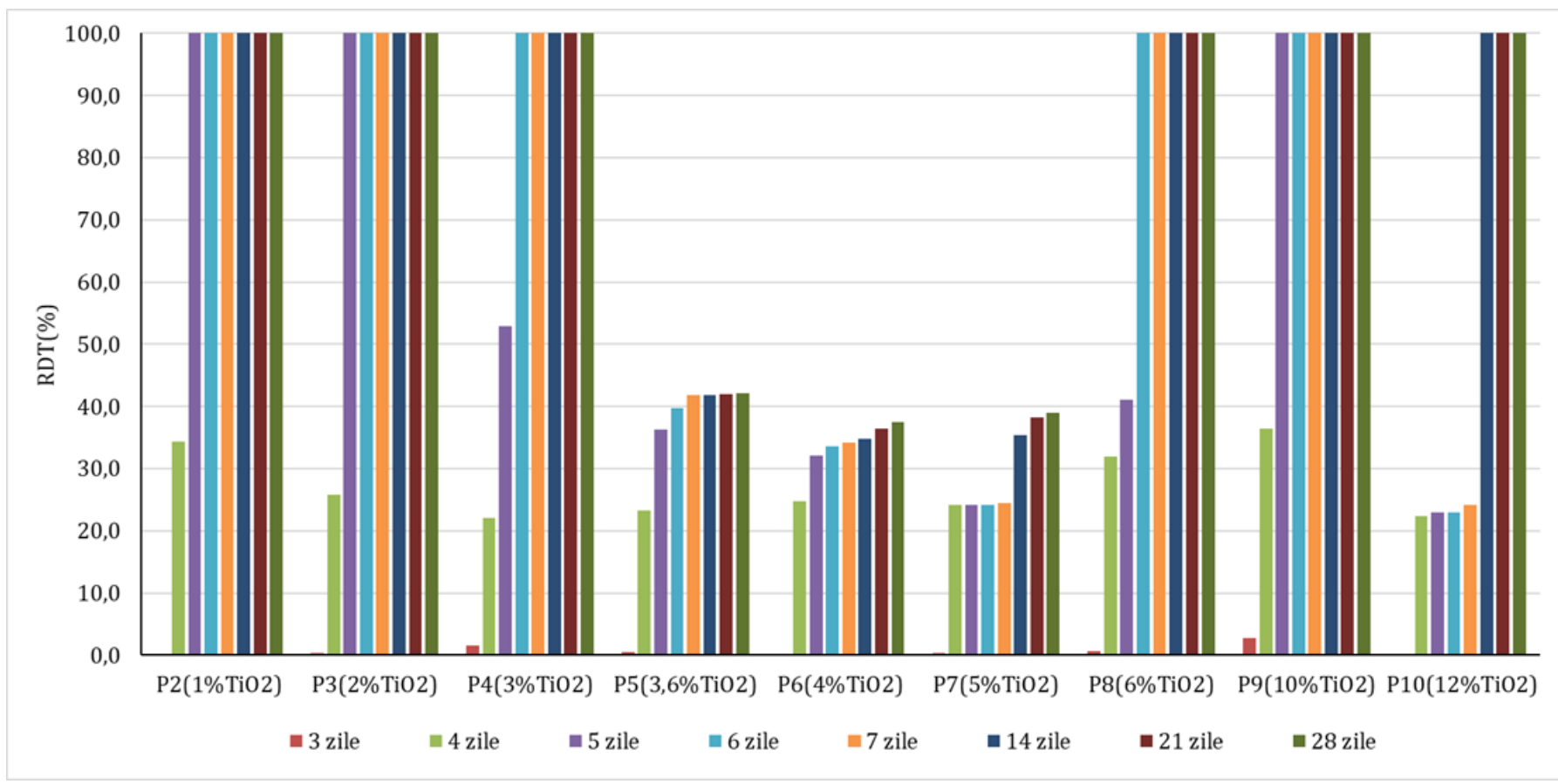
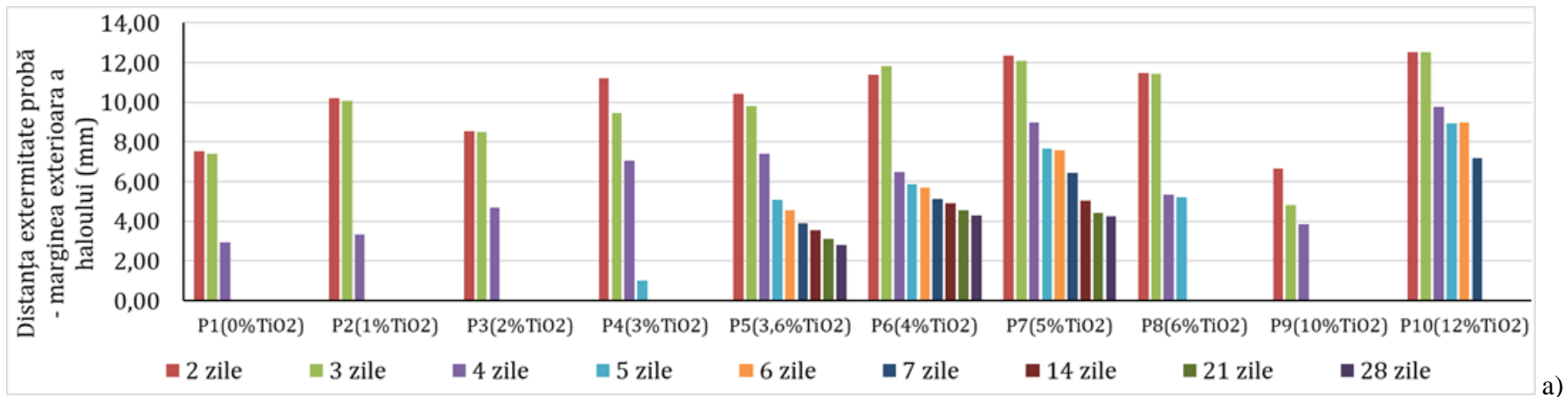
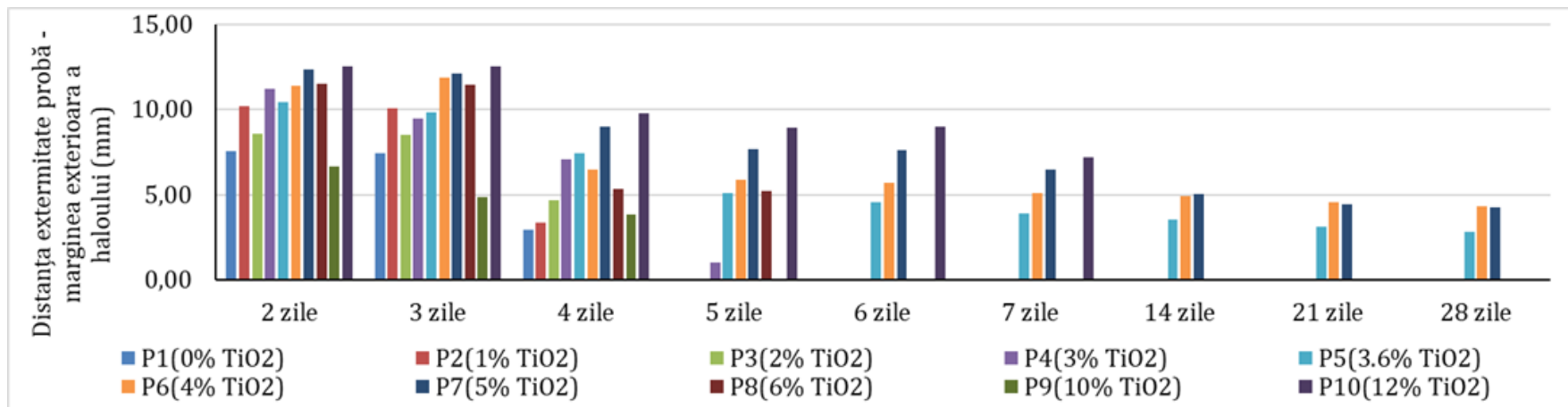


Fig. 5.130. Reducerea diametrului haloului de inhibiție în timp (%), RDT, în condiții de contaminare cu ASPERGILLUS NIGER



a)



b)

Fig. 5.131. Distanța de la marginea epruvetei de compozit cimentos până la marginea exterioară a haloului de inhibiție (d) în condiții de contaminare cu ASPERGILLUS NIGER (a, b)

Pe baza rezultatelor testelor experimentale, în prezența contaminării cu spori de *Aspergillus niger*, referitor la comportarea matricilor cementoase cu adaos de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$ , se poate spune că:

- pe suprafața epruvetelor de compozit cementos testate s-au observat minime urme de contaminare / dezvoltare a mușgaiului (fig. 5.127.).

- proba P9 (10%  $\text{TiO}_2$ ) nu s-a evaluat, fiind considerate probă compromise datorită dimensiunilor necorespunzătoare.

- la proba martor (0%  $\text{TiO}_2$ ) și la probele cu 1%, respectiv 2% diametrul haloului de inhibiție (D), respectiv distanța de la marginea epruvetei de compozit cementos până la marginea exterioară a haloului de inhibiție (d), scad, dispărând complet după 5 zile de expunere în mediu contaminat (fig. 5.128.a și 5.131.a). Dispariția haloului de inhibiție s-a constatat, de asemenea, la probele P8 (6%  $\text{TiO}_2$ ) și P10 (12%  $\text{TiO}_2$ ) după, 6, respectiv 14 zile de expunere în mediu contaminat.

- în cazul probelor cu conținut de 3,6%; 4%; 5%  $\text{TiO}_2$  în matricea cementoasă se observă menținerea haloului de inhibiție pe toată durata evaluării (28 zile); Diametrul haloului de inhibiție, respectiv distanța de la marginea epruvetei de compozit cementos până la marginea exterioară a haloului de inhibiție (d), scad în timp, această scădere fiind mai puternică în primele 3-4 de expunere în mediu contaminat, după care se observă o tendință de relativă stabilizare (fig. 5.128.a și 5.131.a);

- comparativ cu martorul (0%  $\text{TiO}_2$ ), diametrul haloului de inhibiție (D), respectiv distanța de la marginea epruvetei de compozit cementos până la marginea exterioară a haloului de inhibiție (d), sunt semnificativ mai mari pentru matricile cementoase cu conținut de 3% - 12% nano- $\text{TiO}_2$ , ceea ce indică o bună activitate biocidă (fig. 5.128.b și 5.131.b). Totuși, comportamentul ulterior indică faptul că eficiența biocidă nu este direct proporțională cu concentrația de nanoparticule și, ca urmare a comportamentului în timp, s-a apreciat că un procent mai mare de 5% nano- $\text{TiO}_2$  în matricea cementoasă nu se motivează nici economic nici din punct de vedere al eficienței.

- raportat la diametrul haloului de inhibiție al martorului, se observă că diametrele halourilor de inhibiție ale probelor cu conținut de nano- $\text{TiO}_2$  sunt mai mari cu până la 18% la 2 zile, respectiv, la 3 zile de expunere în mediu contaminat (fig. 5.129.);

- în ceea ce privește reducerea în timp a halourilor de inhibiție, se observă, în funcție de durata de expunere și de conținutul de nano- $\text{TiO}_2$  în matricea cementoasă, probe la care această reducere este totală după 5 zile (P2, P3, P9), după 6 zile (P4, P8) sau după 14 zile de expunere în mediu contaminat (P10), (fig. 5.130.). Se evidențiază probele compozite cu 3,6 - 5% nano- $\text{TiO}_2$  care prezintă menținerea haloului de inhibiție pe toată durata evaluării (28 zile).



### **5.3.4.2. Rezistența la acțiunea bacteriilor**

#### **Rezistența la contaminarea cu ESCHERICHIA COLI**

Rezultatele obținute experimental privind comportarea compozitelor cementoase cu adaos de  $\text{TiO}_2$  în mediu contaminat cu bacterii ESCHERICHIA COLI sunt prezentate în tabelele 5.21. și 5.22. și în figurile 5.132., 5.133. și 5.134.

Tab. 5.21. Cuantificarea încărcăturii microbiologice a sistemului, conform STAS 12718/1989

Perioada expunere (zile)	P0 (fără probă de compozit)	P1 (0% TiO <sub>2</sub> )	P2 (1% TiO <sub>2</sub> )	P3 (2% TiO <sub>2</sub> )	P4 (3% TiO <sub>2</sub> )	P5 (3.6% TiO <sub>2</sub> )	P6 (4% TiO <sub>2</sub> )	P7 (5% TiO <sub>2</sub> )	P8 (6% TiO <sub>2</sub> )	P10 (12% TiO <sub>2</sub> )
2	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	0(-)	0(-)	0(-)	0(-)
3	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	0(-)	0(-)	0(-)	0(-)
4	3(+++)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	0(-)	0(-)	0(-)	0(-)
6	3(+++)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	0(-)	0(-)	1(+)	1(+)
7	3(+++)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	0(-)	1(+)	1(+)	1(+)
14	3(+++)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)
21	3(+++)	1(+)	3(+++)	1(+)	3(+++)	3(+++)	2(++)	1(+)	1(+)	1(+)

Tab. 5.22. Cuantificarea încărcăturii microbiologice a sistemului, conform specificațiilor MicroKount

Perioada expunere (zile)	P0 (fără probă de compozit)	P1 (0% TiO <sub>2</sub> )	P2 (1% TiO <sub>2</sub> )	P3 (2% TiO <sub>2</sub> )	P4 (3% TiO <sub>2</sub> )	P5 (3.6% TiO <sub>2</sub> )	P6 (4% TiO <sub>2</sub> )	P7 (5% TiO <sub>2</sub> )	P8 (6% TiO <sub>2</sub> )	P10 (12% TiO <sub>2</sub> )
2	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>0</sup>
3	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>0</sup>
4	10 <sup>6</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>0</sup>
6	10 <sup>6</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>
7	10 <sup>6</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>
14	10 <sup>6</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>
21	10 <sup>6</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>




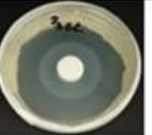

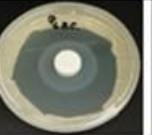
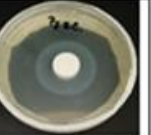
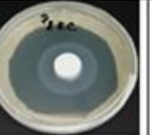

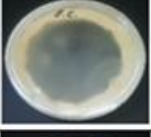
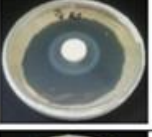
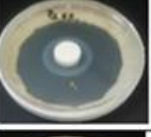
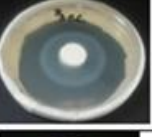
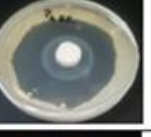
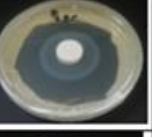
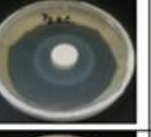
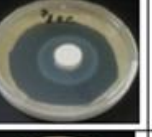
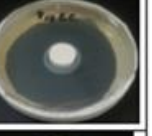
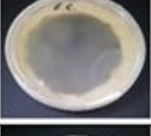
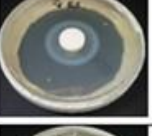
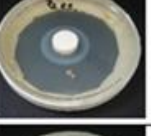

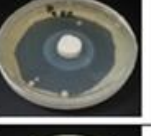
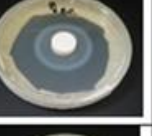



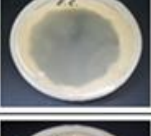
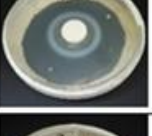
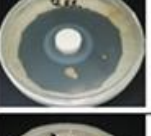
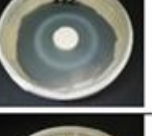
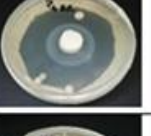
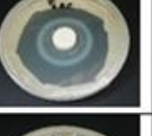

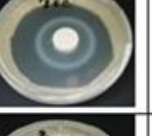

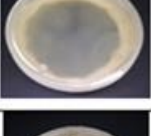
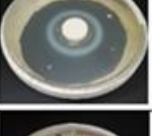
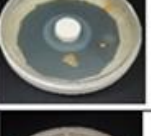

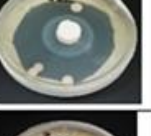
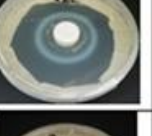


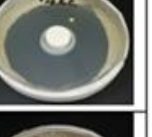
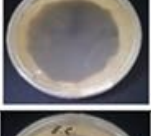
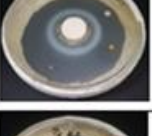
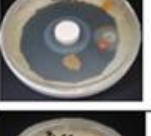
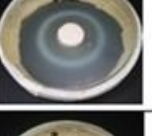


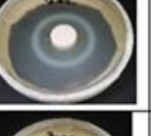
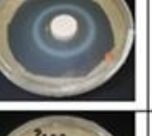


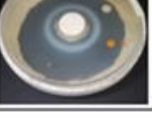



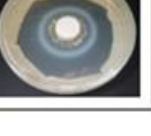



Adaos TiO <sub>2</sub>	fără probă	0%	1%	2%	3%	4%	5%	6%	12%
2 zile mediu contaminat									
3 zile mediu contaminat									
4 zile mediu contaminat									
6 zile mediu contaminat									
7 zile mediu contaminat									
14 zile mediu contaminat									
21 zile mediu contaminat									

Fig 5.132. Examinare vizuală privind comportarea matricilor compozite cementoase expuse în mediu contaminat cu bacterii *ESCHERICHIA COLI*, după expunere în mediu contaminat, identificarea halourilor de inhibiție

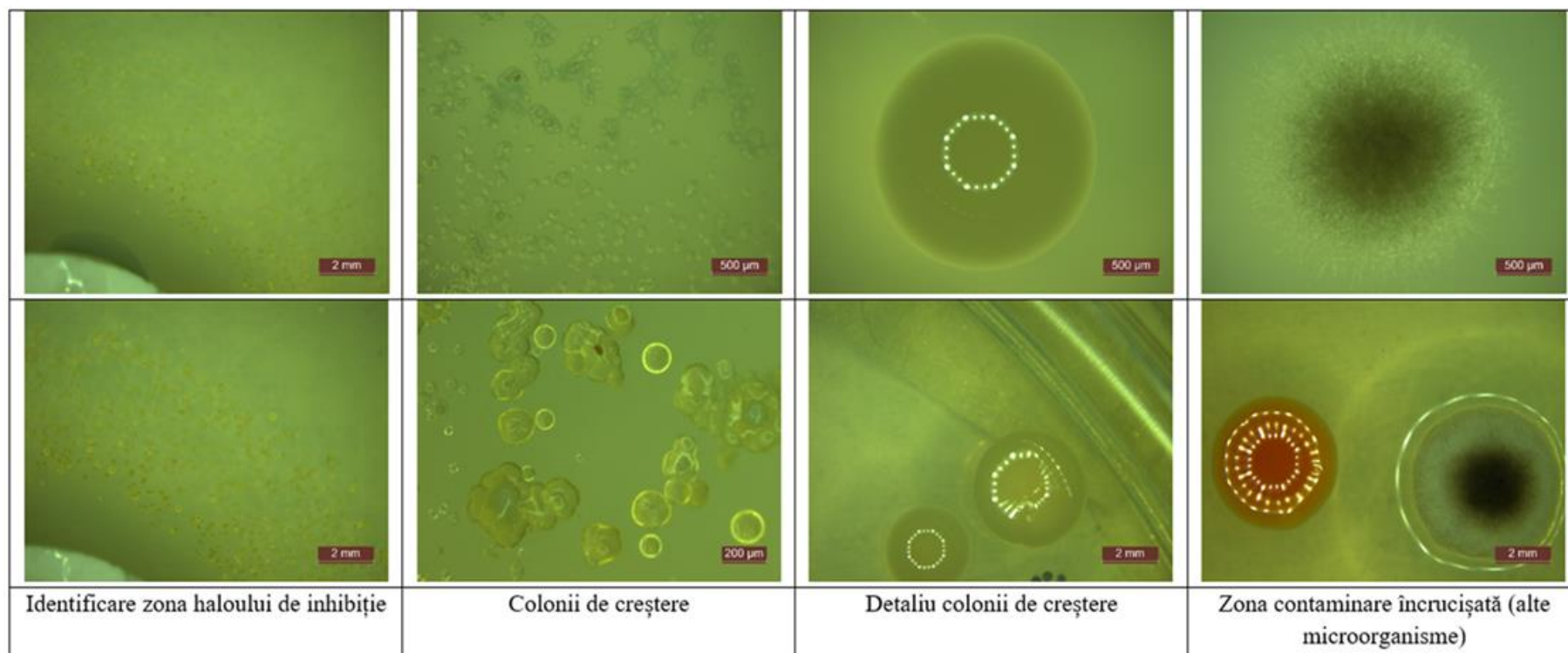


Fig. 5.133. Examinare microscopică privind comportarea matricilor compozite cementoase expuse în mediu contaminat cu bacterii *ESCHERICHIA COLI*, după expunere în mediu contaminat

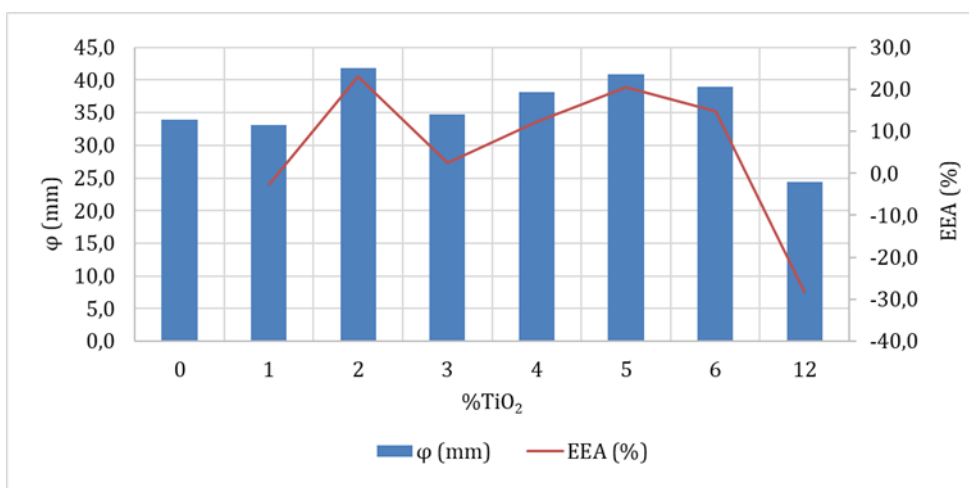


Fig 5.134. Dimensiunea halourilor de inhibiție dezvoltate în jurul probelor compozite cementoase după 2 zile de expunere în mediu contaminat cu bacterii *ESCHERICHIA COLI* / Eficiența efectului antibacterian (EEA)

Pe baza rezultatelor testelor experimentale, în prezența contaminării cu bacterii *ESCHERICHIA COLI*, referitor la comportarea matricilor cementoase cu adaos de nanoparticule de  $TiO_2$ , se poate spune că:

- pe suprafața nici uneia dintre epruvetele de material cementos testate nu s-au observat urme de contaminare / dezvoltare a coloniilor de bacterii, pe toată durata de testare (21 zile), (fig. 5.132. și fig. 5.133.);

- în primele 48h de la expunere în mediu contaminat se observă formarea halourilor de inhibiție (fig 5.132.), care se mențin pe toată durata testării. Proba P10 (12%  $TiO_2$ ) prezintă evident un diametru al haloului mai mic decât probele cu conținut de nanoparticule mai redus; Acest comportament poate fi pus pe seama neomogenității, dispersiei necorespunzătoare a nanoparticulelor în matricea cementoasă, acestea având tendința de aglomerare.

- analiza microscopică (fig 5.133.) a evidențiat existența și dezvoltarea coloniilor de *ESCHERICHIA COLI* în zona exterioară haloului de inhibiție dar și apariția unei contaminări încrucișate cu *Penicillium sp.* ca urmare a zonei comune de păstrare a probelor;

- probele cu conținut de nano- $TiO_2$  în intervalul 2% - 6% având cea mai satisfăcătoare comportare, respective o eficiență a efectului antibacterian (EEA) de peste 10% (fig 5.134.);

- în zona haloului de inhibiție, încărcătura microbiologică a sistemului, evaluată conform STAS 12718/1989, s-a încadrat în clasele 0(-), sau cel mult 1(+) [225], (tab. 5.21.);

- evaluând întregul sistem prin cuantificarea încărcăturii microbiologice a sistemului, conform STAS 12718/1989, se observă menținerea claselor 0(-) sau 1(+) o lungă perioadă de timp [225]; Se remarcă probele compozite cu 4% -12% nano- $TiO_2$  pentru care clasa de încadrare este 0(-), dintre care, proba compozită P6 (4%  $TiO_2$ ) păstrează această clasă 0(-), steril, cea mai lungă perioadă, 7 zile

de expunere în mediu contaminat. De asemenea, proba P3 (2% TiO<sub>2</sub>) se remarcă prin păstrarea constantă până la sfârșitul perioadei de testare a clasei 1(+) [225], (tab. 5.21.).

- în cazul sistemului P0, fără pastilă de compozit cimentos se observă formarea zonelor cu colonii confluențe, 3(+++) cel mai repede, după 4 zile la expunere în mediu contaminat, ceea ce confirmă viabilitatea materialului bacterial inoculat.

- evaluând întregul sistem prin metoda plăcii de contact, conform specificațiilor MicroKount, se observă creșterea încărcăturii microbiologice în cazul sistemului P0, fără pastilă de compozit cimentos, după 4 zile de expunere în mediu contaminat, ceea ce confirmă viabilitatea bacteriilor (tab. 5.22.);

- proba P3 (2% TiO<sub>2</sub>) se remarcă prin păstrarea constantă până la sfârșitul perioadei de testare a valorii acestui identificator (10<sup>2</sup>), iar proba P6 (4% TiO<sub>2</sub>) păstrează timp de 7 zile valoarea 10<sup>0</sup>, după care prezintă ușoară o creștere a încărcăturii microbiologice (10<sup>2</sup>).

- formarea haloului de inhibiție, respectiv încadrarea în clasa 1(+) / 10<sup>2:3</sup> pentru sistemul cu compozit martor (0% TiO<sub>2</sub>) indică, de asemenea o capacitate de rezistență la dezvoltarea bacteriilor, pusă pe seama existenței unui cantități de TiO<sub>2</sub> din tehnologia de fabricare a cimentului Portland alb utilizat.

Se poate spune că efectul de inhibare a dezvoltării bacteriei ESCHERICHIA COLI a fost confirmat pentru toate probele compozite cu conținut nano-TiO<sub>2</sub>, cu precizarea că, introducerea unei cantități mari de nanoparticule în matricea compozită poate avea, pe de o parte, un efect benefic în ceea ce privește efectul antibacterial, dar, pe de altă parte, poate fi dăunătoare ca urmare a tendinței de aglomerare a nanoparticulelor în matricea compozită, efectul antibacterial fiind astfel diminuat.

### **Rezistența la contaminarea cu PSEUDOMONAS AERUGINOSA**

Rezultatele obținute experimental privind comportarea compozitelor cementoase cu adaos de TiO<sub>2</sub> în mediu contaminat cu bacterii PSEUDOMONAS AERUGINOSA sunt prezentate în tabelele 5.23. și 5.24. și în figurile 5.135., 5.136. și 5.137.

Tab. 5.23. Cuantificarea încărcăturii microbiologice a sistemului, conform STAS 12718/1989

Perioada expunere (zile)	P0 (fără probă de compozit)	P1 (0% TiO <sub>2</sub> )	P2 (1% TiO <sub>2</sub> )	P3 (2% TiO <sub>2</sub> )	P4 (3% TiO <sub>2</sub> )	P5 (3.6% TiO <sub>2</sub> )	P6 (4% TiO <sub>2</sub> )	P7 (5% TiO <sub>2</sub> )	P8 (6% TiO <sub>2</sub> )	P10 (12% TiO <sub>2</sub> )
2	3(+++)	3(+++)	2(++)	2(++)	2(++)	2(++)	2(++)	2(++)	2(++)	2(++)
3	3(+++)	3(+++)	2(++)	2(++)	2(++)	2(++)	2(++)	2(++)	2(++)	2(++)
4	3(+++)	3(+++)	2(++)	2(++)	2(++)	2(++)	2(++)	2(++)	2(++)	2(++)
6	3(+++)	3(+++)	2(++)	2(++)	2(++)	2(++)	2(++)	2(++)	2(++)	2(++)
7	3(+++)	3(+++)	3(+++)	2(++)	2(++)	2(++)	2(++)	2(++)	2(++)	2(++)
14	3(+++)	3(+++)	3(+++)	3(+++)	2(++)	2(++)	2(++)	2(++)	2(++)	2(++)
21	3(+++)	3(+++)	3(+++)	3(+++)	3(+++)	2(++)	2(++)	2(++)	2(++)	2(++)

Tab. 5.24. Cuantificarea încărcăturii microbiologice a sistemului, conform specificațiilor MicroKount

Perioada expunere (zile)	P0 (fără probă de compozit)	P1 (0% TiO <sub>2</sub> )	P2 (1% TiO <sub>2</sub> )	P3 (2% TiO <sub>2</sub> )	P4 (3% TiO <sub>2</sub> )	P5 (3.6% TiO <sub>2</sub> )	P6 (4% TiO <sub>2</sub> )	P7 (5% TiO <sub>2</sub> )	P8 (6% TiO <sub>2</sub> )	P10 (12% TiO <sub>2</sub> )
2	10 <sup>5</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>
3	10 <sup>5</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>
4	10 <sup>5</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>
6	10 <sup>5</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>
7	10 <sup>5</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>
14	10 <sup>5</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>
21	10 <sup>5</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>

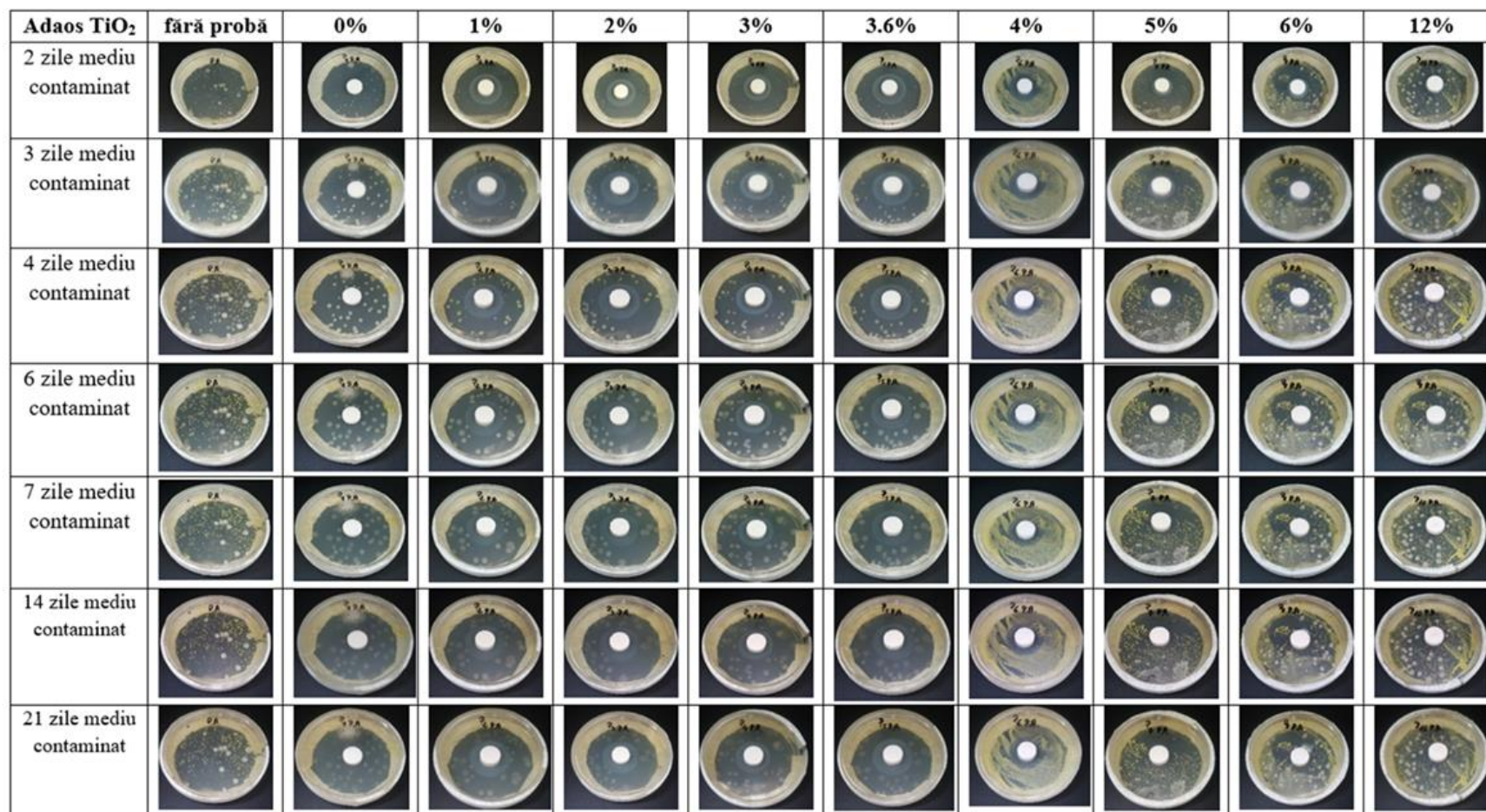


Fig 5.135. Examinare vizuală privind comportarea matricilor compozite cementoase expuse în mediu contaminat cu bacterii *PSEUDOMONAS AERUGINOSA*, după expunere în mediu contaminat, identificarea halourilor de inhibiție



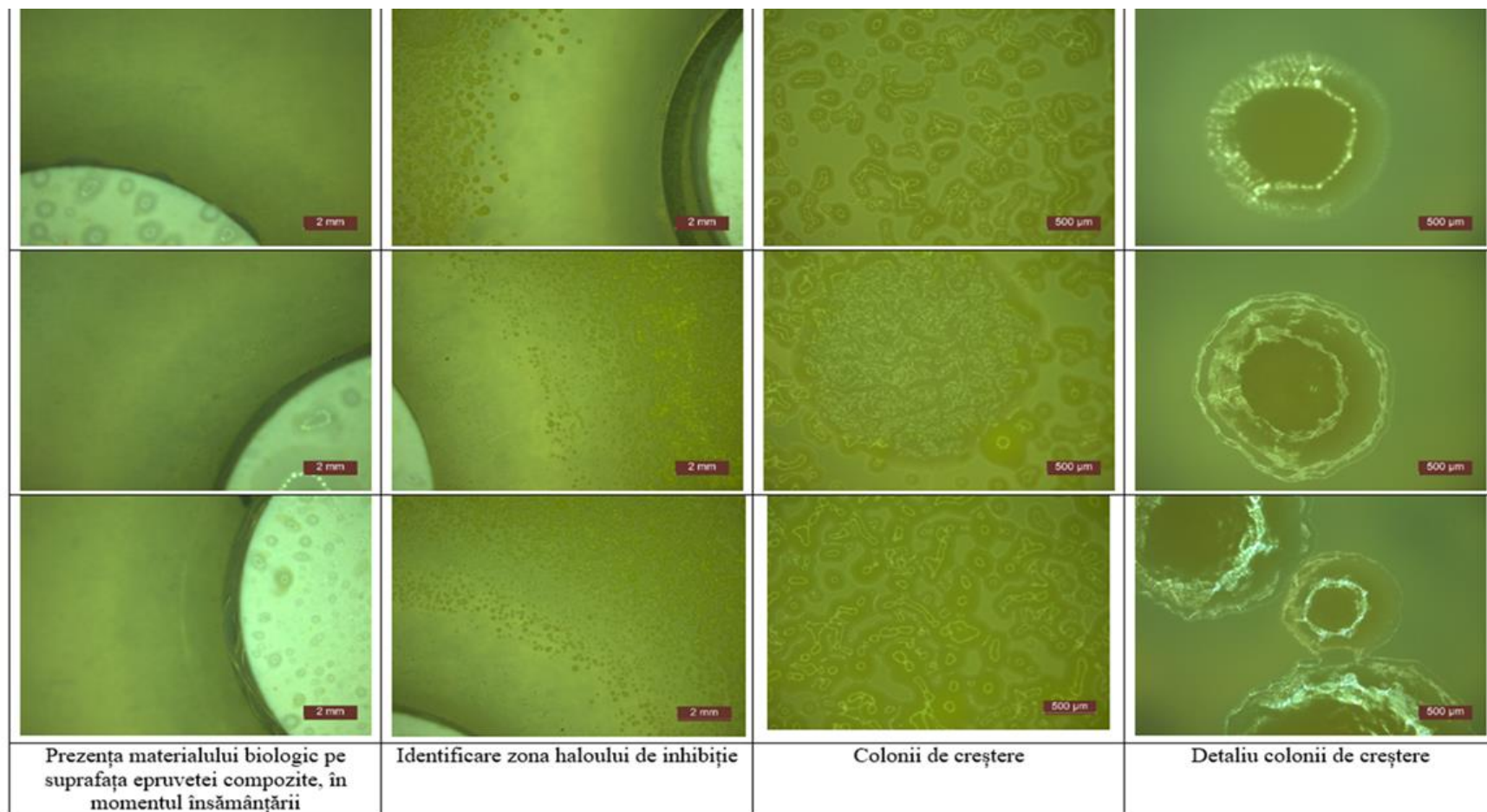


Fig. 5.136. Examinare microscopică privind comportarea matricilor compozite cementoase expuse în mediu contaminat cu bacterii *PSEUDOMONAS AERUGINOSA*, după expunere în mediu contaminat

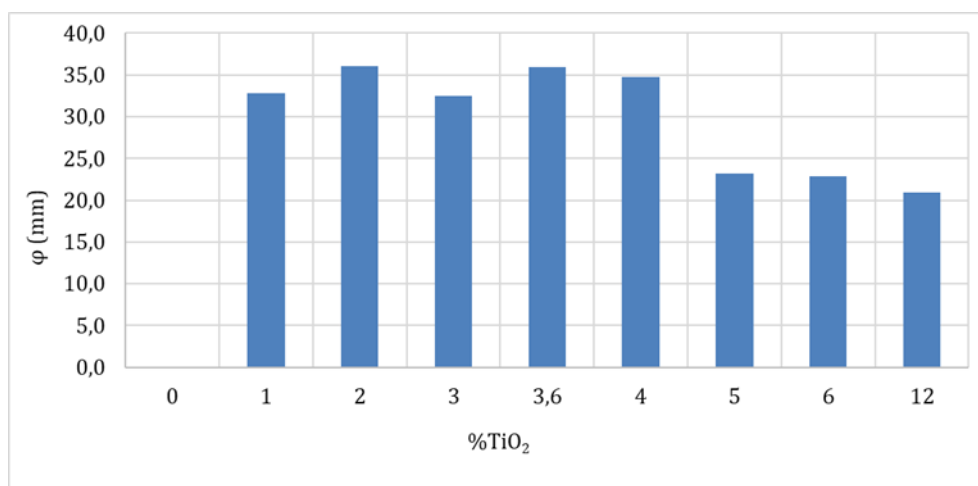


Fig 5.137. Dimensiunea halourilor de inhibiție dezvoltate în jurul probelor compozite cementoase după 2 zile de expunere în mediu contaminat cu bacterii PSEUDOMONAS AERUGINOSA

Pe baza rezultatelor testelor experimentale, în prezența contaminării cu bacterii PSEUDOMONAS AERUGINOSA, referitor la comportarea matricilor cementoase cu adaos de nanoparticule de TiO<sub>2</sub> se poate spune că:

- pe suprafața nici uneia dintre epruvetele de material cementos testate nu s-au observat urme de contaminare / dezvoltare a coloniilor de bacterii, pe toată durata de testare (21 zile), (fig. 5.135. și 5.136.);

- în primele 48h de la expunere în mediu contaminat se observă formarea halourilor de inhibiție (fig 5.135. și 5.137.), care se mențin pe toată durata testării. Proba P10 (12% TiO<sub>2</sub>) nu prezintă un halou de inhibiție vizibil cu ochiul liber; Acest comportament poate fi pus pe seama neomogenității, dispersiei necorespunzătoare a nanoparticulelor în matricea cementoasă, acestea având tendința de aglomerare. De asemenea, nici la proba martor P1(0% TiO<sub>2</sub>) nu s-a identificat formarea haloului de inhibiție.

- din cauza lipsei haloului de inhibiție vizibil și măsurabil la proba martor, eficiența efectului antibacterial (EEA) nu s-a putut calcula.

- analiza microscopică a evidențiat existența și dezvoltarea coloniilor de PSEUDOMONAS AERUGINOSA în zona exterioară haloului de inhibiție (fig 5.136.);

- în zona haloului de inhibiție, încărcătura microbiologică a sistemului, evaluată conform STAS 12718/1989, s-a încadrat cu precădere în clasa 0(-), sau, eventual, 1(+) [225], (tab. 5.23.);

- evaluând întregul sistem prin cuantificarea încărcăturii microbiologice a sistemului, conform STAS 12718/1989., se observă menținerea clasei 2(++) o lungă perioadă de timp, cu atât mai mult cu cât conținutul de nanoparticule din masa compozită cementoasă este mai mare. Se remarcă probele compozite cu 3,6% -12% nano-TiO<sub>2</sub> pentru care clasa de încadrarea 2(++) se menține pe toată durata celor 21 zile de testare și chiar proba P4 (3% TiO<sub>2</sub>) a cărei clasă de încadrare se modifică de la 2(++)

la 3(+++) doar în ultima etapă a testării (în perioada 14-21 zile de expunere în mediu contaminat) [225], (tab. 5.23.);

- în cazul sistemului P0, fără pastilă de compozit cimentos și a sistemului cu proba martor P1(0% TiO<sub>2</sub>) se observă formarea zonelor cu colonii confluențe, 3(+++) cel mai repede, după 2 zile la expunere în mediu contaminat, ceea ce, pe de o parte confirmă viabilitatea materialului bacterial inoculat, iar pe de altă parte indică lipsa activității antimicrobiene în cazul matricii compozite martor P1(0% TiO<sub>2</sub>).

- evaluând întregul sistem prin metoda plăcii de contact, conform specificațiilor chitului de testare MicroKount, în cazul sistemului fără pastilă de compozit cimentos, după 2 zile de expunere în mediu contaminat, s-a înregistrat o încărcătură microbiologică semnificativă, 10<sup>5</sup>, ceea ce confirmă viabilitatea bacteriilor, această cuantificare păstrându-se pe toată durata testării (tab. 5.24.);

- sistemele cu proba de compozit martor P1(0% TiO<sub>2</sub>) și cu compozitul cu cel mai mic conținut de nanoparticule P2(1%TiO<sub>2</sub>) au prezentat, de asemenea, o dezvoltare consistentă a materialului bacterian, evaluat la 10<sup>4</sup> chiar după primele 2 zile de expunere în mediu contaminat. O comportare asemănătoare au prezentat-o sistemele realizate cu probe de compozit cimentos cu conținut mare de nanoparticule de TiO<sub>2</sub>, respectiv P8(6%TiO<sub>2</sub>) și P10(12%TiO<sub>2</sub>); Acestea pot fi explicate pe de o parte pe seama insuficienței conținutului de nanoparticule fotoactive care să inhibe dezvoltarea bacteriilor PSEUDOMONAS AERUGINOSA, cazul probelor cu 0% și 1% nano-TiO<sub>2</sub>, iar pe de altă parte, pe seama insuficienței dispersării omogene în matricea cementoasă și formarea zonelor de aglomerare a nanoparticulelor ceea ce a diminuat capacitatea antibacteriană, cazul probelor cu 6% și 12% nano-TiO<sub>2</sub>.

Se poate spune că efectul de inhibare a dezvoltării bacteriei PSEUDOMONAS AERUGINOSA a fost confirmat pentru probele compozite cu conținut nano-TiO<sub>2</sub> cuprins în intervalul 2% - 12% cu precizarea că, introducerea unei cantități mari de nanoparticule în matricea compozită poate avea, pe de o parte, un efect benefic în ceea ce privește efectul antibacterial, dar, pe de altă parte, poate fi dăunătoare ca urmare a tendinței de aglomerare a nanoparticulelor în matricea compozită, efectul antibacterial fiind astfel diminuat. Prin urmare, s-a considerat că pentru o bună activitate de inhibare a dezvoltării bacteriilor PSEUDOMONAS AERUGINOSA, în matricea compozită cementoasă conținutul de nanoparticule de TiO<sub>2</sub> trebuie să fie cel puțin 2% și maxim 5% raportat la cantitatea de ciment, rămânând deschisă posibilitatea ca matrici compozite cu conținut pe 5% nano-TiO<sub>2</sub> să dezvolte capacități antibacteriene dacă se asigură o dispresie corespunzătoare a nanoparticulelor.

### **Rezistența la contaminarea cu STAPHYLOCOCCUS AUREUS**

Rezultatele obținute experimental privind comportarea compozitelor cementoase cu adaos de TiO<sub>2</sub> în mediu contaminat cu bacterii STAPHYLOCOCCUS AUREUS sunt prezentate în tabelele 5.25. și 5.26. și în figurile 5.138., 5.139. și 5.140.

Tab. 5.25. Cuantificarea încărcăturii microbiologice a sistemului, conform STAS 12718/1989

Perioada expunere (zile)	P0 (fără probă de compozit)	P1 (0% TiO <sub>2</sub> )	P2 (1% TiO <sub>2</sub> )	P3 (2% TiO <sub>2</sub> )	P4 (3% TiO <sub>2</sub> )	P5 (3.6% TiO <sub>2</sub> )	P6 (4% TiO <sub>2</sub> )	P7 (5% TiO <sub>2</sub> )	P8 (6% TiO <sub>2</sub> )	P10 (12% TiO <sub>2</sub> )
2	0(-)	0(-)	0(-)	0(-)	0(-)	0(-)	0(-)	0(-)	0(-)	0(-)
3	1(+)	1(+)	0(-)	0(-)	0(-)	0(-)	0(-)	1(+)	0(-)	0(-)
4	1(+)	1(+)	0(-)	0(-)	1(+)	0(-)	0(-)	1(+)	0(-)	1(+)
6	1(+)	1(+)	1(+)	0(-)	1(+)	0(-)	1(+)	1(+)	0(-)	1(+)
7	1(+)	1(+)	1(+)	0(-)	1(+)	1(+)	1(+)	3(+++)	0(-)	1(+)
14	1(+)	1(+)	1(+)	0(-)	1(+)	1(+)	1(+)	3(+++)	1(+)	1(+)
21	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	3(+++)	1(+)	1(+)

Tab. 5.26. Cuantificarea încărcăturii microbiologice a sistemului, conform specificațiilor MicroKount

Perioada expunere (zile)	P0 (fără probă de compozit)	P1 (0% TiO <sub>2</sub> )	P2 (1% TiO <sub>2</sub> )	P3 (2% TiO <sub>2</sub> )	P4 (3% TiO <sub>2</sub> )	P5 (3.6% TiO <sub>2</sub> )	P6 (4% TiO <sub>2</sub> )	P7 (5% TiO <sub>2</sub> )	P8 (6% TiO <sub>2</sub> )	P10 (12% TiO <sub>2</sub> )
2	10 <sup>0</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>0</sup>
3	10 <sup>0</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>0</sup>
4	10 <sup>0</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>2</sup>
6	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>2</sup>
7	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>2</sup>
14	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>
21	10 <sup>3</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>



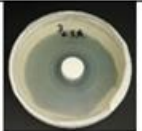

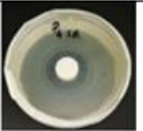
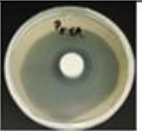





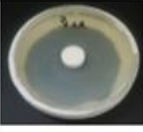


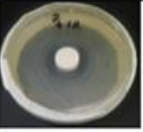
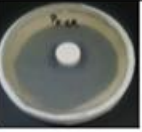


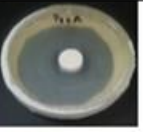



































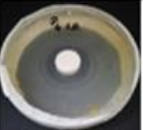






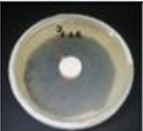


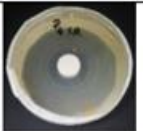


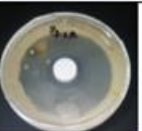


Adaos TiO <sub>2</sub>	fără probă	0%	1%	2%	3%	3.6%	4%	5%	6%	12%
2 zile mediu contaminat										
3 zile mediu contaminat										
4 zile mediu contaminat										
6 zile mediu contaminat										
7 zile mediu contaminat										
14 zile mediu contaminat										
21 zile mediu contaminat										

Fig 5.138. Examinare vizuală privind comportarea matricilor compozite cementoase expuse în mediu contaminat cu bacterii STAPHYLOCOCCUS AUREUS, după expunere în mediu contaminat, identificarea halourilor de inhibiție

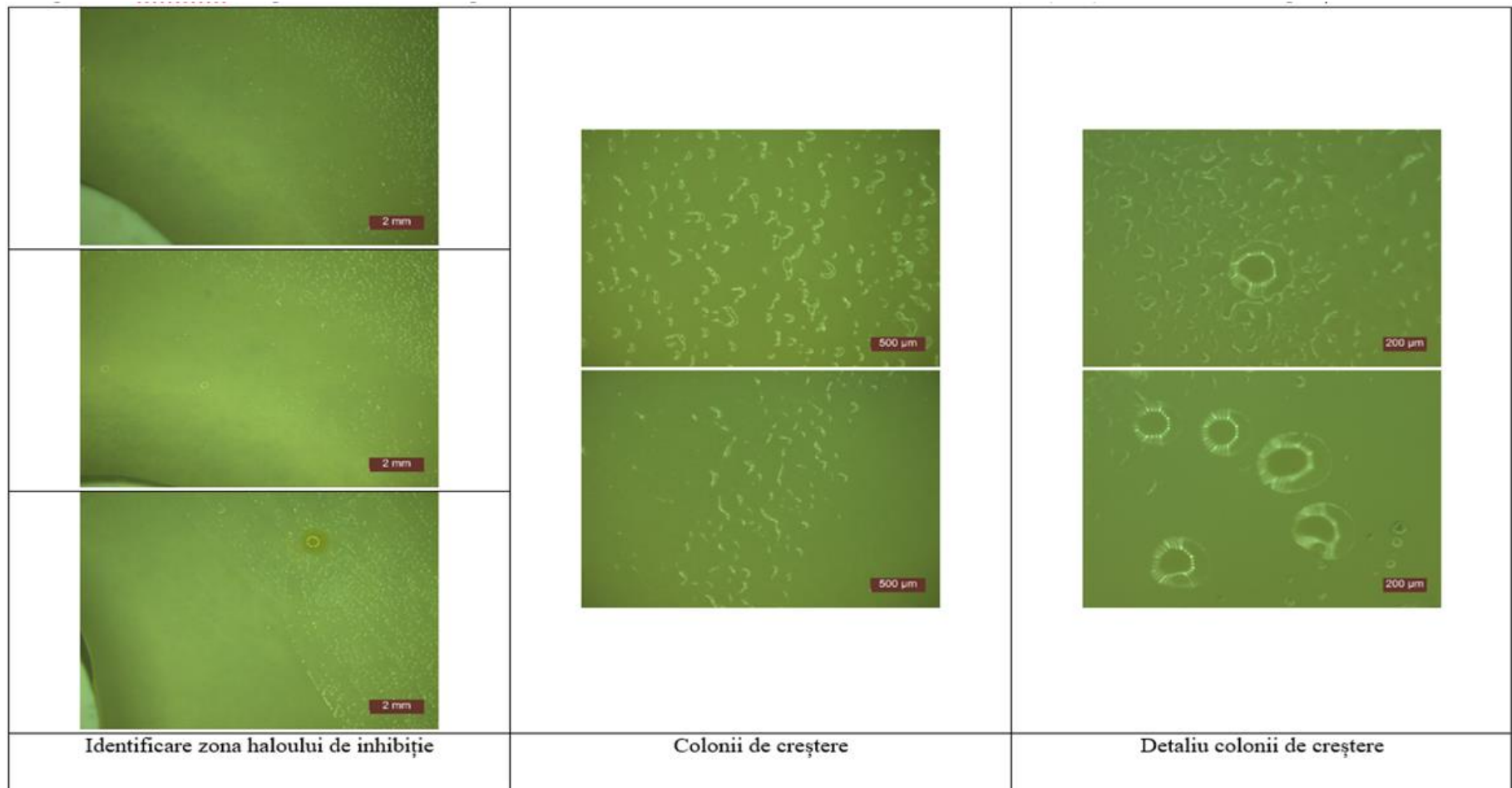


Fig 5.139. Examinare microscopică privind comportarea matricilor compozite cimentoase expuse în mediu contaminat cu bacterii STAPHYLOCOCCUS AUREUS, după expunere în mediu contaminat

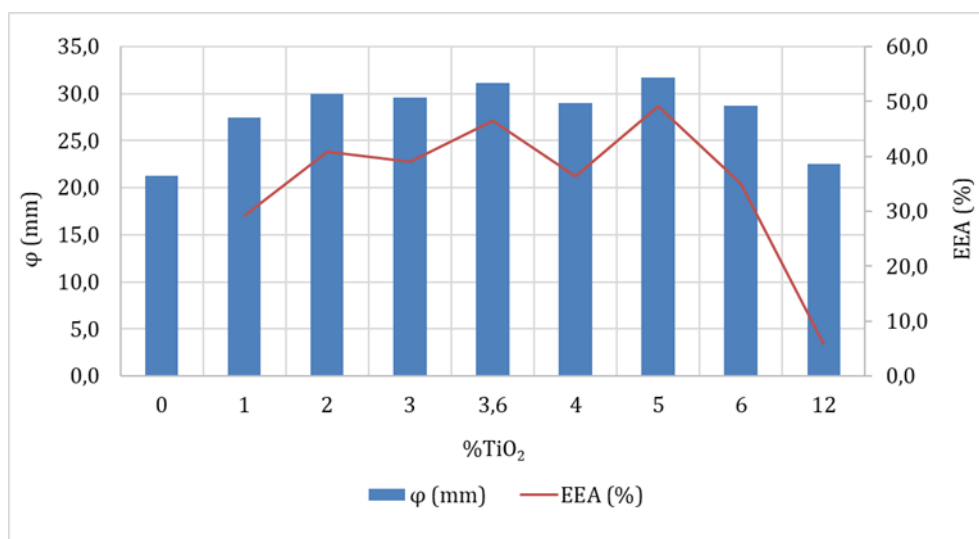


Fig 5.140. Dimensiunea halourilor de inhibiție dezvoltate în jurul probelor compozite cementoase după 2 zile de expunere în mediu contaminat cu bacterii STAPHYLOCOCCUS AUREUS

Pe baza rezultatelor testelor experimentale, în prezența contaminării cu bacterii STAPHYLOCOCCUS AUREUS, referitor la comportarea matricilor cementoase cu adaos de nanoparticule de TiO<sub>2</sub>, se poate spune că:

- în primele 48h de la expunere în mediu contaminat se observă formarea halourilor de inhibiție (fig. 5.138), care se mențin pe toată durata testării. Proba P1 (0% TiO<sub>2</sub>) prezintă un halou de inhibiție redus, greu sesizabil, dar existent, la fel ca și proba P10(12%TiO<sub>2</sub>). Acest comportament poate fi explicat astfel: pe de o parte proba P0 nu conține nano-TiO<sub>2</sub> în matricea cementoasă, dar, din fabricare cimentul alb are un conținut de TiO<sub>2</sub> care ar putea dezvolta o ușoară activitate de fotoactivare, iar pe de altă parte, în cazul probei P10, ca urmare a cantității mari de nanoparticule introduse, aceste nu s-au dispersat omogen în matricea cementoasă, au format zone de aglomerare și astfel, s-a redus semnificativ activitatea antibacteriană.

- pe suprafața nici uneia dintre epruvetele de material cementos testate nu s-au observat urme de contaminare / dezvoltare a coloniilor de bacterii, pe toată durata de testare (21 zile), (fig 5.139.);

- analiza microscopică (fig. 5.139.) a evidențiat existența și dezvoltarea coloniilor de STAPHYLOCOCCUS AUREUS în zona exterioară haloului de inhibiție dar și apariția unei contaminări încrucișate cu Penicillium sp. ca urmare a zonei comune de păstrare a probelor.

- probele cu conținut de nano-TiO<sub>2</sub> în intervalul 1% - 5% având cea mai satisfăcătoare comportare, respective o eficiență a efectului antibacterian (EEA) de peste 25% (fig. 5.140.);

- în zona haloului de inhibiție, încărcătura microbiologică a sistemului, evaluată conform STAS 12718/1989, s-a încadrat în clasele 0(-), sau cel mult 1(+) [225], (tab. 5.25.);

- evaluând întregul sistem prin cuantificarea încărcăturii microbiologice a sistemului, conform STAS 12718/1989, se observă în primul rând că dezvoltarea bacteriilor STAPHYLOCOCCUS

AUREUS are loc mai greu, comparativ cu celelalte tipuri de bacterii analizate în cadrul studiului, fiind identificate colonii vizibile cu ochiul liber abia după 2-3 zile de expunere în mediu contaminat [225], (tab. 5.25.);

- în cazul sistemului P0, fără pastilă de compozit cimentos se observă formarea coloniilor, 1(+) după 3 zile la expunere în mediu contaminat, ceea ce confirmă viabilitatea materialului bacterial inoculat.

- evaluând întregul sistem prin metoda plăcii de contact, conform specificațiilor MicroKount, se observă creșterea încărcăturii microbiologice în general în intervalul  $10^0$  -  $10^2$ . Excepție fac probele P6(4% TiO<sub>2</sub>) și P7(5%) unde a avut loc și o contaminare încrucișată în zona exterioară haloului de inhibiție (tab. 5.26.).

Se poate spune că efectul de inhibare a dezvoltării bacteriei STAPHYLOCOCCUS AUREUS a fost confirmat pentru toate probele compozite cu conținut nano-TiO<sub>2</sub>, cu precizarea că, introducerea unei cantități mari de nanoparticule în matricea compozită poate avea, pe de o parte, un efect benefic în ceea ce privește efectul antibacterial, dar, pe de altă parte, poate fi dăunătoare ca urmare a tendinței de aglomerare a nanoparticulelor în matricea compozită, efectul antibacterial fiind astfel diminuat.

### **Rezistența la contaminarea cu STREPTOCOCCUS PYOGENES**

Rezultatele obținute experimental privind comportarea compozitelor cementoase cu adaos de TiO<sub>2</sub> în mediu contaminat cu bacterii STREPTOCOCCUS PYOGENES sunt prezentate în tabelele 5.27. și 5.28. și în figurile 5.141., 5.142. și 5.143.



Tab. 5.27. Cuantificarea încărcăturii microbiologice a sistemului, conform STAS 12718/1989

Perioada expunere (zile)	P0 (fără probă de compozit)	P1 (0% TiO <sub>2</sub> )	P2 (1% TiO <sub>2</sub> )	P3 (2% TiO <sub>2</sub> )	P4 (3% TiO <sub>2</sub> )	P5 (3.6% TiO <sub>2</sub> )	P6 (4% TiO <sub>2</sub> )	P7 (5% TiO <sub>2</sub> )	P8 (6% TiO <sub>2</sub> )	P10 (12% TiO <sub>2</sub> )
2	2	2(++)	2(++)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)
3	3	3(+++)	2(++)	2(++)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)
4	4	3(+++)	2(++)	2(++)	2(++)	2(++)	2(++)	2(++)	2(++)	2(++)
6	6	3(+++)	3(+++)	3(+++)	2(++)	2(++)	2(++)	2(++)	2(++)	3(+++)
7	7	3(+++)	3(+++)	3(+++)	2(++)	2(++)	2(++)	2(++)	3(+++)	3(+++)
14	14	4(++++)	4(++++)	3(+++)	3(+++)	3(+++)	3(+++)	3(+++)	3(+++)	4(++++)
21	21	4(++++)	4(++++)	4(++++)	3(+++)	3(+++)	3(+++)	3(+++)	3(+++)	4(++++)

Tab. 5.28. Cuantificarea încărcăturii microbiologice a sistemului, conform specificațiilor MicroKount

Perioada expunere (zile)	P0 (fără probă de compozit)	P1 (0% TiO <sub>2</sub> )	P2 (1% TiO <sub>2</sub> )	P3 (2% TiO <sub>2</sub> )	P4 (3% TiO <sub>2</sub> )	P5 (3.6% TiO <sub>2</sub> )	P6 (4% TiO <sub>2</sub> )	P7 (5% TiO <sub>2</sub> )	P8 (6% TiO <sub>2</sub> )	P10 (12% TiO <sub>2</sub> )
2	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup>
3	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup>
4	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>
6	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>
7	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>
14	10 <sup>5</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>5</sup>	11 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>7</sup>	10 <sup>7</sup>
21	10 <sup>7</sup>	10 <sup>7</sup>	10 <sup>7</sup>	10 <sup>7</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>7</sup>	10 <sup>7</sup>

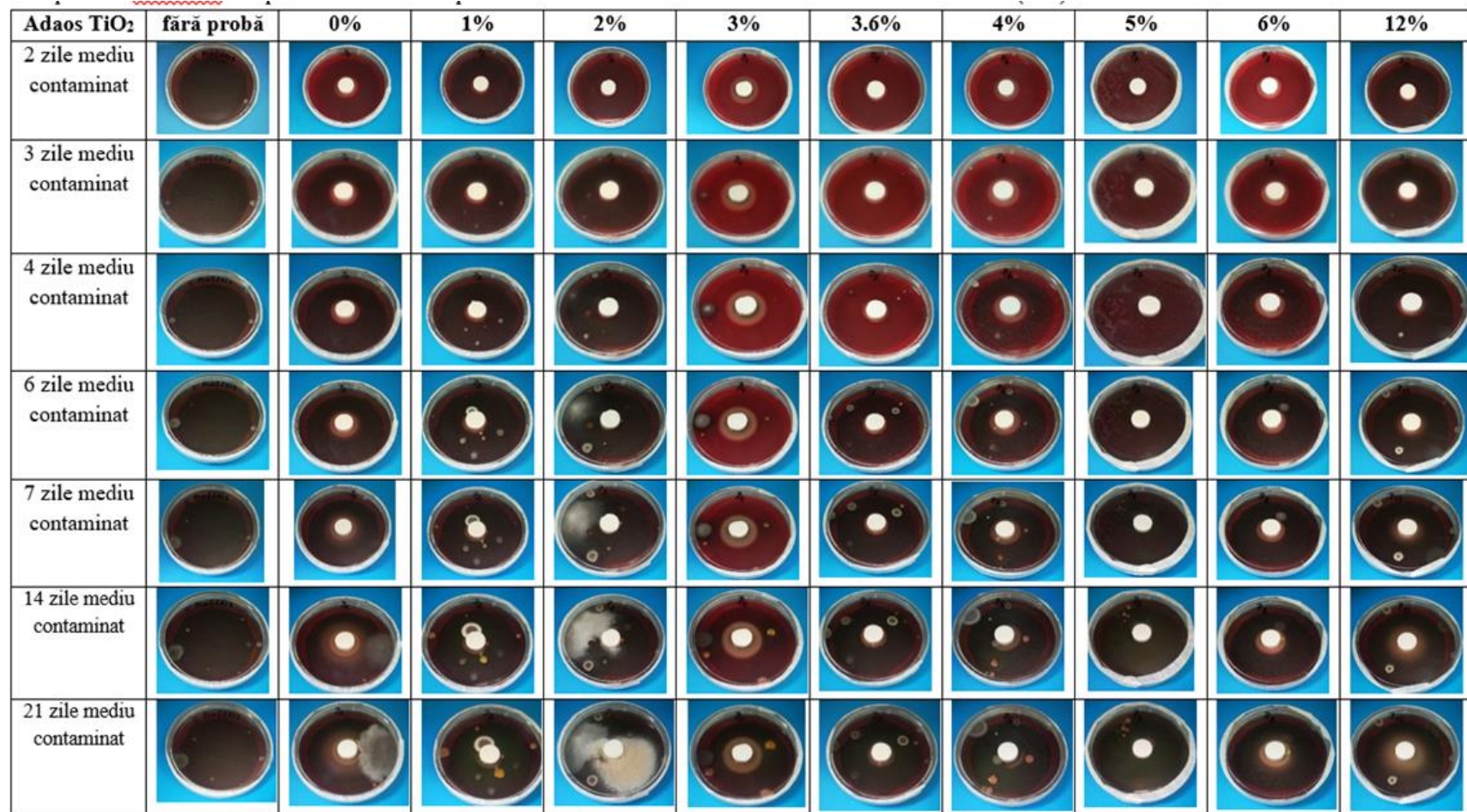


Fig. 5.141. Examinare vizuală privind comportarea matricilor compozite cimentoase expuse în mediu contaminat cu bacterii *STREPTOCOCUS PYOGENES*, după expunere în mediu contaminat, identificarea halourilor de inhibiție

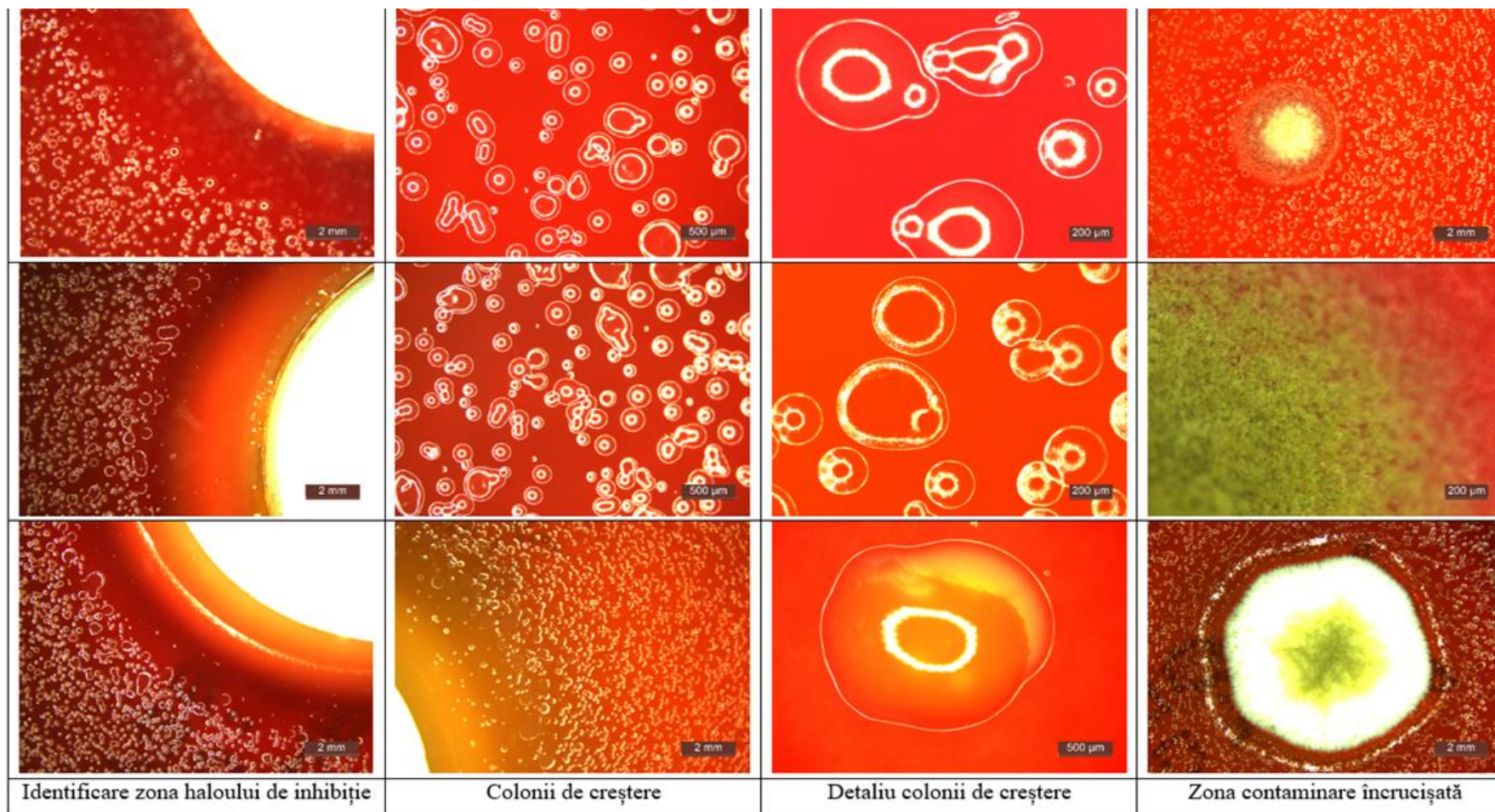


Fig. 5.142. Examinare microscopică privind comportarea matricilor compozite cementoase expuse în mediu contaminat cu bacterii *STREPTOCOCUS PYOGENES*, după expunere în mediu contaminat

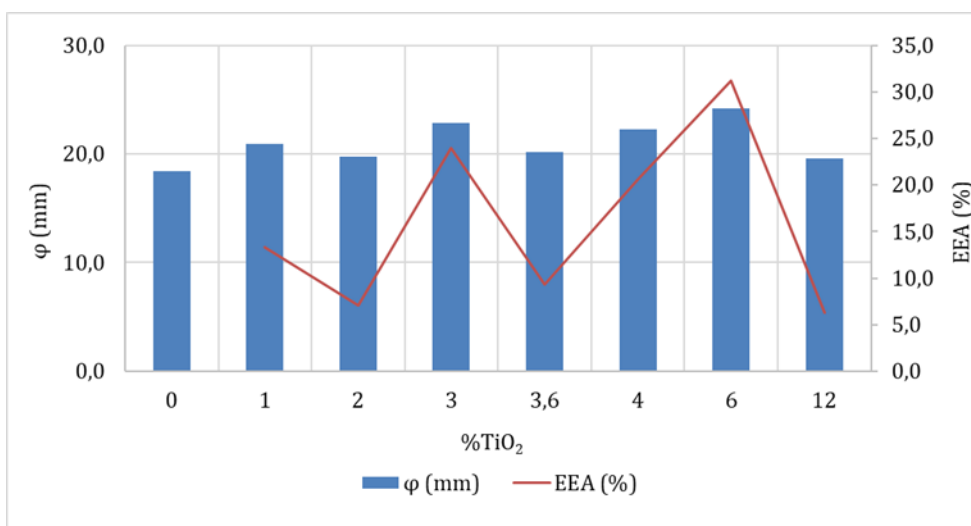


Fig. 5.143. Dimensiunea halourilor de inhibiție dezvoltate în jurul probelor compozite cementoase după 2 zile de expunere în mediu contaminat cu bacterii STREPTOCOCUS PYOGENES

Pe baza rezultatelor testelor experimentale, în prezența contaminării cu bacterii STREPTOCOCUS PYOGENES, referitor la comportarea matricilor cementoase cu adaos de nanoparticule de TiO<sub>2</sub>, se poate spune că:

- în primele 48 h de la expunere în mediu contaminat se observă formarea halourilor de inhibiție. Ca urmare a unei puternice contaminări încrucișate, halourile de inhibiție sunt afectate, mai ales în ultima parte a testării experimentale, după 6 zile de expunere în mediu contaminat (fig. 5.141.).

- probele cu conținut de nano-TiO<sub>2</sub> în intervalul 3% - 6% prezintă o mai bună comportare în ceea ce privește capacitatea de inhibare a creșterii coloniilor de bacterii.

- cu toate acestea, se remarcă agresivitatea mai mare a bacteriei STREPTOCOCUS PYOGENES, comparativ cu celelalte tipuri de bacterii utilizate în cadrul testării: halourile de inhibiție sunt mai reduse și dificil de identificat contaminat (fig. 5.141.);

- pe suprafața nici uneia dintre epruvetele de material cementos testate nu s-au observat urme de contaminare / dezvoltare a coloniilor de bacterii, pe toată durata de testare (21 zile), (fig. 5.142.).

- analiza microscopică a evidențiat existența și dezvoltarea coloniilor de STREPTOCOCUS PYOGENES în zona exterioară haloului de inhibiție dar și apariția unei contaminări încrucișate ca urmare a zonei comune de păstrare a probelor (fig. 5.142.).

- în zona haloului de inhibiție, încărcătura microbiologică a sistemului, evaluată conform STAS 12718/1989, s-a încadrat în clasele 0(-), sau cel mult 1(+) [225], (tab. 5.27.);

- evaluând întregul sistem prin cuantificarea încărcăturii microbiologice a sistemului, conform STAS 12718/1989., se observă menținerea claselor 1(+) sau 2(++), în primele 2-3 zile de la expunerea în mediu contaminat. Se remarcă probele compozite cu 2% -6% nano-TiO<sub>2</sub> pentru care această clasificare se păstrează până la 3 zile [225], (tab. 5.27.);

- în cazul sistemului P0, fără pastilă de compozit cementos se observă formarea peste 10 colonii, 2(++) după 2 zile, a zonelor cu colonii confluențe, 3(+++) după 3 zile și avansarea până la creștere pe toată suprafața (4++++), ceea ce confirmă viabilitatea materialului bacterial inoculat. O comportare aproape la fel, diferențiată doar de durata de timp după care apar zone de colonii confluențe, o au și sistemele cu proba de compozit cementos martor P1(0%TiO<sub>2</sub>), P2(1% TiO<sub>2</sub>) și sistemul cu proba cu maxim de nanoparticule, P10(12% TiO<sub>2</sub>).

- evaluând întregul sistem prin metoda plăcii de contact, conform specificațiilor MicroKount, se observă creșterea în timp a încărcăturii microbiologice de la 10<sup>2</sup> la 10<sup>7</sup> (tab. 5.28.). În concordanță cu evaluările realizate pe baza STAS 12718/1989, și prin această evaluare se poate spune că este confirmată viabilitatea bacteriilor din suspensia de însămânțare și rezistența bacterial redusă a sistemelor cu probe de compozit cementos P1(0%TiO<sub>2</sub>), P2(1% TiO<sub>2</sub>) și P10(12% TiO<sub>2</sub>) [225].

- o rezistență mai bună la dezvoltarea coloniilor de bacterii STREPTOCOCCUS PYOGENES o au sistemele cu probe de compozit cementos cu conținut de 2%-6% nano-TiO<sub>2</sub>.

Se poate spune că efectul de inhibare a dezvoltării bacteriei STREPTOCOCCUS PYOGENES a fost confirmat pentru toate probele compozite cu conținut nano-TiO<sub>2</sub>, cu precizarea că, introducerea unei cantități mari de nanoparticule în matricea compozită poate avea, pe de o parte, un efect benefic în ceea ce privește efectul antibacterian, dar, pe de altă parte, poate fi dăunătoare ca urmare a tendinței de aglomerare a nanoparticulelor în matricea compozită, efectul antibacterian fiind astfel diminuat.

Prin urmare, se consideră că o cantitate de nanoparticule introduse în compozitul cementos, benefică din punct de vedere al efectului antibacterian, în acest caz se încadrează în intervalul 2%-6% nano-TiO<sub>2</sub>, raportat la cantitatea de ciment.

## 5.4. Concluzii

### 5.4.1. Proprietățile fizico-mecanice pe material compozit pasta de ciment-nanoparticule de TiO<sub>2</sub>

În ceea ce privește influența nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> asupra caracteristicilor fizico-mecanice ale compozitelor cementoase, observăm că:

- Pe măsură ce crește cantitatea de nano-TiO<sub>2</sub> introdusă în matricea cementoasă, timpii de priză (initial/final), scad.
- Pe măsură ce crește cantitatea de nano-TiO<sub>2</sub> este mai mare, se reduce diferența între începutul și sfârșitul timpului de priză, arătând o puternică influență a nano-TiO<sub>2</sub> introduse în compozit, asupra prizei acestora.
- Densitatea aparentă a matricilor cementoase în care s-au introdus nanoparticule de TiO<sub>2</sub> nu variază proporțional cu conținutul de nano-TiO<sub>2</sub>. Se poate însă observa că se înregistrează o

zonă de valori mari în intervalul de concentrație de nanoparticule de 3,6% până la 5% TiO<sub>2</sub>, după care se observă o scădere constantă a parametrului.

- Valorile înregistrate privind densitatea absolută a materialelor cementoase cu nano-TiO<sub>2</sub> nu variază proporțional cu cantitatea de nanoparticule introduse.
- Raportările din literatură arată o scădere a porozității pe măsură ce cantitatea de nano-TiO<sub>2</sub> introdusă în matricea cementoasă crește [89, 102, 223, 224]. Acest lucru nu a putut fi confirmat prin testele experimentale efectuate, ca urmare a dispersiei mari a valorilor obținute. Totuși, nu se poate să nu se remarce o porozitate aproape constantă în cazul matricilor cementoase cu conținut de 1%, 2% și 3%, precum și un minim clar al porozității materialului cu adaos de 3.6% nanoparticule de TiO<sub>2</sub>. Aceste observații sunt deosebit de importante din punct de vedere al estimării durabilității materialului în condiții de expunere la exterior, în locații unde clima prezintă fenomene de ploaie și înghet-dezghet.
- Din punct de vedere a absorbției de apă s-a înregistrat un minim al valorilor la introducerea unei cantități de 4% nano-TiO<sub>2</sub> și un maxim al valorilor la introducerea unei cantități de 12% nano-TiO<sub>2</sub> în compozitul cementos.
- Analizând absorbția de apă prin capilaritate s-a înregistrat un minim al valorilor la introducerea unei cantități de 4% nano-TiO<sub>2</sub> și un maxim al valorilor la introducerea unei cantități de 12% nano-TiO<sub>2</sub> în compozitul cementos.
- În funcție de condițiile de activare UV, eficiența adaosului de nanoparticule asupra hidrofilității suprafeței compozitului cementos (măsurată ca absorbție de apă la suprafață), indică următoarele:
  - compoziția P8 (6% TiO<sub>2</sub>) este cea mai echilibrată din punct de vedere a performanțelor indicate în toate cele 3 condiții de activare UV.
  - compoziția P9 (10%) TiO<sub>2</sub>, în toate cazurile de testare indică o scădere a hidrofilității, deși cantitatea de nanoparticule a crescut.
  - în lipsa activării UV (0UV), o comportare bună au compozițiile P6 (4% TiO<sub>2</sub>), P7 (5% TiO<sub>2</sub>) și P8 (6% TiO<sub>2</sub>).
  - expunerea 24 h la UV determină o creștere semnificativă a eficienței, în toate cazurile compozițiilor cementoase cu adaos de nanoparticule de TiO<sub>2</sub>, atât comparativ cu probele neexpuse (0UV), cât și cu cele expuse un timp scurt la UV (1 h).
  - prin urmare, durata de expunere la UV are o influență mare asupra hidrofilității suprafeței și a eficienței adaosului nanoparticulelor în matricea cementoasă.
  - ca urmare a rezultatelor experimentale înregistrate, se poate spune că în compozițiile cementoase un adaos de 10% nanoparticule TiO<sub>2</sub> raportat la cantitatea de ciment, este prea mare, adaosul recomandându-se încadrarea în intervalul 1% - 6%, mai ales în subintervalul 3% - 6% nanoparticule TiO<sub>2</sub>.

- Analizând gradul de alb determinat pe probele neexpuse radiațiilor UV, comparativ cu cel determinat pe probele expuse 24 h la acțiunea radiațiilor UV, se observă că acest parametru crește pentru toate probele analizate, ca urmare a fotoactivării. Trebuie remarcat însă că, la introducerea de nano-TiO<sub>2</sub> în cantitate de 1% și până la 4% nano-TiO<sub>2</sub> variația gradului de alb determinat pe probele neexpuse radiațiilor UV, comparativ cu cel determinat pe probele expuse 24 h la acțiunea radiațiilor UV este mai mare comparativ cu compozițiile cu conținut de peste 5% nano-TiO<sub>2</sub>. Prin urmare, se poate spune că o cantitate mare de nanoparticule introduse în matricea cementoasă nu garantează obținerea unui grad de alb al materialului întărit mai mare și nici o activitate de fotoactivare mai bună. Astfel este esențial să se identifice intervalul de concentrație de nano-TiO<sub>2</sub> introdus în matricea cementoasă, pentru a se realiza un raport optim beneficiu/cost, respectiv un randament maxim de fotoactivare, cu condiția ca celelalte proprietăți fizico-mecanice ale materialului să fie păstrate. Această remarcă este în concordanță cu specificațiile din literatură [3], [73].

#### **5.4.2. Comportarea la murdărie și capacitatea de auto-curățare pe material compozit pasta de ciment-nanoparticule de TiO<sub>2</sub>**

Din punct de vedere a capacității de autocurățare a compozitelor cementoase, analiza vizuală, microscopică și evaluarea gradului de alb a epruvetelor testate conform programului de testare prezentat în diagrama de testare a indicat următoarele:

- Imediat după pătare, gradul de alb al epruvetelor se reduce semnificativ.
- După pătare, curba de variație a gradului de alb a epruvetelor păstrează un trend similar cu curba de variație a gradului de alb a epruvetelor nepătate, respectiv, pe măsură ce conținutul de nano-TiO<sub>2</sub> din compozitul cementos crește, gradul de alb este mai mare.
- Prin expunerea epruvetelor pătate la acțiunea fotocatalizatoare a UV, gradul de alb crește constant, la fiecare evaluare după intervalele de prestabilite de expunere (0,5h, 1h, 2h, 3h, 4h, 24h).
- Vizual se observă decolorarea petelor, iar la analiză microscopică de remarcă faptul că are loc o decolorare mai ales a suprafeței din imediata vecinătate a micro-fisurilor apărute în timpul procesului de maturare. Excepție face epruveta martor, realizată fără adaos de nanoparticule de TiO<sub>2</sub>, la care se observă doar o ușoară modificare a gradului de pătare.
- Testele efectuate prin metoda pătării cu rodamină, cu albastru de metilen și cu funingine gaze eşapament, oferă o dovadă a capacității de autocurățare a matricilor cementoase îmbogățite cu nanoparticule de TiO<sub>2</sub> prin fotoactivare sub influența razelor UVA. Totuși, rezultatele experimentale obținute nu pot oferi baza unei selecții documentate a conținutului optim de nanoparticule, astfel încât balanța cost – beneficii să fie cea mai favorabilă.

- Gradul de curatare al epruvetelor, obținut după parcurgerea diagramei de testare, indică pe de o parte influența concentrației de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  din matricea cementoasă, iar pe de altă parte influența intensității radiației ultraviolete incidente la suprafață, asupra capacității de autocurățare. După cum se poate observa, la o intensitatea UVA incidentă de 860 lux, adaosuri de 1% - 3% nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  (cantitate raportată la cantitatea de ciment) oferă matricii compozite cementoase o mai bună capacitate de autocurățare, exprimată prin parametrul cuantificabil “Grad de curățare (GC)”, comparativ cu probele la care adaosul de nanoparticule a fost mai mare (4%, 5%). Totuși, această situație nu se păstrează atunci când intensitatea luminoasă UVA este redusă (405 lux). În această situație se observă două fenomene. Pe de o parte gradul de curățare scade cu creșterea procentului de  $\text{TiO}_2$  utilizat până la 3%, după care se observă din nou o creștere pentru epruvetele realizate cu 4%, respectiv 5%. Pe de altă parte, analizând comparativ gradul de curățare obținut pentru matricea compozită cu 5% nanoparticule de  $\text{TiO}_2$ , se observă ca diferența dintre valorile acestui parametru obținut pentru situația intensității UVA de 860 lux și a intensității UVA de 405 lux este foarte mică, spre deosebire de cazurile probelor cu conținut mai mic de  $\text{TiO}_2$  unde această diferență este mult mai mare. Prin urmare, se poate spune că, de la caz la caz, din punct de vedere al gradului de curățare, poate fi mai avantajoasă utilizarea unei cantități mai reduse sau mai crescute de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$ .

#### **5.4.3. Comportarea materialului compozit pasta de ciment-nanoparticule de $\text{TiO}_2$ în prezența microorganismelor**

Compozitele cementoase au fost testate privind rezistența la contaminare cu 2 tipuri de mucegai, frecvent întâlnite în mediul construit: *PENICILLIUM EXPANSUM* și *ASPERGILLIUS NIGER*.

Pentru ambele tipuri de contaminanți s-a observat dezvoltarea a 3 zone de contaminare: zona de inhibiție, zona intermediară și zona de creștere intense a materialului biologic de tip mucegai.

Cumulând rezistența la acțiunea celor 2 tipuri de material biologic, se poate define ca domeniu de eficiență maximă intervalul 3-5% conținut nano- $\text{TiO}_2$  în compozitele cementoase.

Utilizarea unor cantități de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  peste 5%, în raport cu cantitatea de ciment, nu se motivează nici din punct de vedere al eficienței, nici economic.

Compozitele cementoase au fost testate privind rezistența la contaminare cu 4 tipuri de bacterii, frecvent întâlnite în mediul construit: *ESCHERICHIA COLI*, *PSEUDOMONAS AERUGINOSA*, *STAPHYLOCOCCUS AUREUS* și *STREPTOCOCCUS PYOGENES*.



Pentru toate cele 4 tipuri de bacterii s-a observat dezvoltarea a 3 zone de contaminare a sistemului: zona probei de compozit cementos pe care nu s-au înregistrat urme de dezvoltare, zona haloului de inhibiție și zona de dezvoltare a coloniilor de bacterii.

Astfel, se poate spune că, efectul de inhibare a dezvoltării bacteriilor: *ESCHERICHIA COLI*, *STAPHYLOCOCCUS AUREUS* și *STREPTOCOCCUS PYOGENES* a fost confirmat pentru toate probele compozite cu conținut nano-TiO<sub>2</sub>, efectul de inhibare a dezvoltării bacteriei *PSEUDOMONAS AERUGINOSA* a fost confirmat pentru probele compozite cu conținut nano-TiO<sub>2</sub> cuprins în intervalul 2% - 12%, cu precizarea că, introducerea unei cantități mari de nanoparticule în matricea compozită poate avea, pe de o parte, un efect benefic în ceea ce privește efectul antibacterian, dar, pe de altă parte, poate fi dăunătoare ca urmare a tendinței de aglomerare a nanoparticulelor în matricea compozită, efectul antibacterian fiind astfel diminuat.

Cumulând rezistența la acțiunea celor 4 tipuri de bacterii, se poate defini ca domeniu de eficiență maximă intervalul 2 - 5% conținut nano-TiO<sub>2</sub> în compozitele cementoase, raportat la cantitatea de ciment. Din punct de vedere a eficienței efectului antimicrobian, cantități de nanoparticule mai reduse ar fi insuficiente pentru acoperirea gamei de bacterii analizate, iar cantități mai mari de nanoparticule pot să inducă probleme de eficiență datorate dispersiei neomogene în matricea cementoasă și / sau nu se motivează economic. Acest interval al conținutului de nano-TiO<sub>2</sub> identificat este în concordanță cu raportările din literatură de specialitate [175-181].

# CAPITOLUL 6

## PREPARAREA ȘI PROPRIETĂȚILE FIZICO-MECANICE ALE MORTARELOR CEMENTOASE CU CONȚINUT DE NANOPARTICULE DE TiO<sub>2</sub>

### 6.1. Ipoteza de lucru/obiective

Pentru prepararea mortarelor cu conținut de nanoparticule de TiO<sub>2</sub> și efectuarea testelor fizico-mecanice pe aceste materiale, s-au folosit echipamente cum ar fi: malaxor, balanță electronică, etuvă, camera de climă, termometru, masă de împrăștiere, presă, aparat pentru uzura Bohme, leucometru portabil (fig. 5.3.1.5.), precum și materiale auxiliare, mojar, vase de volum cunoscut, sticlărie de laborator etc.

În cadrul programului experimental s-au realizat mortare pe bază de ciment alb cu conținut de nanoparticule de TiO<sub>2</sub> în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca substituent a unei părți din masa cimentului și în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca adaos la cantitatea de ciment.

Primul obiectiv propus pentru realizarea mortarului cementos cu proprietăți de autocurățare a fost atât stabilirea materiilor prime cât și a cantităților acestora. Al doilea obiectiv a fost caracterizarea compozițiilor din punct de vedere al proprietăților fizico-mecanice. Materiile prime utilizate vor fi de origine autohtonă, pentru a se studia posibilitatea producerii acestui tip de material compozit în România.

### 6.2. Materiale și metode

#### 6.2.1. Preparare mortare cementoase cu conținut de nanoparticule de TiO<sub>2</sub> și realizarea epruvetelor

Prepararea mortarelor cementoase cu conținut de nanoparticule de TiO<sub>2</sub> s-a efectuat în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca substituent a unei părți din masa cimentului (tabel 6.1.) și în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca adaos la cantitatea de ciment (tabel 6.2).

Tabel 6.1. Preparare mortar pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca substituent a unei părți din masa cimentului

Cod turnare	Ciment CEM I 52,5R, alb, HOLCIM (% în (ciment+nanoTiO <sub>2</sub> ))	Ciment CEM I 52,5R, alb, HOLCIM (g)	Cantitate nanoparticule care substituie cimentul (%)	Cantitate nanoparticule care substituie cimentul (g)	Total (ciment+nanoTiO <sub>2</sub> ) (g)	Raport apă/(ciment+nanoTiO <sub>2</sub> )	Cantitatea apă (g/450g)	Cantitate nisip poligranular (g)
M1	100	450	0	0	450	0.5	225	1350
M2	99	445.5	1	4.5	450	0.5	225	1350
M3	98	441	2	9	450	0.5	225	1350
M4	97	436.5	3	13.5	450	0.5	225	1350
M5	96.5	434.25	3.5	15.75	450	0.5	225	1350
M6	96	432	4	18	450	0.5	225	1350
M7	95	427.5	5	22.5	450	0.5	225	1350
M8	94	423	6	27	450	0.5	225	1350
M9	90	405	10	45	450	1.5	225	1351
Preparare	<ul style="list-style-type: none"> <li>- amestecare uscată ciment + nanoparticule, 30 secunde, viteza 140±5 rot/minut</li> <li>- amestecare mecanică cu apă 30 minute, viteza 140±5 rot/minut</li> <li>- adăugare nisip 30 secunde în amestecare, viteza 140±5 rot/minut</li> <li>- amestecare 30 secunde, viteza 285±10 rot/minut</li> <li>- pauza 60 secunde</li> <li>- amestecare mecanică 60 secunde, viteza 285±10 rot/minut</li> </ul>							
Condiționare	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 24 h în tipare, 90%URA, 20°C, fără lumină</li> <li>- decofrare</li> <li>- 27 zile imersie completă în apă, 20°C, fără lumină</li> <li>- până la testare în condiții laborator, fără lumină</li> </ul>							

Tabel 6.2. Preparare mortar pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca adaos la cantitatea de ciment

Cod turnare	Ciment CEM I 52,5R, alb, HOLCIM (g)	Cantitate nanoparticule adaos la ciment (%)	Cantitate nanoparticule adaos la ciment (g)	Total (ciment+nanoTiO <sub>2</sub> ) (g)	Raport apă/(ciment+nanoTiO <sub>2</sub> )	Cantitatea apă (g)	Cantitate nisip poligranular (g)
MA1	450	0	0	450	0.5	225	1350
MA2	450	1	4.5	454.5	0.5	227.25	1350
MA3	450	2	9	459	0.5	229.5	1350
MA4	450	3	13.5	463.5	0.5	231.75	1350
MA5	450	3.5	15.75	465.75	0.5	232.875	1350
MA6	450	4	18	468	0.5	234	1350
MA7	450	5	22.5	472.5	0.5	236.25	1350

Tabel 6.2. Preparare mortar pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca adaos la cantitatea de ciment (continuare)

MA8	450	6	27	477	0.5	238.5	1350
MA9	450	10	45	495	0.5	247.5	1350
Preparare	- amestecare uscată ciment + nanoparticule, 30 secunde, viteză 140±5 rot/minut - amestecare mecanică cu apă 30 minute, viteză 140±5 rot/minut - adăugare nisip 30 secunde în amestecare, viteză 140±5 rot/minut - amestecare 30 secunde, viteză 285±10 rot/minut - pauza 60 secunde - amestecare mecanică 60 secunde, viteză 285±10 rot/minut						
Condiționare	- 24 h în tipare, 90%URA, 20°C, fără lumină - decofrare - 27 zile imersie completă în apă, 20°C, fără lumină - până la testare în condiții laborator, fără lumină						

Mortarele proaspete preparate s-au turnat în tipare metalice, astfel: - prismatice, cu dimensiuni 40x40x160 mm pentru epruvetele destinate determinării densității aparente în stare întărită, rezistențelor mecanice și absorbției de apă prin capilaritate.

- prismatice, în vederea obținerii unor epruvete sub formă de plăci cu grosimea de cca. 10 mm, în vederea debitării epruvetelor cu dimensiuni de 60x45 mm pentru determinarea gradului de alb și hidrofilității.

- circulare, în vederea obținerii epruvetelor sub formă de disc, cu grosimea de cca. 10 mm și diametrul cca. 90 mm, pentru determinarea permeabilității la vapori de apă.

- pentru determinarea rezistenței la uzură, un strat de compozit, cu grosimea de cca. 10 mm, a fost aplicat pe suprafața unor prisme din beton cu dimensiuni de 70x70x60 mm, suprafața stratului de compozit reprezentând suprafața testată la uzură.

- pentru determinarea aderenței la suport, un strat de compozit, cu grosimea de cca. 10 mm, a fost aplicat pe suprafața unor plăci din beton, pe acest strat realizându-se amprentarea unor zone circulare cu diametrul de 50 mm, zone pe care, ulterior s-au lipit ploturile de smulgere.

### 6.2.2. Proprietățile fizico-mecanice ale mortarelor cementoase cu nanoparticule de TiO<sub>2</sub>

#### Lucrabilitatea

Încercarea a fost efectuată conform standardului SR EN 1015-3:2001/A2:2007 [226].

#### Metoda cu masa de imprastiere

Valoarea de curgere este măsurată prin valoarea medie a diametrului unei probe de mortar proaspăt care a fost plasată pe discul unei mese de împrăștiere prin intermediul unui tipar, și un număr

definit de impacturi verticale prin ridicarea mesei de împrăștiere și lasarea acesteia să cadă liber de la o înălțime dată.

### Densitate aparentă mortar proaspăt

Încercarea a fost efectuată conform standardului SR EN EN 1015-6: 2001/A1:2007 [227].

Densitatea aparentă a mortarului proaspăt este determinată ca raportul între masa acestuia și volumul ocupat când este introdus, sau introdus și compactat, într-o manieră stabilă, într-un vas de măsură de capacitate dată.

### Densitate aparentă mortar întărit

Încercarea a fost efectuată conform standardului SR EN 1015-10:2002/A1:2007 [228].

Densitatea aparentă a epruvetei de mortar întărit se determină prin raportul între masa în stare uscată în etuvă și volumul dislocuit când este imersată în apă, în stare saturată.

### Rezistențe mecanice

Încercarea a fost efectuată conform standardului SR EN 1015-11:2002/A1:2007 [229].

Pentru fiecare set de epruvete (3 epruvete pentru fiecare rețetă de mortar) s-au determinat rezistența la întindere prin încovoiere, respectiv rezistența la compresiune, valorile caracteristice acestor parametri exprimându-se ca medie a determinărilor / rețetă de mortar.

Influența conținutului de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  asupra parametrilor evaluați a fost exprimată ca variație a acestora în raport cu mortarul martor (0%  $\text{TiO}_2$ ), astfel (Ec. 28-31):

- în cazul introducerii nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  ca substituent a unei părți din masa cimentului

$$PR_{ti} = \frac{R_{ti}^{martor} - R_{ti}^{\%TiO_2}}{R_{ti}^{martor}} * 100 (\%) \quad (28)$$

$$PR_c = \frac{R_c^{martor} - R_c^{\%TiO_2}}{R_c^{martor}} * 100 (\%) \quad (29)$$

- în cazul introducerii nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  ca adaos la cantitatea de ciment

$$CreștereR_{ti} = \frac{R_{ti}^{\%TiO_2} - R_{ti}^{martor}}{R_{ti}^{martor}} * 100 (\%) \quad (30)$$

$$CreștereR_c = \frac{R_c^{martor} - R_c^{\%TiO_2}}{R_c^{martor}} * 100 (\%) \quad (31)$$

unde:  $PR_{ti}$  – reducerea rezistenței la întindere prin încovoiere, în raport cu martorul (%)

$PR_c$  – reducerea rezistenței la compresiune, în raport cu martorul (%)

Creștere $R_{ti}$  – creșterea rezistenței la întindere prin încovoiere, în raport cu martorul (%)

Creștere $R_c$  – creșterea rezistenței la compresiune, în raport cu martorul (%)

$R_{ti}^{martor}$  – rezistența la întindere prin încovoiere a mortarului cu 0% conținut  $TiO_2$

$R_{ti}^{\%TiO_2}$  – rezistența la întindere prin încovoiere a mortarului cu % conținut  $TiO_2$

$R_c^{martor}$  – rezistența la compresiune a mortarului cu 0% conținut  $TiO_2$

$R_c^{\%TiO_2}$  – rezistența la compresiune a mortarului cu % conținut  $TiO_2$

Influența vârstei de testare s-a cuantificat prin calculul procentului de rezistență la întindere prin încovoiere, respectiv la compresiune, atins la vârsta de 7 zile, în raport cu rezistența mecanică înregistrată la vârsta de 28 de zile, pentru fiecare rețetă de mortar în parte (Ec. 32).

$$\% \text{ din rez la 28 zile atins la 7 zile} = \frac{R_{m,7}^{\%TiO_2}}{R_{m,28}^{\%TiO_2}} * 100 (\%) \quad (32)$$

unde:

$R_{m,7}^{\%TiO_2}$  – rezistența la întindere prin încovoiere respectiv la compresiune, a mortarului cu % conținut  $TiO_2$ , înregistrată prin testare la vârsta de 7 zile

$R_{m,28}^{\%TiO_2}$  – rezistența la întindere prin încovoiere respectiv la compresiune, a mortarului cu % conținut  $TiO_2$ , înregistrată prin testare la vârsta de 28 zile

### **Aderența la suport de beton**

Încercarea a fost efectuată conform standardului SR EN 1015-12: 2016 [230].

Aderența prin tracțiune a adezivului și a stratului de bază la materialul termoizolant este determinată prin exercitarea unui efort direct perpendicular pe suprafața adezivului sau a stratului de bază. Efortul de tracțiune este exercitat cu ajutorul unei plăci rigide fixată cu rășină epoxi pe suprafața de încercare constituită din adeziv sau strat de bază.

### **Absorbție de apă prin capilaritate**

Încercarea a fost efectuată conform standardului SR EN 1015-18: 2003 [222].

Coefficientul de absorbție a apei datorată acțiunii capilare se masoară pe epruvete de mortar prismatice, în condiții stabilite, la presiune atmosferică. După uscare până la masă constantă, o față a epruvetei se imersează în 5 – 10 mm apă pe o perioadă de timp specificată. Se determină deci, creșterea de masă.

### **Grad de alb**

Metoda constă în măsurarea parametrului cu ajutorul unui leucometru portabil tip WSB-1, pe probele expuse la lumină naturală, în condiții de laborator, conform capitolului 5.2.

## Hidrofilitatea suprafeței

Se determină absorbția de apă la suprafața a epruvetei, ca indicator indirect al hidrofilității acesteia.

Epruvetele se usucă la masă constantă, se expun 16 h la UV (intensitate luminoasă de 405 lux) după care se începe testarea.

Suprafața pentru testare a epruvetei uscată și expusă la UV, se așează cu o înclinare de 10° față de verticală. De la o distanță de 30 cm se pulverizează, la interval de 2 minute, câte 5 ml apă distilată, până se ajunge la un volum de apă cumulat de 50 ml. După fiecare pas al testării (după fiecare pulverizare de 5 ml apă distilată) se cântărește epruveta și se determină absorbția de apă la suprafața.

Metoda de lucru este prezentată în Diagrama de testare pentru evaluarea hidrofilității prin absorbția de apă la suprafața, Fig. 6.1.

Se calculează absorbția de apă la suprafața, viteza procesului de absorbție a apei, indicele de evoluție și indicele de eficiență a nanoparticulelor conform capitolului 5.2.

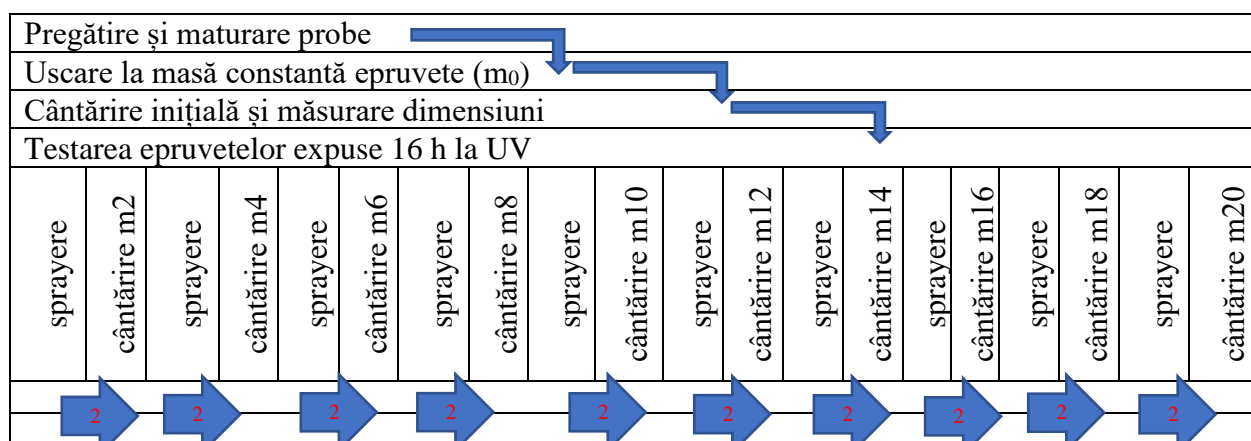


Fig. 6.1. Diagrama de testare pentru evaluarea hidrofilității prin absorbția de apă la suprafața la 16h expunere la UV

## Rezistența la uzură

Încercarea a fost efectuată conform standardului SR EN 13892-3:2015 [231].

Se amplasează cuburile pe discul abraziv Böhme, pe pista de încercare pe care este presărat un abraziv standard, discul fiind rotit și epruvetele supuse unei încărcări abrazive de  $(294 \pm 3)$  N pentru un număr indicat de cicluri.

Uzura este determinată ca pierdere din volumul/înălțimea epruvetei. O reducere a pierderii de volum odată cu introducerea în matricea compozită a nanoparticulelor de  $TiO_2$  semnifică o creștere a rezistenței la uzură, în raport cu proba martor (Ec. 33).

$$\text{Reducerea pierderii de volum} = \frac{PV_{\text{martor}} - PV_{\%TiO_2}}{PV_{\text{martor}}} * 100 (\%) \quad (33)$$

unde:  $PV_{\%TiO_2}$  – pierdere de volum înregistrată pentru proba cu % nano- $TiO_2$  conținut în masa,  $mm^3$

$PV_{\text{martor}}$  – pierdere de volum înregistrată pentru proba martor, cu 0% nano- $TiO_2$  conținut în masă,  $mm^3$

### Permeabilitate la vapori de apă

Încercarea a fost efectuată conform standardului SR EN ISO 7783:2012 [232].

Pe baza indicatorilor determinați, se poate realiza o încadrare în clase de permeabilitate la vapori de apă, prin asimilare cu SR EN 15824:2017, (tab. 6.3.) [233].

Tab. 6.3. Clasificarea în funcție de permeabilitatea la vapori de apă

Clasa		Viteza de transmisie a vaporilor $V$ ( $g/m^2 \cdot d$ )	Grosime strat de aer echivalent $s_d$ (m)
V1	mare	$V > 150$	$S_d < 0.14$
V2	medie	$15 < V < 150$	$0.14 \leq S_d < 1.4$
V3	scazuta	$V \leq 15$	$S_d \geq 1.4$

## 6.3. Rezultate și discuții

### 6.3.1. Proprietățile fizico-mecanice ale mortarelor cementoase cu nanoparticule de $TiO_2$

Prepararea mortarelor cementoase cu conținut de nanoparticule de  $TiO_2$  s-a efectuat în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $TiO_2$  ca substituent a unei părți din masa cimentului (tabel 6.1.) și în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $TiO_2$  ca adaos la cantitatea de ciment (tabel 6.2).

#### Lucrabilitate

În figurile 6.2., 6.3. și 6.4., se observă că, așa cum era de așteptat și în conformitate cu specificațiile din literatura de specialitate [186], [195], lucrabilitatea mortarelor se reduce pe măsură ce conținutul de nanoparticule de  $TiO_2$  crește, atât în cazul introducerii acestora ca substituent al unei părți de ciment, cât și în cazul introducerii ca adaos în matricea compozită cementoasă.

Acest comportament este motivat de specificitatea nanoparticulelor în stare uscată, care sunt caracterizate de densitate redusă, respectiv volum mare și aviditate de apă.



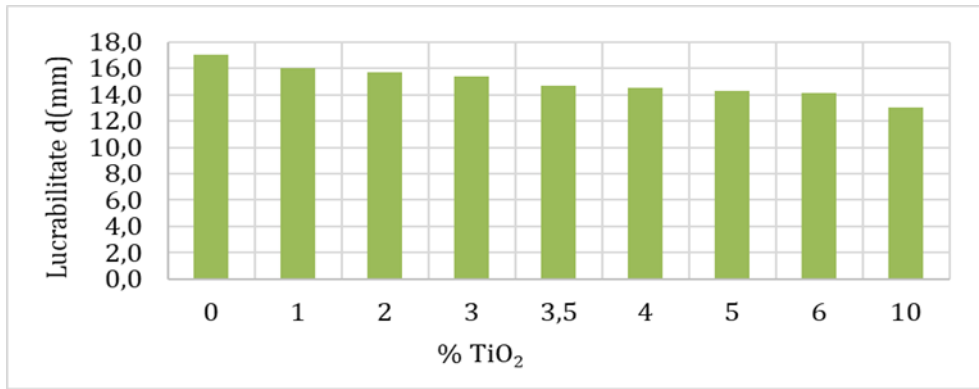


Fig. 6.2. Lucrabilitatea mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca substituent a unei părți din masa cimentului

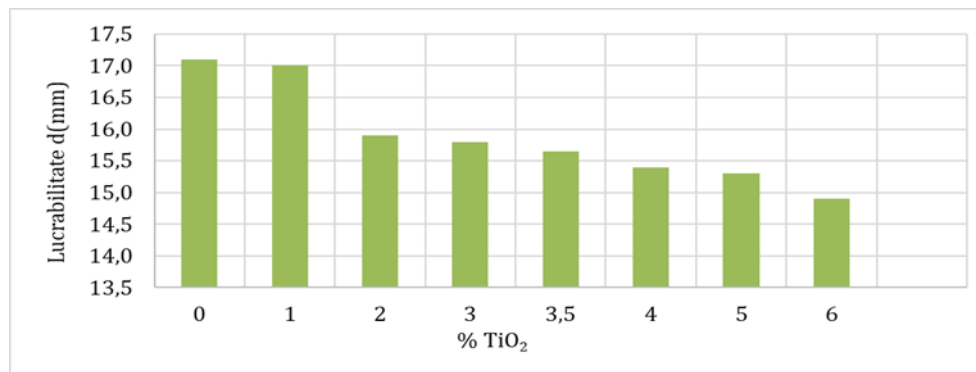


Fig. 6.3. Lucrabilitatea mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca adaos la cantitatea de ciment

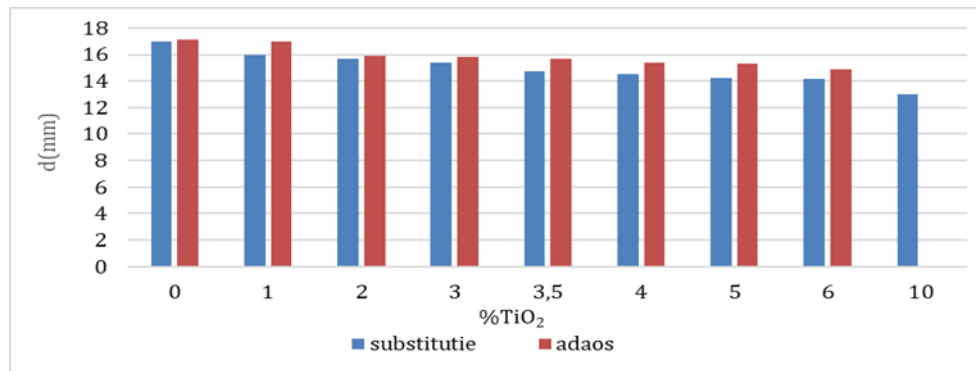


Fig. 6.4. Influența modului de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> în matricea cimentoasă, asupra lucrabilității

### Densitate aparentă mortar proaspăt

Rezultatele experimentale privind densitatea aparentă a mortarului proaspăt ne arată că nu se poate identifica un trend crescător sau descrescător al valorilor înregistrate, nici în cazul introducerii nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca substituent al unei părți de ciment (fig. 6.5.), nici în cazul introducerii acestora ca adaos în matricea compozită cimentoasă (fig. 6.6.). Acest comportament nu poate fi

motivată altfel decât prin eterogenitatea gradului de omogenitate a compozitelor, respectiv, prin distribuția nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  în masa cimentoasă.

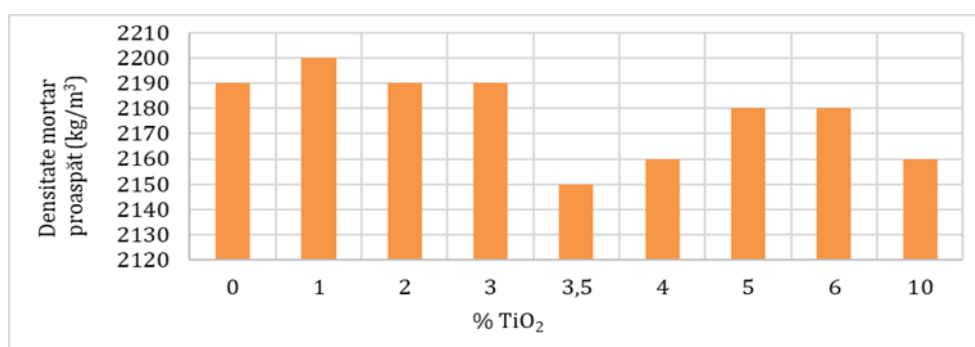


Fig. 6.5. Densitatea aparentă în stare proaspătă a mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  ca substituent a unei părți din masa cimentului

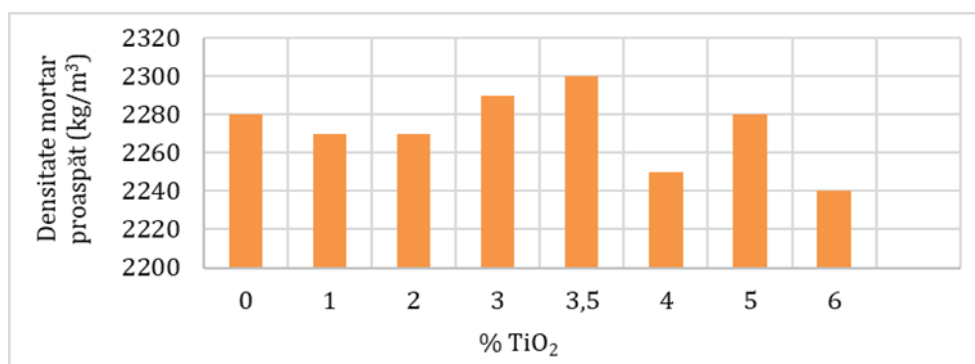


Fig. 6.6. Densitatea aparentă în stare proaspătă a mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  ca adaos la cantitatea de ciment

Rezultatele experimentale indică totuși elocvent o creștere a densității aparente în stare proaspătă a mortarelor în care nanoparticulele fotosensibile au fost introduse ca adaos (fig. 6.7.).

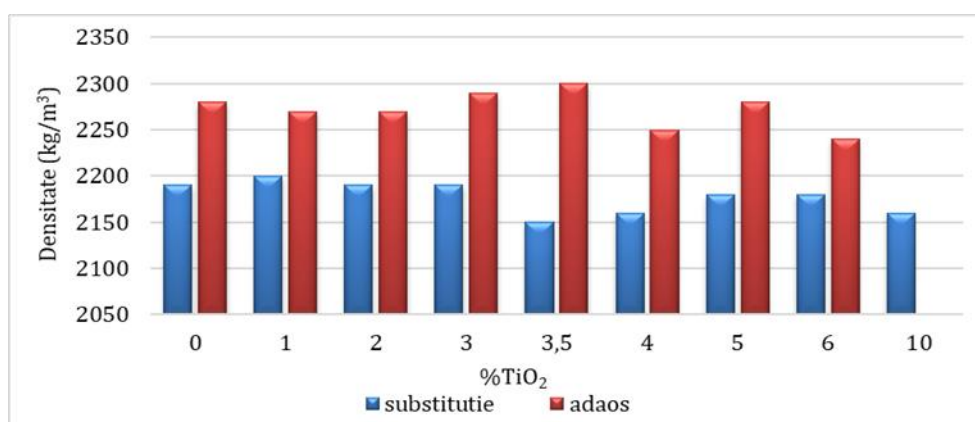


Fig. 6.7. Influența modului de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  în matricea cimentoasă, asupra densității aparente în stare proaspătă

## Densitate aparentă mortar întărit

Rezultatele privind determinarea densității aparente pe mortar întărit sunt prezentate în figurile 6.8. și 6.9.

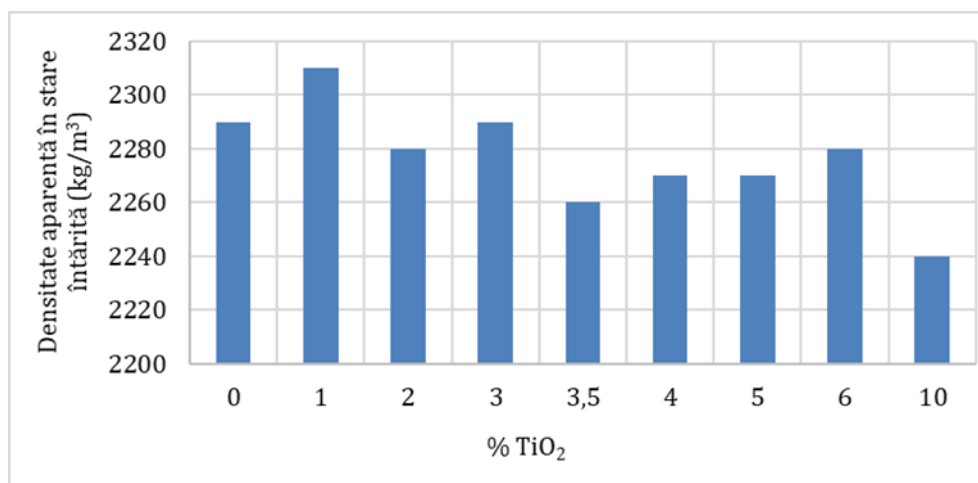


Fig. 6.8. Densitatea aparentă în stare în stare întărită, la 28 zile, a mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca substituent a unei părți din masa cimentului

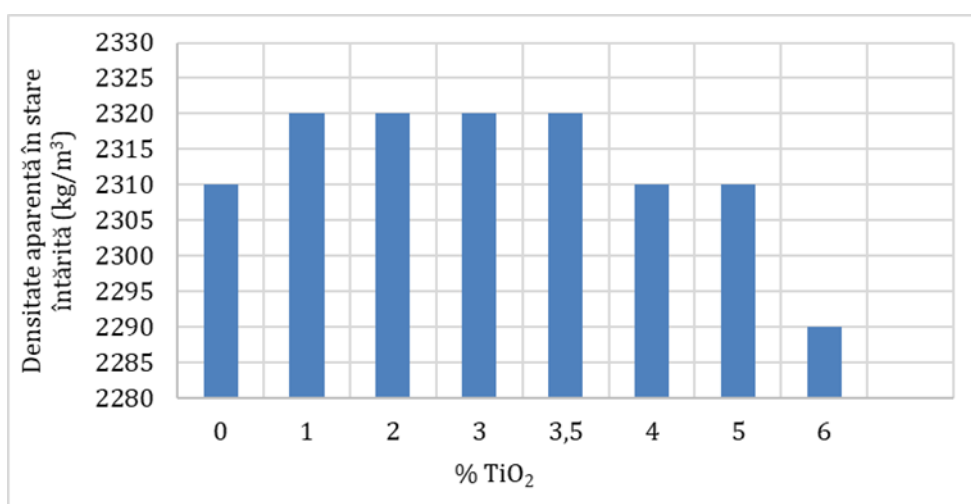


Fig. 6.9. Densitatea aparentă în stare în stare întărită, la 28 zile, a mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca adaos la cantitatea de ciment

La fel ca și în cazul determinării densității aparente a mortarului în stare proaspătă, observăm că nu se poate identifica un trend crescător sau descrescător al valorilor înregistrate, nici în cazul introducerii nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca substituent al unei părți de ciment, nici în cazul introducerii acestora ca adaos în matricea compozită cimentoasă. Explicația ar fi și în acest caz eterogenitatea gradului de omogenitate a compozitelor, respectiv, distribuția nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> în masa cimentoasă precum și gradul de umplere a porilor cu aceste nanoparticule.

În cazul utilizării nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca adaos (cantitatea de ciment și nisip poligranular fiind continuu constantă) (fig. 6.9.), se observă o ușoară scădere a densității aparente în stare întărită a

compozitelor cu minim 4%  $\text{TiO}_2$ , ceea ce ar putea indica, în corelație cu specificațiile din literatura de specialitate, dificultatea realizării unei distribuții omogene a nanoparticulelor în matricea compozită, respectiv, posibilitatea existenței unor zone de aglomerare a nanoparticulelor, concomitent cu zone caracterizate de o porozitate crescută [199].

Rezultatele experimentale indică totuși elocvent o creștere a densității aparente în stare întărită a mortarelor în care nanoparticulele de  $\text{TiO}_2$  au fost introduse ca adaos (fig. 6.10.).

Această constatare poate fi pusă pe seama unei mai bune distribuții a nanoparticulelor, concomitent cu repartizarea lor în porii matricii cementoase, rezultând astfel o densificare a materialului.

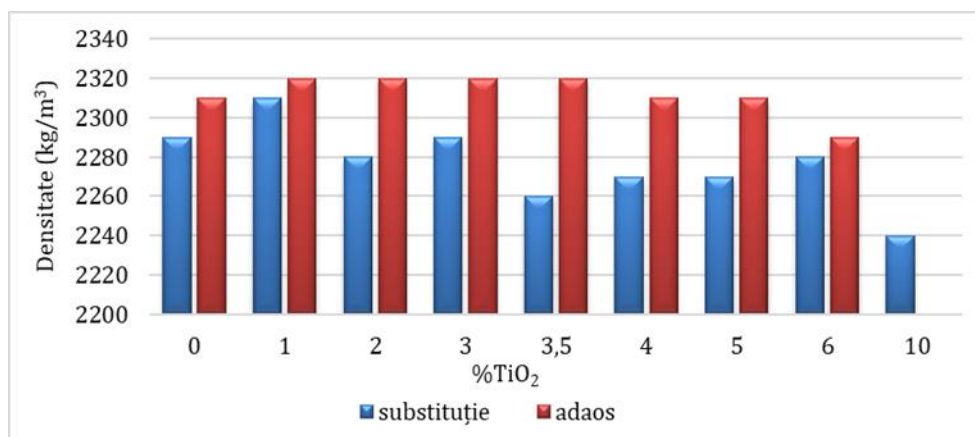


Fig. 6.10. Influența modului de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  în matricea cementoasă, asupra densității aparente în stare întărită

### Rezistențe mecanice

S-au determinat rezistențele la întindere prin încovoiere,  $R_{ti}$ , rezistențele la compresiune,  $R_c$ , la 7 zile și la 28 de zile, a mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  ca substituent a unei părți din masa cimentului (fig. 6.11.- fig. 6.14.), precum și rezistențele la întindere prin încovoiere,  $R_{ti}$ , rezistențele la compresiune,  $R_c$ , la 7 zile și la 28 de zile, a mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  ca adaos la cantitatea de ciment (fig. 6.15.- fig. 6.18.).

În cazul mortarelor în care nanoparticulele s-au introdus ca substituent al unei părți din ciment rezistența la întindere prin încovoiere înregistrată la vârsta de 7 zile scade pe măsură ce cantitatea de ciment substituită cu nanoparticule crește. Comparativ cu proba martor (0%  $\text{TiO}_2$ ), reducerea rezistenței la întindere prin încovoiere este minim 0,3% (proba 1%  $\text{TiO}_2$ ) și maxim 29,1% (proba cu 10%  $\text{TiO}_2$ ). Această scădere nu are loc în mod direct proporțional cu cantitatea de ciment substituită. Se observă un domeniu relativ de palier în ceea ce privește reducerea rezistenței la întindere la încovoiere înregistrat pentru rețetele de mortare în care 2% - 5% (PRti 12%-16%) din cantitatea de

ciment s-a substituit cu nanoparticule, după care reducerea rezistenței este raltiv bruscă ( $PR_{Ti} > 20\%$ ), (fig. 6.11.).

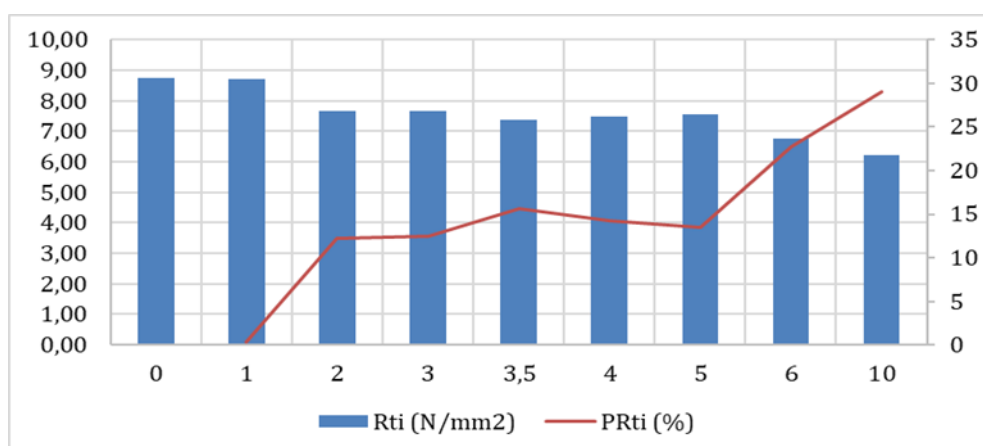


Fig. 6.11. Rezistența la întindere prin încovoiere, **Rti, la 7 zile**, a mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $TiO_2$  ca substituent a unei părți din masa cimentului

Testarea la vârsta de 28 de zile prezintă un trend asemănător cu cel observat la epruvetele testate la 7 zile (fig. 6.12.).

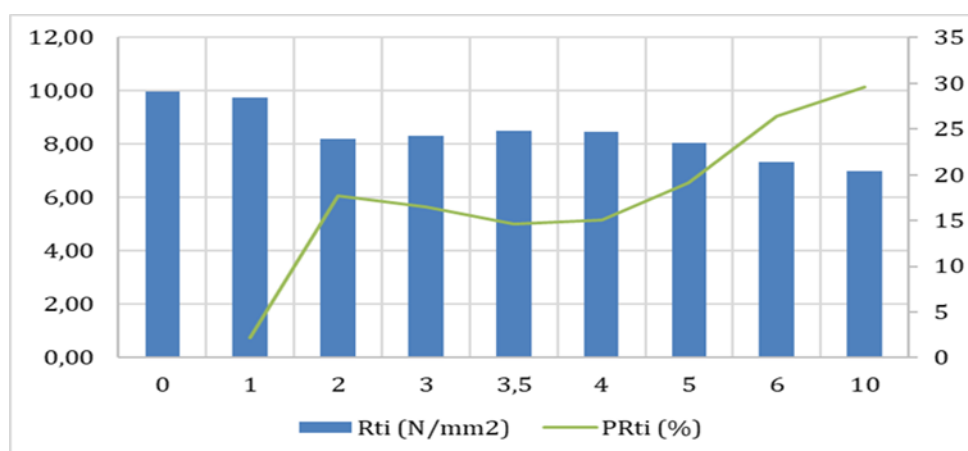


Fig. 6.12. Rezistența la întindere prin încovoiere, **Rti, la 28 zile**, a mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $TiO_2$  ca substituent a unei părți din masa cimentului

În ceea ce privește rezistența la compresiune a compozitelor cementoase în care nanoparticulele s-au introdus ca substituent al unei părți din ciment, testarea la vârsta de 7 zile nu a reușit să evidențieze o tendință crescătoare sau descrescătoare a parametrului urmărit în funcție de cantitatea de ciment substituită cu nanoparticule (fig. 6.13.).

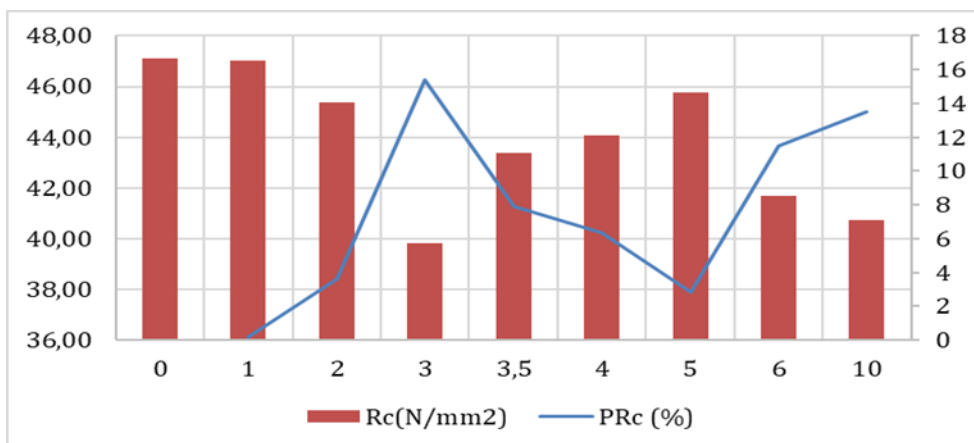


Fig. 6.13. Rezistența la compresiune, **Rc, la 7 zile**, a mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca substituent a unei părți din masa cimentului

Se poate spune doar că introducerea nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca substituent al unei părți de ciment determină o scădere a rezistenței la compresiune. În schimb, rezultatele înregistrate pentru testarea la vârsta de 28 zile au indicat clar reducerea rezistenței la compresiune odată cu creșterea cantității de ciment substituită cu nanoparticule (fig. 6.14.).

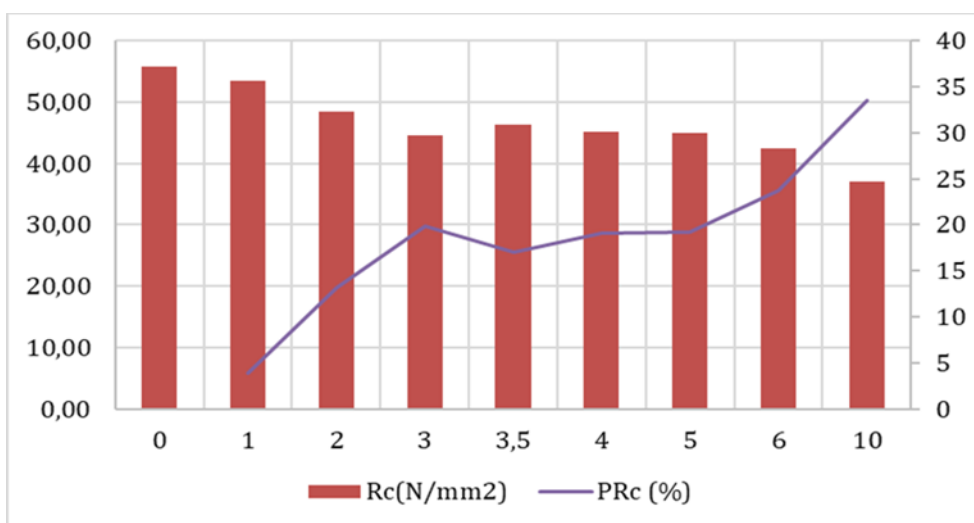


Fig. 6.14. Rezistența la compresiune, **Rc, la 28 zile**, a mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca substituent a unei părți din masa cimentului

Se observă din nou o zonă de palier în ceea ce privește reducerea rezistenței la compresiune în domeniul 2% - 5% din cantitatea de ciment s-a substituit cu nanoparticule (PRc 13% – 19%), respectiv, o scădere bruscă a parametrului urmărit pentru cantități de ciment peste 5% substituite cu nanoparticule (PRc >23%).

În cazul mortarelor în care nanoparticulele s-au introdus ca adaos, rezistența la întindere prin încovoiere înregistrată la vârsta de 7 zile nu este puternic influențată, se observă o ușoară creștere a

parametrului, această creștere fiind de maxim 6,1% comparativ cu martorul (0% TiO<sub>2</sub>), respectiv o reducere a rezistenței la întindere prin încovoiere (cu 5,7% comparativ cu martorul) în cazul mortarului preparat cu adaos de 6% nanoparticule TiO<sub>2</sub>.

Aceste variații relativ reduse ale rezistenței la întindere prin încovoiere pot fi puse pe de o parte pe seama aportului de nano-TiO<sub>2</sub>, dar, concomitent, și pe seama omogenității caracteristice a mortarelor, respectiv a distribuției nanoparticulelor în matrice (fig. 6.15.).

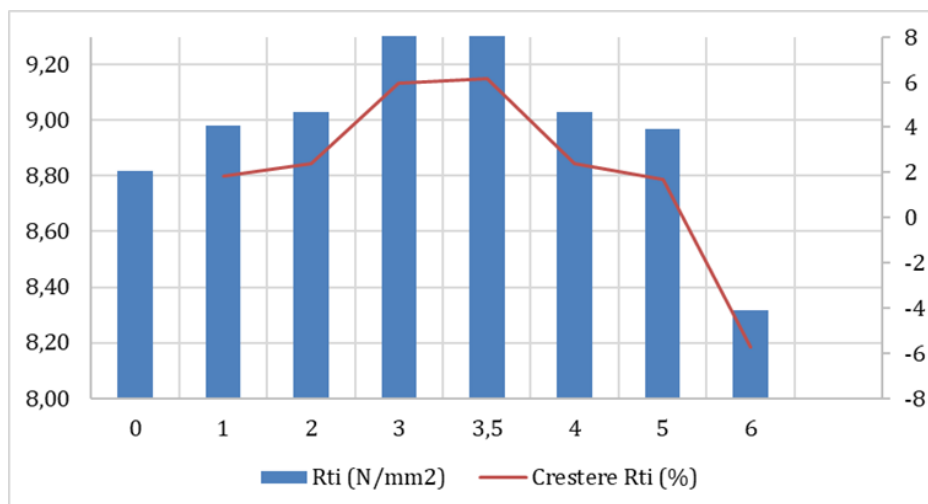


Fig. 6.15. Rezistența la întindere prin încovoiere, **R<sub>ti</sub>**, la 7 zile, a mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca adaos la cantitatea de ciment

Rezultatele înregistrate însă la testarea la vârsta de 28 zile indică o comportare gaussiană a rezistenței la întindere prin încovoiere. Astfel, un adaos de 1-4% nano-TiO<sub>2</sub> determină creșterea parametrului, cu maxime în domeniul 3%-4% nano-TiO<sub>2</sub>, pe când adaosuri de 5-6% nano-TiO<sub>2</sub> determină scăderea rezistenței la întindere prin încovoiere, comparativ cu martorul (0% TiO<sub>2</sub>) (fig. 6.16.).

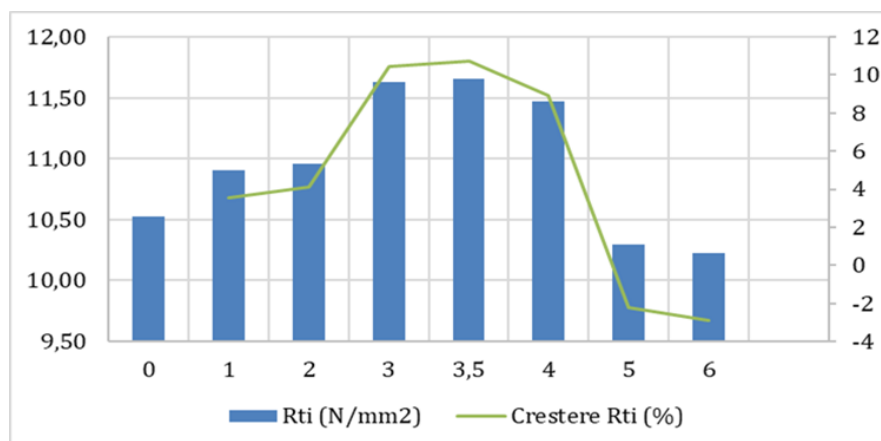


Fig. 6.16. Rezistența la întindere prin încovoiere, **R<sub>ti</sub>**, la 28 zile, a mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca adaos la cantitatea de ciment

În ceea ce privește rezistența la compresiune a mortarelor în care nanoparticulele s-au introdus ca adaos, comportamentul de tip gaussian se observă la testarea timpurie a epruvetelor (7 zile), cu maxime înregistrate în domeniul 2-4% nano-TiO<sub>2</sub>, remarcându-se că din acest punct de vedere, o cantitate de nano-TiO<sub>2</sub> utilizată ca adaos, peste 4% (raportat la masa cimentului) nu se motivează (fig. 6.17.).

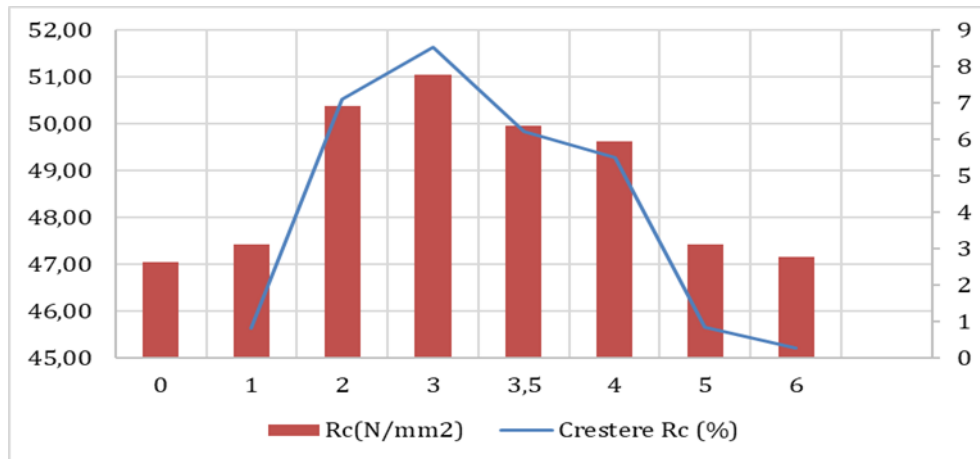


Fig. 6.17. Rezistența la compresiune, **Rc, la 7 zile**, a mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca adaos la cantitatea de ciment

Rezultatele experimentale înregistrate în cazul testării la 28 de zile, nu indică variații majore ale rezistenței la compresiune, comparativ cu martorul, evidențiindu-se creșteri/scăderi ale parametrului, mai mici de 10% (fig. 6.18.).

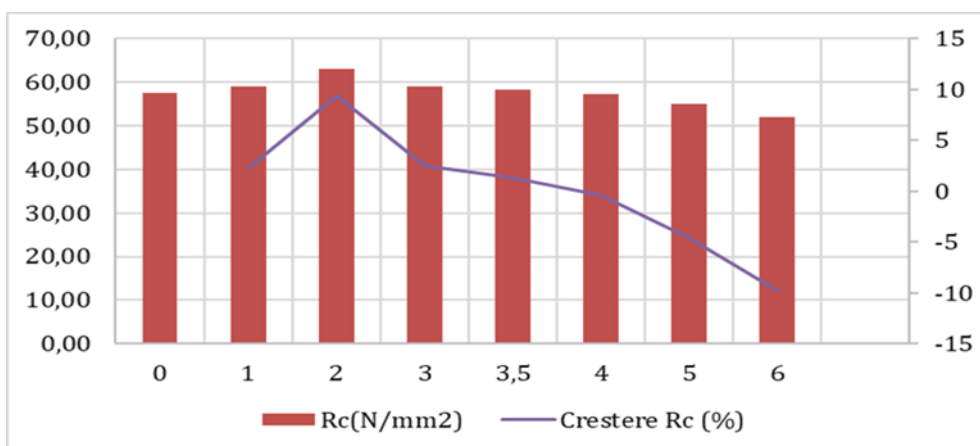


Fig. 6.18. Rezistența la compresiune, **Rc, la 28 zile**, a mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca adaos la cantitatea de ciment

Acest comportament de creștere a rezistențelor la compresiune timpurie, (7 zile) este în concordanță cu alte specificații ale literaturii de specialitate [195, 197, 199], care apreciază o influență a nanoparticulelor în ceea ce privește grăbirea proceselor de hidratare-hidroliză ale cimentului.



Dacă se analizează influența modului de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  în matricea cementoasă, asupra rezistenței la întindere prin încovoiere, respectiv rezistenței la compresiune, se observă că, utilizarea ca adaos este mult mai favorabilă, valorile înregistrate fiind superioare celor înregistrate în cazul utilizării nano- $\text{TiO}_2$  ca substituent al cimentului, atât în cazul testării la 7 zile, cât și la 28 de zile (fig. 6.19. – fig.6.22.).

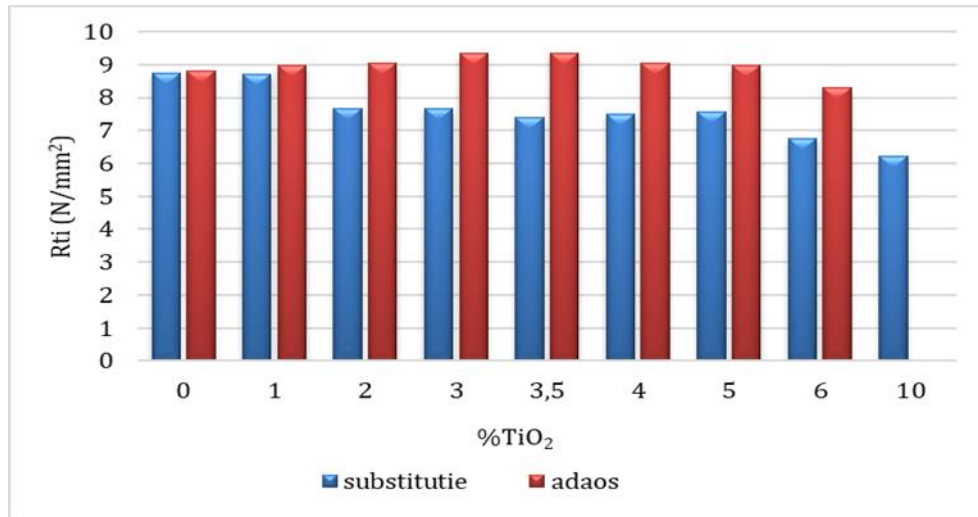


Fig. 6.19. Influența modului de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  în matricea cementoasă, asupra rezistenței la întindere prin încovoiere la vârsta de 7 zile

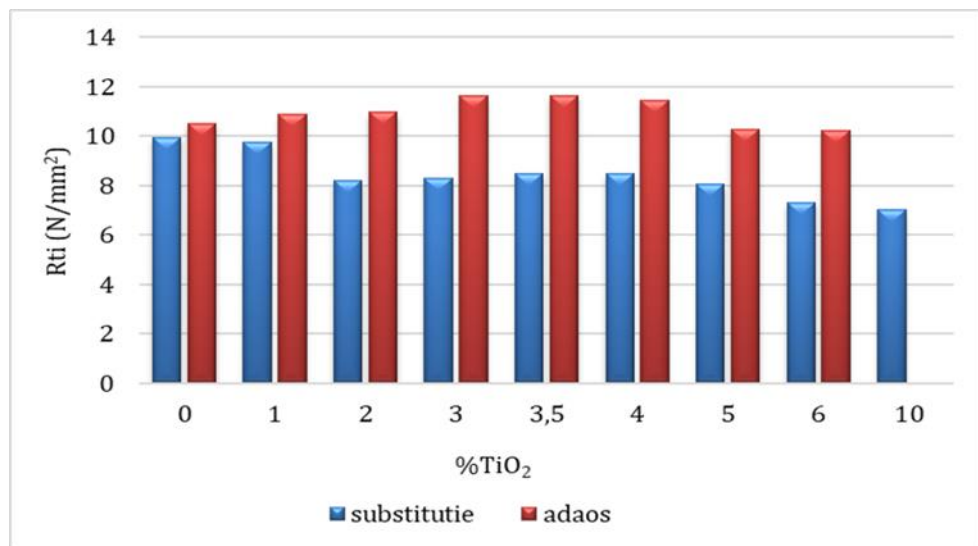


Fig. 6.20. Influența modului de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  în matricea cementoasă, asupra rezistenței la întindere prin încovoiere la vârsta de 28 zile

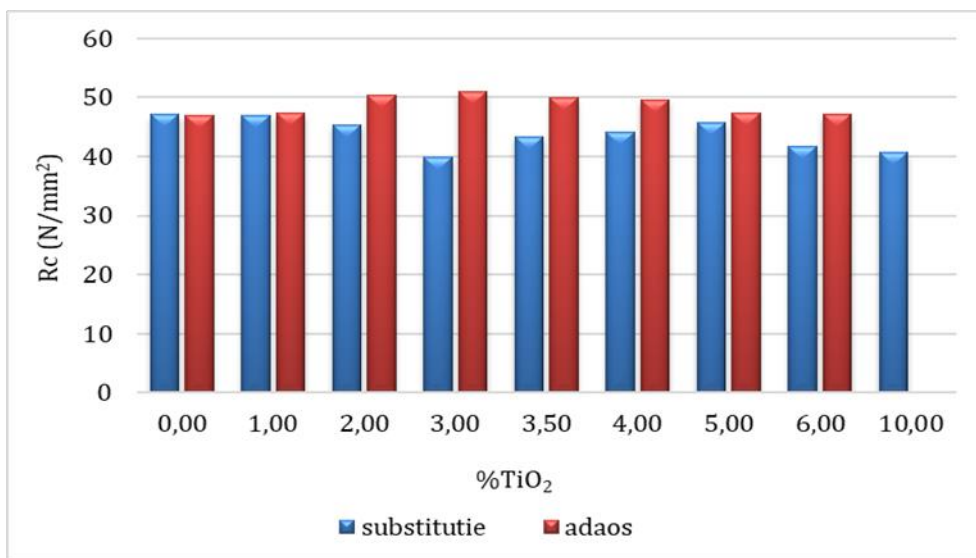


Fig. 6.21. Influența modului de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> în matricea cimentoasă, asupra rezistenței la compresiune la vârsta de 7 zile

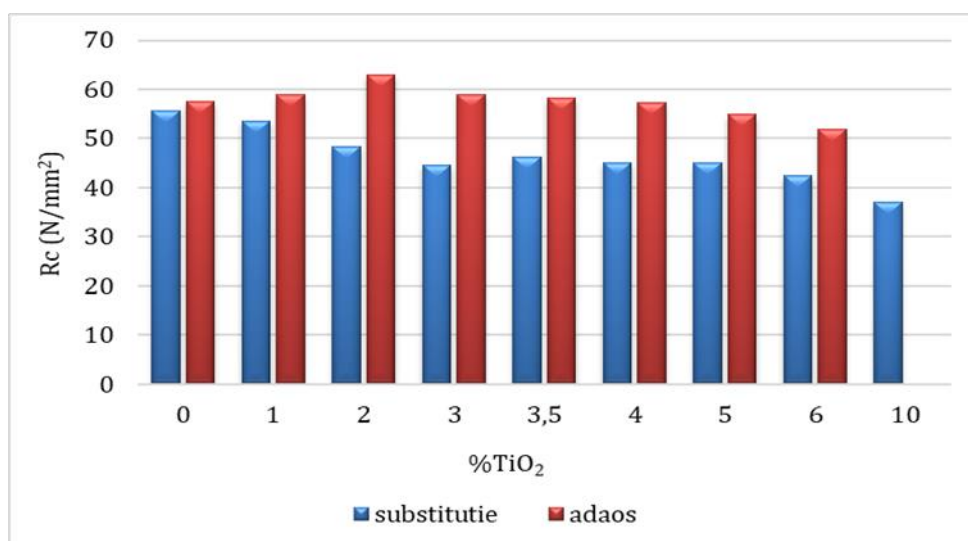


Fig. 6.22. Influența modului de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> în matricea cimentoasă, asupra rezistenței la compresiune la vârsta de 28 zile

În sprijinul evidențierii influenței nano-TiO<sub>2</sub> asupra grabirii proceselor de hidratare - hidroliză a cimentului, s-a calculat procentul de rezistență mecanică atins la vârsta de 7 zile, raportat la parametrul corespunzător înregistrat la vârsta de 28 de zile (tab. 6.4.).

Tabel 6.4. Procent din rezistențele mecanice la 28 de zile, atins la 7 zile

%TiO <sub>2</sub>	Cod turnare	% din R <sub>ti</sub> la 28 zile atins la 7 zile (%)	% din R <sub>c</sub> la 28 zile atins la 7 zile (%)	Cod turnare	% din R <sub>ti</sub> la 28 zile atins la 7 zile (%)	% din R <sub>c</sub> la 28 zile atins la 7 zile (%)
	condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO <sub>2</sub> ca substituent a unei părți din masa cimentului			condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO <sub>2</sub> ca adaos la cantitatea de ciment		
0	M1	87.8	84.5	MA1	83.8	81.7
1	M2	89.6	87.8	MA2	82.4	80.6
2	M3	93.7	93.8	MA3	82.4	80.0
3	M4	92.1	89.2	MA4	80.4	86.5
3.5	M5	86.8	93.8	MA5	80.3	85.7
4	M6	88.6	97.8	MA6	78.7	86.6
5	M7	94.0	≈ 100	MA7	87.1	86.4
6	M8	92.3	98.1	MA8	81.3	90.7
10	M9	88.5	≈ 100			

S-a observat că în cazul introducerii nano-TiO<sub>2</sub> ca substituent al unei părți din ciment, la 7 zile se atinge minim 88% din rezistența la întindere prin încovoiere și minim 87% din rezistența la compresiune, ținând cont de faptul că în cazul matorului se atinge 87,8% R<sub>ti</sub>, respectiv 84,5 R<sub>c</sub> (tab. 6.4., fig. 6.23.. și fig. 6.24.).

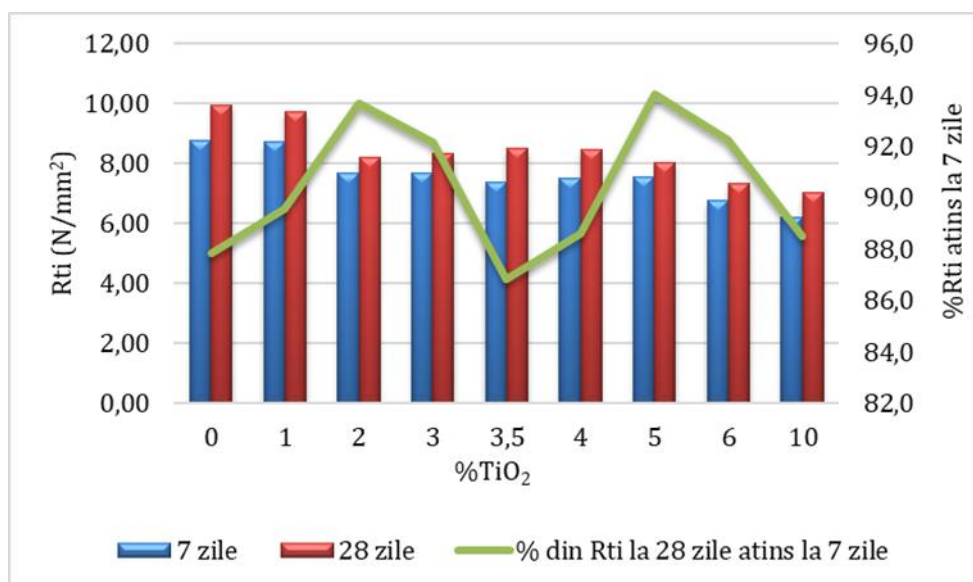


Fig. 6.23. Influența vârstei de testare asupra evoluției rezistenței la întindere prin încovoiere, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca substituent a unei părți din masa cimentului

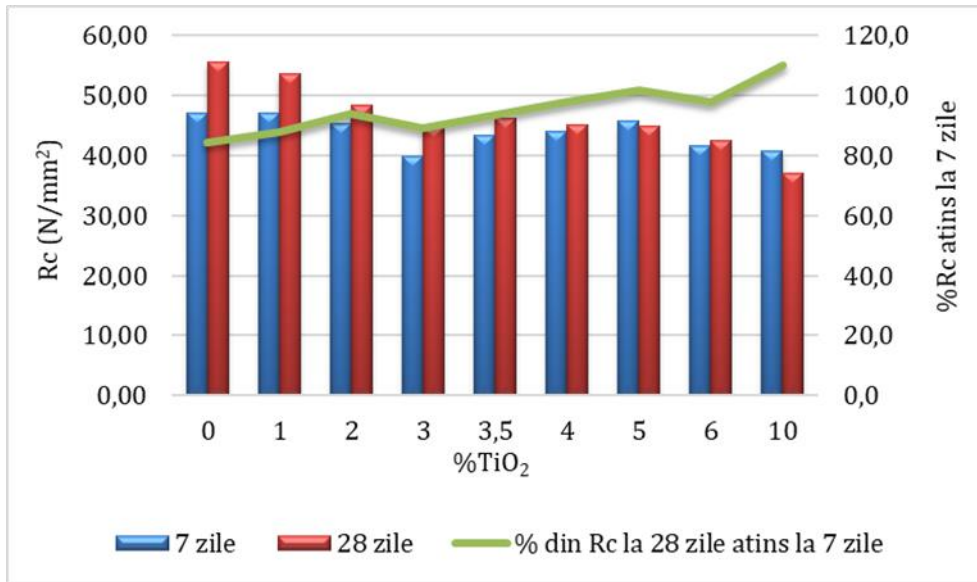


Fig. 6.24. Influența vârstei de testare asupra evoluției rezistenței la compresiune, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca substituent a unei părți din masa cimentului

În cazul introducerii nano-TiO<sub>2</sub> ca adaos, rezistența la întindere prin încovoiere înregistrată la 7 zile reprezintă un procent mai mic decât în cazul matorului (tab. 6.4., fig. 6.25.).

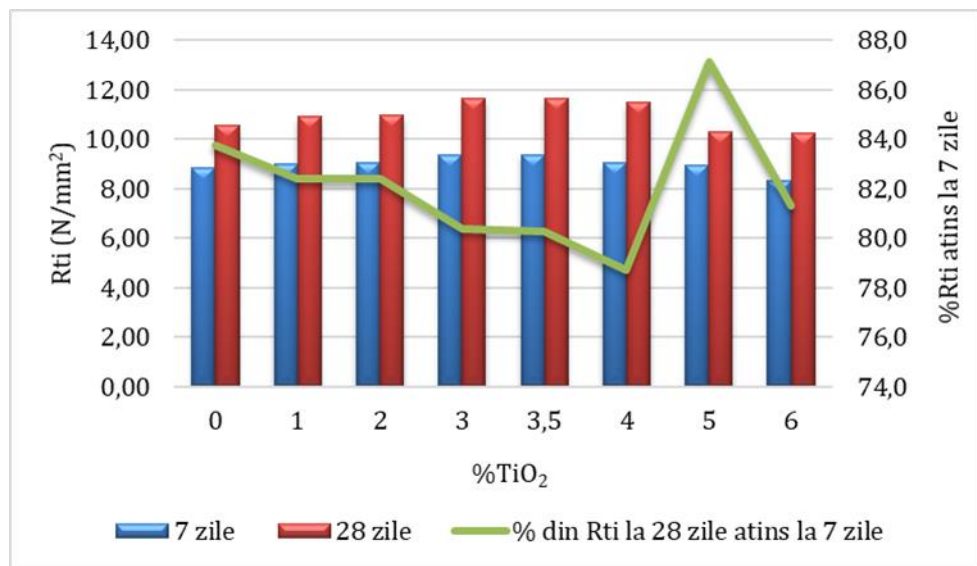


Fig. 6.25. Influența vârstei de testare asupra evoluției rezistenței la întindere prin încovoiere, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca adaos la cantitatea de ciment

În cazul rezistenței la compresiune, probele cu 1% și 2% adaos de nano-TiO<sub>2</sub> prezintă valori mai reduse în ceea ce privește gradul de realizare a rezistenței finale, dar mortarele cu 3-6% adaos nano-TiO<sub>2</sub> indică atingerea, la 7 zile, a minim 85% din rezistența la compresiune finală (tab. 6.4., fig. 6.26.).

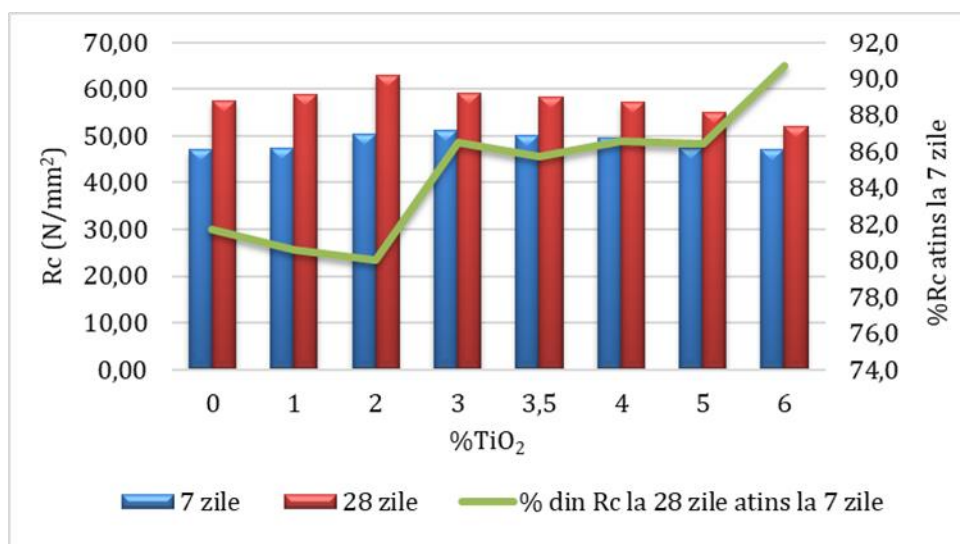


Fig. 6.26. Influența vârstei de testare asupra evoluției rezistenței la compresiune, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca adaos la cantitatea de ciment

În concluzie, pe baza tuturor rezultatelor obținute experimental, se apreciază că este favorabilă introducerea nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> în mortare pe bază de ciment alb, ca adaos, în cantități cuprinse în intervalul 1% - 4% (în raport cu cantitatea de ciment utilizată), cu observația că, așa cum era de așteptat, utilizarea nano-TiO<sub>2</sub> ca substituent a cimentului nu este favorabilă, nanoparticulele contribuind doar ca eventual catalizator al reacțiilor de hidrarare –hidroliză, dar neavând o funcție directă, cantitativă, ca formator a compușilor mineralogici specifici care contribuie la întărirea matricilor cementoase – compuși de hidratare–hidroliză specifici cimentului. Altfel spus, nanoparticulele nu preiau și calitatea de formator al compușilor mineralogici pe care o au granulele de ciment.

### Aderența la suport de beton

Rezultatele determinării aderențelor la suport de beton a mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca substituent a unei părți din masa cimentului, cât în condițiile introducerii nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca adaos la cantitatea de ciment, sunt prezentate în tabelul 6.5. și figura 6.27., respectiv în tabelul 6.6. și figura 6.28.

În figura 6.29. este reprezentată influența modului de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> în matricea cementoasă, asupra aderenței la suport de beton. Astfel se observă că existența nano-TiO<sub>2</sub> în matricea compozită, indiferent dacă sunt introduse ca substituție a cimentului, sau ca adaos, induce scăderea performanțelor de aderență la suport din beton. Acest lucru poate fi pus pe seama modificărilor aduse de nano-TiO<sub>2</sub> asupra proprietăților mortarului proaspăt.

Tabel 6.5. Aderența la suport de beton a mortarelor, în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  ca substituent a unei părți din masa cimentului

Cod turnare	% $\text{TiO}_2$	$\sigma$ (N/mm <sup>2</sup> )	Reducere față de martor (%)
M1	0	2.19	
M2	1	1.46	33.2
M3	2	1.25	43.0
M4	3	1.23	43.9
M5	3.5	1.14	47.9
M6	4	1.10	49.7
M7	5	0.80	63.3
M8	6	0.79	64.1
M9	10	0.78	64.3

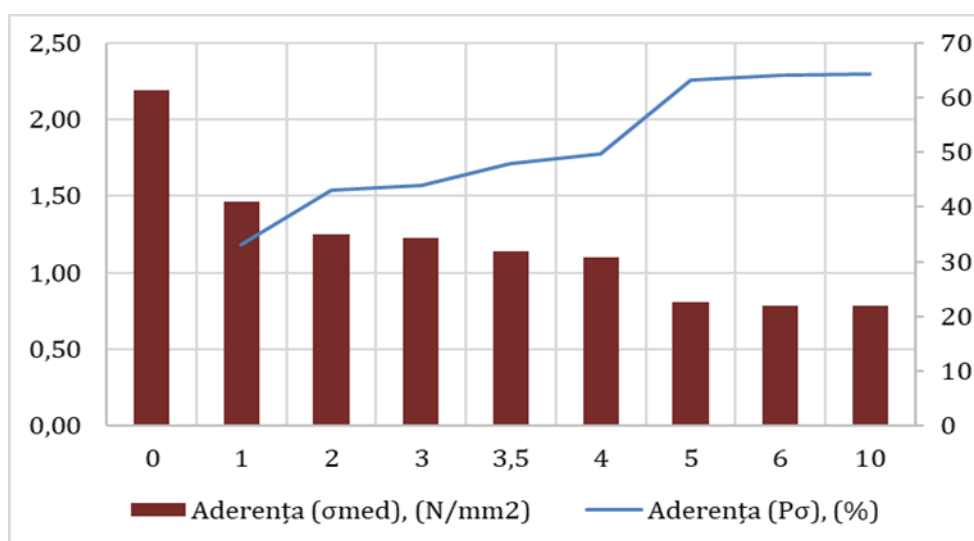


Fig. 6.27. Aderența la suport de beton a mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  ca substituent a unei părți din masa cimentului

Tabel 6.6. Aderența la suport de beton a mortarelor, în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  ca adaos la cantitatea de ciment

Cod turnare	% $\text{TiO}_2$	$\sigma$ (N/mm <sup>2</sup> )	Reducere față de martor (%)
MA1	0	2.22	
MA2	1	1.50	32.4
MA3	2	1.30	41.3
MA4	3	1.27	43.0
MA5	3.5	1.18	46.9
MA6	4	1.12	49.5
MA7	5	1.01	54.4
MA8	6	0.95	57.3

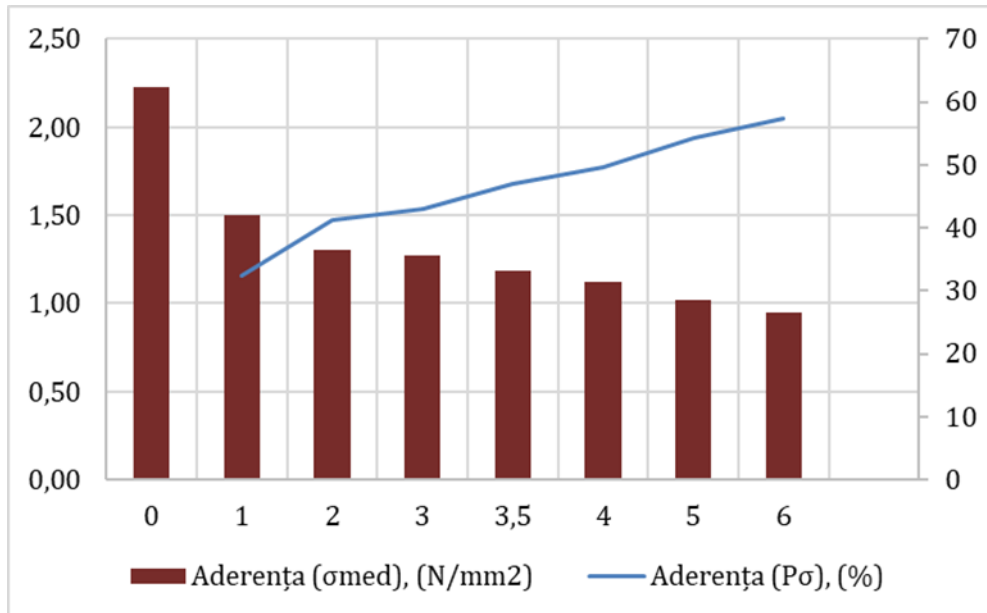


Fig. 6.28. Aderența la suport de beton a mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca adaos la cantitatea de ciment

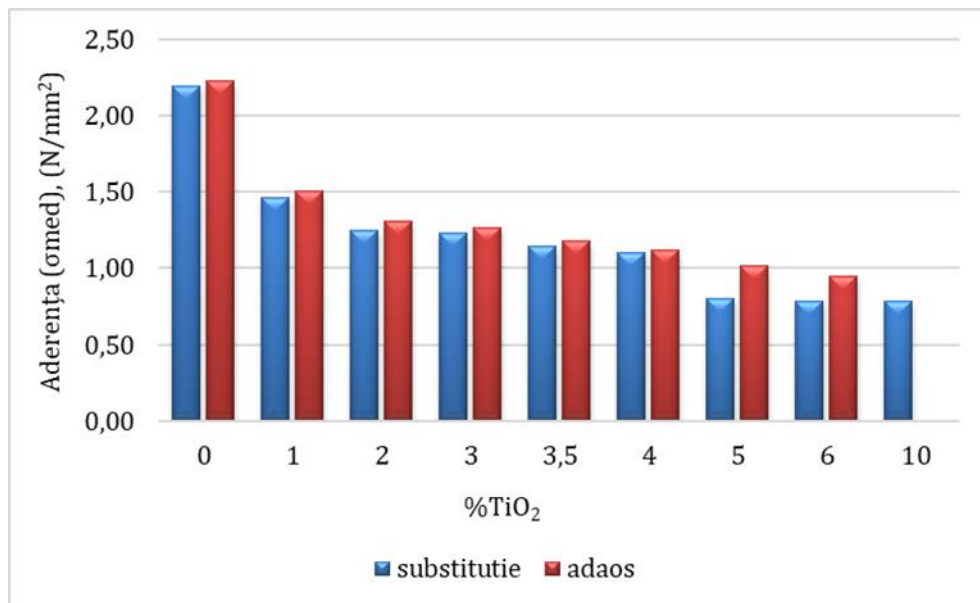


Fig. 6.29. Influența modului de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> în matricea cementoasă, asupra aderenței la suport de beton

### Absorbție de apă prin capilaritate

Rezultatele determinării absorbției de apă prin capilaritate a mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca substituent a unei părți din masa cimentului, cât în condițiile introducerii nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca adaos la cantitatea de ciment, sunt prezentate în tabelul 6.7. și figura 6.30., respectiv în tabelul 6.8. și figura 6.31.

Tabel 6.7. Absorbția de apă prin capilaritate a mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca substituent a unei părți din masa cimentului

Cod turnare	% TiO <sub>2</sub>	C1 (kg/m <sup>2</sup> *min <sup>0.5</sup> )
M1	0	2.19
M2	1	1.46
M3	2	1.25
M4	3	1.23
M5	3.5	1.14
M6	4	1.10
M7	5	0.80
M8	6	0.79
M9	10	0.78

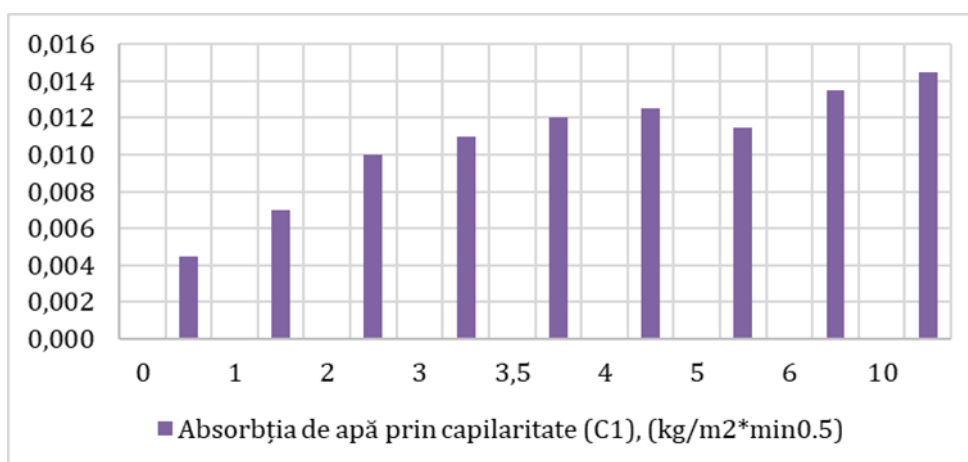


Fig. 6.30. Absorbția de apă prin capilaritate a mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca substituent a unei părți din masa cimentului

Tabel 6.8. Absorbția de apă prin capilaritate a mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca adaos la cantitatea de ciment

Cod turnare	% TiO <sub>2</sub>	C1 (kg/m <sup>2</sup> *min <sup>0.5</sup> )
MA1	0	0,028
MA2	1	0,038
MA3	2	0,049
MA4	3	0,053
MA5	3.5	0,056
MA6	4	0,058
MA7	5	0,060
MA8	6	0,085



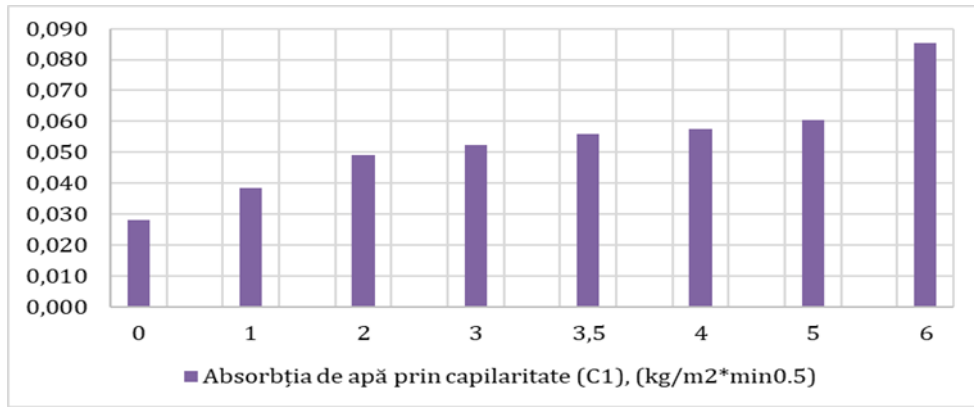


Fig. 6.31. Absorbția de apă prin capilaritate a mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca adaos la cantitatea de ciment

Se observă că absorbția de apă prin capilaritate crește ca urmare a existenței nano-TiO<sub>2</sub> în matricea compozită, indiferent dacă sunt introduse ca substituție a cimentului, sau ca adaos.

Diferențele care apar în ceea ce privește coeficientul de absorbție a apei prin capilaritate, C1 (kg/m<sup>2</sup>\*min<sup>0.5</sup>), între probele în care nano-TiO<sub>2</sub> a fost introdus ca substituent al cimentului și, respectiv ca adaos (fig. 6.32.), pot fi explicate, probabil, mai amănunțit în urma unor teste care să evidențieze diferențele structural ale matricilor, respectiv distribuția și dimensiunile porilor, volumul acestora, precum și distribuția nanoparticulelor în pori, așa cum se regăsesc specificații în literatura de specialitate [206], [207] și [216-218].

De asemenea, creșterea absorbției de apă prin capilaritate poate fi pusă și pe seama avidității mari de apă a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub>, caracteristică care s-a dovedit că influențează mult prepararea și caracteristicile mortarelor proaspete (cap. 6.2.1.).

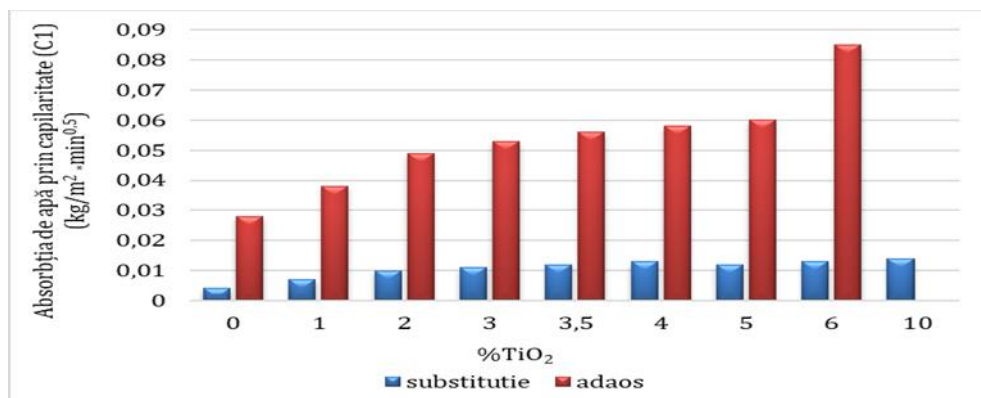


Fig. 6.32. Influența modului de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> în matricea cementoasă, asupra absorbției de apă prin capilaritate

## Grad de alb

Determinarea gradului de alb precum și creșterea gradului de alb comparativ cu proba martor, a mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  ca substituent a unei părți din masa cimentului, cât în condițiile introducerii nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  ca adaos la cantitatea de ciment, sunt prezentate în tabelul 6.9. și figura 6.33., respectiv în tabelul 6.10. și figura 6.34. Așa cum era de așteptat, gradul de alb crește continuu, pe măsură ce cantitatea de nano- $\text{TiO}_2$  din matricea cementosă crește, acesta fiind un efect foarte bine cunoscut și raportat în literatura de specialitate [6], chiar fiind numit “chalk-effect”.

Tabelul 6.9. Grad de alb /creștere grad de alb comparativ cu proba martor, în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  ca substituent a unei părți din masa cimentului

Cod turnare	% $\text{TiO}_2$	Grad de alb	Creștere grad de alb (%)
M1	0	64.3	
M2	1	68.2	6.1
M3	2	69.8	8.6
M4	3	75.3	17.1
M5	3.5	75.6	17.6
M6	4	75.8	17.9
M7	5	76.1	18.4
M8	6	76.9	19.6
M9	10	77.2	20.1

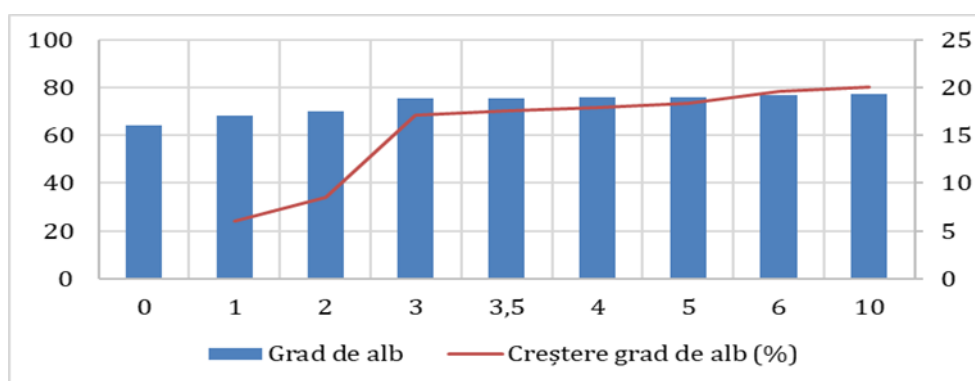


Fig. 6.33. Grad de alb a mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  ca substituent a unei părți din masa cimentului

Tabelul 6.10. Grad de alb /creștere grad de alb comparativ cu proba martor, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca adaos la cantitatea de ciment

Cod turnare	%TiO <sub>2</sub>	Grad de alb	Creștere grad de alb (%)
MA1	0	64.6	
MA2	1	67.3	4.2
MA3	2	67.9	5.1
MA4	3	71.3	10.4
MA5	3.5	71.9	11.3
MA6	4	72.2	11.8
MA7	5	73.1	13.2
MA8	6	73.9	14.4

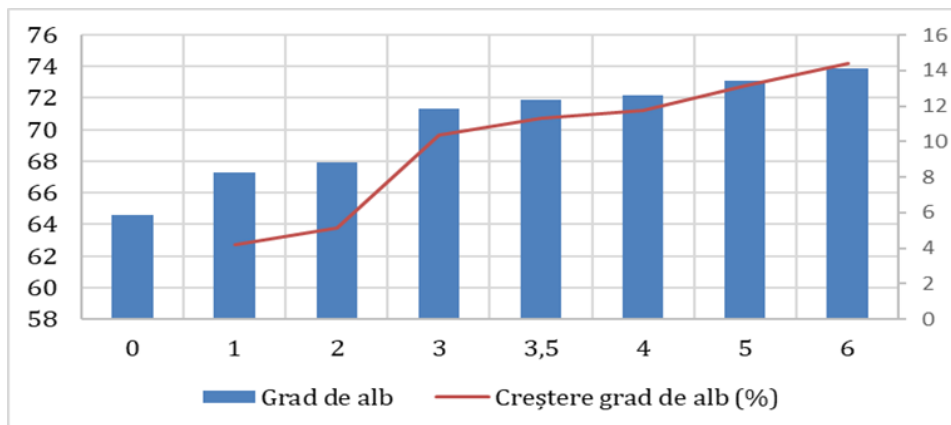


Fig. 6.34. Grad de alb a mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca adaos la cantitatea de ciment

Indiferent dacă nanoparticulele de TiO<sub>2</sub> s-au introdus în matricea compozită ca substituent al unei părți de ciment sau ca adaos, se observă o creștere a gradului de alb mai evidentă pentru probele cu 2% și 3% nano-TiO<sub>2</sub>, urmată de o creștere mai lentă, evidențiată de reducerea pantei în reprezentarea grafică (fig. 6.35.).

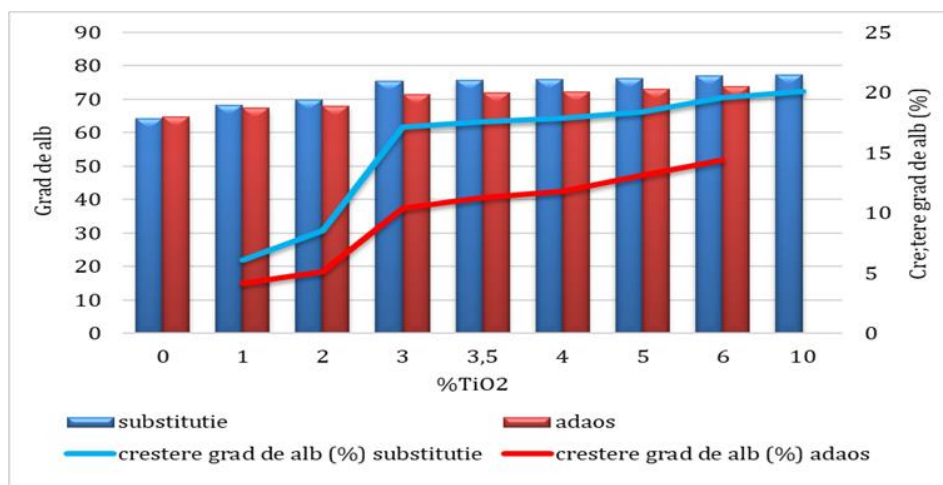


Fig. 6.35. Influența modului de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> în matricea cementoasă, asupra gradului de alb

## Hidrofilitatea suprafeței

Absorbția de apă la suprafață, parametru utilizat ca indicator indirect al hidrofilității suprafeței, crește odată cu creșterea conținutului de nano-TiO<sub>2</sub>, atât pentru cazul introducerii acestora ca substituent al cimentului (fig. 6.36.), cât și ca adaos (fig. 6.37.). De asemenea, absorbția de apă la suprafață, crește, pentru fiecare compoziție în parte, pe măsură ce cantitatea de apă pulverizată crește, cu o ușoară tendință de stabilizare în a doua jumătate a procedurii de testare (cantitatea de apă pulverizată cumulate depășește 25 ml / probă).

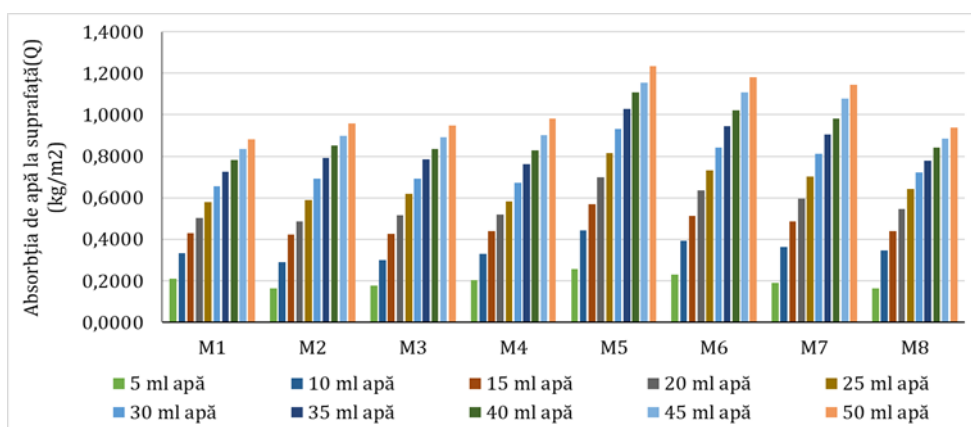


Fig. 6.36. Absorbția de apă la suprafață a mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca substituent a unei părți din masa cimentului

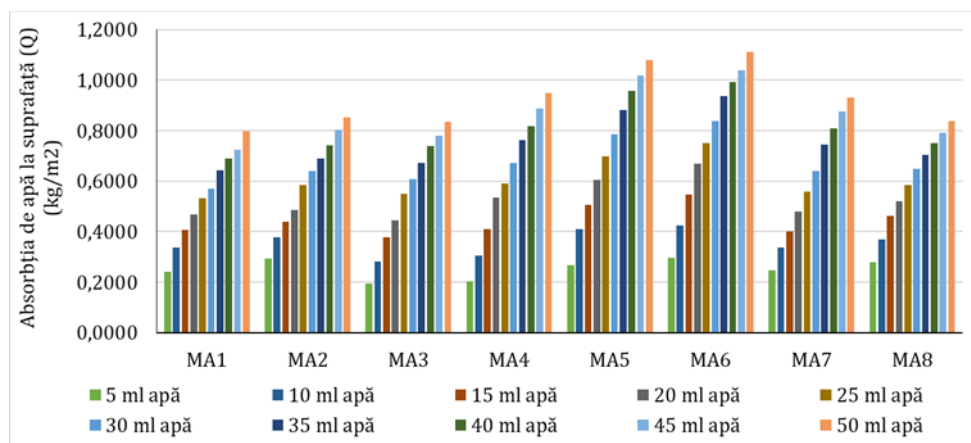


Fig. 6.37. Absorbția de apă la suprafață a mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca adaos la cantitatea de ciment

Din punct de vedere cinetic (fig. 6.38. și fig. 6.39.), viteza procesului de absorbție a apei la suprafață scade odată cu acumularea pe suprafața epruvetelor a unei cantități de apă suficiente, care să permită, probabil, formarea filmului acoperitor precum și alunecarea pe acesta a moleculelor de apă excesive. Această constatare este susținută și de diagramele indicelui de evoluție a hidrofilității (fig. 6.40. și fig. 6.41.)

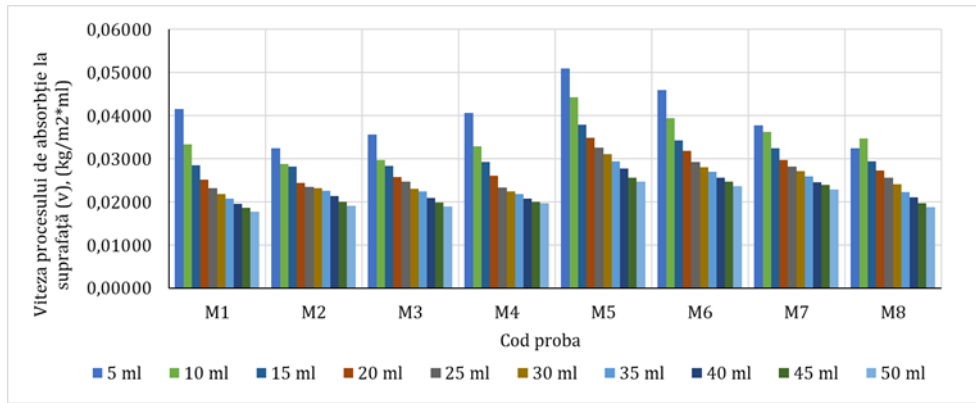


Fig. 6.38. Viteza procesului de absorbție a apei la suprafață a mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  ca substituent a unei părți din masa cimentului

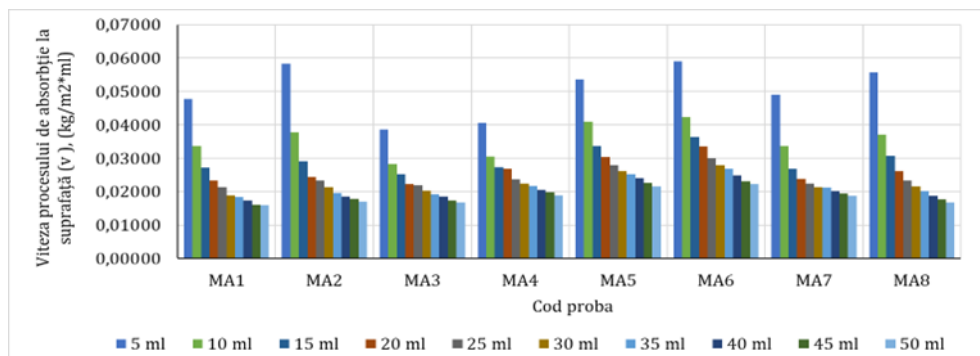


Fig. 6.39. Viteza procesului de absorbție a apei la suprafață a mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  ca adaos la cantitatea de ciment

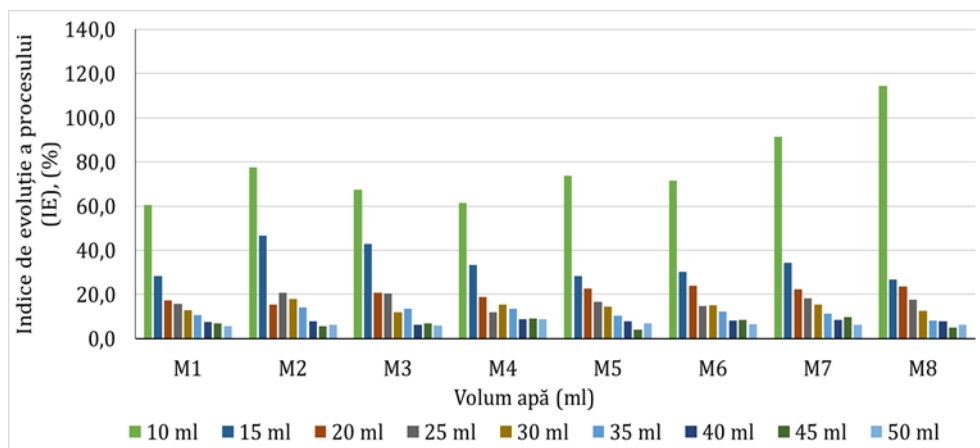


Fig. 6.40. Indice de evoluție a hidrofilității suprafeței mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  ca substituent a unei părți din masa cimentului

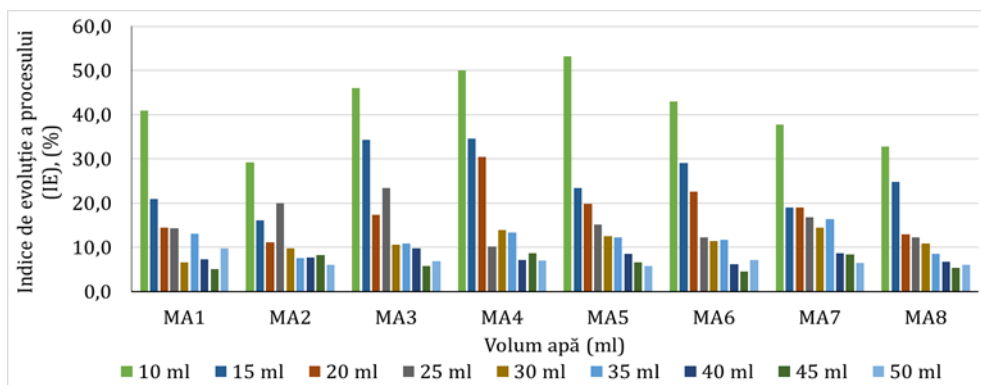


Fig. 6.41. Indice de evoluție a hidrofilității suprafeței mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  ca adaos la cantitatea de ciment

În funcție de modul de introducere a nanoparticulelor în matricea compozită, se observă în prima parte a experimentului (cantități de apă pulverizată cumulate de până la 20 ml/probă) o evoluție mai intensă din punct de vedere cinetic pentru compozitele în care nano- $\text{TiO}_2$  s-a introdus ca substituent al cimentului, indicele de evoluție a hidrofilității mai mare. Ulterior, după pulverizarea cumulate a peste 25 ml apă/probă, spre finalul experimentului, acest indice de evoluție a hidrofilității fiind mai mare în cazul compozitelor în care nano- $\text{TiO}_2$  s-a introdus ca adaos.

Deși nu s-a documentat experimental, se presupune că acest comportament se datorează diferențelor microstructurale ale compozitelor, induse odată cu modificarea modului de introducere a nanoparticulelor în matrice, cu pregădire a diferențelor de porozitate și rugozitate a suprafeței.

Indicele de eficiență evidențiază, în cazul matricilor composite cu nano- $\text{TiO}_2$  introduse ca substituent al cimentului, o eficiență maximă din punct de vedere al hidrofilității în intervalul 3,6% - 5% nano  $\text{TiO}_2$  (fig. 6.42.).

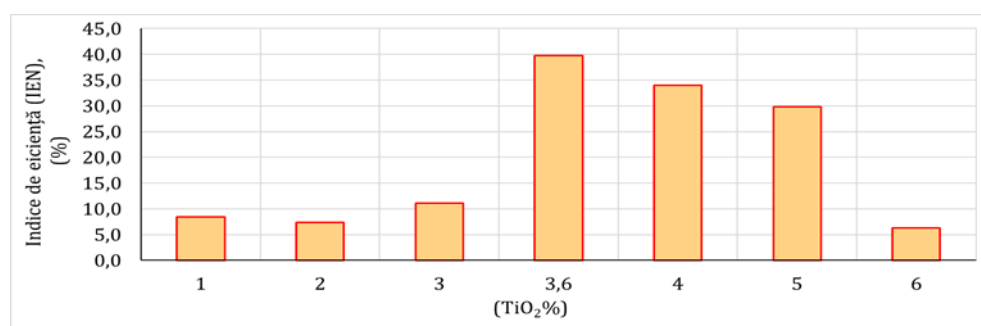


Fig. 6.42. Indice de eficiență a nanoparticulelor în cazul mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  ca substituent a unei părți din masa cimentului

În cazul matricilor composite cu nano- $\text{TiO}_2$  introdus ca adaos, acest interval identificat pentru eficiență maximă a efectului nanoparticulelor asupra hidrofilității suprafețelor, glisează în intervalul 3% - 4% conținut nano- $\text{TiO}_2$ , raportat la cantitatea de ciment (fig. 6.43.).

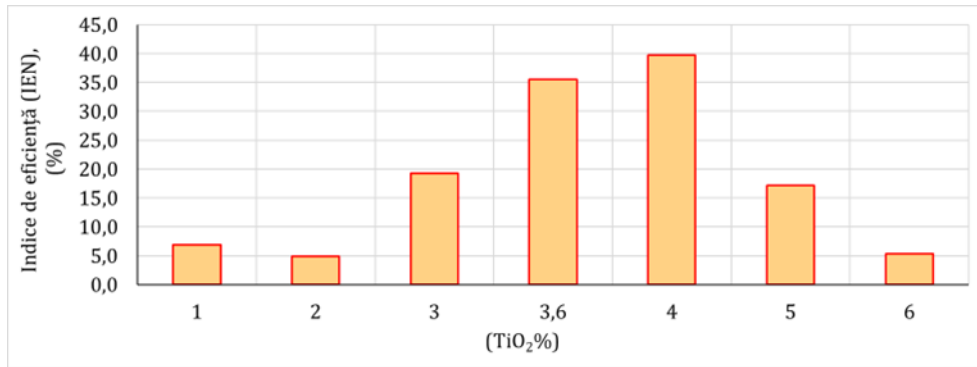


Fig. 6.43. Indice de eficiență a nanoparticulelor în cazul mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca adaos la cantitatea de ciment

### Rezistență la uzură

Rezistența la uzură crește, comparativ cu proba martor, odată cu introducerea nano-TiO<sub>2</sub>. Totuși această creștere nu este proporțională cu cantitatea de nanoparticule introduse în matricea compozită. Astfel, se observă un punct de eficiență maximă, respectiv cea mai mică pierdere de volum, la compozițiile realizate cu 3% nano-TiO<sub>2</sub>, atât în cazul în care acestea sunt introduse ca substituent al unei părți de ciment (fig. 6.44.), cât și în cazul introducerii ca adaos (fig. 6.45.).

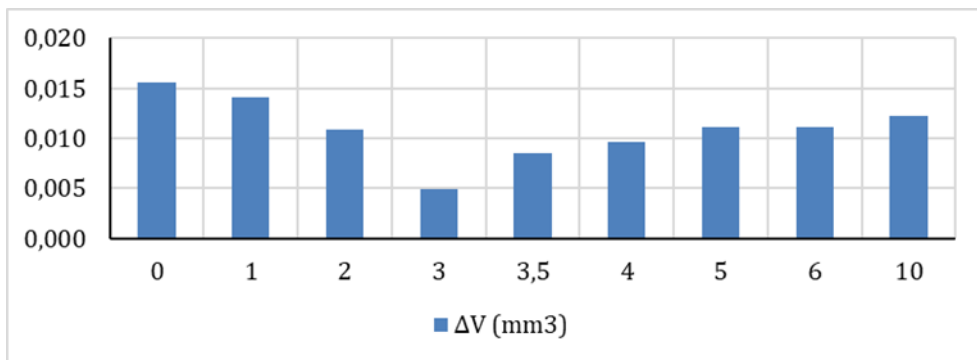


Fig. 6.44. Pierderea de volum ca urmare a solicitării la uzură a mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca substituent a unei părți din masa cimentului

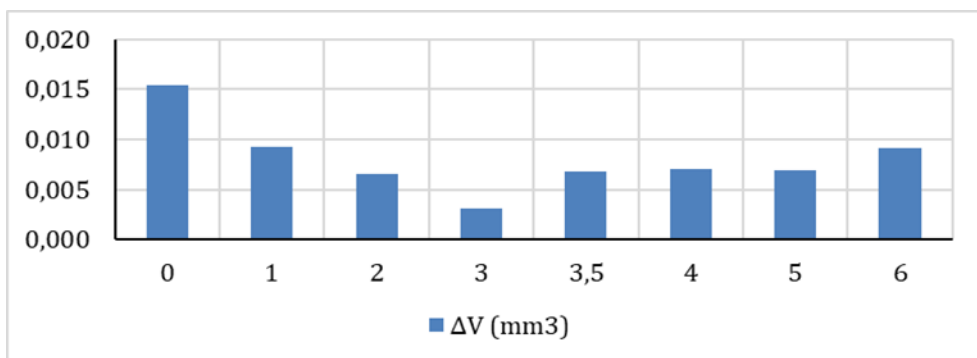


Fig. 6.45. Pierderea de volum ca urmare a solicitării la uzură a mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca adaos la cantitatea de ciment

Se apreciază că o cantitate de 1% nano-TiO<sub>2</sub>, utilizată ca substituent al cimentului nu produce rezultate semnificativ îmbunătățite, reducerea pierderii de volum fiind doar de 12.5% în raport cu martorul, pe când celelate compoziții prezintă reduceri ale pierderii de volum de minim 25%.

Se remarcă, de asemenea, că în parametrul urmărit, pierderea de volum, după ce atinge un minim pentru probele realizate cu 3% nano-TiO<sub>2</sub>, atât în cazul substituției cimentului, cât și în cazul utilizării ca adaos, începe să crească ușor, odată cu creșterea cantității de nano-TiO<sub>2</sub>. Acest comportament se poate explica, pe baza literaturii de specialitate, prin probabilitatea unei dispersii deficitare, neomogene, a nanoparticulelor în matricea compozită, fapt care determină existența unor zone de aglomerare a nanoparticulelor, alternativ cu zone deficitare în nanoparticule. Totuși această creștere este slab evidentă, ceea ce ar conduce la concluzia că, în ceea ce privește eficiența nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> asupra rezistenței la uzură a compozitelor cementoase, o cantitate cuprinsă în intervalul 2% - 4% nano-TiO<sub>2</sub>, raportată la cantitatea de ciment, este suficientă și satisfăcătoare.

Cantități de nano-TiO<sub>2</sub> în jur de 1% raportat la cantitatea de ciment sunt insuficiente, îmbunătățirea performanțelor nefiind semnificativă, iar cantități mai mari de 4% nu se motivează nici din punct de vedere a îmbunătățirii performanțelor compozitului și, cu atât mai puțin din punct de vedere economic.

Concomitent, se observă pierderi de înălțime ca urmare a solicitării la uzură, mai mici odată cu introducerea nanoparticulelor în matricea compozită, cu minime înregistrate, de asemenea în intervalul 2% -4% nano-TiO<sub>2</sub>, care indică efectul benefic al nanoparticulelor, cu precădere dacă acestea sunt introduse ca adaos (fig. 6.46. și fig. 6.47.).

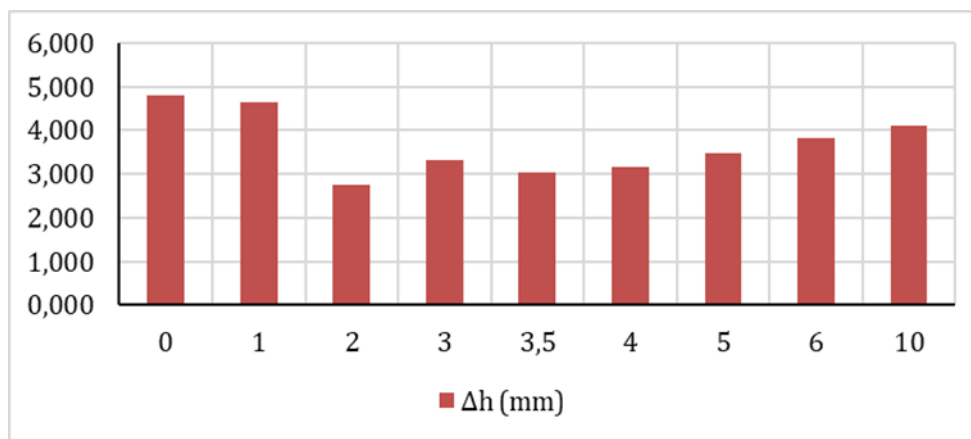


Fig. 6.46. Pierderea de înălțime ca urmare a solicitării la uzură a mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca substituent a unei părți din masa cimentului



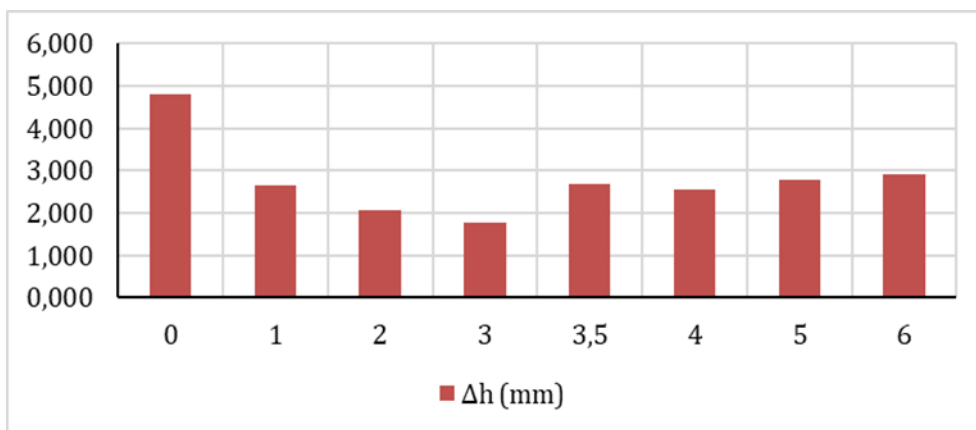


Fig. 6.47. Pierderea de înălțime ca urmare a solicitării la uzură a mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca adaos la cantitatea de ciment

Rezultatele înregistrate experimental conduc la concluzia că introducerea nanoparticulelor ca adaos la o cantitate de ciment constantă în matricea compozită va determina o îmbunătățire a caracteristicii fizico-mecanice mai evidentă decât în cazul în care această cantitate de nanoparticule s-ar introduce ca substituent al cimentului (fig. 6.48. și fig. 6.49.). Această concluzie are explicația în lipsa proprietăților de liant a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub>.

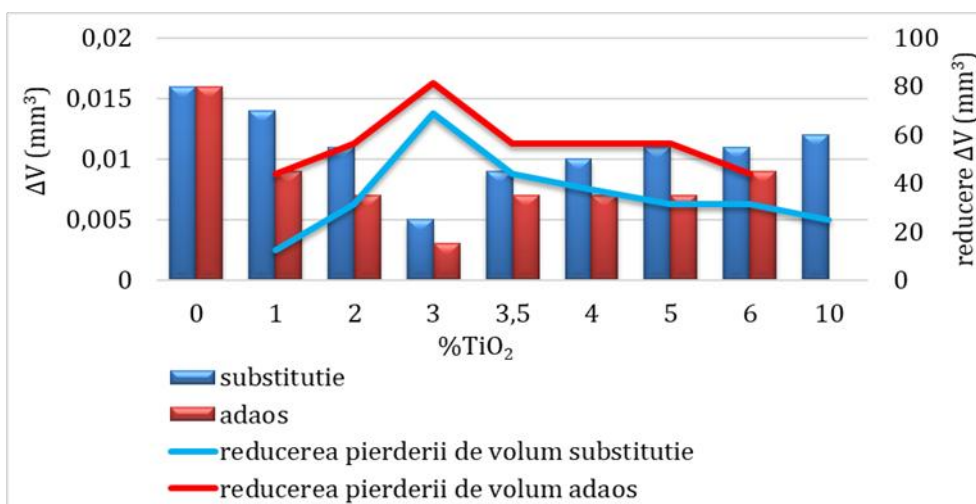


Fig. 6.48. Influența modului de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> în matricea cementoasă, asupra pierderii de volum ca urmare a solicitării la uzură

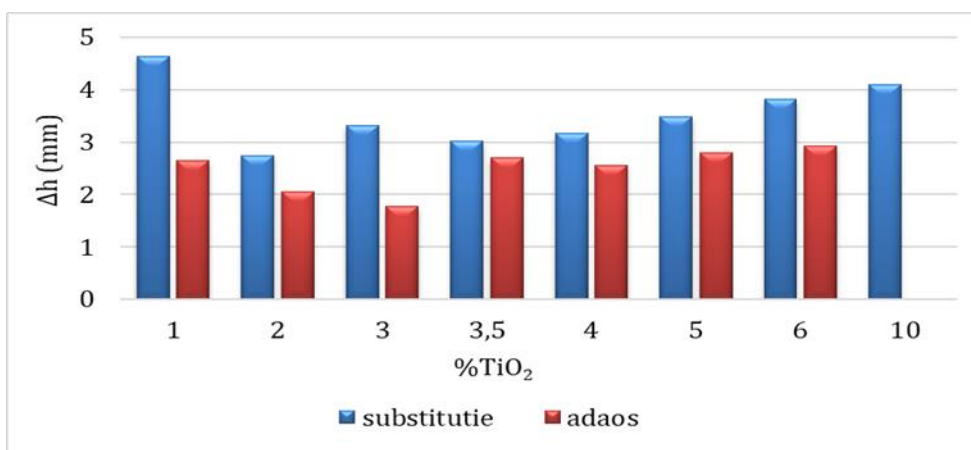


Fig. 6.49. Influența modului de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> în matricea cimentoasă, asupra pierderii de înălțime ca urmare a solicitării la uzură

### Permeabilitate la vapori de apă

Permeabilitatea mortarelor cimentoase cu conținut de nano-TiO<sub>2</sub> introdus ca substituent al unei părți din cimentul de preparare crește odată cu creșterea conținutului de nanoparticule. Astfel, viteza de transmitere a vaporilor crește, iar grosimea stratului de aer echivalent și coeficientul de rezistență la vapori de apă scad, cu cât cantitatea de nanoparticule din matricea cimentoasă este mai mare (fig. 6.50-fig. 6.52.). Mai mult, în cazul acestor materiale composite are loc o schimbare de încadrare în clasa de permeabilitate la vapori de apă: compozitele cu 0-2% ciment substituit cu nano-TiO<sub>2</sub> se încadrează în clasa de permeabilitate la vapori V2 (medie), iar compozitele cu 3-10% ciment substituit cu nano-TiO<sub>2</sub> se încadrează în clasa de permeabilitate la vapori V3 (mare) [232], (tab. 6.11.).

Tabel 6.11. Permeabilitatea la vapori de apă (TiO<sub>2</sub> introdus ca substituent a unei părți de ciment)

Cod turnare	%TiO <sub>2</sub>	Viteza de transmisie a vaporilor V (g/m <sup>2</sup> *zi)	Grosime strat de aer echivalent s <sub>d</sub> (m)	Coeficient de rezistență la vapori μ	Clasa de permeabilitate la vapori de apă
mortar pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO <sub>2</sub> ca substituent a unei părți din masa cimentului					
M1	0	28.6	0.71	90.0	V2 (medie)
M2	1	130.09	0.16	16.08	V2 (medie)
M3	2	148.21	0.14	12.92	V2 (medie)
M4	3	167.67	0.14	14.09	V3 (mare)
M5	3.5	158.73	0.13	12.19	V3 (mare)
M6	4	142.89	0.15	13.09	V3 (mare)
M7	5	163.97	0.13	11.32	V3 (mare)
M8	6	210.58	0.10	8.01	V3 (mare)
M9	10	164.49	0.13	10.56	V3 (mare)

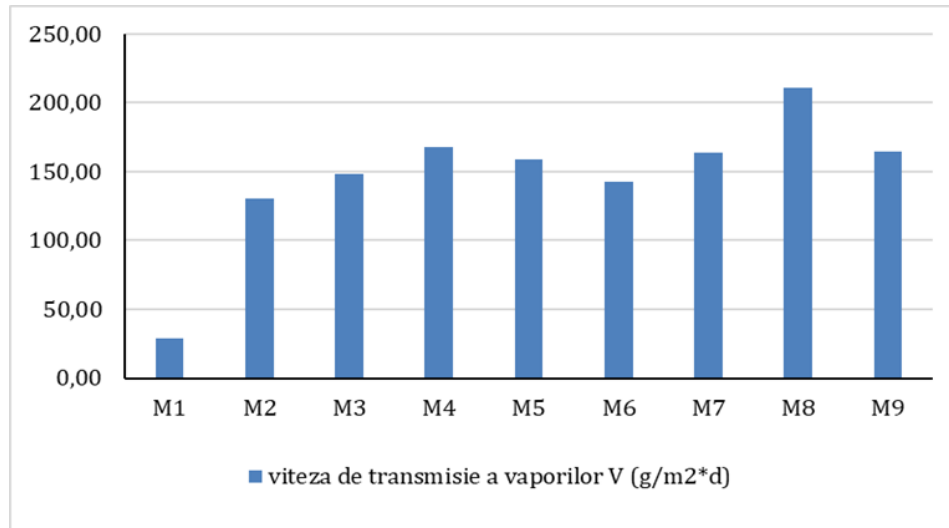


Fig. 6.50. Viteza de transmisie a vaporilor a mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca substituent a unei părți din masa cimentului

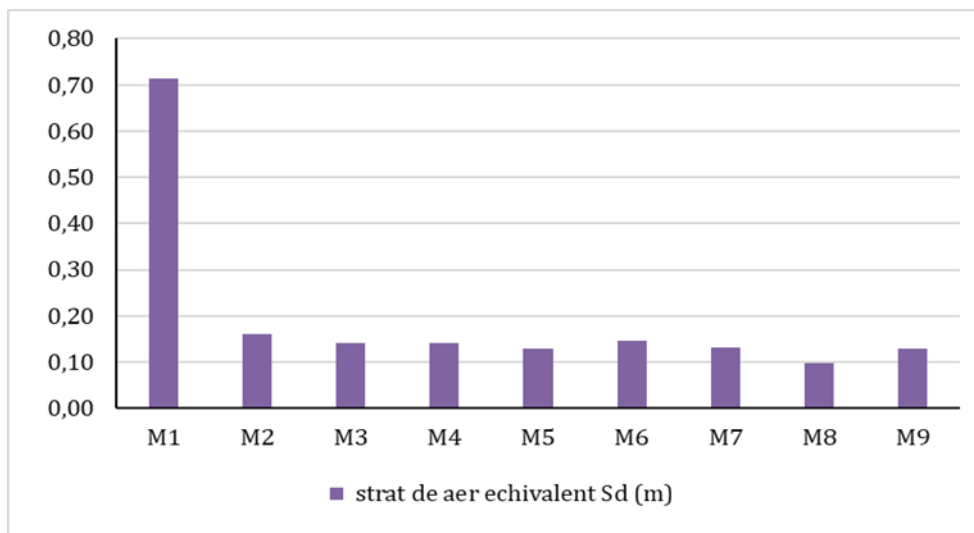


Fig. 6.51. Grosime strat de aer echivalent a mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca substituent a unei părți din masa cimentului

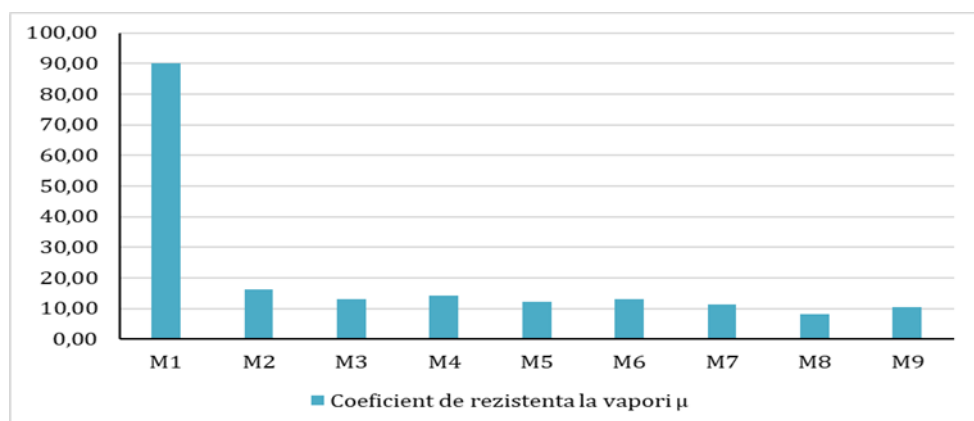


Fig. 6.52. Coeficient de rezistența la vapori a mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca substituent a unei părți din masa cimentului

În cazul compozitelor cementoase în care nano-TiO<sub>2</sub> s-a introdus ca adaos, se observă, de asemenea, o creștere a permeabilității la vapori de apă, pe măsură ce cantitatea de nanoparticule crește, fără însă a se realiza saltul la clasa de încadrare superioară, respectiv, pentru toate compozitele cementoase, cu conținut de nano-TiO<sub>2</sub> cu prin în intervalul 0-6% raportat la cantitatea de ciment, clasa de permeabilitate la vapori de apă fiind V2 (medie) [232], (tab. 6.12, fig. 6.53.-fig. 6.55.).

Tabel 6.12. Permeabilitatea la vapori de apă (TiO<sub>2</sub> introdus ca adaos la cantitatea de ciment)

Cod turnare	%TiO <sub>2</sub>	Viteza de transmisie a vaporilor V (g/m <sup>2</sup> *zi)	Grosime strat de aer echivalent s <sub>d</sub> (m)	Coefficient de rezistența la vapori μ	Clasa de permeabilitate la vapori de apă
mortar pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO <sub>2</sub> ca adaos la cantitatea de ciment					
MA1	0	28.6	0.71	90.0	V2 (medie)
MA2	1	36.1	0.57	61.2	V2 (medie)
MA3	2	47.2	0.4	76.8	V2 (medie)
MA4	3	48.1	0.5	71.2	V2 (medie)
MA5	3.5	66.2	0.31	42.39	V2 (medie)
MA6	4	53.1	0.49	72.44	V2 (medie)
MA7	5	65.5	0.40	44.52	V2 (medie)
MA8	6	59.7	0.43	45.2	V2 (medie)

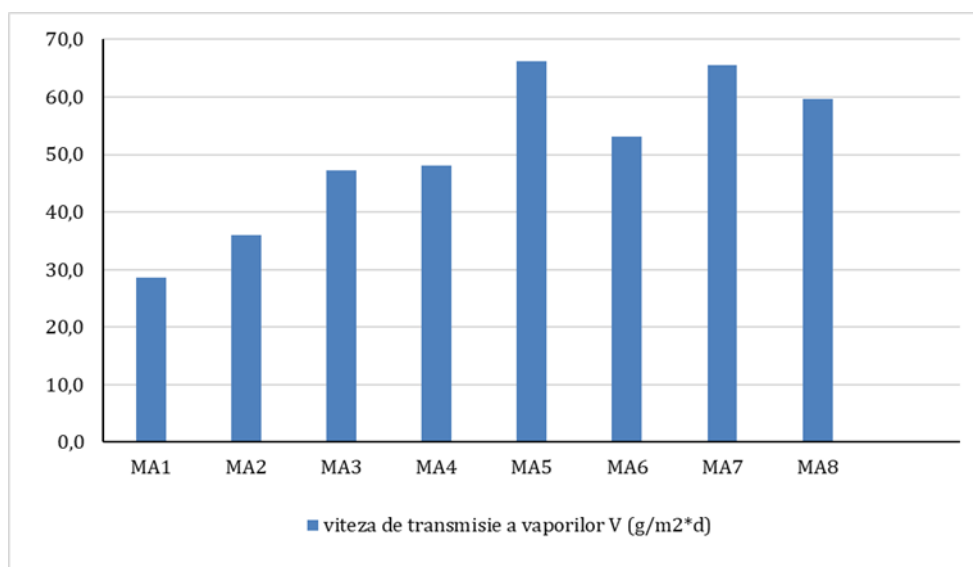


Fig. 6.53. Viteza de transmisie a vaporilor a mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca adaos la cantitatea de ciment

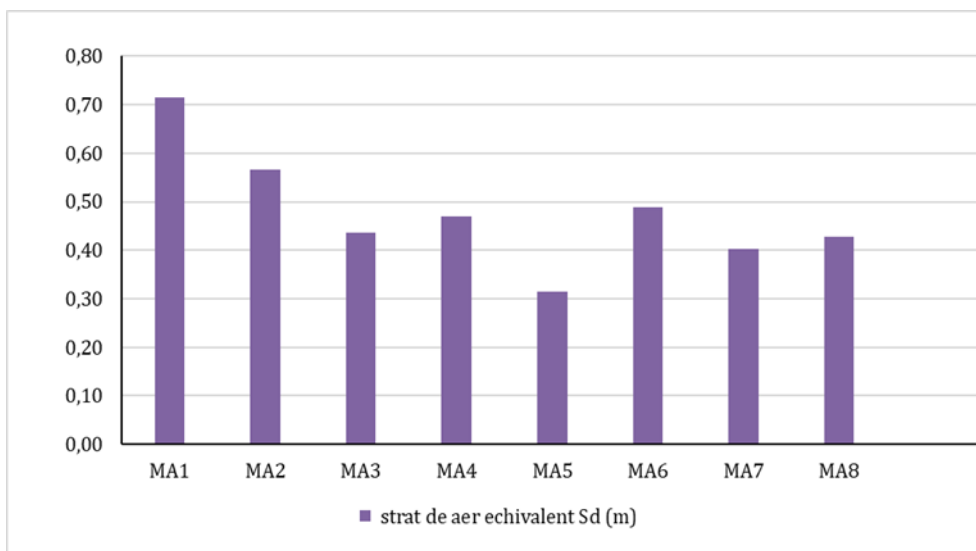


Fig. 6.54. Grosime strat de aer echivalent a mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  ca adaos la cantitatea de ciment

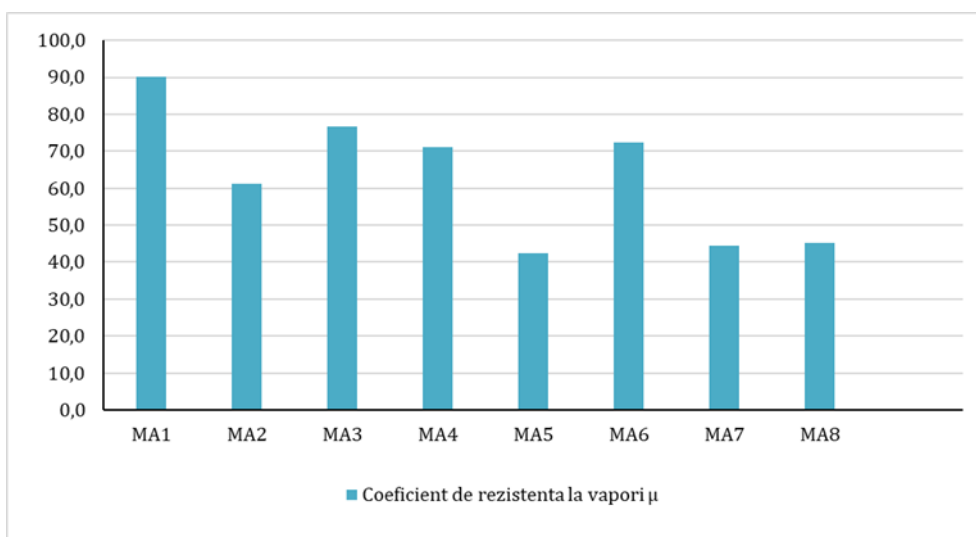


Fig. 6.55. Coeficient de rezistența la vapori a mortarelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  ca adaos la cantitatea de ciment

Creșterea vitezei de transmitere a vaporilor de apă, respectiv scăderea grosimii stratului de aer echivalent și coeficientului de rezistență la vapori sunt mult mai evidente în cazul compozitelor în care nanoparticulele au fost introduse ca substituent al cimentului, (fig. 6.56-fig. 6.58).

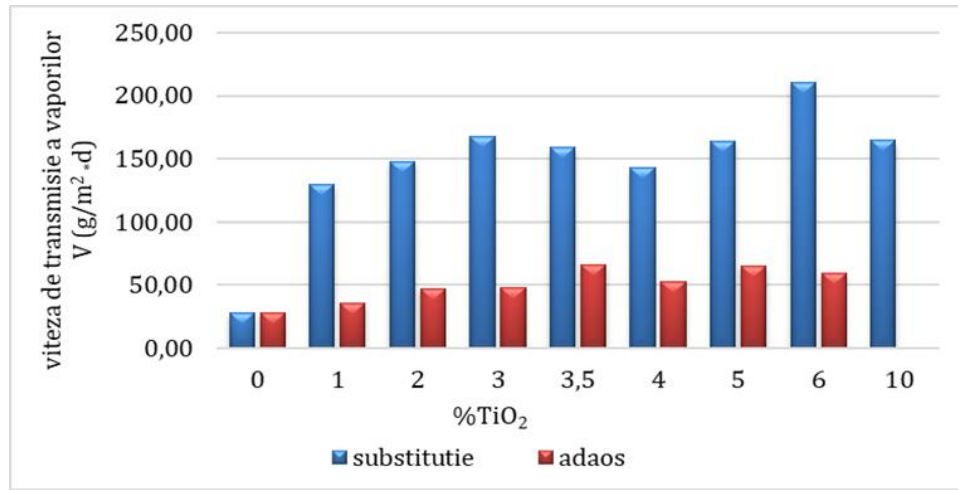


Fig. 6.56. Viteza de transmisie a vaporilor a mortarelor pe bază de ciment alb, analiză comparativă în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca substiuent al unei părți de ciment sau ca adaos

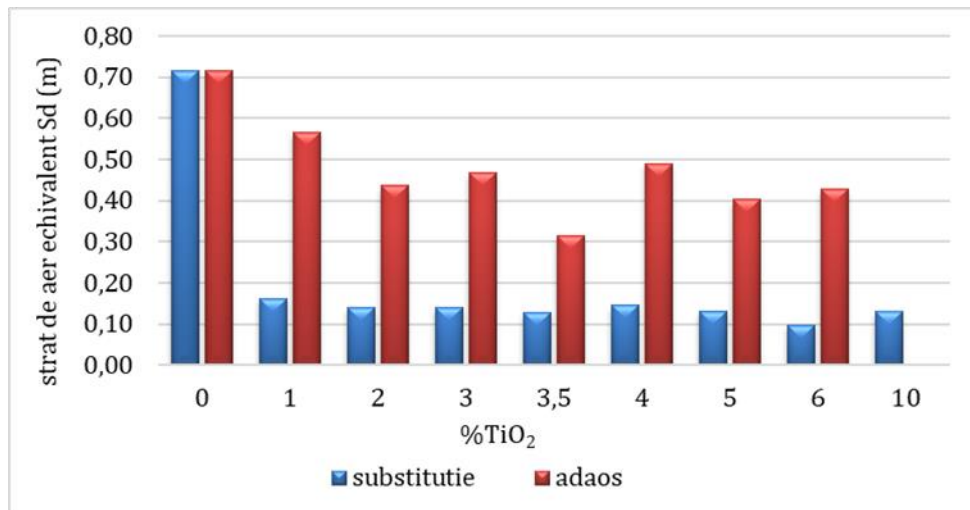


Fig. 6.57. Grosime strat de aer echivalent a mortarelor pe bază de ciment alb, analiză comparativă în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca substiuent al unei părți de ciment sau ca adaos

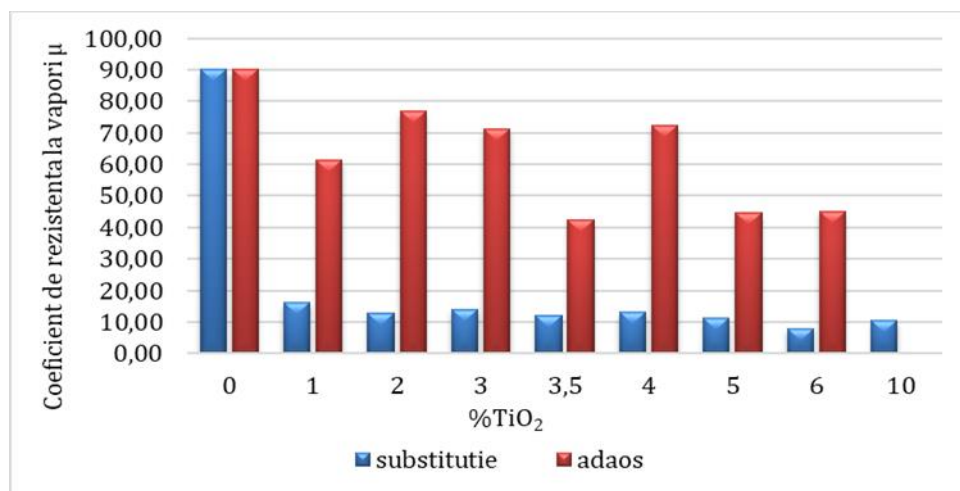


Fig. 6.58. Coeficient de rezistența la vapori a mortarelor pe bază de ciment alb, analiză comparativă în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca substiuent al unei părți de ciment sau ca adaos

Deși nu au fost efectuate investigații de natură microstructurală, se poate aprecia, pe baza analizei literaturii de specialitate, că acest comportament este puternic influențat de distribuția nanoparticulelor în matricea cementoasă, de lipsa caracterului liant al particulelor, ele neparticipând efectiv la reacțiile de hidratare-hidroliză, de distribuția nanoparticulelor în pori și de modificarea volumului de pori, închiși și deschiși ai matricii cementoase.

Tot pe baza acestei distribuții generale a nanoparticulelor în matricea cementoasă și a unei eventuale deficiențe de omogenitate, a existenței a unor zone de aglomerare a nanoparticulelor în matrice se poate înțelege și lipsa de variație liniară a coeficienților caracteristici permeabilității la vapori, de exemplu valorile înregistrate pentru compoziția cu 3.5% adaos nano-TiO<sub>2</sub> (MA5), sau compozițiile cu 6% și 10% nano-TiO<sub>2</sub> introduc ca substituent al cimentului (M8 și M9).

## 6.4. Concluzii

Mortare cementoase cu conținut de nano-TiO<sub>2</sub> au fost preparate și analizate, urmărindu-se evoluția performanțelor, în funcție de două variabile: conținutul de nano-TiO<sub>2</sub>, întotdeauna cantitatea fiind cuantificată în procente masice, în raport cu cantitatea de ciment a mortarului martor și modul de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> în matricea compozită cementoasă, probele codificate M reprezentând variante de introducere a nanoparticulelor ca substituent al unei cantități de ciment (suma maselor ciment + nanoparticule rămânând constantă), iar probele codificate MA reprezentând variante de introducere a nanoparticulelor ca adaos la o cantitate de ciment constantă. Toți ceilalți parametrii caracteristici preparării (raport apă/(ciment+nano-TiO<sub>2</sub>), cantitate de nisip poligranular, durata de amestecare, ordinea introducerii materialelor, temperatura de lucru, durata și temperatura de condiționare a probelor etc.) rămânând constante).

Pe baza cercetărilor experimentale s-a încercat delimitarea intervalelor optime pentru conținutul de nano-TiO<sub>2</sub>, astfel încât cumulul performanțelor să fie optim. Pe baza rezultatelor obținute experimental, se poate spune că, cantitatea de nanoparticule TiO<sub>2</sub> introdusă în mortarele cementoase analizate oferă beneficii cumulate maxime dacă se încadrează în intervalul 2% - 5%, raportat masic la cantitatea de ciment.

# CAPITOLUL 7

## PREPARAREA ȘI PROPRIETĂȚILE FIZICO-MECANICE ALE MICROBETOANELOR CU CONȚINUT DE NANOPARTICULE DE TiO<sub>2</sub>

### 7.1. Ipoteza de lucru/obiective

Pentru prepararea microbetoanelor cu conținut de nanoparticule de TiO<sub>2</sub> și efectuarea testelor fizico-mecanice pe aceste materiale, s-au folosit echipamente cum ar fi: malaxor, balanță electronică, etuvă, camera de climă, termometru, masă de împrăștiere, presă, aparat pentru uzura Bohme, leucometru portabil (fig. 5.5.), precum și materiale auxiliare, mojar, vase de volum cunoscut, sticlărie de laborator etc.

Cantitățile de nanoparticule de TiO<sub>2</sub> adăugate în microbeton au fost stabilite pe atât pe baza cercetărilor pe pasta de ciment cu nanoparticule de TiO<sub>2</sub> (cap. 5) cât și pe baza cercetărilor pe mortarul cu nanoparticule de TiO<sub>2</sub> (cap. 6), respectiv 0%, 2%, 3%, 4% și 5%TiO<sub>2</sub>.

În cadrul programului experimental s-au realizat microbetoane pe bază de ciment alb cu conținut de nanoparticule de TiO<sub>2</sub> în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> ca substituent a unei părți din agregate.

Primul obiectiv propus pentru realizarea microbetoanelor cu proprietăți de autocurățare a fost atât stabilirea materiilor prime cât și a cantităților acestora.

Al doilea obiectiv a fost caracterizarea compozițiilor din punct de vedere al proprietăților fizico-mecanice. Materiile prime utilizate vor fi de origine autohtonă, pentru a se studia posibilitatea producerii acestui tip de material compozit în România.

### 7.2. Materiale și metode

#### 7.2.1. Preparare microbetoane cu conținut de nanoparticule de TiO<sub>2</sub>

S-a preparat micromicrobeton având în compoziție un conținut procentual de nanoparticule de TiO<sub>2</sub> de 0%, 2%, 3%, 4% și 5%, astfel:

- 100 părți masice ciment: 1/5,5 părți masice fibre 19 mm: 0,3/5,5 părți masice fibre 6 mm: 1471/5,5 părți masice agregate: 5,5/5,5 părți masice aditiv
- Agregate: 1 parte clasa granulometrică 0/4: 1 parte clasa granulometrică 4/8
- Raportul apă/ciment = 0,45
- Nanoparticulele de TiO<sub>2</sub> substituie agregatele în raport de 2%, 3%, 4% și 5%.

#### Prepararea:

- apă + nisip 30 secunde în amestecare, viteza 140±5 rot/minut



- amestecare uscată ciment + nanoparticule, 30 secunde, viteza  $140\pm 5$  rot/minut
- amestecare mecanică cu apă 30 minute, viteza  $140\pm 5$  rot/minut
- adăugare fibre 30 secunde în amestecare, viteza  $140\pm 5$  rot/minut
- amestecare 30 secunde, viteza  $285\pm 10$  rot/minut
- pauza 60 secunde
- amestecare mecanică 60 secunde, viteza  $285\pm 10$  rot/minut

Conditionarea:

- 24 h în tipare, 90%URA, 20°C, fără lumină
- decofrare
- 27 zile imersie completă în apă, 20°C, fără lumină
- până la testare în condiții laborator, fără lumină

Betoanele proaspete preparate s-au turnat în tipare metalice, astfel:

- prismatice, cu dimensiuni 40x40x160 mm pentru epruvetele destinate determinării densității aparente în stare întărită, rezistențelor mecanice (încovoiere și compresiune) și absorbției de apă.
- prismatice, cu dimensiuni 24x85x130 mm pentru epruvetele destinate determinării densității aparente și absorbției de apă, porozității, rezistențelor mecanice (flexiune, îngheț-dezgeț, șoc termic) și aderență mortar de lipire.

## 7.2.2. Proprietățile fizico-mecanice ale microbetoanelor cu conținut de nanoparticule de $\text{TiO}_2$

### **Densitate aparentă microbeton proaspăt**

Încercarea a fost efectuată conform standardului SR EN 12350-6: 2019 [234].

### **Densitate aparentă microbeton întărit**

Încercarea a fost efectuată conform standardului SR EN 12390-7: 2019 [220].

### **Absorbție de apă**

Încercarea a fost efectuată conform standardului SR EN 14617-1:2013 [235].

### **Porozitate**

Încercarea a fost efectuată conform standardului SR EN 1936:2007 [236].

### **Rezistența la încovoiere**

Încercarea a fost efectuată conform standardului SR EN 12390-5: 2019 [237].

### **Rezistența la compresiune**

Încercarea a fost efectuată conform standardului SR EN 12390-3: 2019 [238].

### **Rezistența la flexiune**

Încercarea a fost efectuată conform standardului SR EN 14617-2:2016 [239].

### **Rezistența la îngheț-dezghet**

Încercarea a fost efectuată conform standardului SR EN 14617-5:2012 [240].

### **Rezistența la șoc termic**

Încercarea a fost efectuată conform standardului SR EN 14617-6:2012 [241].

### **Aderență mortar lipire**

Încercarea a fost efectuată conform standardului SR EN 1015-12: 2016 [230].

### **Grad de alb**

Metoda constă în măsurarea parametrului cu ajutorul unui leucometru portabil tip WSB-1, pe probele expuse la lumină naturală, în condiții de laborator, conform capitolului 5.2.

### **Hidrofilitatea suprafeței**

Se determină absorbția de apă la suprafața a epruvetei, ca indicator indirect al hidrofilității acesteia.

Epruvetele se usucă la masă constantă, se expun 16 h la UV (intensitate luminoasă de 405 lux) după care se începe testarea.

Suprafața pentru testare a epruvetei uscată și expusă la UV, se așează cu o înclinare de 10° față de verticală. De la o distanță de 30 cm se pulverizează, la interval de 2 minute, câte 5 ml apă distilată, până se ajunge la un volum de apă cumulat de 50 ml. După fiecare pas al testării (după fiecare pulverizare de 5 ml apă distilată) se cântărește epruveta și se determină absorbția de apă la suprafață.

Metoda de lucru este prezentată în Diagrama de testare pentru evaluarea hidrofilității prin absorbția de apă la suprafață, fig. 6.1.

Se calculează absorbția de apă la suprafață, viteza procesului de absorbție a apei, indicele de evoluție și indicele de eficiență a nanoparticulelor conform capitolului 5.2.

## 7.3. Rezultate și discuții

### 7.3.1. Proprietățile fizico-mecanice ale microbetoanelor cu conținut de nanoparticule de TiO<sub>2</sub>

#### Densitate aparentă microbeton proaspăt

Rezultatele privind densitatea aparentă în stare proaspătă a microbetoanelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub>, sunt prezentate în tabelul 7.1.

Tabel 7.1. Densitatea aparentă în stare proaspătă a microbetoanelor cu TiO<sub>2</sub>

Cod turnare	% TiO <sub>2</sub>	Densitate aparentă în stare proaspătă (kg/m <sup>3</sup> )	
		Valori calculate	Valori rotunjite
B1	0	2407	2400
B2	2	2373	2370
B3	3	2426	2430
B4	4	2425	2430
B5	5	2462	2460

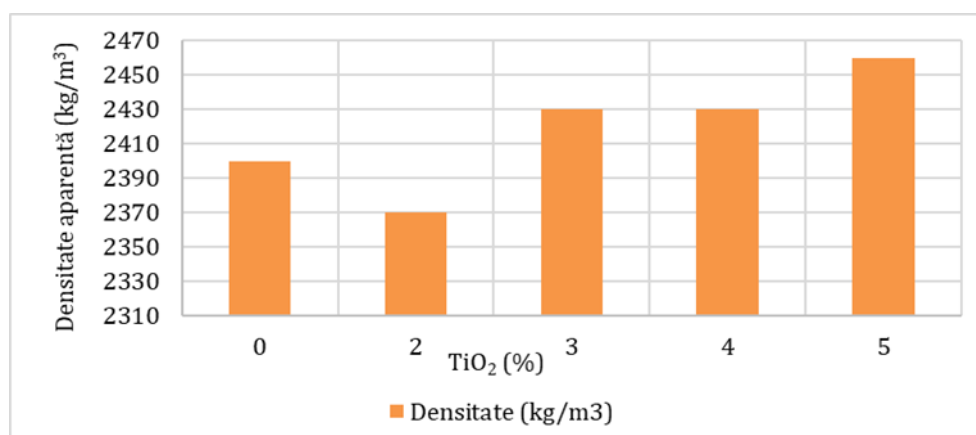


Fig. 7.1. Densitatea aparentă în stare proaspătă a microbetoanelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub>

În figura 7.1. putem observa că, nu se poate identifica un trend crescător sau descrescător al valorilor înregistrate în cazul introducerii nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> în microbetoanele pe bază de ciment alb. Acest comportament nu poate fi motivat altfel decât prin eterogenitatea gradului de omogenitate a compozitelor, respectiv, prin distribuția nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> în masa cementoasă.

Rezultatele experimentale indică totuși elocvent o creștere a densității aparente în stare proaspătă a microbetoanelor în care au fost introduse nanoparticulele fotosensibile. Această constatare poate fi pusă pe seama unei mai bune distribuții a nanoparticulelor, concomitent cu repartizarea lor în porii matricii cementoase, rezultând astfel o densificare a materialului.

## Densitate aparentă microbeton întărit

Rezultatele privind densitatea aparentă în stare întărită a microbetoanelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$ , sunt prezentate în tabelul 7.2.

Tabel 7.2. Densitatea aparentă în stare întărită a microbetoanelor cu  $\text{TiO}_2$

Cod turnare	% $\text{TiO}_2$	Densitate aparentă în stare întărită ( $\text{kg/m}^3$ )	
		Valori calculate	Valori rotunjite
B1	0	2293	2290
B2	2	2285	2290
B3	3	2299	2300
B4	4	2290	2290
B5	5	2300	2300

În ceea ce privește densitatea aparentă în stare întărită a microbetoanelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$ , observăm că, nu se poate identifica un trend crescător sau descrescător al valorilor înregistrate, în cazul introducerii nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  în microbeton. Acest comportament nu poate fi motivat altfel decât prin eterogenitatea gradului de omogenitate a compozitelor, respectiv, prin distribuția nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  în masa cementoasă și prin gradul de umplere a porilor cu aceste nanoparticule.

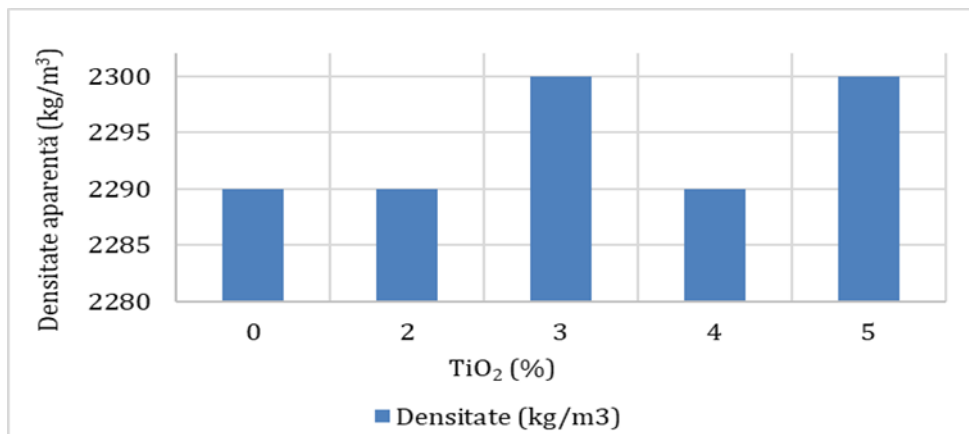


Fig. 7.2. Densitatea aparentă în stare întărită a microbetoanelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$

În cazul utilizării nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$ , se observă o ușoară scădere a densității aparente în stare întărită a compozitelor cu 2%  $\text{TiO}_2$  și 4%  $\text{TiO}_2$ , și o creștere cea a densității aparente în stare întărită a compozitelor cu 3%  $\text{TiO}_2$  și 5%  $\text{TiO}_2$ , (fig. 7.2.), ceea ce ar putea indica, în corelație cu specificațiile din literatura de specialitate, dificultatea realizării unei distribuții omogene a nanoparticulelor în matricea compozită, respectiv, posibilitatea existenței unor zone de aglomerare a nanoparticulelor, concomitent cu zone caracterizate de o porozitate crescută [199].

## Absorbția de apă

Rezultatele privind absorbția de apă a microbetoanelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$ , sunt prezentate în tabelul 7.3.

Tabel 7.3. Absorbția de apă a microbetoanelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$

Cod turnare	% $\text{TiO}_2$	Absorbția de apă (%)
		Valori calculate
B1	0	4,20
B2	2	3,92
B3	3	4,38
B4	4	4,21
B5	5	4,75

În ceea ce privește absorbția de apă a microbetoanelor pe bază de ciment alb cu conținut de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$ , nu se poate identifica un trend crescător sau descrescător al valorilor înregistrate în cazul introducerii diferitelor procente de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  în micromicrobeton, valoarea minimă obținându-se în matricea cu un conținut de 2% nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  iar valoarea maximă în matricea cu un conținut de 5% nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  (fig. 7.3.).

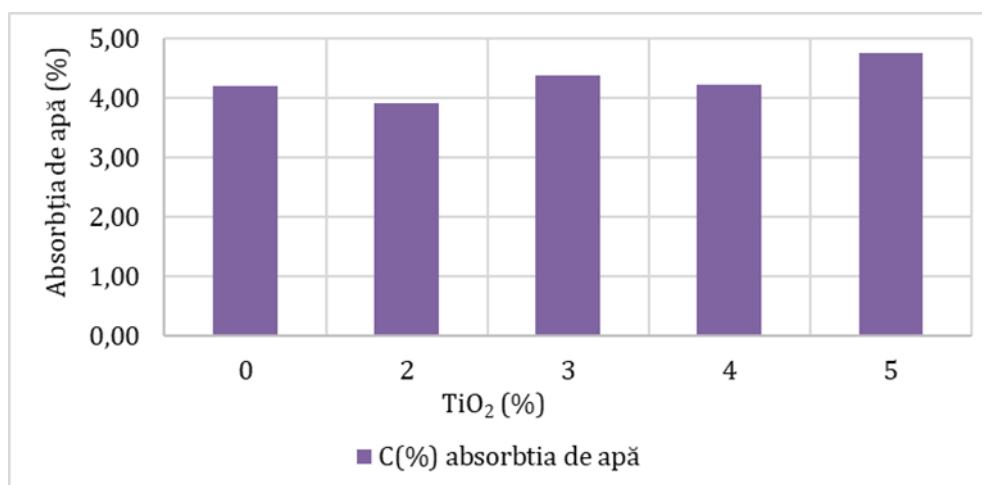


Fig. 7.3. Absorbția de apă a microbetoanelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$

Acest comportament nu poate fi motivat altfel decât prin eterogenitatea gradului de omogenitate a compozitelor, respectiv, prin distribuția nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  în masa cementoasă și prin gradul de umplere a porilor cu aceste nanoparticule.

Cantitatea de apă absorbită relativ, la diferite intervale de timp, în %, este prezentată în tabelul 7.4.

Tabel 7.4. Cantitatea de apă absorbită relativ

Cod turnare	%TiO <sub>2</sub>	Cantitatea de apă absorbită relativ (%)				
		1h	8h	24h	48h	72h
B1	0	3,47	4,02	4,20	4,20	4,20
B2	2	3,07	3,58	3,92	3,92	3,92
B3	3	3,28	4,01	4,20	4,38	4,38
B4	4	3,30	3,85	4,21	4,21	4,21
B5	5	3,52	4,05	4,58	4,58	4,75

În ceea ce privește cantitatea de apă absorbită relativ la diferite intervale de timp (1h, 24h, 28h, 48h, respectiv 72h) a microbetoanelor pe bază de ciment alb cu conținut de nanoparticule de TiO<sub>2</sub>, nu se poate identifica un trend crescător sau descrescător al valorilor înregistrate în cazul introducerii diferitelor procente de nanoparticule de TiO<sub>2</sub> în micromicrobeton, în funcție de procentul de nanoparticule introdus (fig. 7.4.).

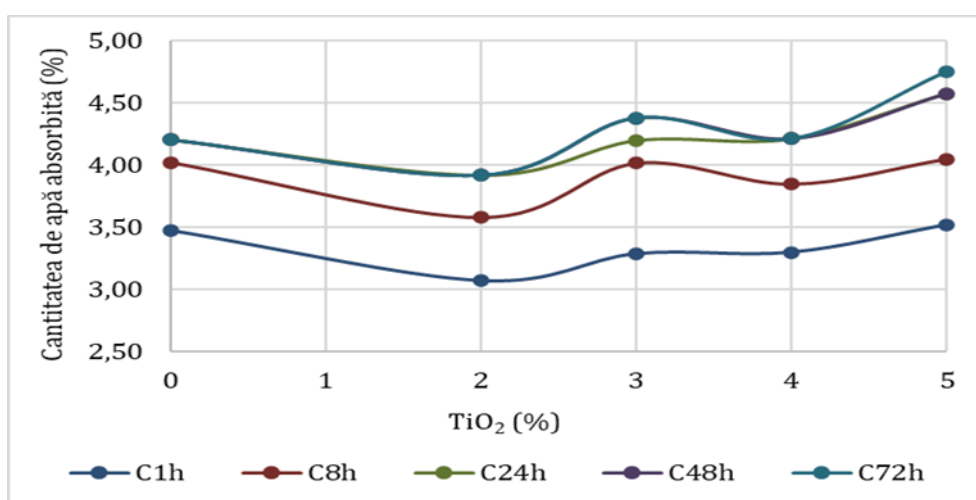


Fig. 7.4.. Influența cantității de TiO<sub>2</sub> și imersia asupra cantității de apă absorbite la diferite intervale de timp

Acest comportament nu poate fi motivat altfel decât prin eterogenitatea gradului de omogenitate a compozitelor, respectiv, prin distribuția nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> în masa cimentoasă și prin gradul de umplere a porilor cu aceste nanoparticule.

În ceea ce privește însă cantitatea de apă absorbită relativ la diferite intervale de timp (1h, 24h, 28h, 48h, respectiv 72h), aceasta are un trend crescător. Astfel aceasta crește cu creșterea timpului de imersare în cazul tuturor compozițiilor, indiferent de procentul de nanoparticule de TiO<sub>2</sub> introduse în matrice (fig. 7.5.).

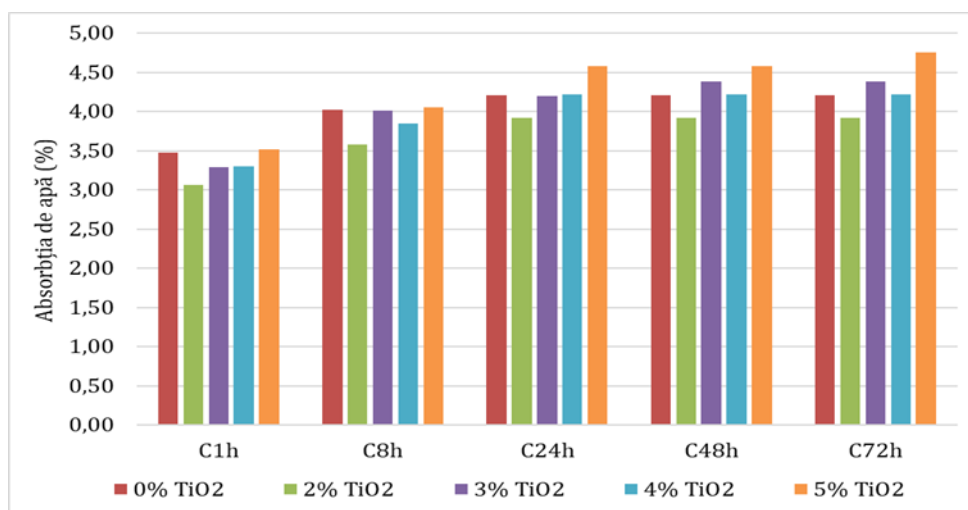


Fig. 7.5. Absorbția de apă a microbetoanelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub>, la diferite intervale de timp

### Porozitate

Rezultatele privind porozitatea deschisă a microbetoanelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub>, sunt prezentate în tabelul 7.5.

Tabelul 7.5. Porozitate deschisă a microbetoanelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub>

Cod turnare	% TiO <sub>2</sub>	Porozitate deschisă (%)
		Valori calculate
B1	0	9,34
B2	2	8,94
B3	3	9,45
B4	4	9,47
B5	5	10,28

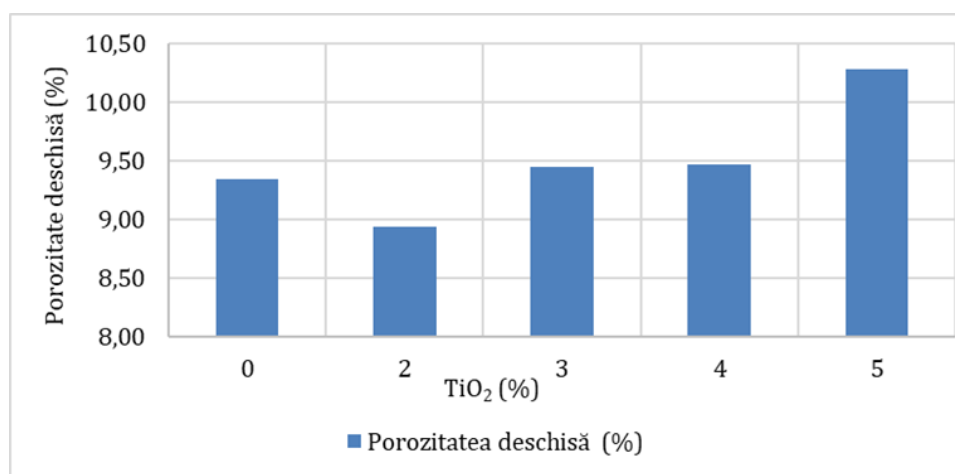


Fig. 7.6. Reprezentarea porozității deschise a microbetoanelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a diferitelor cantități de nanoparticule de TiO<sub>2</sub>

În fig. 7.6. se observă că proba cu un conținut de 2% nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  are o porozitate deschisă mai mică în raport cu proba martor. În ceea ce privește probele cu un conținut procentual de 3%  $\text{TiO}_2$ , 4%  $\text{TiO}_2$  și 5%  $\text{TiO}_2$ , acestea au o porozitate deschisă mai mare în raport cu martorul, valoarea acesteia crescând odată cu creșterea conținutului de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$ .

### Rezistența la încovoiere

Rezultatele privind rezistența la încovoiere la 7 zile cât și la 28 de zile a microbetoanelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$ , sunt prezentate în tabelul 7.6.

Tabelul 7.6. Rezistența la încovoiere a microbetoanelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$ , la 7 zile, respectiv 28 de zile

Cod turnare	%TiO <sub>2</sub>	Rezistența la încovoiere (N/mm <sup>2</sup> )	
		7 zile	28 zile
B1	0	8,50	8,70
B2	2	9,10	9,10
B3	3	8,30	9,00
B4	4	8,10	8,80
B5	5	7,60	8,70

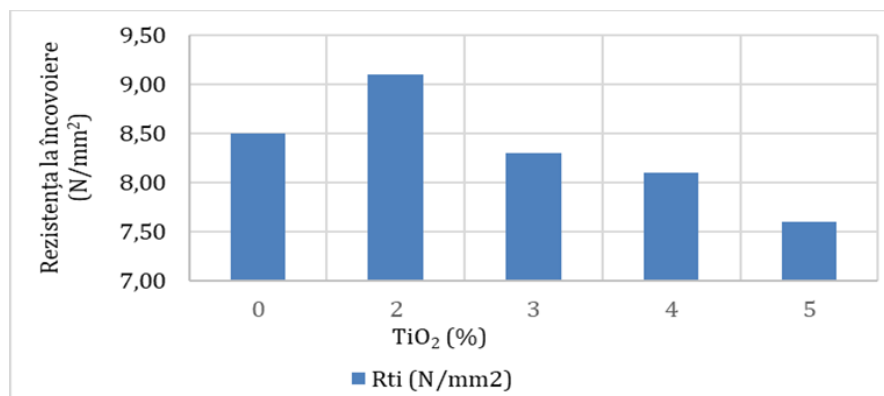


Fig. 7.7. Rezistența la încovoiere a microbetoanelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$ , la 7 zile

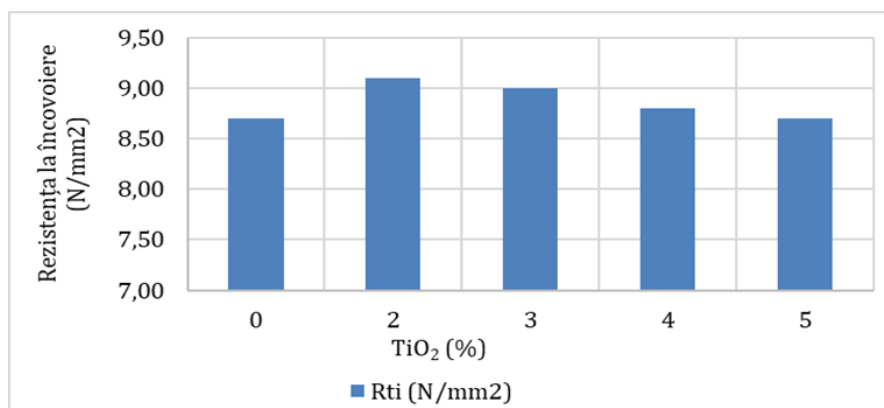


Fig. 7.8. Rezistența la încovoiere a microbetoanelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$ , la 28 de zile



## Rezistența la compresiune

Rezultatele privind rezistența la compresiune la 7 zile cât și la 28 de zile a microbetoanelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$ , sunt prezentate în tabelul 7.7.

Tabelul 7.7. Rezistența la compresiune a microbetoanelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$ , la 7 zile, respectiv 28 de zile

Cod turnare	% $\text{TiO}_2$	Rezistența la compresiune ( $\text{N/mm}^2$ )	
		7 zile	28 zile
B1	0	59,10	62,30
B2	2	60,40	62,90
B3	3	61,20	63,10
B4	4	59,60	63,50
B5	5	58,40	63,30

În ceea ce privește rezistența la compresiune a microbetoanelor pe bază de ciment alb în care s-au introdus nanoparticule de  $\text{TiO}_2$ , testarea la vârsta de 7 zile evidențiază o tendință crescătoare a parametrului urmărit în funcție creșterea cantității de nanoparticule (fig. 7.9.), până la procentul de 3%  $\text{TiO}_2$ , după care valoarea rezistenței la compresiune scade cu creșterea procentului de nanoparticule.

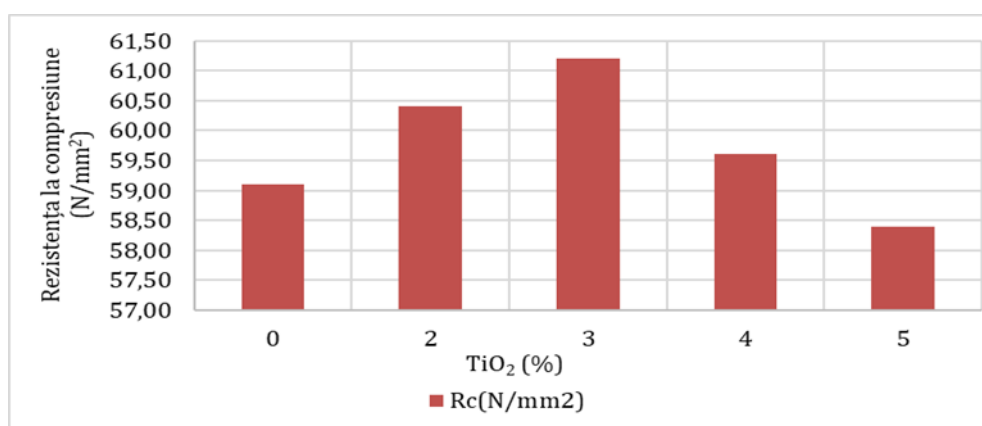


Fig. 7.9. Rezistența la compresiune a microbetoanelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$ , la 7 zile

Testarea de la 28 de zile evidențiază de asemenea o creștere a valorii rezistenței la compresiune odata cu creșterea procentului de nanoparticule, dar de data aceasta până la procentul de 4%  $\text{TiO}_2$ , după care rezistența la compresiune scade (fig. 7.10.).

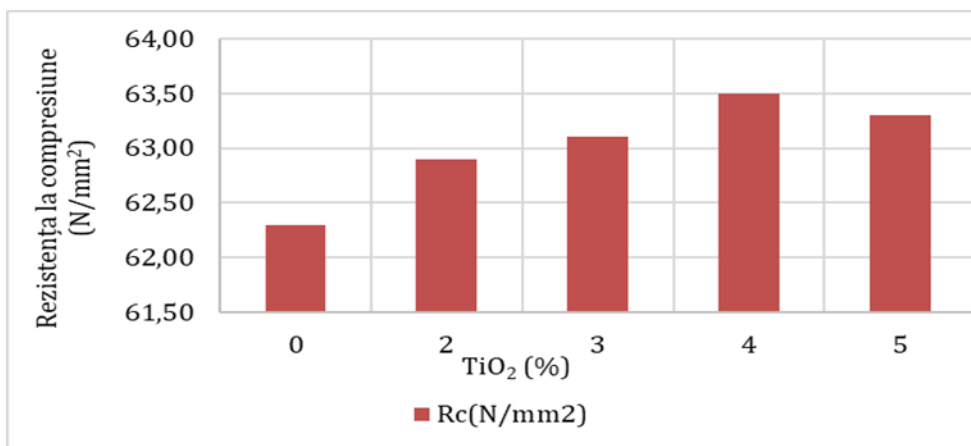


Fig. 7.10. Rezistența la compresiune a microbetoanelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub>, la 28 de zile

### Rezistența la flexiune

Rezultatele rezistenței la flexiune a microbetoanelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub>, sunt prezentate în tabelul 7.8.

Tabelul 7.8. Rezistența la flexiune a microbetoanelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub>

Cod turnare	%TiO <sub>2</sub>	Rezistența la flexiune (N/mm <sup>2</sup> )
		Valori calculate
B1	0	7,80
B2	2	7,90
B3	3	6,50
B4	4	7,30
B5	5	7,10

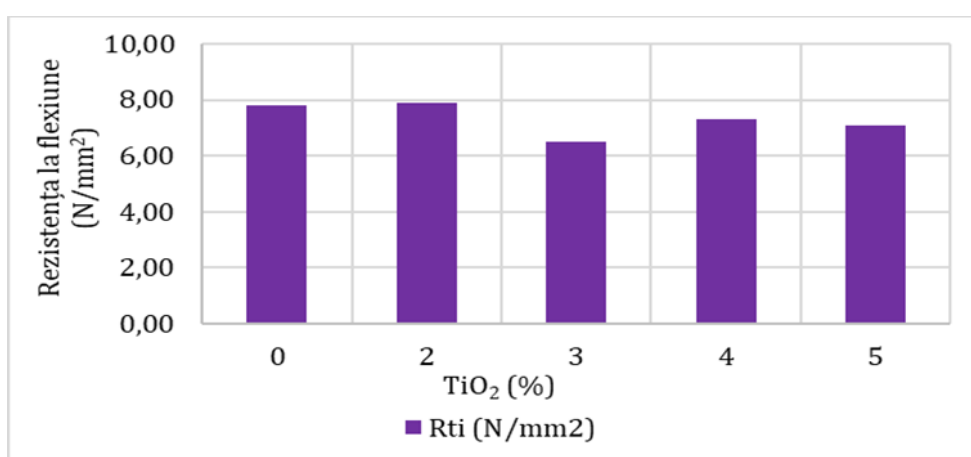


Fig. 7.11. Rezistența la flexiune a microbetoanelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub>

În ceea ce privește rezistența la flexiune a microbetoanelor pe bază de ciment alb cu conținut de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$ , nu se poate identifica un trend crescător sau descrescător al valorilor înregistrate în cazul introducerii diferitelor procente de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$ .

Rezistența la flexiune are valoarea cea mai mare în cazul probei cu un conținut de 2% nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  și valoarea cea mai mică în cazul probei cu 3% nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  (fig. 7.11.).

### Rezistența la îngheț-dezghet

Rezultatele rezistenței la flexiune a microbetoanelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$ , după îngheț-dezghet, sunt prezentate în tabelul 7.9.

Tabelul 7.9. Rezistența la flexiune a microbetoanelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$ , după îngheț-dezghet

Cod turnare	% $\text{TiO}_2$	Rezistența la flexiune ( $\text{N}/\text{mm}^2$ )
		Valori calculate
B1	0	7,60
B2	2	7,70
B3	3	6,30
B4	4	6,50
B5	5	6,80

În ceea ce privește rezistența la flexiune a probelor după cicluri de îngheț-dezghet, nu se poate identifica un trend crescător sau descrescător al valorilor înregistrate în cazul introducerii nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  în microbetoanele pe bază de ciment alb (fig. 7.12.).

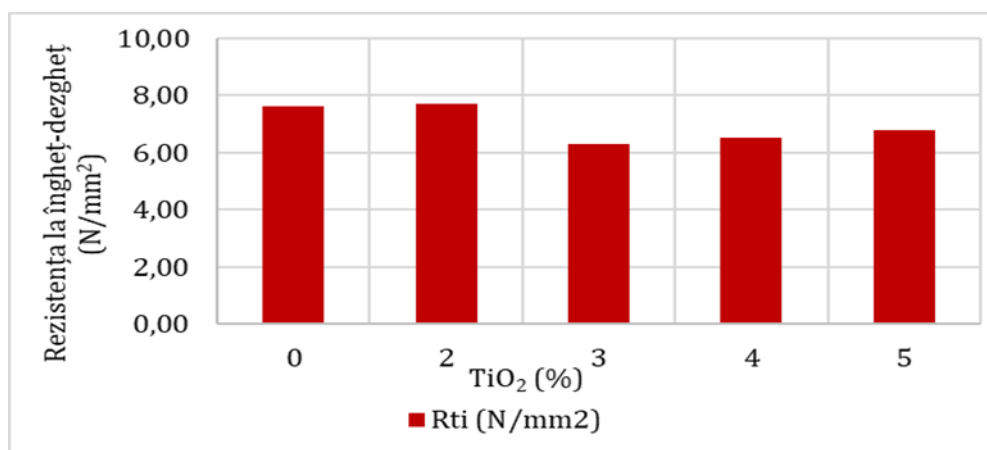


Fig. 7.12. Rezistența la flexiune a microbetoanelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$ , după îngheț-dezghet

Rezistența la flexiune după cicluri de îngheț-dezgeț are valoarea cea mai mare în cazul probei cu un conținut de 2% nanoparticule de TiO<sub>2</sub> și valoarea cea mai mică în cazul probei cu 3% nanoparticule de TiO<sub>2</sub>.

### Rezistența la șoc termic

Rezultatele rezistenței la flexiune a microbetoanelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub>, după șoc termic, sunt prezentate în tabelul 7.10.

Tabelul 7.10. Rezistența la flexiune a microbetoanelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub>, după șoc termic

Cod turnare	%TiO <sub>2</sub>	Rezistența la flexiune (N/mm <sup>2</sup> )
		Valori calculate
B1	0	7,70
B2	2	7,80
B3	3	6,50
B4	4	6,80
B5	5	6,90

În ceea ce privește rezistența la flexiune a probelor după șoc termic, nu se poate identifica un trend crescător sau descrescător al valorilor înregistrate în cazul introducerii nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> în microbetoanele pe bază de ciment alb. Rezistența la flexiune după șoc termic are valoarea cea mai mare în cazul probei cu un conținut de 2% nanoparticule de TiO<sub>2</sub> și valoarea cea mai mică în cazul probei cu 3% nanoparticule de TiO<sub>2</sub> (fig. 7.13.).

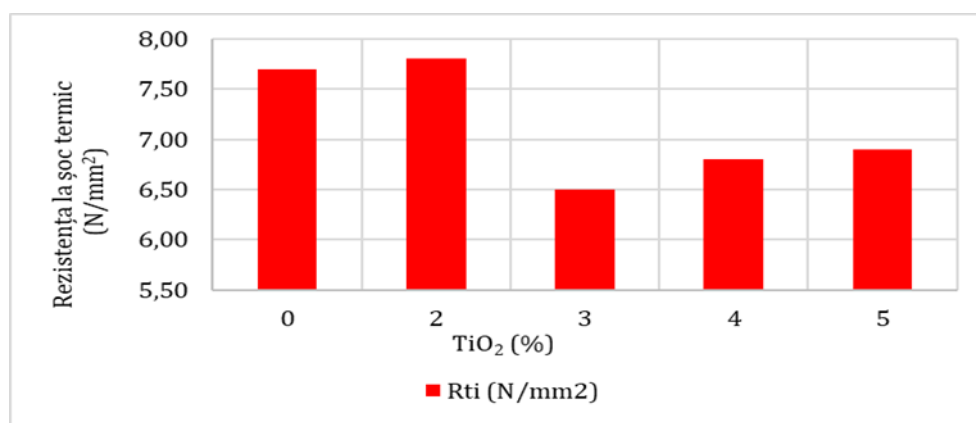


Fig. 7.13. Rezistența flexiune la a microbetoanelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub>, după șoc termic

### Aderență mortar lipire

Similar determinării aderenței mortarelor la suport de beton, s-a determinat aderența microbetoanelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$ , la suport de beton, rezultatele fiind prezentate în tabelul 7.11.

Tabelul 7.11. Aderența microbetoanelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$ , la suport de beton

Cod turnare	%TiO <sub>2</sub>	Aderența la suport de beton (N/mm <sup>2</sup> )
		Valori calculate
B1	0	0,24
B2	2	0,39
B3	3	0,50
B4	4	0,23
B5	5	0,19

În ceea ce privește aderența la suport de beton, aceasta crește pe măsură ce cantitatea de nano- $\text{TiO}_2$  din matricea cementosă crește, pâna la procentul de 3% de nanoparticule introdus, după care scade (fig. 7.14.).

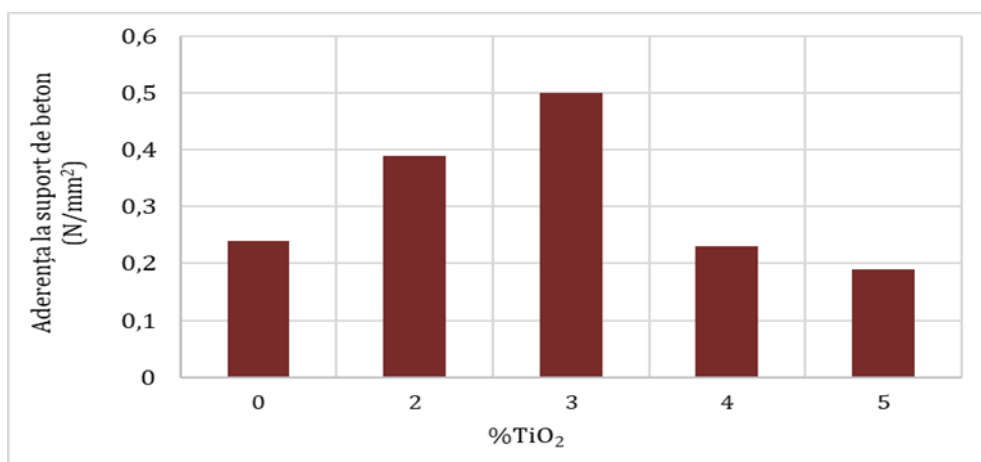


Fig. 7.14. Aderența microbetoanelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$ , la suport de beton

Se observă o creștere a aderenței la suport de beton pentru probele cu 2% nano- $\text{TiO}_2$  și 3% nano- $\text{TiO}_2$ , urmând o scădere de la 4% nano- $\text{TiO}_2$ , evidențiată de reprezentarea grafică.

## Grad de alb

Rezultatele gradului de alb a microbetoanelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$ , precum și creșterea gradului de alb în raport cu proba martor, sunt prezentate în tabelul 7.12.

Tabelul 7.12. Grad de alb/creștere grad de alb, al microbetoanelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$

Cod turnare	%TiO <sub>2</sub>	Grad de alb (kg/m <sup>3</sup> )	
		Grad de alb	Creștere grad de alb
B1	0	52,6	-
B2	2	59,0	12,2
B3	3	59,3	12,7
B4	4	59,6	13,3
B5	5	61,5	16,9

Așa cum era de așteptat, gradul de alb crește continuu, pe măsură ce cantitatea de nano-TiO<sub>2</sub> din matricea cementosă crește, acesta fiind un efect foarte bine cunoscut și raportat în literatura de specialitate, chiar fiind numit “chalk-effect” [6].

Se observă o creștere a gradului de alb mai evidentă pentru probele cu 2% nano-TiO<sub>2</sub>, urmată de o creștere mai lentă pentru probele cu 3% și 4% nano-TiO<sub>2</sub>, evidențiată de reprezentarea grafică conform figurii 7.15.

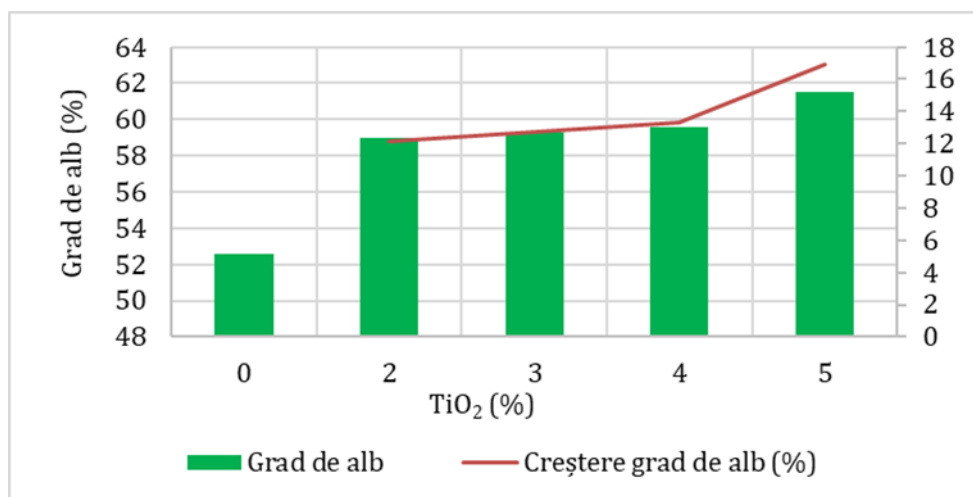


Fig. 7.15. Grad de alb al microbetoanelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$

## Hidrofilitatea suprafeței

La fel ca și în cazul mortarelor cu nanoparticule de  $\text{TiO}_2$ , se determină absorbția de apă la suprafață, viteza procesului de absorbție a apei, indicele de evoluție și indicele de eficiență a

nanoparticulelor, pentru microbetoanele cu 0% TiO<sub>2</sub> (B1), 2% TiO<sub>2</sub> (B2), 3% TiO<sub>2</sub> (B3), 4% TiO<sub>2</sub> (B4) și 5% TiO<sub>2</sub> (B5), conform cap. 5.2.

Se observă că, absorbția de apă la suprafață, crește, pentru fiecare compoziție în parte, pe măsură ce cantitatea de apă pulverizată crește, cu o ușoară tendință de stabilizare în a doua jumătate a procedurii de testare (cantitatea de apă pulverizată cumulată depășește 25 ml/probă) (fig. 7.16.).

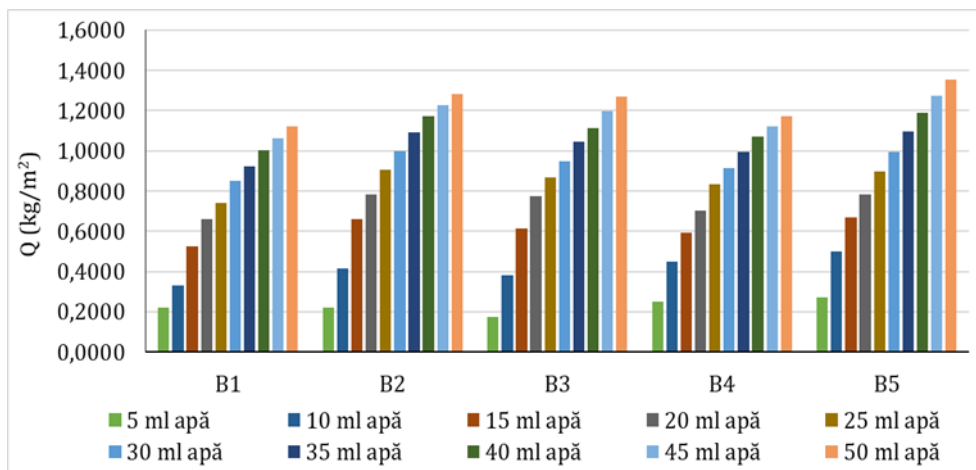


Fig. 7.16. Absorbția de apă la suprafață a microbetoanelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub>

Din punct de vedere cinetic, viteza procesului de absorbție a apei la suprafață scade odată cu acumularea pe suprafața epruvetelor a unei cantități de apă suficiente, care să permită, probabil, formarea filmului acoperitor precum și alunecarea pe acesta a moleculelor de apă excedentare (fig. 7.17.).

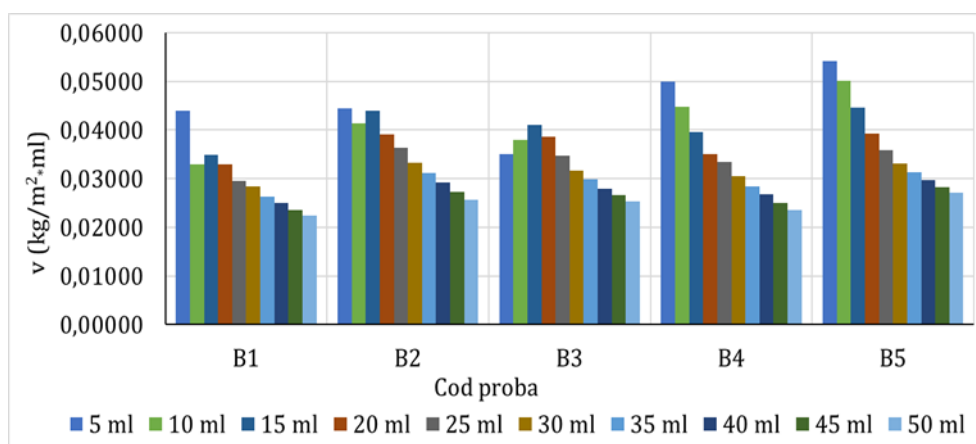


Fig. 7.17. Viteza procesului de absorbție a apei la suprafață a microbetoanelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub>

Această constatare este susținută și de diagrama indicelui de evoluție a hidrofilității (fig. 7.18.).

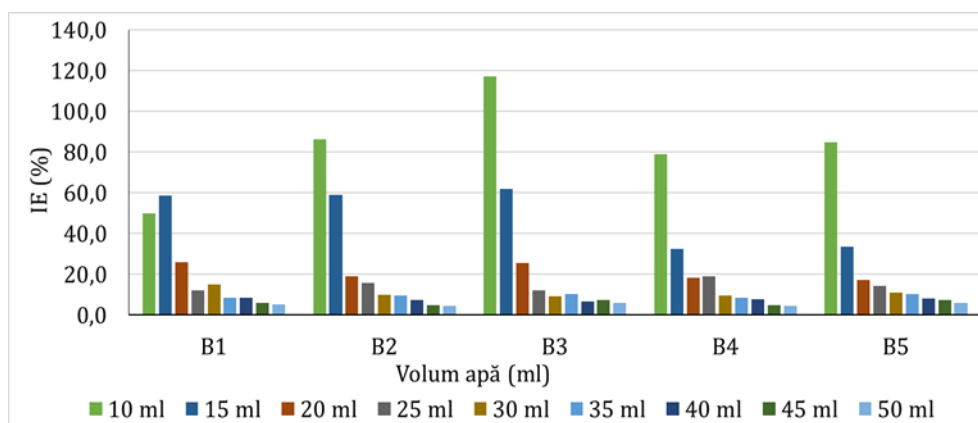


Fig. 7.18. Indice de evoluție a hidrofilității suprafeței microbetoanelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$

În prima parte a experimentului (cantități de apă pulverizată cumulate de până la 20 ml/probă) se observă o evoluție mai intensă din punct de vedere cinetic, indicele de evoluție a hidrofilității fiind mai mare. Ulterior, după pulverizarea cumulată a peste 25 ml apă/probă, spre finalul experimentului, acest indice de evoluție a hidrofilității fiind mai mic.

Indicele de eficiență (fig. 7.19.), evidențiază, în cazul microbetoanelor cu nano- $\text{TiO}_2$ , o eficiență maximă din punct de vedere al hidrofilității la compozitul cu 5% nano- $\text{TiO}_2$  și o eficiență minimă la compozitul cu 4% conținut nano- $\text{TiO}_2$ , raportat la cantitatea de ciment.

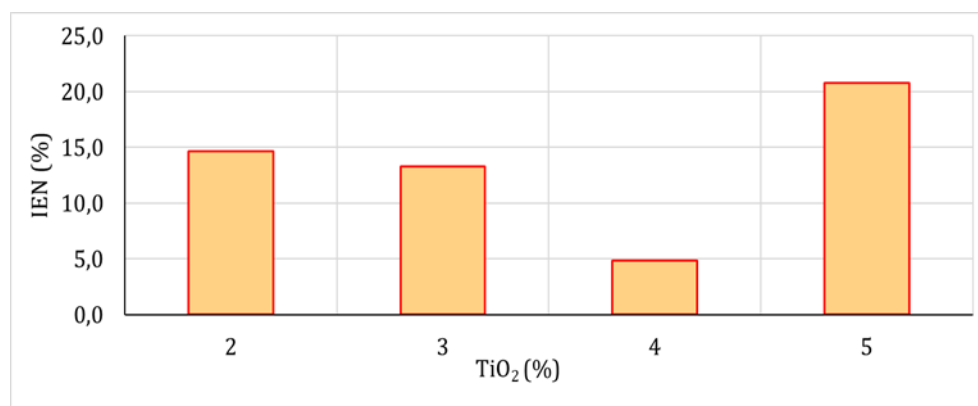


Fig. 7.19. Indice de eficiență a nanoparticulelor în cazul microbetoanelor pe bază de ciment alb, în condiții de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$

## 7.4. Concluzii

În ceea ce privește microbetoanele cu nanoparticule de  $\text{TiO}_2$ , putem spune că:

- În cazul determinării densității aparente în stare proaspătă și a densității aparente în stare întărită, nu se poate identifica un trend crescător sau descrescător al valorilor înregistrate în cazul introducerii nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  în a microbetoanele pe bază de ciment alb. Acest comportament



nu poate fi motivat altfel decât prin eterogenitatea gradului de omogenitate a compozitelor, respectiv, prin distribuția nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  în masa cementoasă și prin gradul de umplere a porilor cu aceste nanoparticule. Rezultatele experimentale indică totuși elocvent o creștere a densității aparente în stare proaspătă a microbetoanelor în care au fost introduse nanoparticulele fotosensibile. Această constatare poate fi pusă pe seama unei mai bune distribuții a nanoparticulelor, concomitent cu repartizarea lor în porii matricii cementoase, rezultând astfel o densificare a materialului.

- În cazul utilizării nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$ , se observă o ușoară scădere a densității aparente în stare întărită a compozitelor cu 2%  $\text{TiO}_2$  și 4%  $\text{TiO}_2$ , și o creștere cea a densității aparente în stare întărită a compozitelor cu 3%  $\text{TiO}_2$  și 5%  $\text{TiO}_2$  ce ar putea indica, în corelație cu specificațiile din literatura de specialitate, dificultatea realizării unei distribuții omogene a nanoparticulelor în matricea compozită, respectiv, posibilitatea existenței unor zone de aglomerare a nanoparticulelor, concomitent cu zone caracterizate de o porozitate crescută [199].

- În cazul determinării absorbției de apă a microbetoanelor pe bază de ciment alb cu conținut de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$ , valoarea minimă se obține în matricea cu un conținut de 2% nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  iar valoarea maximă în matricea cu un conținut de 5% nanoparticule de  $\text{TiO}_2$ , neidentificându-se nici în acest caz un trend crescător sau descrescător. În ceea ce privește însă cantitatea de apă absorbită relativ la diferite intervale de timp (1h, 24h, 28h, 48h, respectiv 72h), aceasta are un trend crescător. Astfel aceasta crește cu creșterea timpului de imersare în cazul tuturor compozițiilor, indiferent de procentul de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  introduse în matrice.

- În ceea ce privește porozitatea se observă că proba cu un conținut de 2% nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  are o porozitate deschisă mai mică în raport cu proba martor, iar probele cu un conținut procentual de 3%  $\text{TiO}_2$ , 4%  $\text{TiO}_2$  și 5%  $\text{TiO}_2$ , acestea au o porozitate deschisă mai mare în raport cu martorul, valoarea acesteia crescând odata cu creșterea conținutului de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$ .

- Rezistența la întindere prin încovoiere, atât la vârsta de 7 zile cât și la vârsta de 28 de zile, crește până la procentul de 2%  $\text{TiO}_2$  introdus în micromicrobeton, după care scade pe măsură ce cantitatea de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  crește, ceea ce este în concordanță cu literatura de specialitate [9].

- Rezistența la compresiune a betoanelor pe bază de ciment alb în care s-au introdus nanoparticule de  $\text{TiO}_2$ , la vârsta de 7 zile, evidențiază o tendință crescătoare a parametrului urmărit în funcție creșterea cantității de nanoparticule, până la procentul de 3%  $\text{TiO}_2$ , după care valoarea rezistenței la compresiune scade cu creșterea procentului de nanoparticule. Testarea la vârsta de 28 de zile evidențiază de asemenea o creștere a valorii rezistenței la compresiune odata cu creșterea procentului de nanoparticule, dar de data aceasta până la procentul de 4%  $\text{TiO}_2$ , după care rezistența la compresiune scade.

- Rezistența la flexiune a microbetoanelor pe bază de ciment alb cu conținut de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$ , nu crește sau descrește după un anumit trend, în cazul introducerii diferitelor procente de

nanoparticule de  $\text{TiO}_2$ , aceasta având valoarea cea mai mare în cazul probei cu un conținut de 2% nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  și valoarea cea mai mică în cazul probei cu 3% nanoparticule de  $\text{TiO}_2$ .

- Valorile rezistenței la flexiune a probelor, atât după cicluri de îngheț-dezghet cât și după șoc termic, nu cresc sau descresc în cazul introducerii nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  în microbetoanele pe bază de ciment alb după nici un trend. Rezistența la flexiune are valoarea cea mai mare în cazul probei cu un conținut de 2% nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  și valoarea cea mai mică în cazul probei cu 3% nanoparticule de  $\text{TiO}_2$ , atât în cazul expunerii epruvetelor la cicluri de îngheț-dezghet, cât și în cazul expunerii acestora la șoc termic.

- În ceea ce privește aderența la suport de beton a microbetoanelor cu conținut de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$ , aceasta crește pe măsură ce cantitatea de nano- $\text{TiO}_2$  din matricea cementosă crește, pâna la procentul de 3% de nanoparticule introdus, după care scade. Se observă o creștere a aderenței la suport de beton pentru probele cu 2% nano- $\text{TiO}_2$  și 3% nano- $\text{TiO}_2$ , urmând o scădere de la 4% nano- $\text{TiO}_2$ .

# CAPITOLUL 8

## CONCLUZII FINALE

### 8.1. Concluzii generale

**Din punct de vedere a capacității de autocurățare a compozitelor cementoase**, analiza vizuală, microscopică și evaluarea gradului de alb a epruvetelor testate conform programului de testare prezentat în diagrama de testare a indicat următoarele:

- Testarea cu Rodamina B și cu albastru de metilen sunt similare din punct de vedere al fenomenelor, ambele substanțe de pătare fiind substanțe organice, cu posibilitate de descompunere prin fotoactivare UVA. Totuși, efectul rodaminei B este mai puternic și mai greu de îndepărtat, pe când epruvetele pătate cu soluție de albastru de metilen sunt aproape curate după parcurgerea diagramei de testare.
- Testarea cu soluție de funingine din gaze de eșapament pune în evidență faptul că, deși aceste particule nu sunt descompuse sub acțiunea razelor UVA, ele sunt mai ușor spălate prin apa de ploaie ca urmare a modificării hidrofilității suprafeței compozitului cementos.
- Diagrama de testare a fost corect concepută deoarece s-a reușit evidențierea ambelor mecanisme de auto-curățare a suprafeței compoziției cementos cu adaos de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$ : pe de o parte există efectul de catalizare fotoactivată a descompunerii substanțelor organice, iar pe de altă parte, există efectul de creștere a hidrofilității suprafeței, particulele generatoare de fenomene de murdărire putând fi mai ușor preluate de picăturile de apă și îndepărtate de pe suprafața compozitului.
- Testele efectuate prin metoda pătării cu rodamină B, cu albastru de metilen și cu funingine gaze eșapament, oferă o dovadă a capacității de autocurățare a matricilor cementoase îmbogățite cu nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  prin fotoactivare sub influența razelor UVA. Totuși, rezultatele experimentale obținute nu pot oferi baza unei selecții documentate a conținutului optim de nanoparticule, astfel încât balanța cost – beneficii să fie cea mai favorabilă.
- Se consideră, prin urmare, că este necesară conținutarea cercetărilor și corelarea rezultatelor obținute experimental, pe de o parte cu alte rezultate raportate în literatura de specialitate, iar pe de altă parte cu rezultate obținute experimental privind evoluția proprietăților fizico-mecanice ale matricilor cementoase în funcție de conținutul de nanoparticule, coroborat cu o analiză din punct de vedere a aplicabilității în domeniul de utilizare preconizat.

**Testele privind rezistența compozitelor cementoase cu nano-TiO<sub>2</sub> la acțiunea micro-organismelor**, au fost efectuate pe probe de material compozit - pasta de ciment cu adaos de nanoparticule de TiO<sub>2</sub>.

S-a urmărit eficiența inhibării dezvoltării coloniilor de micro-organisme în funcție de conținutul de nano-TiO<sub>2</sub>, întotdeauna cantitatea fiind cuantificată în procente masice, în raport cu cantitatea de ciment a mortarului martor. Raportul (apă/ciment+nano-TiO<sub>2</sub>) a fost păstrat în limitele 0,5±0,5, astfel încât consistența standar să rămână constantă. Toți ceilalți parametrii caracteristici preparării (raport apă/(ciment+ nano-TiO<sub>2</sub>), durata de amestecare, ordinea introducerii materialelor, temperatura de lucru, durata și temperatura de condiționare a probelor etc.) rămânând constante).

Pe baza cercetărilor experimentale s-a încercat delimitarea intervalelor optime pentru conținutul de nano-TiO<sub>2</sub>, astfel încât cumulul performanțelor privind eficiența inhibării dezvoltării microorganismelor să fie optim.

Pe baza rezultatelor obținute experimental, în cazul acțiunii cumulate a sporilor de mucegai *PENICILLIUM EXPANSUM* (P.E.), *ASPERGILLIUS NIGER* (A.N.) și a bacteriilor *ESCHERICHIA COLI* (E.C.), *PSEUDOMONAS AERUGINOSA* (P.A.), *STAPHYLOCOCCUS AUREUS* (S.A.), respectiv, *STREPTOCOCCUS PYOGENES* (S.P.), toate frecvent întâlnite în viața cotidiană și toate cu impact negativ evident asupra sănătății populației, cantitatea de nanoparticule estimate a fi necesară pentru a fi introdusă în matricile cementoase analizate se încadrează în intervalul **2% - 5%** raportat masic la cantitatea de ciment (fig. 8.1.).

<b>%TiO<sub>2</sub></b>	<b>PENICILLIUM EXPANSUM</b>	<b>ASPERGILLIUS NIGER</b>	<b>ESCHERICHIA COLI</b>	<b>PSEUDOMONAS AERUGINOSA</b>	<b>STAPHYLOCOCCUS AUREUS</b>	<b>STREPTOCOCCUS PYOGENES</b>
<b>0</b>						
<b>1</b>						
<b>2</b>						
<b>3</b>						
<b>3,5</b>						
<b>4</b>						
<b>5</b>						
<b>6</b>						
<b>10</b>						

Fig. 8.1. Eficiența compozitelor cementoase cu conținut de nano-TiO<sub>2</sub> la acțiunea microorganismelor (mucegaiuri / bacterii)

**Testele privind proprietățile fizico-mecanice ale compozitelor cementoase** cu nanoparticule de  $\text{TiO}_2$ , au fost efectuate pe mortare cementoase preparate și analizate, urmărindu-se evoluția performanțelor, în funcție de două variabile:

- conținutul de nano- $\text{TiO}_2$ , întotdeauna cantitatea fiind cuantificată în procente masice, în raport cu cantitatea de ciment a mortarului martor.

- modul de introducere a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  în matricea compozită cementoasă, probele codificate **M** reprezentând variante de introducere a nanoparticulelor ca substituent al unei cantități de ciment (suma maselor ciment + nanoparticule rămânând constantă), iar probele codificate **MA** reprezentând variante de introducere a nanoparticulelor ca adaos la o cantitate de ciment constantă.

Toți ceilalți parametrii caracteristici preparării (raport apă/(ciment+nano- $\text{TiO}_2$ ), cantitate de nisip poligranular, durata de amestecare, ordinea introducerii materialelor, temperatura de lucru, durata și temperatura de condiționare a probelor etc.) rămânând constante).

Pe baza cercetărilor experimentale s-a încercat delimitarea intervalelor optime pentru conținutul de nano- $\text{TiO}_2$ , astfel încât cumulul performanțelor fizico-mecanice să fie optim. Pe baza rezultatelor obținute experimental, se poate spune că, cantitatea de nanoparticule  $\text{TiO}_2$  introdusă în mortarele cementoase analizate oferă beneficii cumulate maxime dacă se încadrează în intervalul **2% - 5%**, raportat masic la cantitatea de ciment (fig. 8.2.).

În tabelul 8.1. s-a efectuat o comparație privind performanțele fizico-mecanice ale compozitelor cementoase cu nano- $\text{TiO}_2$  din referințe, respectiv rezultatele experimentale obținute pe baza cercetării descrise în aceasta lucrare.

%TiO <sub>2</sub>	Lucrabilitate		Densitate aparentă mortar proaspăt		Densitate aparentă mortar întărit		Rezistența la întindere prin încovoiere, 7 zile		Rezistența la compresiune, 7 zile		Rezistența la întindere prin încovoiere, 28 zile		Rezistența la compresiune, 28 zile		Aderența la suport		Absorbția de apă prin capilaritate		Grad de alb		Hidrofilitate, Q20 (kg/m <sup>2</sup> )		Rezistența la uzură, ΔV		Permeabilitatea la vapori de apă, viteză de transmisie	
	substituție	adaos	substituție	adaos	substituție	adaos	substituție	adaos	substituție	adaos	substituție	adaos	substituție	adaos	substituție	adaos	substituție	adaos	substituție	adaos	substituție	adaos	substituție	adaos	substituție	adaos
0	↑	↑	↓	↓	↓	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
1	↑	↑	↓	↓	↓	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
2	↑	↑	↓	↓	↓	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
3	↑	↑	↓	↓	↓	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
3,5	↑	↑	↓	↓	↓	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
4	↑	↑	↓	↓	↓	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
5	↑	↑	↓	↓	↓	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
6	↑	↑	↓	↓	↓	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
10	↑	↑	↓	↓	↓	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
Situația convenabilă, față de martor	constant / creștere		constant / variație acceptabilă		constant / variație acceptabilă		constant / creștere		constant / creștere		constant / creștere		constant / creștere		constant / creștere		constant / scădere		constant / creștere		constan / creștere		constant / creștere		constant / creștere	

Fig. 8.2. Tendința de variație a performanțelor mortarelor composite cementoase cu conținut de nano-TiO<sub>2</sub> introdus ca substituent al unei părți masice de ciment sau ca adaos la o cantitate constantă de ciment

Tabelul 8.1. Comparație privind performanțele fizico-mecanice ale compozitelor cementoase cu nano-TiO<sub>2</sub> (Referințe/Rezultate experimentale)

Determinări	Material	Max. %TiO <sub>2</sub> utilizat	Referința bibliografică	Rezultate obținute	
				Referințe	Rezultate experimentale 1% - 10% TiO <sub>2</sub> (pastă și mortar) și 1-5%NT (microbeton)
Lucrabilitate	mortar	1,5%	[186]	scade cu creșterea conținutului de NT	scade cu creșterea conținutului de NT
		10%	[195]	scade cu creșterea conținutului de NT	
	beton	2%	[187, 188]	scade cu creșterea conținutului de NT	-
		3%	[189]	scade cu creșterea conținutului de NT	
		5%	[190-193]	scade cu creșterea conținutului de NT	
Timp de priză	pastă	10%	[196]	scade cu creșterea conținutului de NT	scade cu creșterea conținutului de NT
	mortar	10%	[197]	crește cu creșterea conținutului de NT	-
			[199]	scade cu creșterea conținutului de NT	
beton	2%	[198]	scade cu creșterea conținutului de NT	-	
Porozitate	pastă	10%	[210]	scade cu creșterea conținutului de NT	nu s-a putut identifica un trend crescător sau descrescător cu creșterea conținutului de NT, aproape constantă la 1%, 2% și 3%NT și minimă la 3.6%NT.
	mortar	10%	[197]	scade cu creșterea conținutului de NT, 10% optim	-
			[199]	5% NT scade 7% și 10% crește nesemnificativ	
beton	4%	[207, 213, 214]	crește cu creșterea conținutului de NT, 3% optim	scade la 2%NT comparativ cu proba martor, după care crește cu creșterea conținutului de NT.	
Absorbție de apă	pastă	10%	-	-	nu s-a putut identifica un trend crescător sau descrescător cu creșterea conținutului de NT, minimă la 4%NT și maximă la 10%NT.
	mortar	3%	[212]	scade cu creșterea conținutului de NT, 2% optim	crește cu creșterea conținutului de NT, atât la NT introdus ca substituent, cât și la NT introdus ca adaos.

Tabelul 8.1. Comparație privind performanțele fizico-mecanice ale compozitelor cementoase cu nano-TiO<sub>2</sub>

(Referințe/Rezultate experimentale) (continuare)

Determinări	Material	Max. %TiO <sub>2</sub> utilizat	Referința bibliografică	Rezultate obținute	
				Referințe	Rezultate experimentale 1% - 10% TiO <sub>2</sub> (pastă și mortar) și 1-5%NT (microbeton)
Absorbție de apă	beton	2%	[187, 211]	scade cu creșterea conținutului de NT (28 de zile)	nu s-a putut identifica un trend crescător sau descrescător cu creșterea conținutului de NT, minimă la 2%NT și maximă la 5%NT.
			[192, 193, 209]	scade cu creșterea conținutului de NT, 4% optim	
		5%	[206, 207]	crește cu creșterea conținutului de NT (2 zile) scade cu creșterea conținutului de NT (7 și 28 de zile), 4% optim	
			[201, 216, 217]	scade cu creșterea conținutului de NT (28 și 90 de zile), 0,5% optim	
			[218]	scade cu creșterea conținutului de NT, 3% optim	
Rezistența la întindere prin încovoiere	mortar	10%	-	-	- la NT introdus ca substituent, variază neproportional cu introducerea cantității de NT (7 și 28 de zile), - la NT introdus ca adaos, crește până la 3,5%NT, după care scade (7 și 28 de zile) - optim pentru 2%-5%NT, adaos.
	beton	5%	[190, 191]	la 1% și 3% NT crește la 5% scade 1% optim	- crește până la 2%NT, după care scade (7 și 28 de zile). - optim pentru 2%-5%NT.
			[192, 193, 206, 207]	crește cu creșterea conținutului de NT (7, 14, 28 și 90 de zile), 4% optim	



Tabelul 8.1. Comparație privind performanțele fizico-mecanice ale compozitelor cementoase cu nano-TiO<sub>2</sub>

(Referințe/Rezultate experimentale) (continuare)

Determinări	Material	Max. %TiO <sub>2</sub> utilizat	Referința bibliografică	Rezultate obținute	
				Referințe	Rezultate experimentale 1% - 10% TiO <sub>2</sub> (pastă și mortar) și 1-5%NT (microbeton)
Rezistența la întindere prin încovoiere	beton	2%	[201, 202]	crește cu creșterea conținutului de NT (7, 28 și 90 de zile), 1% optim	- crește până la 2%NT, după care scade (7 și 28 de zile). - optim pentru 2%-5%NT.
		3%	[205]	crește cu creșterea conținutului de NT (28 de zile), 1% optim	
		4%	[207, 213, 214]	crește cu creșterea conținutului de NT (7, 28 și 90 de zile), 3% optim	
Rezistența la compresiune	pastă	10%	[196]	la 5% NT crește (1, 3 și 7 zile) și scade (28 de zile)	-
				la 10% NT crește (1 și 7 zile) și scade (3 și 28 de zile)	
			[210]	crește cu creșterea conținutului de NT	
	mortar	10%	[186, 197]	crește cu creșterea conținutului de NT (3, 7, 28 și 90 de zile)	- la NT introdus ca substituent, variază neproportional cu creșterea conținutului de NT (7 zile), minimă la 3%NT și maximă la 1%NT, dar scade cu creșterea conținutului de NT (28 de zile). - la NT introdus ca adaos, crește până la 3%NT, după care scade (7 zile) și crește până la 2%NT, după care scade (28 de zile). - optim pentru 2%-5%NT introdus ca adaos.
			[195, 209]	crește cu creșterea conținutului de NT (1 zi) scade cu creșterea conținutului de NT (28 de zile)	
			[199]	la 5% NT crește la 7% și 10% NT crește nesemnificativ	
	beton	5%	[187, 190, 191, 206, 208]	crește cu creșterea conținutului de NT (2, 7 și 28 de zile), 4% optim	- crește până la 3%NT, după care scade (7 zile). - crește până la 4%NT, după care scade (28 de zile). - optim pentru 2%-5%NT.
[209]			scade cu creșterea conținutului de NT (28 de zile)		

Tabelul 8.1. Comparație privind performanțele fizico-mecanice ale compozitelor cementoase cu nano-TiO<sub>2</sub>

(Referințe/Rezultate experimentale) (continuare)

Determinări	Material	Max. %TiO <sub>2</sub> utilizat	Referinta bibliografică	Rezultate obținute	
				Referințe	Rezultate experimentale 1% - 10% TiO <sub>2</sub> (pastă și mortar) și 1-5%NT (microbeton)
Rezistența la compresiune	beton	2%	[188, 200, 203]	crește cu creșterea conținutului de NT, 1% optim	- crește până la 3%NT, după care scade (7 zile). - crește până la 4%NT, după care scade (28 de zile). - optim pentru 2%-5%NT.
		4%	[207, 213, 214]	crește cu creșterea conținutului de NT (7, 28 și 90 de zile), 3% optim	
Abraziune	mortar	10%	-	-	- rezistența la uzură crește comparativ cu proba martor, dar neproportional cu cantitatea de NT introdusă atât ca substituent cât și ca adaos. - optim pentru 2%-4%NT introdus ca adaos.
Rezistența la flexiune	beton	5%	-	-	- variază neproportional cu introducerea cantității de NT, maximă la 2%NT și minimă la 3%NT (înainte de îngheț-dezghet și șoc termic). - variază neproportional cu introducerea cantității de NT, maximă la 2%NT și minimă la 3%NT (după îngheț-dezghet și șoc termic).

## 8.2. Originalitatea și contribuțiile inovative ale cercetării

Originalitatea și contribuțiile inovative ale cercetărilor din cadrul studiilor doctorale sunt:

- Abordarea unei tematici cu aplicabilitate directă în domeniul construcțiilor, ce contribuie la implementarea principiului de dezvoltare durabilă prin identificarea posibilităților de dezvoltare de produse inovative, cu durabilitate crescută

- Corelarea informațiilor disponibile la nivel internațional în literatura de specialitate și raportarea directă a acestora la specificul materiilor prime disponibile la nivel local.

- Exploatarea proprietăților specifice nanoparticulelor de dioxid de titan ( $\text{TiO}_2$ ), prin proiectare compozițională a unor materiale inovative, pe bază de ciment alb, de tip liant, mortar și beton, cu capacitatea de auto-curățare.

- Analiza experimentală a influenței nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  asupra proprietăților fizico-mecanice a compozitelor cementoase.

- Realizarea stand-urilor experimentale necesare demonstrării capacității de auto-curățare a materialului compozit.

- Analiza experimentală a influenței nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  asupra proprietăților de auto-curățare a compozitelor cementoase.

- Adaptarea tehnicilor de analiză specifice domeniului microbiologiei pentru a-și putea găsi aplicabilitatea în domeniul materialelor de construcții și a se putea demonstra influența nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  asupra rezistenței biologice și avantajelor pe care compozitele cementoase inovative le au în creșterea calității gradului de igienă și confort a utilizatorilor.

- Identificarea conținutului procentual de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  din compozitul cimentos pentru ca acesta să fie optim atât din punct de vedere al proprietăților fizico-mecanice, a proprietății de auto-curățare, a rezistenței la microorganisme, cât și din punct de vedere al costurilor.

- Realizarea cadrului favorabil spre trecere către transferul tehnologic prin documentarea posibilității de realizare a unor panouri decorative cu capacitate de auto-curățare, rezistența la acțiunea agenților microbiologici și durabilitate crescută, concomitent cu protejarea dreptului de autor prin CBVI nr. a 202100117 / 17.03.2021.

## REFERINȚE

- [1] Fujishima A, Zhang X., Titanium dioxide photocatalysis : present situation and future approaches, *Comptes Rendus Chimie*, Volume 9, Issues 5–6, May–June 2006, Pages 750-760; 9:750–760, 2006; doi:10.1016/j.crci.2005.02.055
- [2] Janus M., Zając K., *Concretes with Photocatalytic Activity, High Performance Concrete Technology and Applications*, INTECH, 2016; doi: 10.5772/64779
- [3] Cassar L., *Nanotechnology and photocatalysis in cementitious materials*, NICOM'2, Bilbao, 2005
- [4] Sassolini A., Malizia A., D'Amico F., Carestia M., Di Giovanni D., Cenciarelli O., Bellecci C., Gaudio P., Evaluation of the effectiveness of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) self-cleaning coating for increased protection against cbrn incidents in critical infrastructures, *Defence S&T Tech. Bull.*, vol. 7, pp. 9-17, 2014
- [5] Chen D. H., Li K., *Photocatalytic Coating on Road Pavements/Structures for NO<sub>x</sub> Abatement*, Annual Project Report Submitted to Houston Advanced Research Center and Office of Air Quality Planning and Standards U.S. Environmental Protection Agency Research Triangle Park, NC 27711, 2007
- [6] Ohama Y., Van Gemert D., *Applications of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials. State-of-the-Art Report*, Springer, 2011
- [7] Weiguo Shen, Chuang Zhang, Qiu Li, Wensheng Zhang, Liu Cao, Jiayuan Ye, Preparation of titanium dioxide nano particle modified photocatalytic self-cleaning concrete, *Journal of Cleaner Production* 87, 762-765, 2015; doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.10.014
- [8] Siti Norsaffirah Zailan, Norsuria Mahmed, Mohd Mustafa Al Bakri Abdullah, Andrei Victor Sandu, Self-cleaning geopolymer concrete - A review, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 133, 012026, 2016; doi:10.1088/1757-899X/133/1/012026.
- [9] Karla P. Bautista-Gutierrez, Agustín L. Herrera-May, Jesús M. Santamaría-López, Antonio Honorato-Moreno, Sergio A. Zamora-Castro, Recent Progress in Nanomaterials for Modern Concrete Infrastructure: Advantages and Challenges, *Materials*, 12, 3548, 2019; doi:10.3390/ma12213548
- [10] MA Baoguo, LI Hainan , MEI Junpeng, OUYANG Pei, Effect of Nano-TiO<sub>2</sub> Addition on the Hydration and Hardening Process of Sulphoaluminate Cement, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, Vol.30 No.4, 2015; doi: 10.1007/s11595-015-1225-3
- [11] Marco Minella and Claudio Minero, Quantification of the Photocatalytic Self-Cleaning Ability of Non-Transparent Materials, *Materials*, 12, 508, 2019; doi:10.3390/ma12030508
- [12] R. Sakthivel, T. Arun Kitcha, M. Dhanabal, V. Aravindan, S. Aravindh, Experimental Study of

Photocatalytic Concrete using Titanium Dioxide, *International Journal for Innovative Research in Science & Technology*, Volume 4, Issue 11, ISSN: 2349-6010, 2018

- [13] A.A. Haleem Khan, S. Mohan Karuppayil, Fungal pollution of indoor environments and its management, *Saudi Journal of Biological Sciences*, 19, 405-426, 2012; doi: 10.1016/j.sjbs.2012.06.002
- [14] Ebbehøj, N.E., Hansen, M.O., Sigsgaard, T., Larsen, L., Building-related symptoms and molds: a two-step intervention study, *Indoor Air* 12, 273–277, 2002; doi: 10.1034/j.1600-0668.2002.02141.x
- [15] Zeligler, H.I., 2003, Toxic effects of chemical mixtures. *Archives of Environmental Health: An International Journal*, volume 58 (1), 23–29, 2003; doi.org/10.3200/AEOH.58.1.23-29
- [16] H. Viitanen, A.C. Ritschkoff, T. Ojanen, M. Salonvaara, Moisture conditions and biodeterioration risk of building materials and structure, <https://www.researchgate.net/publication/228735301>
- [17] Phipatanakul, W., Environmental indoor allergens. *Pediatric Annals*, vol. 32, no. 1., 40–48, 2003; doi.org/10.3928/0090-4481-20030101-08
- [18] Khan, A.A.H., Karuppayil, S.M., Chary, M., Kunwar, I.K., Waghrayn S., Isolation, identification and testing of allergenicity of fungi from air-conditioned indoor environments, *Aerobiologia* 25, 119–123, 2009; doi: 10.1007/s10453-009-9114-x
- [19] Khan, A.A.H., Studies on Indoor Fungi and Their Control (Thesis), Department of Biotechnology, School of Life Sciences, Swami Ramanand Teerth Marathwada University, Nanded, 2009
- [20] Khan, A.A.H., Karuppayil, S.M., Potential natural disinfectants for indoor environments. *International Journal of Clinical Aromatherapy* 7, 1–5, 2010
- [21] Khan, A.A.H., Karuppayil, S.M., Practices contributing to biotic pollution in Airconditioned indoor environments, *Aerobiologia* 27, 85–89, 2011
- [22] Samet, J.M., Spengler, J.D., 2003, Indoor environments and health: Moving into the 21st century. *American Journal of Public Health* 93 (9), 1489–1493
- [23] Sailer, M.F., van Nieuwenhuijzen, E.J., Knol, W., 2010, Forming of a functional biofilm on wood surfaces. *Ecological Engineering* 36 (2), 163–167
- [24] Thacker, P.D., 2004, Airborne mycotoxins discovered in moldy buildings. *Environmental Science Technology* 38 (15), 282A
- [25] Doherty, W.O.S., Mousavioun, P., Fellows, C.M., 2011, Valueadding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. *Industrial Crops and products* 33 (2), 259–276
- [26] James M. Seltzer, MD, Marion J. Fedoruk, MD, CIH, DABT, Health Effects of Mold in Children, *Pediatr Clin N Am* 54 (2007) 309–333

- [27] Birgitte Andersen, Jens C. Frisvad, Ib Søndergaard, Ib S. Rasmussen, and Lisbeth S. Larsen, Associations between Fungal Species and Water-Damaged Building Materials, *Applied and environmental microbiology*, 2011, p. 4180–4188
- [28] Janette Hope, A Review of the Mechanism of Injury and Treatment Approaches for Illness Resulting from Exposure to Water-Damaged Buildings, Mold, and Mycotoxins, *The ScientificWorld Journal*, 2013, Article ID 767482
- [29] E. Rosen and J. Heseltine, “WHO guidelines for indoor air quality: dampness and mould,” WHO Report, 2009
- [30] W. J. Fisk, Q. Lei-Gomez, and M. J. Mendell, “Meta-analyses of the associations of respiratory health effects with dampness and mold in homes,” *Indoor Air*, vol. 17, no. 4, pp. 284–296, 2007
- [31] D. Mudarri and W. J. Fisk, “Public health and economic impact of dampness and mold,” *Indoor Air*, vol. 17, no. 3, pp. 226–235, 2007
- [32] J. J. K. Jaakkola, B. F. Hwang, and N. Jaakkola, Home dampness and molds, parental atopy, and asthma in childhood: a sixyear population-based cohort study, *Environmental Health Perspectives*, vol. 113, no. 3, pp. 357–361, 2005
- [33] K. Karvala, H. Nordman, R. Luukkonen et al., “Occupational rhinitis in damp and moldy workplaces,” *American Journal of Rhinology*, vol. 22, no. 5, pp. 457–462, 2008
- [34] K. Karvala, E. Toskala, R. Luukkonen, S. Lappalainen, J. Uitti, and H. Nordman, “New-onset adult asthma in relation to damp and moldy workplaces,” *International Archives of Occupational and Environmental Health*, vol. 83, no. 8, pp. 855–865, 2010
- [35] K. Doi and K. Uetsuka, Mechanisms of mycotoxin-induced neurotoxicity through oxidative stress-associated pathways, *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 12, no. 8, pp. 5213–5237, 2011
- [36] B. I. Agag, “Mycotoxins in foods and feeds,” *Assiut University Bulletin for Environmental Researches*, vol. 7, no. 1, 2004
- [37] L. Alpsy and M. E. Yalvac, Key roles of vitamins A, C, and E in aflatoxin B1-induced oxidative stress, *Vitamins and Hormones*, vol. 86, pp. 287–305, 2011
- [38] M. a Klich, “Health effects of *Aspergillus* in food and air,” *Toxicology and Industrial Health*, vol. 25, no. 9-10, pp. 657–667, 2009
- [39] V. Sava, A. Velasquez, S. Song, and J. Sanchez-Ramos, Adult hippocampal neural stem/progenitor cells in vitro are vulnerable to the mycotoxin ochratoxin-A, *Toxicological Sciences*, vol. 98, no. 1, pp. 187–197, 2007
- [40] H. A. Clark and S. M. Snedeker, “Ochratoxin A: its cancer risk and potential for exposure,” *Journal of Toxicology and Environmental Health Part B*, vol. 9, no. 3, pp. 265–296, 2006

- [41] B. Desalegn, S. Nanayakkara, K. H. Harada et al., Mycotoxin detection in urine samples from patients with chronic kidney disease of uncertain etiology in Sri Lanka, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 87, no. 1, pp. 6–10, 2011
- [42] E. E. Creppy, I. Baudrimont, and A. M. Betbeder, Prevention of nephrotoxicity of Ochratoxin A, a food contaminant, *Toxicology Letters*, vol. 82-83, pp. 869–877, 1995
- [43] J. H. Hope and B. E. Hope, A review of the diagnosis and treatment of Ochratoxin A inhalational exposure associated with human illness and kidney disease including focal segmental glomerulosclerosis, *Journal of Environmental and Public Health*, vol. 2012, Article ID 835059, 10 pages, 2012
- [44] O. Rocha, K. Ansari, and F. M. Doohan, “Effects of trichothecene mycotoxins on eukaryotic cells: a review,” *Food Additives and Contaminants*, vol. 22, no. 4, pp. 369–378, 2005
- [45] R. Zajtchuk, Medical aspects, in *Medical Aspects of Chemical and Biological Warfare*, Office of The Surgeon General at TMM Publications, Washington, DC, 1997
- [46] Hyeun Jun Moon<sup>1</sup>, Godfried Augenbroe, A mixed simulation approach to analyze mold growth under uncertainty, Ninth International IBPSA Conference, Montréal, Canada August 15-18, 2005
- [47] Moon, H. J. 2005. *Assessing Mold Risks in Buildings under Uncertainty*. College of Architecture. Georgia Institute of Technology, Thesis. Atlanta
- [48] Moon, H. J. Augenbroe, G. 2004., Towards a practical mold growth risk indicator, *Building services engineering research & Technology*. Vol, 25 (4), pp.317-326
- [49] Morris, M. D., 1991, Factorial Sampling Plans for Preliminary Computational Experiments, *Technometrics*. Vol. 33 (2), pp.161-174
- [50] Hemraj Mahipati Yadav, Jung-Sik Kim, and Shivaji Hariba Pawar, Developments in photocatalytic antibacterial activity of nano TiO<sub>2</sub>: A review, *Korean J. Chem. Eng.*, 33(7), 1989-1998 (2016)
- [51] K. P. Kühn, I. F. Chaberny, K. Massholder, M. Stickler, V.W. Benz, H.-G. Sonntag and L. Erdinger, *Chemosphere*, 53, 71, 2003
- [52] M. Machida, K. Norimoto and T. Kimura, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88, 95, 2004
- [53] K. Page, M. Wilson and I.P. Parkin, *J. Mater. Chem.*, 19, 3819, 2009
- [54] R. J. Watts, S. Kong, M.P. Orr, G.C. Miller and B.E. Henry, *Water Res.*, 29, 95, 1995
- [55] A. Vohra, D.Y. Goswami, D.A. Deshpande and S. S. Block, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 32, 364, 2005
- [56] Benedix R., Dehn F., Quaas J., Orgass M., Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Create Self-Cleaning Building Materials, *LACER* vol. 5, pp. 157-1

- [57] De Marco T., Fava G., Guerrini G.L., Manganeli G., Moriconi G., Riderelli L., Use of photocatalytic products for sustainable construction development, Third Int. Conf. on Sustainable Constr. Mat. and Tech. <http://www.claisse.info/Proceedings.htm>
- [58] Hashimoto K., Irie H., Fujishima A., TiO<sub>2</sub> photocatalysis: A historical overview and future prospects, *Jap. Journal of Applied Physics*, vol. 44, no. 12, pp. 8269-8285, 2005
- [59] Huang Y.-T., Yu K.-P., Yang K.-R., Yang S.-C., Chen Y.-L., Evaluation the antifungal effects of nano-metals loaded titanium dioxide on fungal spore, 10th International Conference on Healthy Buildings, 2012
- [60] Ma B., Li H., Mei J., Li X., Chen F., Effects of Nano-TiO<sub>2</sub> on the Toughness and Durability of Cement-Based Material, *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2015
- [61] Chen J., Poon, C.S., Photocatalytic construction and building materials: from fundamentals to applications, *Building Environments* 44:1899-1906, 2009
- [62] Chen Y, Yang S, Wang K, Lou L., Role of primary active species and TiO<sub>2</sub> surface characteristic in UV-illuminated photodegradation of Acid Orange 7, *Journal of Photochemistry and Photobiology* 172:47–54, 2005
- [63] Eshaghi, A., Dashti, A., Eshaghi, A., Mozaffarinia, R., Photo-induced superhydrophilicity of nanocomposite TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> thin film, *Material Science Poland* 29:22-28, 2011
- [64] Fox M.A., Chen C.C., Mechanistic features of the semiconductor photocatalyzed olefin-to-carbonyl oxidative cleavage, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 6757-6759, 1981; [doi.org/10.1021/ja00412a044](https://doi.org/10.1021/ja00412a044)
- [65] Cunningham J., Srijaranai S., *J. Photochem Photobiol A: Chem* 43:329, 1988
- [66] Brezová V., Stasko A., Lapcik L., Jr., *J. Photochem Photobiol A: Chem*, 59:115, 1991
- [67] Kamat P.V., *Chem. Rev.* 93:267, 1993
- [68] Courbon H., Formenti M., Pichat P., *J. Phys. Chem.*, 81:550, 1997
- [69] Anpo M., Chiba K., Tomonari M., Coluccia S., Che M., Fox M.A., *Bull Chem. Soc. Jpn.*, 64:543, 1991
- [70] Sun L., Bolton J.R., *J. Phys. Chem.*, 100:4127, 1996
- [71] Grela M.A., Coronel M.E.J., Colussi A.J., *J. Phys. Chem.*, 100:16940, 1996
- [72] Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A., Titanium dioxide photocatalysis, *Journal of Photochem Photobiol C*, 1:1–21, 2000
- [73] Quagliarini E., Bondioli F., Goffredo G.B., Cordonni C., Munafò P., Self-cleaning and depolluting stone surfaces: TiO<sub>2</sub> nanoparticles for limestone, *Construction and Building Materials* 37, pp. 51–57, 2012
- [74] Hiroshi Irie, Kazuhito Hashimoto, Photocatalytic Active Surfaces and Photo-Induced High Hydrophilicity/High Hydrophobicity, *Hdb. Env. Chem.*, Vol. 2, Part M: 425–450, 2005



- [75] Lorenzo Graziani, Enrico Quagliarini, Federica Bondioli, Marco D’Orazio, Durability of self-cleaning TiO<sub>2</sub> coatings on fired clay brick façades: Effects of UV exposure and wet & dry cycles, *Building and Environment*, 71, 193-203, 2014
- [76] Guan K., Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> films, *Surface and Coatings Technology*, 191, Issues 2–3, 21, 155-160, 2005; doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.02.022
- [77] Lee YC, Hong YP, Lee HY, Kim H, Jung YJ, Ko KH, et al., Photocatalysis and hydrophilicity of doped TiO<sub>2</sub> thin films, *J. Colloid Interf*;267:127e31, 2003; doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00603-9
- [78] Graziani L, Quagliarini E, Osimani A, Aquilanti L, Clementi F, Yéprémian C, et al., Evaluation of inhibitory effect of TiO<sub>2</sub> nanocoatings against microalgal growth on clay brick façades under weak UV exposure conditions, *Build Environ*, 64:38e45, 2013; doi.org/10.1016/j.buildenv.2013.03.003
- [79] Chia-Chen Li, Shinn-Jen Chang, Ming-Yu Tai, Surface Chemistry and Dispersion Property of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, *Journal of the American Ceramic Society*, 93, 12, 2010; doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04222. x
- [80] Jianguo Yu., Jingxiang Low., Wei Xiao, Peng Zhou, Mietek Jaroniec, Enhanced Photocatalytic CO<sub>2</sub>-Reduction Activity of Anatase TiO<sub>2</sub> by Coexposed {001} and {101} Facets, *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 25, 8839–8842, 2014; doi.org/10.1021/ja5044787
- [81] Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, Chikuni M, Kojima E, Kitamura A, Shimohigoshi M, Watanabe T, Photogeneration of Highly Amphiphilic TiO<sub>2</sub> Surfaces, *Advanced Materials*, Vol. 10, No. 2, pp. 135-138, 1998;
- [82] Wang R., Sakai N., Fujishima A., Watanabe T., Hashimoto K., *J. Phys. Chem. B.*, 103:2188, 1999
- [83] Nosaka A.Y., Kojima E., Fujiwara T., Yagi H., Akutsu H., Nosaka Y., *J. Phys. Chem. B.*, 107:12042, 2003
- [84] Sakai N., Fujishima A., Watanabe T., Hashimoto K., *J. Phys. Chem. B.* 105:3023, 2001
- [85] Bianchi C.L., Gatto, S., Nucci S., Cerrato G., Capucci V., Self-cleaning measurements on tiles manufactured with microsized photoactive TiO<sub>2</sub>, *Advances in Materials Research*, Vol. 2, No. 1 (2013) 1-000
- [86] Hiemenz P.C. (ed), *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. Marcel Dekker, New York, p 307, 1986
- [87] Wentzel R.N., Surface Roughness and Contact Angle, *J. Phys. Colloid Chem.* 53:1466, 1949; doi.org/10.1021/j150474a015

- [88] Cassie A.B.D., Contact angles, *Discuss of the Faraday Society*, 3, 11-16, 1948;  
[dx.doi.org/10.1039/df9480300011](https://doi.org/10.1039/df9480300011)
- [89] Aslanidou D., Karapanagiotis I., Lampakis D., Waterborne Superhydrophobic Coatings for the Protection of Marble and Sandstone, *Materials*, 1, 585, 2018
- [90] Sandu A.V., Obtaining and Characterization of New Materials, *Materials*, 14, 6606, 2021;  
<https://doi.org/10.3390/ma14216606>
- [91] Manoudis, P.N., Tsakalof, A., Karapanagiotis, I., Zuburtikudis, I., Panayiotou, C., Fabrication of super-hydrophobic surfaces for enhanced stone protection, *Surf. Coat. Technol.*, 203, 1322–1328, 2009
- [92] Manoudis, P.N., Karapanagiotis, I., Tsakalof, A., Zuburtikudis, I., Panayiotou, C., Superhydrophobic composite films produced on various substrates. *Langmuir*, 24, 11225–11232, 2008
- [93] Husken G., Hunger M., Brouwers H., Experimental study of photocatalytic concrete products for air purification, *Build Environ*, 44:2463–74, 2009
- [94] Zhu Chenxi, Lv Jian, Chen Lingdong, Lin Weiqiang, Zhang Jing, Yang Jintao, Feng Jie, Dark, heat-reflective, anti-ice rain and superhydrophobic cement concrete surfaces, *Construction and Building Materials* 220, 21–28, 2019
- [95] Folli A., Jakobsen U. H., Guerrini G. L., Macphee D. E., Rhodamine B Discolouration on TiO<sub>2</sub> in the Cement Environment: A Look at Fundamental Aspects of the Self-cleaning Effect in Concretes, *J. Adv. Oxid. Technol.* Vol. 12, No. 1, 2009
- [96] Wu, T.; Liu, G.; Zhao, J.; Hidaka, H.; Serpone, N., Photoassisted Degradation of Dye Pollutants. V. Self-Photosensitized Oxidative Transformation of Rhodamine B under Visible Light Irradiation in Aqueous TiO<sub>2</sub> Dispersions, *J. Phys. Chem. B.*, 102, 5845-5851, 1998
- [97] Chen, F., Zhao, J., Hidaka H., Highly selective deethylation of rhodamine B: Adsorption and photooxidation pathways of the dye on the TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composite photocatalys, *Intern. J. Photoenergy*, 05, 209-217, 2003
- [98] Krysa J. et al., UNI75, Photocatalytic performance test, Institute of chemical technology, Prague, Faculty of Chemical Tehnology
- [99] Carmona-Quiroga P.M., Martínez-Ramírez S., Viles H.A., Efficiency and durability of a self-cleaning coating on concrete and stones under both natural and artificial ageing trials, *Applied Surface Science* 433, 312–320, 2018
- [100] Khataee R., Heydari V., Moradkhannejhad L., Safarpour M., Joo S. W., Self-Cleaning and Mechanical Properties of Modified White Cement with Nanostructured TiO<sub>2</sub>, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 13, 5109–5114, 2013

- [101] Folli A., TiO<sub>2</sub> photocatalysis in Portland cement systems: fundamentals of self-cleaning effect and air pollution mitigation, PhD Thesis, University of Milan, Italy, 2010
- [102] Zhang SM.-H., Tanadi D., Li W., Effect of photocatalyst TiO<sub>2</sub> on workability, strength, and self-cleaning efficiency of mortars for applications in tropical environment, 35th Conference on Our World In Concrete & Structures, Singapore, 2010
- [103] T. Matsunaga, R. Tomoda, T. Nakajima, N. Nakamura and T. Komine, *Appl. Environ. Microbiol.*, 54, 1330, 1988
- [104] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi and D.W. Bahnemann, *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*, *Chem. Rev.*, 95, 69, 1995
- [105] Thomas Verdier, Marie Coutand, Alexandra Bertron, Christine Rogues, A review of indoor microbial growth across building materials and sampling and analysis methods, *Building and Environment*, Volume 80, Pages 136-149, 2014
- [106] Santucci R, Meunier O, Ott M, Herrmann F, Freyd A, de Blay F. Contamination fongique des habitations: bilan de 10 annles d'analyses. *Rev Fr Allergol Immunol Clin*, 2007;47:402e8
- [107] Beguin H, Nolard N. Mould biodiversity in homes I. Air and surface analysis of 130 dwellings. *Aerobiologia*, 1994;10:157e66
- [108] Meheust D., *Exposition aux moisissures en environnement interieur: Methode de mesure et Impacts sur la sant!e*, 1. Universite de Rennes; 2012
- [109] Rose L, Jensen B, Peterson A, Banerjee SN, Srdino MJ. Swab materials and *Bacillus anthracis* spore recovery from nonporous surfaces. *Emerg Infect Dis*, 10:1023e9, 2004
- [110] Edmonds JM, Collett PJ, Valdes ER, Skowronski EW, Pellar GJ, Emanuel PA., Surface sampling of spores in dry-deposition aerosols. *Appl Environ Micro-biol*, 75:39e44, 2008
- [111] Edmonds J. Efficient methods for large-area surface sampling of sites contaminated with pathogenic microorganisms and other hazardous agents: current state, needs, and perspectives. *Appl Microbiol Biotechnol*, 84:811e6., 2009
- [112] Tuomi T, Reijula K, Johnsson T, Hemminki K, Hintikka E-L, Lindroos O, et al., Mycotoxins in Crude building materials from water-damaged buildings., *Appl Environ Microbiol*, 66:1899e904, 2000
- [113] Andersson MA, Nikulin M, K oljalg U, Andersson MC, Rainey F, Reijula K, et al., Bacteria, molds, and toxins in water-damaged building materials., *Appl Environ Microbiol*, 63:387e93, 1997
- [114] Peltola J, Andersson MA, Haahtela T, Mussalo-Rauhamaa H, Rainey FA, Kroppenstedt RM, et al. Toxic-metabolite-producing bacteria and fungus in an indoor environment, *Appl Environ Microbiol*, 67:3269e74, 2001

- [115] Lappalainen S, K€ahk€onen E, Loikkanen P, Palom€aki E, Lindroos O, Reijula K., Evaluation of priorities for repairing in moisture-damaged school buildings in Finland, *Build Environ*, 36:981e6, 2001
- [116] Ellringer PJ, Boone K, Hendrickson S., Building materials used in construction can affect indoor fungal levels greatly, *AIHAJ Am Ind Hyg Assoc*, 61:895e9, 2000
- [117] Brown GS, Betty RG, Brockmann JE, Lucero DA, Souza CA, Walsh KS, et al., Evaluation of rayon swab surface sample collection method for *Bacillus* spores from nonporous surfaces, *J Appl Microbiol*, 103:1074e80, 2007
- [118] Tuomi T, Saarinen L, Reijula K., Detection of polar and macrocyclic trichothecene mycotoxins from indoor environments, *Analyst*, 123:1835e42, 1998
- [119] Gravesen S, Nielsen PA, Iversen R, Nielsen KF., Microfungal contamination of damp buildings e examples of risk constructions and risk materials, *Environ Health Perspect*, 107:505, 1998
- [120] Nielsen K, Thrane U, Larsen T, Nielsen P, Gravesen S., Production of mycotoxins on artificially inoculated building materials, *Int Biodeterior Biodegr*, 42:9e16, 1998
- [121] Nielsen KF, Madsen JØ., Determination of ergosterol on mouldy building materials using isotope dilution and gaschromatography e tandem mass spectrometry, *J Chromatogr A*, 898:227e34, 2000
- [122] Pasanen A-L, Yli-Pietil€a K, Pasanen P, Kalliokoski P, Tarhanen J., Ergosterol content in various fungal species and biocontaminated building materials, *Appl Environ Microbiol*, 65:138e42, 1999
- [123] Pasanen A-L, Rautiala S, Kasanen J-P, Raunio P, Rantam€aki J, Kalliokoski P., The relationship between measured moisture conditions and fungal concentrations in water-damaged building materials, *Indoor Air*, 10:111e20, 2000
- [124] Szponar B, Larsson L., Determination of microbial colonisation in water-damaged buildings using chemical marker analysis by gas chromatography e mass spectrometry, *Indoor Air*, 10:13e8, 2000;
- [125] Gurtner C, Heyrman J, Pi~nar G, Lubitz W, Swings J, R€olleke S., Comparative analyses of the bacterial diversity on two different biodeteriorated wall paintings by DGGE and 16S rDNA sequence analysis, *Int Biodeterior Biodegr*, 46:229e39, 2000
- [126] Nieminen SM, K€arki R, Auriola S, Toivola M, Laatsch H, Laatikainen R, et al., Isolation and identification of *Aspergillus fumigatus* mycotoxins on growth medium and some building materials, *Appl Environ Microbiol*, 68:4871e5, 2002
- [127] Hyv€arinen A, Meklin T, Veps€al€ainen A, Nevalainen A., Fungi and actinobacteria in moisture-damaged building materials d concentrations and diversity, *Int Biodeterior Biodegr*, 49:27e37, 2002

- [128] Rintala H, Nevalainen A, Suutari M., Diversity of streptomycetes in waterdamaged building materials based on 16S rDNA sequences, *Lett Appl Microbiol*, 34:439e43, 2002
- [129] Hippelein M, Rügamer M. Ergosterol as an indicator of mould growth on building materials. *Int J Hyg Environ Health*, 207:379e85, 2004
- [130] Brown GS, Betty RG, Brockmann JE, Lucero DA, Souza CA, Walsh KS, et al., Evaluation of vacuum filter sock surface sample collection method for *Bacillus* spores from porous and nonporous surfaces, *J Environ Monit JEM*, 9:666e71, 2007
- [131] Gutarowska B, Czyzowska A., The ability of filamentous fungi to produce acids on indoor building materials, *Ann Microbiol*, 59:807e13, 2009
- [132] Doll SC., Determination of limiting conditions for fungal growth in the built environment, Science. Harvard School of Public Health; 2002
- [133] Yamaguchi N, Ishidoshiro A, Yoshida Y, Saika T, Senda S, Nasu M, Development of an adhesive sheet for direct counting of bacteria on solid surfaces, *J Microbiol Methods*, 53:405e10, 2002
- [134] Boutin-Forzano S, Charpin-Kadouch C, Chabbi S, Bennedjai N, Dumon H, Charpin D., Wall relative humidity: a simple and reliable index for predicting *Stachybotrys chartarum* infestation in dwellings, *Indoor Air*, 14:196e9, 2004
- [135] IEA. Condensation and energy: sourceboock. Report Annex XIV, chap 2: mould. International Energy Agency; 1991
- [136] Gravesen S, Nielsen PA, Iversen R, Nielsen KF., Microfungal contamination of damp buildings e examples of risk constructions and risk materials, *Environ Health Perspect*, 107:505, 1998
- [137] CSHPF. Contaminations fongiques en milieux interieurs. Diagnostic, effet sur la sante respiratoire, conduite "a tenir. Conseil Superieur d'Hygi"ene Publique de France; 2006
- [138] Andersen B, Frisvad JC, Søndergaard I, Rasmussen IS, Larsen LS. Associations between fungal species and waterdamaged building materials, *Appl Environ Microbiol*, 77:4180e8, 2011
- [139] Beguin H, Nolard N. Mould biodiversity in homes I. Air and surface analysis of 130 dwellings, *Aerobiologia*, 10:157e66, 1994
- [140] Nielsen K, Hansen M, Larsen T, Thrane U., Production of trichothecene mycotoxins on water damaged gypsum boards in Danish buildings, *Int Biodeterior Biodegr*, 42:1e7, 1998
- [141] Bouillard L, Michel O, Dramaix M, Devleeschouwer M., Bacterial contamination of indoor air, surfaces, and settled dust, and related dust endotoxin concentrations in healthy office buildings, *Ann Agric Environ Med*, 12:187e92, 2005
- [142] Perfil'ev BV, Gabe DR, Vasil'evich P, Boris., Capillary methods of investigating microorganisms, University of Toronto Press; 1969

- [143] White DC, Bobbie RJ, Morrison SJ, Oosterhof DK, Taylor CW, Meeter DA., Determination of microbial activity of Estuarine Detritus by relative rates of lipid biosynthesis, *Limnol Oceanogr*, 22:1089e99, 1977
- [144] Saraf A, Larsson L, Burge H, Milton D., Quantification of ergosterol and 3-hydroxy fatty acids in settled house dust by gas chromatography-mass spectrometry: comparison with fungal culture and determination of endotoxin by a *Limulus* amoebocyte lysate assay, *Appl Environ Microbiol*, 63:2554e9, 1997
- [145] Miller JD, Laflamme AM, Sobol Y, Lafontaine P, Greenhalgh R., Fungi and fungal products in some Canadian houses, *Int Biodeterior* 24:103e20, 1988
- [146] Fox A, Rosario RMT., Quantification of muramic acid, a marker for bacterial peptidoglycan, in dust collected from hospital and home air-conditioning filters using gas chromatography de mass spectrometry, *Indoor Air*, 4:239e47, 1994
- [147] Pasanen A-L, Kujanpää L, Pasanen P, Kalliokoski P, Blomquist G. Culturable and total fungi in dust accumulated in air ducts in single-family houses, *Indoor Air*, 7:121e7, 1997
- [148] Rylander R., Microbial cell wall constituents in indoor air and their relation to disease, *Indoor Air*, 8:59e6, 1998
- [149] Lawton MD, Dales RE, White J. The influence of house characteristics in a Canadian community on microbiological contamination, *Indoor Air*, 8:2e11, 1998
- [150] Gutarowska B., Metabolic activity of moulds as a factor of building materials biodegradation, *Pol J Microbiol*, 59:119e24, 2010
- [151] Murtoniemi T, Hirvonen M-R, Nevalainen A, Suutari M. The relation between growth of four microbes on six different plasterboards and biological activity of spores. *Indoor Air*, 13:65e73, 2003
- [152] Schnürer J. Comparison of methods for estimating the biomass of three foodborne fungi with different growth patterns. *Appl Environ Microbiol*, 59: 552e5, 1993
- [153] Nout MJR, Laarhoven TMGB, de Jongh P, de Koster PG. Ergosterol content of *Rhizopus oligosporus* NRRL 5905 grown in liquid and solid substrates. *Appl Microbiol Biotechnol*, 26:456e61, 1987
- [154] Bjurman J. Ergosterol as an indicator of mould growth on wood in relation to culture age, humidity stress and nutrient level. *Int Biodeterior Biodegr*, 33:355e68, 1994
- [155] Ruby Mejía-de Gutiérrez, Mónica Villaquirán-Cacedo, Sandra Ramírez-Benavides, Myriam Astudillo 2and Daniel Mejía, Evaluation of the Antibacterial Activity of a Geopolymer Mortar based on Supplemented with TiO<sub>2</sub> and CuO Particles Using Glass Waste as Fine Aggregate, *Coatings*, 10, 157, 2020

- [156] AATCC TM147 Activitatea antibacteriană a materialelor textile: dungii paralele
- [157] AATCC TM30 Metoda de testare pentru activitatea antifungică, evaluarea materialelor textile: rezistența la mucegai și la putrezire a materialelor textile
- [158] L. Damian, S. Patachia, Method for testing the antimicrobial character of the materials and their fitting to the scope, Bulletin of the Transilvania University of Brasov, vol. 7, (56) No. 2, 2014
- [159] ASTM E2149 Metodă cantitativă de evaluare a comportamentelor suprafețelor neregulate la acțiunea bacteriilor.
- [160] ASTM E2180 Metodă metodă cantitativă de evaluare a comportamentelor suprafețelor hidrofobe la acțiunea bacteriilor.
- [161] ISO 22196 Metodă cantitativă, de urmărire a variației concentrației suspensiei de bacterii inoculată pe un mediu nutritiv în acord cu JIS Z 2801.
- [162] ASTM E1428 Metodă calitativă în care se utilizează o inoculare cu *Streptovorticillum reticulum* și se urmărește apariția punctelor de culoare roz pe suprafața materialului testat.
- [163] STAS 12718/1989 Metodă ce oferă posibilitatea cuantificării semicantitative a încărcăturii microbiologice a sistemului, oferind o grilă de cuantificare.
- [164] ISO 27447 Metodă de evaluare a activității antibacteriale a materialelor fotocatalitice semiconductoare.
- [165] Yi-Ting Huang, Kuo-Pin Yu, Ke-Ruo Yang, Sheng-Chun Yang, Yen-Ling Chen, Evaluation the antifungal effects of nano-metals loaded titanium dioxide on fungal spore, Conference: 10<sup>th</sup> International Conference on Healthy Buildings, 2012
- [166] K. Sunada, T. Watanabe and K. Hashimoto, Environ. Sci. Technol., 37, 4785, 2003
- [167] T. Saito, T. Iwase, J. Horie and T. Morioka, J. Photochem. Photobiol. B., 14, 369, 1992
- [168] K. Oguma, H. Katayama and S. Ohgaki, Appl. Environ. Microbiol., 68, 6029, 2002
- [169] G. Gogniat, M. Thyssen, M. Denis, C. Pulgarin and S. Dukan, FEMS Microbiol. Lett., 258, 18, 2006
- [170] N. A. Mazurkova, b, Yu. E. Spitsyna, d, N. V. Shikina, Z. R. Ismagilov, S. N. Zagrebel'nyi, and E. I. Ryabchikov, Interaction of Titanium Dioxide Nanoparticles with Influenza Virus, ISSN 19950780, Nanotechnologies in Russia, 2010, Vol. 5, Nos. 5–6, pp. 417–420. © Pleiades Publishing, Ltd., 2010
- [171] L.K. Adams, D.Y. Lyon, A. McIntosh and P.J.J. Alvarez, Comparative toxicity of nano-scale TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> and ZnO water suspensions, Water Science & Technology Vol 54 No 11–12 pp 327–334 Q IWA Publishing 2006

- [172] Lidia Armelao, Davide Barreca, Gregorio Bottaro, Alberto Gasparotto, Chiara Maccato, Cinzia Maragno, Eugenio Tondello, Urska Lavrencic Stangar, Martina Bergant and Dunja Mahne, Photocatalytic and antibacterial activity of TiO<sub>2</sub> and Au/TiO<sub>2</sub> nanosystems, *Nanotechnology* 18, 375709 (7pp), 2007
- [173] Katerina Dedkova, Katerina Matejova, Jaroslav Lang, Pavlina Peikertova, Katerina Mamulova Kutlakova, Lucie Neuwirthova, Karel Frydryšek, Jana Kukutschova, Antibacterial activity of kaolinite/nanoTiO<sub>2</sub> composites in relation to irradiation time, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 135, 17–22, 2014
- [174] J.R. Gurr, A.S.S. Wang, C.H. Chen, Ultrafine titanium dioxide particles in the absence of photoactivation can induce oxidative damage to human bronchial epithelial cells, *Toxicology* 213 (2005) 66–73
- [175] Abdul Halim Hamdany, Photocatalytic cementitious material for self-cleaning and anti-microbial application, A thesis submitted to the Nanyang Technological University in partial fulfilment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy, 2018
- [176] Davidson, H., Poon, M., Saunders, R., Shapiro, I. M., Hickok, N. J. & Adams, C. S. 2015. Tetracycline tethered to titanium inhibits colonization by Gram-negative bacteria. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 103, 1381-1389
- [177] Lorenzetti, M., Dogša, I., Stošicki, T., Stopar, D., Kalin, M., Kobe, S. & Novak, S. 2015. The Influence of Surface Modification on Bacterial Adhesion to Titanium-Based Substrates. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7, 1644-1651
- [178] Peng, Z., Ni, J., Zheng, K., Shen, Y., Wang, X., He, G., Jin, S. & Tang, T. 2013. Dual effects and mechanism of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays in reducing bacterial colonization and enhancing C3H10T1/2 cell adhesion. *International Journal of Nanomedicine*, 8, 3093-3105
- [179] Daly, M. J., Gaidamakova, E. K., Matrosova, V. Y., Vasilenko, A., Zhai, M., Leapman, R. D., Lai, B., Ravel, B., Li, S.-M. W., Kemner, K. M. & Fredrickson, J. K., Protein Oxidation Implicated as the Primary Determinant of Bacterial Radioresistance, *PLOS Biology*, 5, e92, 2007
- [180] Carre, G., Estner, M., Gies, J.-P., Andre, P., Hamon, E., Ennahar, S., Keller, V., Keller, N., Lett, M.-C. & Horvatovich, P., TiO<sub>2</sub> Photocatalysis Damages Lipids and Proteins in *Escherichia coli*, *Applied and environmental microbiology*, 80, 2573-2581, 2014
- [181] Kubacka, A., Diez, M. S., Rojo, D., Bargiela, R., Ciordia, S., Zapico, I., Albar, J. P., Barbas, C., Martins dos Santos, V. A. P., Fernández-garcía, M. & Ferrer, M., Understanding the antimicrobial mechanism of TiO<sub>2</sub>-based nanocomposite films in a pathogenic bacterium, *Scientific Reports*, 4, 4134, 2014



- [182] Rashad A. M., A synopsis about the effect of nano-titanium dioxide on some properties of cementitious materials - a short guide for civil engineer, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 40, pp. 72-88, 2015
- [183] Hanson S., Evaluation of concrete containing photocatalytic titanium dioxide, PhD Thesis Department of Civil and Environmental Engineering, The University of Utah, 2014
- [184] Sorathiya J.V., Shah S.G., Kacha S.M., Effect on Addition of Nano "Titanium Dioxide" (TiO<sub>2</sub>) on Compressive Strength of Cementitious Concrete, International Conference on Research and Innovations in Science, Engineering & Technology At: Birla Vishvakarma Mahavidyalaya, Gujarat, India, vol. 1, 2017
- [185] Hegyi A., Lăzărescu A., Dico C., Szilagyi H., The effect of TiO<sub>2</sub> on the properties of cementitious composite materials – the current state-of-the art, Proceedings of the 18<sup>th</sup> International Multidisciplinary Scientific GeoConference & EXPO – SGEM 2018, Albena, Bulgaria, pp. 391-398, 2018
- [186] Hassan Noorvand, Abdullah Abang Ali Abang, Ramazan Denirboga, Nima Farzadnia and Hossein Noorvand // *Construction and Building Materials* 47 1350, 2013
- [187] N. Salemi, K. Behfamia and S. A. Zaree // *Asian Journal of Civil Engineering (BHRC)* 15, 411, 2014
- [188] Ali Nazari, Shadi Riahi, Shirin Riahi, Seyedeh Fatemeh Shamekhi and A. Khademno // *Journal of American Science* 6 43, 2010
- [189] Hui Li, Mao-hua Zhang and Jin-ping Ou // *International Journal of Fatigue* 29, 1292, 2007
- [190] Hui Li, Mao-hua Zhang and Jin-ping Ou // *Wear* 260, 1262, 2006
- [191] Mao-hua Zhang and Hui Li // *Construction and Building Materials* 25, 608, 2011
- [192] Mostafa Jalal, Mojtaba Fathi and Mohammad Farzad // *Mechanics of Materials* 61, 11, 2013
- [193] Mostafa Jajal, Ali Akbar Ramezaianpour and Morteza Khazaei Pool // *Journal of American Science* 8, 285, 2012
- [194] T141. L. Senff, D. Hotza, S. Lucas, V. M. Ferreira and J. A. Labrincha // *Materials Science and Engineering A* 532 (2012) 354
- [195] Tao Meng, Yachao Yu, Xiaoqian Qian, Shulin Zhan and Kuangliang Qian // *Construction and Building Materials* 29, 241, 2012
- [196] Bo Yeon Lee, Effect of titanium dioxide nanoparticles on early age and longterm properties of cementitious materials, PhD thesis, School of Civil & Environmental Engineering, Georgia Institute of Technology, 2012
- [197] Jun Chen, Shi-cong Kou and Chi-sun Poon // *Cement & Concrete Composites* 34, 642, 2012
- [198] Ali Nazari, Shadi Riahi, Shirin Riahi, Seyedeh Fateneh Shamekhi and A. Khademno // *Journal of American Science* 6, 98, 2010

- [199] Amr A. Essawy and El Aleem A. Abd // *Construction and Building Materials* 52, 1, 2014
- [200] Hui Li, Huigang Xiao, Xinchun Guan, Zetao Wang and Lei Yu // *Composites: Part B* 56, 688, 2014
- [201] Ali Nazari // *Materials and Structures* 44, 773, 2011
- [202] Farzad Soleymani // *Journal of American Science* 7, 1, 2011
- [203] Farzad Soleymani // *Journal of American Science* 8, 734, 2012
- [204] Farzad Soleymani // *Journal of American Science* 8, 121, 2012
- [205] A. R. Jayapalan, B. Y. Lee and K. E. Kurtis // *Nanotechnology in Construction* 3, 267, 2009
- [206] Ali Nazari and Shadi Riahi // *Materials Science and Engineering A* 528, 756, 2010
- [207] Ali Nazari and Shadi Riah // *Energy and Buildings* 43, 995, 2011
- [208] L. Senff, D. M Tobaldi, S. Lucas, D. Hotza, V. M. Ferreira and J. A. Labrincha // *Composites: Part B* 44, 40, 2013
- [209] K. Behfarnia and A. Keivan // *Asian Journal of Civil Engineering (BHRC)* 14, 517, 2013
- [210] Maryam Mohammadi, Saeed Hesaraki and Masoud Hafezi-Ardakani // *Ceramics International* 40, 8377, 2014
- [211] A. H. Shekari and M. S. Razzaghi // *Procedia Engineering* 14, 3036, 2011
- [212] Nima Farzadnia, AbdullahAbangAliAbang, Ramazan Demirboga and Mohammed Parvez Anwar // *Construction and Building Materials* 43, 469, 2013
- [213] Ali Nazari and Shadi Riahi // *Materials Science and EngineeringA* 528, 2085, 2011
- [214] Ali Nazari and Shadi Riah // *Science China, Technological Sciences* 54, 3109, 2011
- [215] Xiaodong He and Xianming Shi // *Journal of the Transportation Research Board* 3, 13, 2008
- [216] Farzad Soleymani // *Journal of American Science* 7, 7, 2011
- [217] Farzad Soleymani // *Journal of American Science* 8, 698, 2012
- [218] Mostafa Jalal // *Journal of American Science* 8, 289, 2012
- [219] SR EN 196-3:2017 Ciment. Determinarea timpului de priză și a stabilității
- [220] SR EN 12390-7: 2009 Beton întarit. Densitatea betonului întarit
- [221] SR EN 1097-6: 2013 Determinarea densității absolute
- [222] SR EN 1015-18:2003 Determinarea absorbției de apă prin capilaritate
- [223] Ranjit K., Odedra, Parmar K.A., Arora N.K., Photocatalytic Self cleaning Concrete, *IJSRD – International Journal for Scientific Research & Development* | Vol. 1, Issue 11, 2014 | ISSN (online): 2321-0613
- [224] Lazăr M., Fiat D., Hubcă G., The influence of TiO<sub>2</sub> nanometric photocatalytic pigment on the proprieties of the film forming products based on organic binders in aqueous dispersion, *Romainian Journal of Materials*, 40 (2), 178-187, 2015

- [225] STAS 12718/1989 Determinarea sterilității sau a gradului de contaminare cu microorganisme a produselor peliculogene
- [226] SR EN 1015-3:2001/A2:2007 Lucrabilitate
- [227] SR EN EN 1015-6: 2001/A1:2007 Densitate aparentă mortar proaspăt
- [228] SR EN 1015-10:2002/A1:2007 Densitate aparentă mortar întărit
- [229] SR EN 1015-11:2002 /A1:2007 Rezistențe mecanice
- [230] SR EN 1015-12: 2016 - Aderența la suport de beton
- [231] SR EN 13892-3:2015 - Rezistența la uzură
- [232] SR EN ISO 7783:2012 - Permeabilitate la vapori de apă
- [233] SR EN 15824:2017 Specificații pentru tencuieli exterioare și interioare pe bază de lianți organici
- [234] SR EN 12350-6: 2019 Densitate aparentă microbeton proaspăt
- [235] SR EN 14617-1:2013 Absorbție de apă
- [236] SR EN 1936:2007 Porozitate
- [237] SR EN 12390-5: 2019 Rezistența la încovoiere
- [238] SR EN 12390-3: 2019 Rezistența la compresiune
- [239] SR EN 14617-2:2016 Rezistența la flexiune
- [240] SR EN 14617-5:2012 Rezistența la îngheț-dezghet
- [241] SR EN 14617-6:2012 Rezistența la șoc termic

# ANEXE

## CERERE DE BREVET DE INVENTIE



Nr. referinta solicitant/mandatar	Registratura OSIM (numarul si data primirii):
	A100117      17-03-2021

<b>Se completeaza de catre OSIM</b>	
Numarul cererii de brevet de inventie	
Data primirii la Registratura Generala a OSIM	
Data de depozit	
Data primirii partii lipsa la Registratura Generala a OSIM	
Data de depozit după primirea părții lipsă la Registratura Generală a OSIM	
Data primirii cererii de retragere a partii lipsa la Registratura Generala a OSIM	
Data de depozit atribuita cererii de brevet	

<b>1. Solicitanți</b> (nume și prenume/denumire, adresă de domiciliu/sediu, telefon, fax, e-mail)
Titular:
Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare în Construcții, Urbanism și Dezvoltare Teritorială Durabilă URBAN-INCERC
CUI 26752660, J40/3660/2010, adresă: Șos. Pantelimon, nr. 266, Sector 2, București, cod 021652
Tel.: +4.021.627.27.40, Fax: +4.021.255.18.52, E-mail: urban-incerc@incd.ro
<input type="checkbox"/> continuare pe pag.3

<b>2. Solicitam în baza Legii nr. 64/1991 privind brevetele de invenție, republicată, modificată prin Legea nr.83/2014 privind invențiile de serviciu acordarea unui brevet de invenție cu titlul:</b> <i>Procedeu de realizare a compozitelor cementoase pe bază de ciment Portland alb, respectiv a elementelor de placare, cu capacitate de autocurățare</i>
<b>2.1. Solicitantul este îndreptățit la depunerea cererii de brevet de invenție în baza :</b> <input type="checkbox"/> Legii nr. 64/1991 privind brevetele de invenție, republicată; <input checked="" type="checkbox"/> Legii nr.83/2014 privind invențiile de serviciu. <input type="checkbox"/> unui contract de cercetare
<b>2.2. Referinta la o cerere depusă anterior</b> (numar, data de depozit, tara/oficiu):

<b>3. Declarăm că inventatorii sunt cei desemnați în formularul „Declarație conținând desemnarea inventatorilor”</b> <input checked="" type="checkbox"/> anexat <input type="checkbox"/> care va fi transmis ulterior
---

<b>4. Rezumatul invenției se publică împreună cu figura numărul:-</b>
---

<b>5. Revendicăm prioritatea convențională</b> (stat, numar, data depozit):-
--

<b>6. Revendicăm prioritatea internă</b> (numar cerere de brevet, data depozit):-
---



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2021 00117**

(22) Data de depozit: **17/03/2021**

(41) Data publicării cererii: 30.09.2022  
BOPI nr. 9/2022

(71) Solicitant:

• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE ÎN  
CONSTRUCȚII, URBANISM ȘI  
DEZVOLTARE TERITORIALĂ DURABILĂ  
"URBAN - INCERC", ȘOS.PANTELIMON  
NR.266, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:

• HEGYI ANDREEA-CRISTINA,  
STR.BUCIUM NR.5, BL.D3, SC.3, ET.3,  
AP.28, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• GREBENIȘAN ELVIRA, ALEEA BORSEC,  
NR.4, SC.3, ET.6, AP.116, CLUJ-NAPOCA,  
CJ, RO;

• LĂZĂRESCU ADRIAN VICTOR, PIAȚA  
ABATOR, BL.C2, SC.1, AP.3,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• SZILAGYI HENRIETTE, STR.ARINILOR  
NR.11, BL.H1, SC.1, ET.7, AP.25,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• MEIȚĂ VASILE, CALEA CĂLĂRAȘILOR  
NR.174, BL.58, ET.7, AP.19, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• SANDU MIHAELA, STR.VALEA LUI  
MIHAI, NR.2, BL.A3, SC.E, AP.61, SECTOR  
6, BUCUREȘTI, B, RO;  
• BAERĂ CORNELIA, STR.PARIS NR.2,  
ET.5, AP.19, TIMIȘOARA, TM, RO

(54) **PROCEDEU DE REALIZARE A COMPOZITELOR  
CEMENTOASE PE BAZĂ DE CIMENT PORTLAND ALB,  
RESPECTIV A ELEMENTELOR DE PLACARE, CU  
CAPACITATE DE AUTOCURĂȚARE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de realizare a compozitelor cementoase pe bază de ciment Portland alb, respectiv a mortarului, a microbetonului și a elementelor de placare, toate trei produsele având capacitate de autocurățare. Procedeu de realizare conform invenției utilizează ca materii prime ciment Portland alb CEM I 52,5R, agregate naturale de râu cu granulația maximă de 8 mm, nanoparticule de  $TiO_2$  AEROXIDE -  $TiO_2$  - P - 25, apă, aditiv superplastifiant/puternic reducător de apă Master Glenium 27, fibre PP RoNet 19 mm și RoWhite 6 mm. Mortarul conform invenției prezintă, la 28 zile de la turnare, o densitate aparentă în stare uscată cuprinsă între 2300...2350  $kg/m^3$ , adsorbție de apă maxim 6%, rezistență la întindere prin încovoiere de minim 10  $N/mm^2$  și rezistență la compresiune de minim 50  $N/mm^2$ . Microbetonul conform invenției prezintă, la 28 zile de la turnare, o densitate aparentă în stare uscată cuprinsă între 2250...2360  $kg/m^3$ , adsorbție

de apă maxim 6%, rezistență la întindere prin încovoiere de minim 8,3  $N/mm^2$  și rezistență la compresiune de minim 60  $N/mm^2$ . Elementele de placare conform invenției sunt realizate din microbetonul cu capacitate de autocurățare și prezintă următoarele caracteristici fizico - mecanice la 28 zile după turnare: formă și dimensiuni variabile în funcție de caracteristicile tiparului, cu dimensiunea maximă a laturii de 500  $\pm$  5 mm, grosimea minimă egală cu 3 x dimensiunea cea mai mare a granulei de agregate naturale, densitatea aparentă în stare uscată este cuprinsă între 2250...2360  $kg/m^3$ , rezistență la întindere prin încovoiere de minim 6  $N/mm^2$ , elementele de placare prezentând și rezistență la îngheț - desgheț și la acțiunea factorilor de mediu.

Revendicări: 4  
Figuri: 5

Cu Incepere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.31 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.22 alin.(1) - (3).

UTILIZATOR - (8963), intrare.CS; 12.05.2022 ora:09:07:25 prelucrare.BTP; 12 May 2022