

MATERIALE LIANTE ECOACTIVE FOTOCATALITIC ECO-ACTIVE PHOTO-CATALYTIC BINDER MATERIALS

MIRELA MENICU^{*1}, ADRIANA MOANȚĂ¹, DANIELA NĂSTAC¹, ADRIAN MOTOC²,
RADU PITICESCU²

¹ CEPROCIM S.A. B-dul Preciziei nr.6, sector 6, București, România

² Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Metale Neferoase și Rare – IMNR, Bd. Biruinței nr. 102, Pantelimon, județ Ilfov, România

În concordanță cu cerințele impuse materialelor liante pentru realizarea construcțiilor moderne, sunt cercetate și introduse în practică o multitudine de materiale noi, cu valoare adăugată. Articolul prezintă atât metoda de obținere a componentei fotocatalitice (TiO₂ nanostructurat), metodele de caracterizare a fotocatalizatorului precum și obținerea materialelor liante fotocatalitice. Pentru obținerea materialului fotocatalizator s-a utilizat sinteza hidrotermală, iar acest material a fost caracterizat prin difracție de raze X pentru stabilirea compoziției și a dimensiunii cristalitelor și prin microscopie optică pentru a se vedea morfologia pulberilor.

S-au obținut materiale liante fotocatalitice cu TiO₂ nanostructurat. Sunt prezentate rezultatele proprii obținute în urma caracterizării din punct de vedere fizico-mecanic (apa pentru pasta de consistență normală, timp de priză, stabilitate, precum și rezistențe mecanice la încovoiere și compresiune) a acestor materiale.

In accordance with the requirements imposed to binder materials for performing of modern constructions, a multitude of new materials with added value are researched and introduced in practice. The article presents both the obtaining method of photo-catalytic component (TiO₂ nanostructured), methods of photo-catalyst characterization and also the obtaining of photo-catalytic binder materials. In order to obtain photo-catalyst material, the hydrothermal synthesis was used, and this material was characterized by X-rays diffraction in order to establish the composition and crystallites dimensions and by optical microscopy in order to see powders morphology.

Photo-catalytic binder materials with TiO₂ nanostructured were obtained. The own results obtained as consequence of characterization from physical-mechanical point of view (water for the slurry of normal consistency, setting time, stability, and also mechanical strengths at bending and compression) of these materials.

Keywords: photo-catalytic binder materials, nano-structured TiO₂, binder materials with self-cleaning, anti-bacteriological, pollution decreasing

1. Introducere

Normele Uniunii Europene privind reducerea emisiilor nocive atât pentru mediul înconjurător cât și pentru utilizatorul final, reprezintă o preocupare tot mai acută pentru specialiștii din diverse domenii ale cercetării și industriei, piața construcțiilor nefăcând nici aceasta excepție. Cererea de materiale de construcții cu impact ecologic redus va crește pe măsură ce producătorii vor realiza astfel de materiale mai ieftine și cu performanțe superioare. Un alt element important, care va influența evoluția domeniului, este reprezentat de preocuparea angajatorilor față de sănătatea/securitatea angajaților și de productivitatea muncii atât în producerea cât și în utilizarea materialelor de construcții [1,2].

Recent a fost dezvoltată o clasă nouă de materiale denumite **materiale fotocatalitice** care întrunesc anumite cerințe și anume pot cataliza agenții poluanți, organici sau anorganici, prin prezența unui semiconductor care produce o oxidare puternică și reducerea semiconductorului datorită absorbției energiei luminoase [3-5].

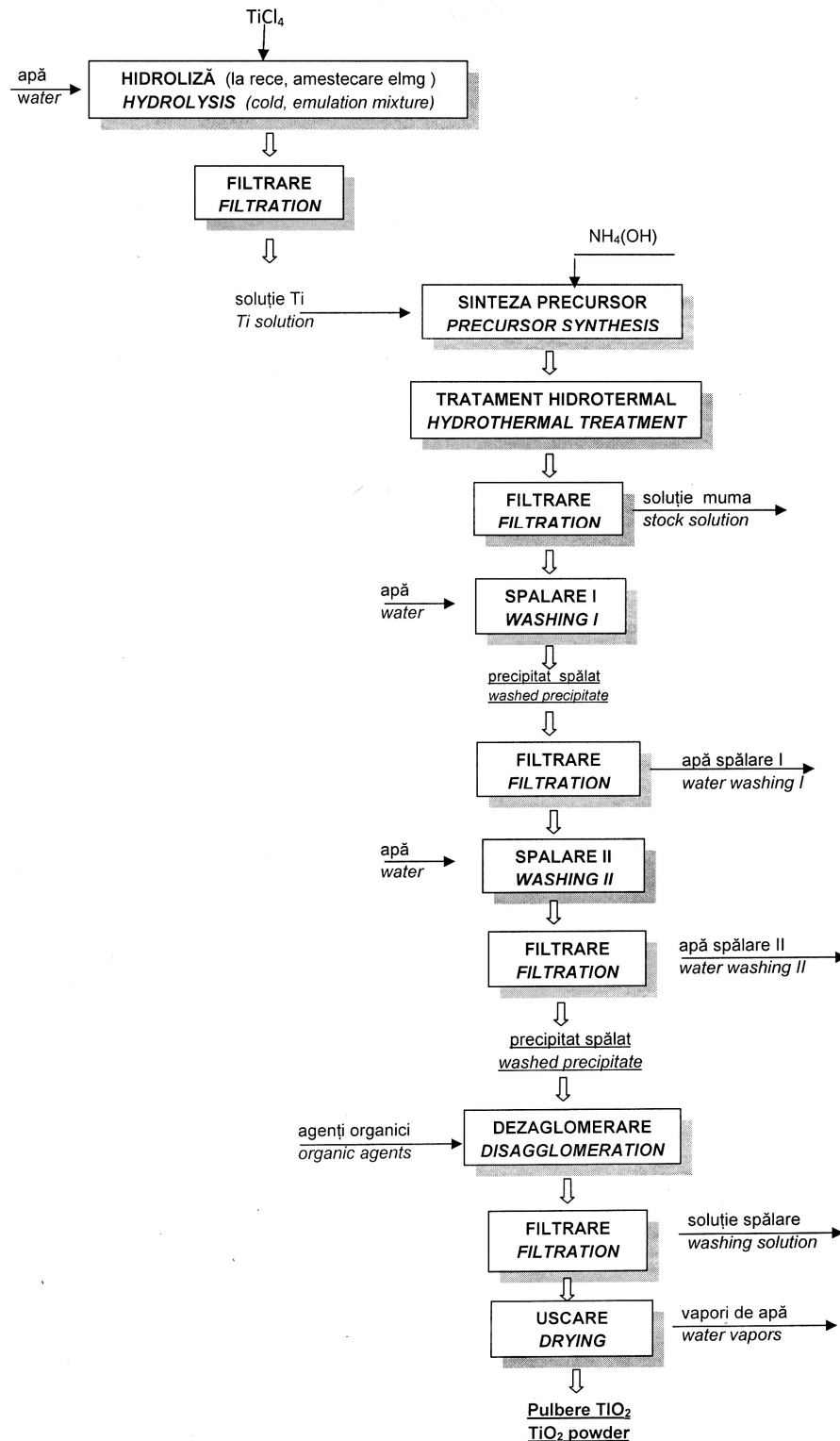
1. Introduction

European Union Norms regarding decreasing of noxious emissions both for environment and for final user represents a preoccupation in development for the specialists from different ranges of research and industry, constructions market making no exception. Building materials inquiry with low ecologic impact will increase when the manufacturers will perform cheaper such materials and with upper performances. Another important element, which will influence range evolution, is represented by employers preoccupation for health/safety and of work productivity both in producing and using building materials [1,2].

Recently, a new class of materials denominated **photo-catalytic materials** fulfills some requirements and may catalyze pollutant agents, organic or inorganic, by the presence of a semi-conductor which produce a powerful oxidation and decreasing of semiconductor because of lighting energy absorption [3-5].

In this way, in the last decade, beginning to

* Autor corespondent/Corresponding author,
Tel.0040 -21 318 88 93, e-mail: mirela.menicu@ceprocim.ro

Fig. 1 - Fluxul tehnologic pentru sinteza hidrotermală a TiO_2 / Flow sheet for hydro-thermal synthesis of TiO_2

În acest sens, în ultimul deceniu, au început să fie produse materiale cimentoide ecoactive fotocatalitic care corespund caracteristicilor materialelor de construcții, dar prezintă avantaj prin plus valoarea dată de îmbunătățirea calității suprafețelor și a mediului înconjurător. Aceste tipuri de materiale pot contribui la menținerea curată a construcțiilor și de asemenea la reducerea poluării

upper eco-active photo-catalytic cement products which correspond to building materials characteristics, but present advantage by plus value given by improving of surface quality and environment. These types of materials may contribute at clean maintaining of construction and also at decreasing of atmospheric pollution generated by traffic and industrial activities [6-8].

atmosferice generate de trafic și de activitățile industriale [6-8].

În această lucrare este prezentată metoda de obținere a componentului fotocatalizator (TiO_2 nanostructurat) și caracteristicile fizico-mecanice ale materialelor cimentoide ecoactive fotocatalitice.

2. Date experimentale

2.1. Obținerea fotocatalizatorului

Tetraclorura de titan (materie primă ieftină și accesibilă) a fost hidrolizată la rece sub agitare.

Soluția de TiOCl_2 rezultată a fost filtrată pentru îndepărtarea impurităților insolubile, apoi analizată chimic pentru determinarea concentrației de titan și a acidității libere. Pentru obținerea precursorului, volume determinate din această soluție au fost apoi neutralizate sub agitare cu soluții de NH_4OH .

Fluxul tehnologic utilizat pentru obținerea nanomaterialelor pulverulente pe bază de dioxid de titan este prezentat în figura 1. Parametrii de lucru pentru tratamentul hidrotermal au fost variați în domeniile:

- temperatură 175 - 225°C;
- presiune 10 - 50 atm;
- timp 90 - 150 min.

2.2. Obținerea materialelor liante ecoactive fotocatalitice

S-au preparat materiale liante cu adaos de TiO_2 nanostructurat în proporții variabile (3-7%). Acestea au fost realizate prin omogenizarea unui ciment alb (ciment comercial de tip I) cu pulberea de TiO_2 , în moara de laborator.

Compoziția chimică a cimentului alb este prezentată în tabelul 1.

Compoziția chimică a cimentului portland alb / Chemical composition of white Portland cement

Caracteristica / Characteristic (%)	Ciment alb / White cement	Condiții maxime prevăzute în SR 7055:1996 / Maximum conditions provided in SR 7055:1996
L.O.I	3.41	4
SiO_2	20.69	-
Al_2O_3	3.67	-
Fe_2O_3	0.30	-
CaO	62.65	-
MgO	1.20	4
SO_3	3.21	3.5
Rez.ins./ Ins.residue HCl- Na_2CO_3	0.16	2

Din datele prezentate în tabel se observă că cimentul se încadrează în condițiile impuse de standardul SR 7055:1996.

Gradul de alb al cimentului a fost determinat pe leucometru Karlzeiss cu filtru albastru și a fost 79,4%, ceea ce încadrează cimentul în sortul a.

Materialele liante ecoactive fotocatalitice a căror compoziție este prezentată în tabelul 2 s-au obținut prin omogenizarea, în moară de laborator, timp de 2 ore a unui ciment portland alb cu pulberea de TiO_2 nanostructurată.

Materialele obținute au fost caracterizate atât din punct de vedere fizic conform standardului

In this paper the method of obtaining photo-catalyst component (TiO_2 nano-structured) and physical-mechanical characteristics of eco-active cement materials are presented.

2. Experimental data

2.1. Photo-catalyst obtaining

Titan tetra-chloride (cheap and accessible raw material) was hydrolyzed at cold under stirring. Resulted solution of TiOCl_2 was filtered in order to remove insoluble impurities, then chemical analyzed in order to determine titan concentration and free acidity. In order to obtain the predecessor, the volume determined from this solution was then neutralized under stirring with solutions of NH_4OH .

Used flow sheet in order to obtain powder nano-materials obtaining based on titan dioxide is presented in the Figure 1. Working parameters for hydro-thermal treatment were varied in the ranges:

- temperature 175 - 225°C;
- pressure 10 - 50 atm;
- time 90 - 150 min.

2.2. Obtaining of photo-catalytic eco-active binder materials

Binder materials were prepared with addition of nano-structured TiO_2 , in variable proportions (3-7%). These were performed by homogenization of white cement (commercial cement of type I) with powder of TiO_2 , in laboratory mill.

Chemical composition of white cement is presented in the Table 1

From the data presented in table it is remarked that the cement is within the conditions

Tabelul 1

imposed by the standard SR 7055:1996.

Tabelul 2

Compoziția materialelor liante ecoactive fotocatalitice / Composition of photo-catalytic eco-active binder materials

Simbol / Symbol	Compoziție / Composition (%)	
	Ciment portland alb / White Portland cement	TiO_2
A	100	
A1	97	3
A2	95	5
A3	93	7
ATC*	95	5

* Proba ATC a fost obținută cu TiO_2 comercial / Sample ATC was obtained with commercial TiO_2

SR EN 196-3. (apă de consistență standard, timp de priză, stabilitate) cât și din punct de vedere al rezistențelor mecanice la încovoiere și compresie atât la termene scurte (2 și 7 zile) cât și la termenul de 28 zile conform standardului SR EN 196-1.

2.3. Metode de caracterizare a fotocatalizatorului

Difracția de raze X pe pulberi s-a utilizat atât pentru evidențierea formelor polimorfe ale TiO_2 cât și pentru determinarea dimensiunii cristalitelor. Probele supuse analizei au fost mojarate până la o dimensiune a particulelor mai mică de 20 μm . Difractogramele RX au fost obținute pe un difractometru DRON3, tubul de raze X operând la 30 kV și 20 mA cu radiație CuK_α și filtru de Ni având rolul de a absorbi componenta K_β a radiației X. Datele au fost colectate în intervalul $2\theta = 24 - 77^\circ$, pas unghiular $0.02^\circ 2\theta$. Pentru determinarea mărimii cristitelor, suplimentar a fost înregistrat spectrul de difracție RX al CeO_2 , cu scopul corectării profilului picurilor de contribuția instrumentului. Profilul instrumental a fost aproximat de către funcția Cagliotti, parametrii U, V și W ai acestei funcții fiind determinați în [9]. În scopul separării lățimii profilului reflexiei Bragg datorate instrumentului de cea datorată mărimii și microfaturilor interne ale cristitelor s-a considerat forma Lorentziana a picurilor de difracție. Lățimea picurilor de difracție s-a determinat prin măsurarea FWHM (full width at half maximum), iar pentru determinarea dimensiunii cristitelor a fost obținut graficul Williamson-Hall.

Morfologia pulberilor a fost studiată cu ajutorul **microscopiei optice**. Proba a fost pregătită prin imersie în nitrobenzen și amplasată între două lamele de sticlă optică, conform procedurii MICRO-A2-029 Pregătirea probelor – parte a sistemului calității din Laboratorul de Caracterizări Microscopice (acreditat RENAR). Captarea imaginii s-a făcut cu o cameră digitală de tip Canon Power Shot A 640, digital Zoom 10X. Achiziționarea/prelucrarea rezultatelor s-a realizat cu soft-ul dedicat AxioVision Release 4.6.3.

3. Rezultate și discuții

3.1 Caracterizarea fotocatalizatorului

Două tipuri de TiO_2 au fost caracterizate din punct de vedere al polimorfismului: TiO_2 comercial și TiO_2 nanostructurat sintetizat în laborator conform fluxului tehnologic prezentat în figura 1. Difractogramele RX ale celor 2 probe sunt prezentate comparativ în figura 2. După cum se remarcă în difractogramele prezentate, proba de TiO_2 comercial este constituită din cele două stări polimorfe anatas (majoritar) și rutil (în urme). TiO_2 nanostructurat sintetizat în laborator este constituit din anatas (aprox. 93%) și brookite (aprox. 7%). În

White degree of cement was determined on Karlzeiss leucometer with blue filter and was 79,4%, which put the cement in the sort a.

Photo-catalytic eco-active binder materials of which composition is presented in the table 2 were obtained by homogenization, in the laboratory mill, for a period of 2 hours of white Portland cement with the powder of nano-structured TiO_2 .

Obtained materials were characterized both from physical point of view according to the standard SR EN 196-3. (standard consistency water, setting time, stability) and from mechanical strengths at bending and compression point of view, both at short terms (2 and 7 days) and at the term of 28 days according to the standard SR EN 196-1.

2.3. Methods of photo-catalyst characterization

Powder X-ray diffraction was used both for establishing the polymorph forms of TiO_2 and for determination of crystallites size. The samples subject to analyze were fine grained into an agate mortar up to a dimension of grains lower than 20 μm (dimension controlled by sieving). X-ray diffraction patterns were obtained on the DRON3 diffractometer, operating with CuK_α radiation at 30 kV and 20 mA and filter of Ni having the role to absorb the component K_β of X-ray radiation. The data were collected in the interval $2\theta = 24 - 77^\circ$, using a step scan mode with the step of $0.02^\circ 2\theta$. In order to determine crystallites size, the X-ray diffraction pattern of CeO_2 was recorded supplementary, with the aim to correct the instrument contribution to the peak profile. Instrumental peak profile was approximated by Cagliotti function, the parameters U, V and W of this function being determined in [9]. In order to separate the profile width of Bragg reflection due to instrument than those due to crystallite size and strain, it was assumed a Lorentzian peak profile. The width of diffraction peaks was determined by full width at half maximum (FWHM) measuring and for determination of crystallites size the Williamson-Hall plot was obtained.

Powders morphology was studied with aid of **optical microscopy**. The sample was prepared by immersion in nitro-benzene and located between two lamellae of optical glass, in accordance with the procedure MICRO-A2-029 Samples preparing – part of quality system from the Laboratory of Microscopic Characterization (RENAR accredited). Picture trapping was made with a digital camera of type Canon Power Shot A 640, digital Zoom 10X. Purchasing/results processing was performed with the dedicated soft AxioVision Release 4.6.3.

3. Results and discussions

3.1 Photo-catalyst characterization

Two types of TiO_2 were characterized from

difragtograma TiO_2 nanostructurat, picurile de difracție sunt late și slabe ca intensitate comparativ cu TiO_2 comercial. Aceasta indică pe lângă un grad scăzut de cristalizare și o dimensiune mică a cristalitelor. Întrucât proprietățile mineralelor nanocristaline sunt puternic dependente de mărimea acestora, au fost determinate dimensiunile cristalitelor de TiO_2 nanostructurat.

polymorphism point of view: commercial TiO_2 and nano-structured TiO_2 , synthesized in laboratory in accordance with the flow sheet presented in the Figure 1. X-ray diffraction patterns of the two samples are comparative presented in the Figure 2. As it is remarked from presented patterns, the sample of commercial TiO_2 is constituted from two polymorph states anatase (majority) and rutile (in

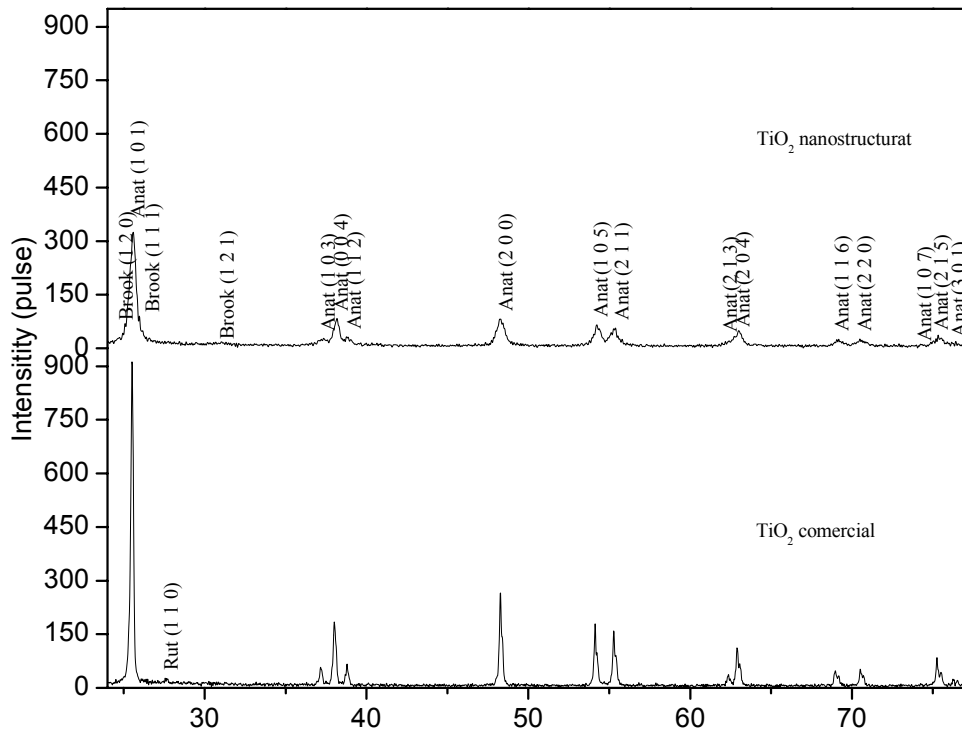


Fig. 2. - Difragtogramele RX ale TiO_2 comercial și TiO_2 nanostructurat / X-rays diffraction patterns of commercial TiO_2 and nano-structured TiO_2 .

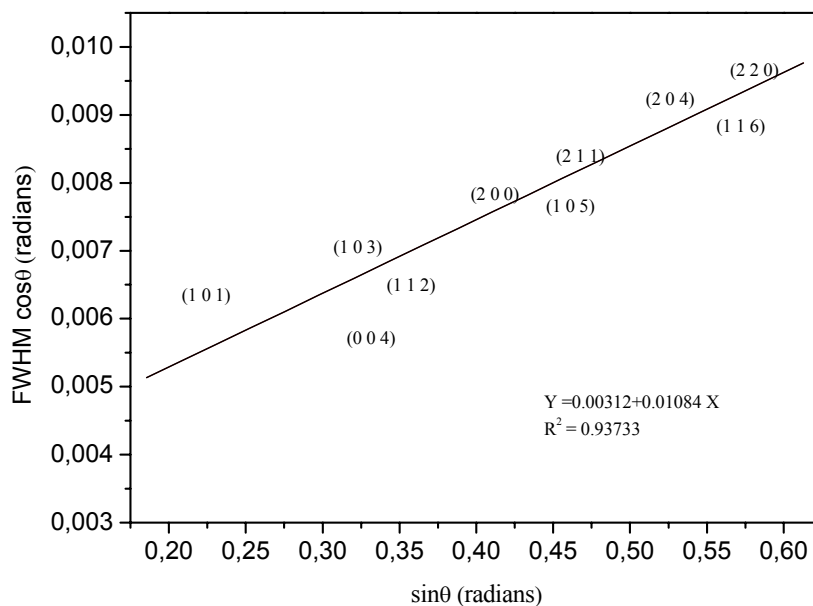


Fig. 3 - Graficul Williamson-Hall utilizat pentru determinarea dimensiunii cristalitelor de TiO_2 nanostructurat / Williamson-Hall plot used for determination of crystallites size of nano-structured TiO_2 .

Prin construirea graficului Williamson-Hall, prezentat în figura 3, a fost determinată dimensiunea cristalitelor de anatas ca fiind 34,4nm.

După cum se remarcă în figura 3 există o dependență a mărimii cristalitelor de anatas funcție de orientarea cristalografică. Astfel, cristalitele de anatas tind să fie mult mai subțiri de-a lungul axelor cristalografice a și c , fiind sugerată ordinea $D_{101} < D_{103} < D_{204}$. Direcția în care aceste cristalite sunt mai subțiri coincide cu planul de clivaj (101) al anatasului.

Studiul microscopic realizat pe pulberile uscate relevă faptul că acestea sunt formate din agregate cu dimensiuni care încep de la valori submicronice până la 200 micrometri (a se vedea figura 4). Efectele de anizotropie arată faptul că aglomeratele sunt alcătuite din cristale cu dimensiuni submicronice – figura 5.

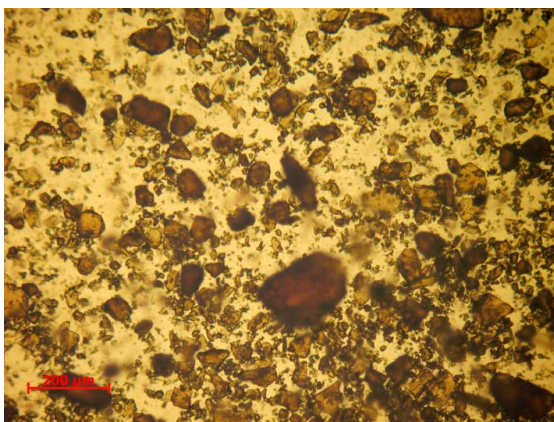


Fig. 4 - Pulbere TiO_2 hidrotermală, nicoli paraleli, lumină transmisă / Hydro-thermal powder TiO_2 , parallel Nicols, transmitted light.

3.2. Caracterizarea materialelor liante ecoactive fotocatalitic

Urmărind influența materialului fotocatalitic (TiO_2 nanostructurat) asupra proprietăților fizico-mecanice ale materialelor liante ecoactive fotocatalitic (A1, A2, A3) cu proporții crescânde de TiO_2 comparativ cu cimentul etalon A (cimentul alb) se constată următoarele:

- apa de consistență standard (prezentată grafic în figura 6) crește odată cu creșterea proporției de TiO_2 , de la A1 la A3;

- timpul de priză al materialelor liante ecoactive fotocatalitic este mai redus decât al cimentului etalon, el variind în funcție de proporția de TiO_2 , așa cum se vede din figura 7;

- stabilitatea materialelor cimentoide ecoactive fotocatalitic nu este influențată de adaosul de TiO_2 (a fost 0 mm pentru toate cimenturile studiate);

- rezistențele mecanice la încovoiere și compresiune la termene scurte (2-7 zile) sunt influențate pozitiv de adaosul de TiO_2 nanostructurat în timp ce, la termenul de 28 de zile acestea sunt ușor mai scăzute decât ale cimentului

traces). Nano-structured TiO_2 , synthesized in laboratory is constituted from anatase (about 93%) and brookite (about 7%). In the X-ray diffraction pattern of nano-structured TiO_2 , peaks are broad and weak in intensity, in comparison with commercial TiO_2 . This indicates a low degree of crystallization and a small crystallites size. Because the properties of nano-crystalline minerals are powerful dependent on their size, the dimensions of nano-structured TiO_2 crystallites were determined. By construction of Williamson-Hall plot, presented in the Figure 3, the size of anatase crystallites was determined as being 34.4nm.

As it is remarked in the Figure 3, there is a dependence of crystallites size versus crystallographic orientation. This way, anatase crystallites tend to be thinner along crystallographic

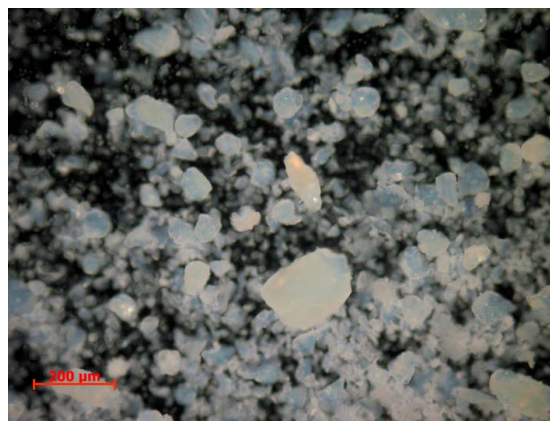


Fig. 5 - Pulbere TiO_2 hidrotermală nicoli încrucișați, lumină transmisă / Hydro-thermal powder TiO_2 , crossed Nicols, transmitted light.

axes a and c , the order $D_{101} < D_{103} < D_{204}$ being suggested. The direction in which these crystallites are thinner coincide with the cleavage plan (101) of anatase.

Microscopic study performed on dry samples reveal the fact that these are formed from aggregates with dimensions which begin from sub-micronic values up to 200 μm (see the Figure 4). The effects of anisotropy shows the fact that the agglomerates are consisted of crystals with sub-micronic dimensions – Figure 5.

3.2. Characterization of photo-catalytic eco-active binder materials

Following the influence of photo-catalytic material (nano-structured TiO_2) of physical-mechanical properties of photo-catalytic eco-active binder materials (A1, A2, A3) with high proportions of TiO_2 comparative with standard cement A (white cement) are stated as follow:

- standard consistency water (graphic presented in the figure 6) increase in the same time with increasing of proportion of TiO_2 , from A1 to A3;

- setting time of photo-catalytic eco-active

etalon (figura 8). Din punct de vedere al rezistențelor mecanice la compresiune, prezența TiO_2 în proporție de 3% și respectiv 5%, în materialul liant ecoactiv, determină o creștere de 9,7% în cazul cimentului cu 3% TiO_2 , respectiv cu 10,4% pentru cimentul cu 5% TiO_2 a rezistențelor mecanice la compresiune la termenul de 2 zile. Valoarea acestor rezistențe depășește limita minimă, de 30 MPa impusă de SR EN 197-1/2002, pentru clasa de rezistență 52,5 R. Astfel, cimenturile cu adaos de 3 și respectiv 5% TiO_2 se încadrează într-o clasă superioară de rezistență (clasa 52,5 R) față de cimentul etalon și cimentul cu 7% TiO_2 care se încadrează în clasă de rezistență 52,5 N, care nu întrunește condiția de rezistență mecanică la 2 zile mai mare de 30 MPa.

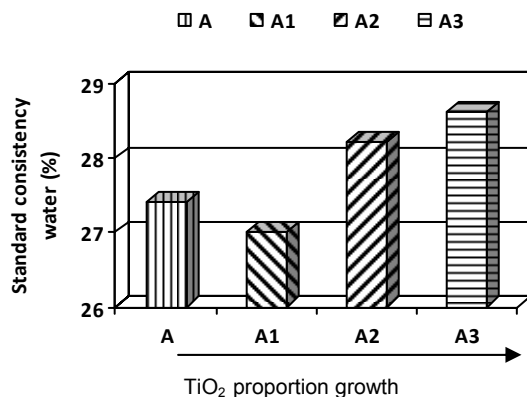


Fig.6 - Variația apei de consistență standard pentru materialele liante ecoactive fotocatalitic comparativ cu cimentul etalon / Variation of standard consistency water for photo-catalytic eco-active binder materials in comparison with standard cement.

Pentru a compara comportarea materialelor cimentoide ecoactive fotocatalitic cu adaos de TiO_2 nanostructurat s-a realizat și analizat din punct de vedere al proprietăților mecanice și un material cimentoid preparat cu TiO_2 comercial. Procentul de adaos ales a fost cel de 5%, deoarece acesta s-a dovedit a fi optim din punct de vedere al proprietăților mecanice. În figura 9 este reprezentată variația rezistențelor mecanice la încovoiere și compresiune ale materialului cimentoid ecoactiv fotocatalitic (A2) comparativ cu materialul cimentoid preparat cu TiO_2 comercial (ATC).

Se observă că materialul liant ecoactiv fotocatalitic preparat cu TiO_2 nanostructurat prezintă rezistențe mecanice net superioare (atât la încovoiere cât și la compresiune - la toate termenele), materialului liant preparat cu TiO_2 comercial. Astfel rezistențele mecanice la compresiune inițiale prezintă o creștere de 11 MPa (cca. 55%) la termenul de 28 zile se observă o creștere a rezistenței mecanice la compresiune de 8,4 MPa (cca. 16%).

În acest caz reiese importanța majoră pe care o are componenta ecoactivă fotocatalitic (TiO_2

binder materials is lower than that of standard cement, this being varied depending on the proportion of TiO_2 , as it is seen from the Figure 7;

- stability of photo-catalytic eco-active binder materials is not influenced by the addition of TiO_2 (it was 0 mm for all studied cements);

- mechanical strengths at bending and compression at short terms (2-7 days) are positively influenced by the addition of nano-structured TiO_2 while, at the term of 28 days these are lower than those of standard cement (Figure 8). From compression mechanical strengths of view, TiO_2 presence in proportion of 3% and 5% respectively, in eco-active binder material, determine an increasing of 9,7%, in case of the cement with 3% TiO_2 , with 10,4% respectively for the cement with 5% TiO_2 of

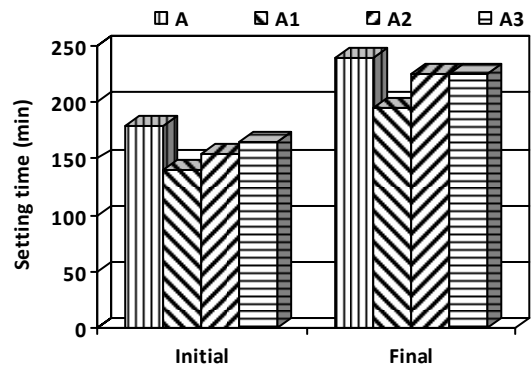


Fig.7 - Variația timpului de priză (inițial și final) al materialelor liante ecoactive fotocatalitic comparativ cu cimentul etalon / Variation of the setting time (initial and final) of photo-catalytic eco-active binder materials in comparison with standard cement.

compression mechanical strengths at the term of 2 days. The value of these strengths exceeds the minimum limit, of 30 MPa imposed by SR EN 197-1/2002, for the strength class 52,5 R. Therefore, the cements with addition of 3 and 5% respectively, TiO_2 are within a superior class of resistance (class 52,5 R) in comparison with standard cement and the cement with 7% TiO_2 which is within the resistance class 52,5 N, which not fulfill mechanical strength condition at 2 days more than 30 MPa.

In order to compare the behavior of photo-catalytic eco-active binder materials with addition of nano-structured TiO_2 was performed and analyzed from mechanical properties point of view a cement material prepared with commercial TiO_2 . Chosen addition percentage was that of 5%, because this was proved to be optimum from mechanical properties point of view. In the Figure 9 is represented the variation of mechanical strengths at bending and compression of photo-catalytic eco-active binder material (A2) in comparison with cement material prepared with commercial TiO_2 (ATC).

It is remarked that photo-catalytic eco-

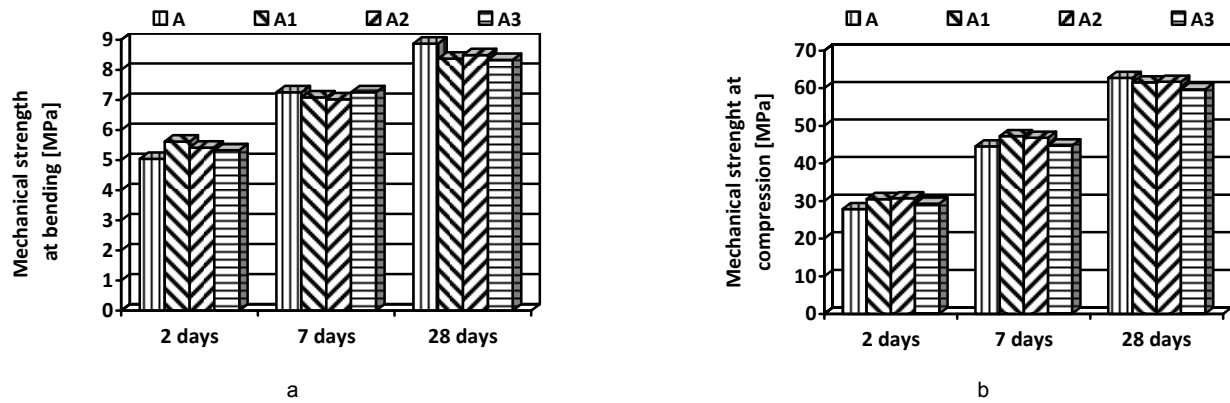


Fig.8 - Variația rezistențelor mecanice (la încovoiere - a și compresiune - b) ale materialelor cimentoide ecoactive fotocatalitice comparativ cu etalonul / Variation of mechanical strengths (at bending - a at compression - b) of photo-catalytic eco-active binder materials in comparison with the standard.

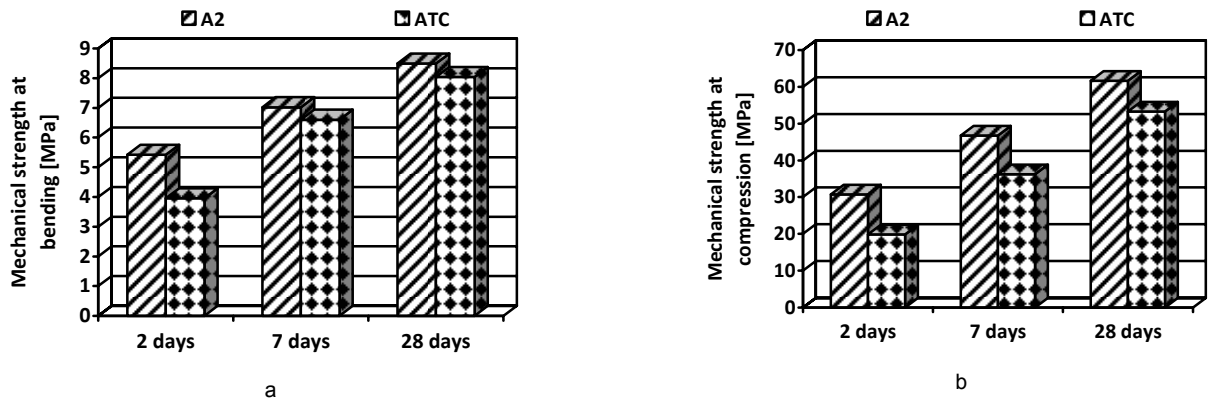


Fig.9 - Variația rezistențelor mecanice (la încovoiere - a și compresiune - b) ale materialului cimentoid ecoactiv fotocatalitic comparativ cu materialul cimentoid preparat cu TiO_2 comercial / Variation of mechanical strengths (at bending - a and compression - b) of photo-catalytic eco-active cement material in comparison with cement material prepared with commercial TiO_2 .

nanostructurat) cu dimensiuni ale cristalitelor mult mai mici față de TiO_2 comercial.

Materialul cimentoid ecoactiv fotocatalitic (A2), datorită rezistenței la compresiune la 2 zile (30,7 MPa) se încadrează într-o clasă superioară de rezistență 52,5R, în timp ce materialul cimentoid preparat cu TiO_2 comercial se încadrează în clasa de rezistență 42,5N.

4. Concluzii

Metoda de sinteză hidrotermală utilizată pentru prepararea pulberii de TiO_2 a permis obținerea unui amestec de anatas și brookit, din care circa 93% o reprezintă forma ecoactivă fotocatalitic, anatasul.

- Pulberea de TiO_2 obținută este constituită din cristalite cu dimensiuni nanometrice pentru ambele faze. Efectele de anizotropie observate în investigațiile microscopice au arătat faptul că aglomeratele de formă poliedrică sunt alcătuite din cristale cu dimensiuni submicronice.
- S-au preparat materiale liante ecoactive fotocatalitice prin omogenizarea unui ciment portland alb cu pulberea nanometrică de TiO_2 și s-a studiat comportarea fizico-

active binder material, prepared with nanostructured TiO_2 presents net superior mechanical strengths (both at bending and compression – at all terms), the binder material prepared with commercial TiO_2 .

Thus the initial mechanical compression strengths present an increase of 11 MPa (about 55%) at the term of 28 days is remarked an increase of mechanical strength at compression of 8.4 MPa (about 16%).

In this case is pointed out the major importance on which it has photo-catalytic eco-active component (nano-structured TiO_2) with of crystallites sizes much lower in comparison with commercial TiO_2

Photo-catalytic eco-active cement material (A2), because of compression strength at 2 days (30.7 MPa) is within a superior class of resistance 52.5R, while cement material prepared with commercial TiO_2 is within the resistance class 42.5N.

4. Conclusions

Hydro-thermal synthesis method used for preparing of TiO_2 powder allowed obtaining of a mixture of anatas and brookite, from which about 93% is represented by the eco-active photo-

mecanică a acestora. Urmărind influența componentei fotocatalitice asupra proprietăților se constată:

- Apa de consistență standard crește odată cu creșterea proporției de TiO_2 .
- Timpul de priză (atât cel inițial cât și cel final) al materialelor cimentoide ecoactive fotocatalitice este mai redus decât al cimentului etalon.
- Cimenturile cu adaos de 3 și respectiv 5% TiO_2 se încadrează într-o clasă superioară de rezistență (clasa 52,5R) față de cimentul etalon și cimentul cu 7% TiO_2 care se încadrează în clasa de rezistență 52,5N.
- Comparând materialul cimentoid ecoactiv fotocatalitic preparat cu TiO_2 nanostructurat cu materialul cimentoid preparat cu TiO_2 comercial se observă importanța majoră a componentei fotocatalitice. Materialul cimentoid ecoactiv fotocatalitic preparat cu TiO_2 nanostructurat se încadrează într-o clasă net superioară de rezistență (52,5R) în timp ce materialul preparat cu TiO_2 comercial s-a încadrat în clasa 42,5N.

Menționăm că rezultatele cercetării prezentate în acest articol sunt obținute în cadrul proiectului ECOMAT C 72220/2008 finanțat de UEFISCDI, iar autorii au contribuții egale la redactarea acestui articol.

REFERENCES

1. xxx, Directiva 1999/30/EC "Regulation on Ambient Air Quality Assessment and Management".
2. xxx, Directiva Europeană 89/106/EEC-DPC
3. <http://www.tipe.com.cn/library/kb2502.htm>
4. L. Cassar, C. Pepe, G. Tognon, G.L. Guerini, R. Amadelli, White cement for architectural concrete, possessing photocatalytic properties, 11th Int. Congr. On the Chemistry of Cement, Durban, 2003.
5. xxx, Conférence de Presse, Présentation des gammes TX Aria® et TX Arca®, Le mardi 6 juin 2006, Park Hyatt Paris-Vendôme.
6. Anpo, M., Utilization of TiO_2 photocatalyst in green chemistry, Pure Appl. Chem. 2000, **72**.
7. <http://www.picada-project.com/domino/SitePicada/Picada.nsf>
8. L. Cassar, C. Pepe, N. Pimpinelli, R. Amadelli, L. Antolini, Rebuilding the City of Tomorrow, 3rd European Conference REBUILD, Barcelona, Spain, 1999.

catalytic form, the anatase.

- ☉ Obtained TiO_2 powder is constituted by crystallites with nanometric dimensions for both phases. Anisotropy effects remarked in microscopic investigations showed that the agglomerates of polyhedral form are consisted of crystals with sub-micron dimensions.
- ☉ Photo-catalytic eco-active binder materials were prepared by homogenization of a white Portland cement with nanometric powder of TiO_2 and it was studied physical-mechanical behavior of these. Following the influence of photo-catalytic component on the properties is stated that:
 - Water of standard consistency increase in the same time with increasing of proportion of TiO_2 .
 - Setting time (both the initial and final one) of photo-catalytic eco-active binder materials is lower than that of standard cement.
 - Cements with addition of 3 and 5% respectively TiO_2 are within a superior class of resistance (class 52,5R) in comparison with standard cement and the cement with 7% TiO_2 which is within the resistance class 52.5N.
 - Comparing the photo-catalytic eco-active cement material, prepared with nano-structured TiO_2 with cement material prepared with commercial TiO_2 it is remarked major importance of photo-catalytic component. The photo-catalytic eco-active binder material prepared with nano-structured TiO_2 is within a net superior class of resistance (52.5R) while the material prepared with commercial TiO_2 was within the class 42.5N.

We mention that the research results presented in this article are obtained in the project ECOMAT C 72220/2008 financed by UEFISCDI, and authors have equal contributions in this article.

9. D. Năstac, The role of minor elements on the formation and reactivity of Portland cement clinker, PhD thesis Polytechnic University of Bucharest, Romania, 2008.
