



A XV-a Conferință internațională – multidisciplinară
„Profesorul Dorin Pavel – fondatorul hidroenergeticii românești”
SEBEȘ, 2015

ÎNGLOBAREA DEȘEURILOR PE BAZĂ DE PLUMB ÎN STICLE TELURATE

Mioara ZAGRAI, Nicolae DURA, Vasile POP, Simona RADA,
Elena Maria PICĂ, Marius RADA, Eugen CULEA

THE INTEGRATED OF THE LEAD WASTES IN TELLURATE GLASSES

In this work, we report structural investigations on vanadate-tellurate and borate-tellurate glasses system doped with lead oxide obtained by melt quenching method. The purpose of this paper was i) to integrate of the lead ions in these glasses and ii) to investigate of the structural properties of the obtained glasses in order to possible applications in the wastes recycling.

FTIR spectra analysis suggests that the lead oxide generates the rapidly deformation of the Te-O-Te linkages from $[\text{TeO}_4]$ structural units. Further the excess of oxygen ions can be accommodated in the host matrix by conversion of some $[\text{VO}_4]$ structural units into pyro vanadate units. Then, the increase of the lead oxide in the borate-tellurate matrix will produce the intercalation of $[\text{PbO}_n]$ entities where $n=3$ and 4.

Based on FTIR results, we found that the increase of the lead oxide in the borate-tellurate network suggests a gradual inclusion of these ions in the host matrix by the intercalation of $[\text{PbO}_n]$ structural units.

Keywords: bottles of lead telluride-based, IR, recycling

Cuvinte cheie: sticle telurate pe bază de plumb, spectroscopie IR, reciclare

1. Introducere

Deșeurile periculoase provin de la o gamă largă de surse diferite precum gospodăriile, activități comerciale sau industriale.

Deșeurile periculoase prezintă risc potențial atât pentru sănătatea umană cât și pentru mediu. Acestea fac în general obiectul unor legi speciale și implică o gestiune specială pentru a ne asigura că elementele periculoase sunt separate și tratate diferit față de cele nepericuloase.

Plumbul este un metal care se găsește în mediul înconjurător în stare naturală, fiind un important poluant al mediului. El este component al minereurilor de galenă, galenită, sulfură de plumb, cerusită, anglesită și lancarksită, fiind un poluant al mediului deoarece se desprinde de pe suprafața solului și este purtat și menținut de vânt în atmosferă. Nivelul prezenței plumbului în scoarța terestră este de aproximativ 0,002 %. De asemenea, este un important contaminant din fumul de țigară.

Plumbul se utilizează pentru confecționarea acumulatorilor auto, a conductelor și țevilor, pentru obținerea aliajelor de staniu, a tetraetil-plumbului din benzină, ca material pentru căptușirea tancurilor și a conductelor și pentru protecția personalului împotriva radiațiilor X. De asemenea, tetraoxidul de plumb este folosit pentru fabricarea vopselelor rezistente la coroziune ("plumbul roșu"), monoxidul de plumb este aditiv în sticla fină ("sticla plumbuită"), iar hidroxicarbonatul și sulfatul de plumb au fost principalii pigmenți albi până când au fost înlocuiți, în ultimii ani, de către dioxidul de titan. În primele patru decenii ale secolului XX au fost aplicate ca insecticid cantități mari de arseniat de plumb care au contaminat suprafețe întinse agricole ce au fost transformate ulterior în suprafețe intravilane. Ținând cont de aceste date putem afirma că suntem înconjurați de plumb și expuși riscului contaminării cu acesta.

Expunerea la plumb a populației din orașele mari se datorează preponderent vopselelor vechi obținute pe baza acestuia. De asemenea, plumbul se găsește în apă și în aer datorită eliminării acetatului de plumb din benzină prin intermediul gazelor de eșapament ale autoturismelor. Plumbul poate pătrunde în organismul uman datorită provenienței din obiectele de olărit și din sticlă, din lichidele stocate în containere confecționate din aliaje de staniu sau chiar din ștampilele de pe sticlele de băuturi și de pe ziare.

Plumbul proaspăt tăiat sau topit nu este foarte toxic, dar foarte repede se acoperă cu un strat de oxid și carbonat, acești compuși reprezentând o mare problemă pentru sănătatea umană atunci când țevile de plumb se utilizau pentru confecționarea conductelor de apă potabilă. Vânatul (animale și păsări) este otrăvit cu plumb provenit din alielele armelor de foc, acesta ajungând prin alimentație în corpul uman.

Cu toate că utilizarea vopselelor, a benzinei și a alicelor pe bază de plumb, a fost interzisă în unele țări (ca de exemplu, SUA), cu toate acestea consumul mondial de plumb s-a cifrat la aproximativ $300 \cdot 10^9$ kg pe durata a 5000 ani (cât se consideră istoria omenirii).

Materialele de tipul sticlei sunt cunoscute ca fiind deosebit de stabile din punct de vedere chimic. Obiectele de sticlă găsite în situri arheologice cu vechime de mii de ani prezintă urme de alterare cu totul neglijabile. Acest argument a condus la utilizarea sticlei pentru înglobarea unor substanțe toxice în vederea eliminării depozitării lor și a riscurilor de răspândire în natură a deșeurilor periculoase [1].

Compoziția sticlei de bază și capacitatea de încorporare a deșeurilor periculoase în topitură, sunt factorii determinanți care trebuie luați în considerare, rezistența la atacul apei este însă esențială. De fapt, apa este principalul factor de degradare, cu toate precauțiile luate pentru a fi evitate [2].

Metoda de vitrifiere a metalelor toxice are următoarele avantaje: cost redus de procesare, obținerea unor produse care pot fi comercializate și evitarea necesității eliminării finale a metalelor prin depozitare. În ceea ce privește valorificarea prin înglobare în materiale sticloase a unor deșeuri metalice toxice, produsele obținute sunt stabile, fără riscuri ecologice, dar mai ales pot fi transformate, prin diferite tehnici de procesare, în produse care ulterior ar putea fi comercializate.

Pentru ca o sticlă să poată fi folosită ca alternativă pentru înglobarea deșeurilor toxice câteva din condițiile preliminare pe care ar trebui să le îndeplinească sunt: i) sinteza să aibă loc la o temperatură joasă (există riscul volatizării unor metale, precum plumb, arsen, cesiu, tehneciū, cadmiu pe care le-ar putea conține deșeul, ceea ce ar conduce la necesitatea utilizării unor etape secundare pentru captarea și stabilizarea lor, lucru care de altfel nu este de dorit); ii) să înglobeze o cantitate mare de deșeu.

Scopul prezentului studiu este i) caracterizarea abilității sticlei telurate de a îngloba deșeuri pe bază de plumb la temperatură joasă; ii) investigarea structurală a influenței conținutului de plumb asupra compoziției sticlei telurate. În acest sens prin metoda subrăcirii topiturilor vor fi obținute sticle telurate pe bază de plumb având următoarele compoziții $x\text{PbO} \cdot (100-x)[3\text{TeO}_2 \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5]$ și $x\text{PbO} \cdot (100-x)[3\text{TeO}_2 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3]$ cu $x = 0-30$ % moli PbO. Studiul a două matrici diferite telurate una pe bază de V_2O_5 și cealaltă pe bază de B_2O_3 este importantă pentru identificarea factorilor de degradare în timp a sticlelor obținute, respectiv stabilitatea chimică și rezistența la atacul apei.

2. Partea experimentală

Ca materiale de start au fost folosite următoarele substanțe: TeO_2 , PbO , V_2O_5 și H_3BO_3 de puritate înaltă. Amestecurile de substanțe în proporții stoechiometrice au fost mojarate, omogenizate mecanic cu ajutorul unei mori cu bile, introduse într-un creuzet de aluminiă sinterizată și apoi au fost ținute timp de 10 minute într-un cuptor electric setat pentru menținerea unei temperaturi constante de $900\text{ }^\circ\text{C}$. Creuzetele cu probe s-au răcit brusc la temperatura camerei pe o placă de oțel inoxidabil.

Natura amorfă sau cristalină a probele obținute (probele sintetizate au fost fin mojarate sub formă de pulbere) a fost investigată prin difracție de raze X cu ajutorul unui difractometru Shimadzu de tip XRD-6000, folosind un monocromator de grafit pentru un tub cu anod de cupru (cu lungimea de undă, $\lambda=1,54\text{ \AA}$).

Spectrele de absorbție IR au fost înregistrate la temperatura camerei folosind spectrometrul InfraRoșu cu Transformată Fourier (FTIR) de tip JASCO 6200. Bromura de potasiu a fost folosită ca mediu de încorporare a substanței de analizat datorită faptului că aceasta nu absoarbe în domeniul $400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$.

3. Rezultate și discuție

Difractogramele de împrăștiere cu raze X pentru probele obținute indică două halouri largi caracteristice structurii amorse ale sticlelor telurate.

În figura 1 sunt prezentate datele de difracție de raze X pentru sistemul cu compoziția $x\text{PbO}\cdot(100-x)[3\text{TeO}_2\cdot 2\text{V}_2\text{O}_5]$ unde $x = 0\text{-}30\text{ mol \% PbO}$. Analiza acestor rezultate indică abilitatea formării de sticle telurate neconvenționale până la un conținut de 30 \% moli PbO .

Ca urmare, recomandăm cele două matrici telurate pe bază de V_2O_5 și respectiv, B_2O_3 ca bune gazde pentru înglobarea unor deșeuiri pe bază de plumb.

3.1. Sticle vanado-telurate dopate cu ioni de plumb

Pentru a obține informații structurale despre modul în care creșterea conținutului de ioni de plumb modifică matricea gazdă din sistemul cu compoziția $x\text{PbO}\cdot(100-x)[3\text{TeO}_2\cdot 2\text{V}_2\text{O}_5]$ unde $x = 0\text{-}30\text{ mol \% PbO}$, sticlele au fost investigate prin spectroscopie InfraRoșu (IR).

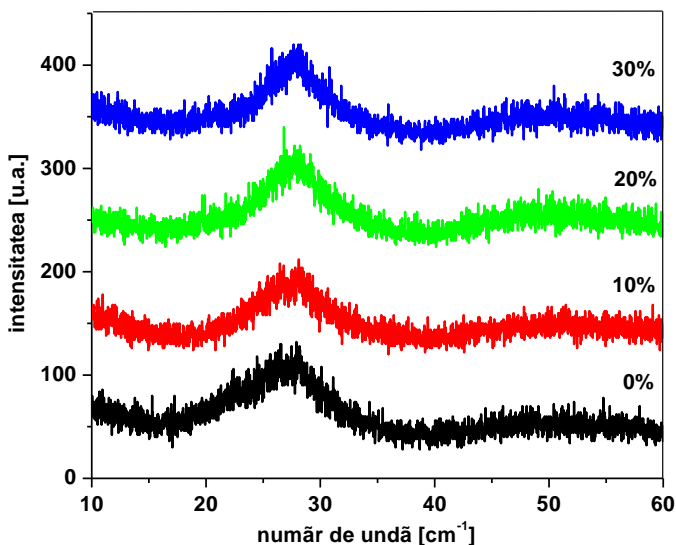


Fig. 1 Difractogramele de împrăștiere cu raze X pentru sistemul cu compoziția $x\text{PbO}\cdot(100-x)[3\text{TeO}_2\cdot 2\text{V}_2\text{O}_5]$ cu $x = 0-30$ % moli PbO

Spectrele IR obținute pentru sistemul cu compoziția $x\text{PbO}\cdot(100-x)[3\text{TeO}_2\cdot 2\text{V}_2\text{O}_5]$ unde $x = 0-30$ mol % PbO sunt prezentate în figura 2. Benzile IR de absorbție localizate la 470 cm^{-1} sunt atribuite vibrațiilor de deformare Pb-O-Pb și O-Pb-O din unitățile structurale $[\text{PbO}_4]$. Benzile situate la 1040 și 1120 cm^{-1} sunt de asemenea atribuite vibrațiilor de alungire ale legăturii Pb-O din unitățile structurale $[\text{PbO}_4]$ [3-8]. Benzile din regiunea 670 cm^{-1} descriu vibrațiile de alungire asimetrice Te-O-Te din unitățile structurale $[\text{TeO}_4]$, iar de la 750 cm^{-1} corespunde vibrațiilor legăturilor Te=O și Te-O din poliedrele $[\text{TeO}_3]$ [9].

Din analiza spectrelor FTIR s-a găsit că ionii de plumb afectează diferit trăsăturile caracteristice ale unităților structurale dependent de concentrația oxidului de plumb. Aceste evoluții compoziționale pot fi sumarizate astfel:

i) adaosul unui conținut de 10 % moli PbO în matricea vanadotelurate modifică benzile IR situate la 665 , 745 , 875 și 985 cm^{-1} . Primele două benzi cresc în intensitate, iar ultimele două scad. Acestea pot fi explicate considerând faptul că ionii de plumb produc mai întâi deformarea legăturilor Te-O-Te din unitățile structurale $[\text{TeO}_4]$, proces

care este însoțit de o creștere a numărului de unități structurale $[\text{TeO}_3]$ și o scădere a unităților structurale $[\text{VO}_4]$. Apoi excesul de ioni de oxigen în matricea gazdă este realizat prin conversia câtorva unități structurale $[\text{VO}_4]$ în unități $[\text{VO}_5]$.

ii) creșterea în intensitate a benzii situate la 665 cm^{-1} și mutarea poziției ei la 680 cm^{-1} indică faptul că procesul este însoțit de o conversie a unităților $[\text{TeO}_4]$ în $[\text{TeO}_3]$ prin creșterea conținutului de oxid de plumb până la 20 % moli. Creșterea în intensitate a benzii localizate la 780 cm^{-1} corespunde acestei modificări. Deplasarea spre numere de undă mai mici (970 cm^{-1}) a maximumului situat la 985 cm^{-1} și apariția unei benzi la 810 cm^{-1} atribuite unor vibrații de alungire a legăturilor V-O din unități structurale $[\text{VO}_4]$ conținând lanțuri scurte de unități $[\text{V}_2\text{O}_7]$ și $[\text{VO}_3]$ sugerează faptul că ionii de plumb afectează și rețeaua vanadată.

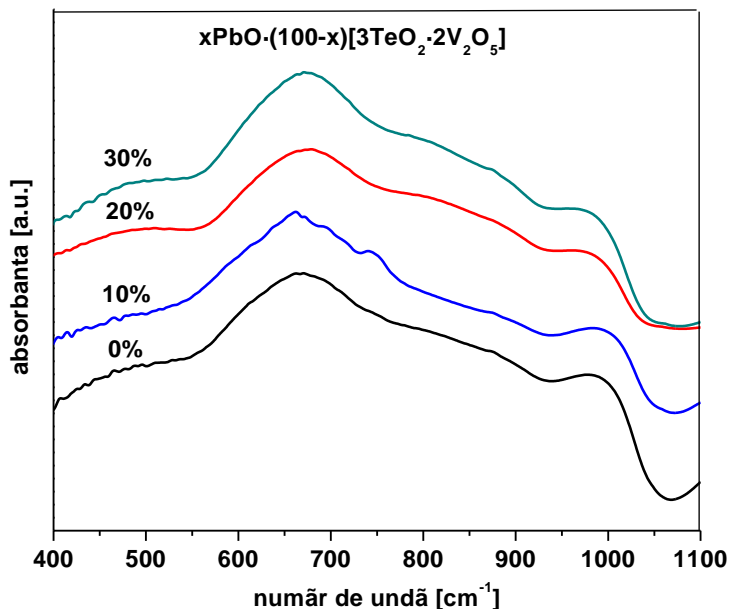


Fig. 2 Spectrele FTIR ale sistemului vitros cu compoziția $x\text{PbO}\cdot(100-x)[3\text{TeO}_2\cdot 2\text{V}_2\text{O}_5]$ cu $x = 0\text{-}30\%$ moli PbO

iii) când un conținut de PbO de până la 30 % este introdus în matricea gazdă, trăsăturile caracteristice ale unităților structurale $[\text{TeO}_4]$

sunt afectate iar intensitatea benzii situate la 810 cm^{-1} scade pe seama creșterii benzii situate la 870 cm^{-1} corespunzătoare unor unități structurale pirovanadate.

Mecanismele de încorporare a oxidului de plumb (II), modificator în rețeaua matricei gazdă vanado-telurată până la un conținut de maximum 30 %, pot fi sintetizate considerând faptul că ionii de plumb afectează unghiul de încovoiere Te-O-Te din unitățile structurale $[\text{TeO}_4]$ în vederea compensării sarcinii și afinității acestuia înspre unitățile structurale $[\text{TeO}_3]$ cu legături duble Te = O. Mai departe, ionii de oxigen proveniți atât din procesul de conversie a unităților $[\text{TeO}_4]$ în unități structurale $[\text{TeO}_3]$ cât și din excesul provenit de la PbO se vor acomoda în matricea gazdă prin transformarea unor unități structurale $[\text{VO}_4]$ în unități pirovanadat $[\text{V}_2\text{O}_7]$.

În concluzie, creșterea conținutului de oxid de plumb în matricea gazdă produce modificări structurale atât ale rețelei vanadate cât și telurate.

3.2. Sticle borato-telurate dopate cu ioni de plumb

Benzile situate în domeniul cuprins între 900 și 1100 cm^{-1} sunt formate din suprapuneri ale vibrațiilor legăturilor B-O din unitățile structurale $[\text{BO}_4]$. Benzile de la 700 cm^{-1} sunt atribuite vibrațiilor de alungire ale legăturilor B-O din rețeaua borată.

Maximul benzii situate la 1250 cm^{-1} corespunde vibrațiilor de alungire ale legăturilor B-O din unitățile structurale boroxol. Banda de la 1350 cm^{-1} este atribuită vibrațiilor legăturilor B-O din unitățile trigonale $[\text{BO}_3]$ de tip orto-, para- și metaborate. Banda centrată la 1440 cm^{-1} este atribuită vibrațiilor de încovoiere antisimetrică a unghiurilor B-O-B ale unităților borate tricoordinate.

Banda localizată la $\sim 460\text{ cm}^{-1}$ este atribuită vibrațiilor de încovoiere Pb-O-Pb din unitățile structurale tetrahedrale $[\text{PbO}_4]$. Benzile cele mai largi centrate 670 și 850 cm^{-1} , pot fi atribuite vibrațiilor legăturilor Pb-O din unitățile structurale piramidale $[\text{PbO}_4]$. Benzile de absorbție la frecvența mai înaltă localizate la 1000 și 1100 cm^{-1} sunt atribuite vibrațiilor de alungire asimetrică Pb-O în unitățile structurale $[\text{PbO}_n]$ [3-5].

Doparea cu ioni de plumb a matricei borato-telurate produce următoarele modificări structurale:

i) Adăosul de conținut de PbO până la 10 % produce o tendință crescătoare în intensitate a benzilor vibraționale situate în regiunea dintre 800 și 1300 cm^{-1} , o notabilă descreștere în intensitate și

deplasare spre numere de undă mai mari (626 cm^{-1}) a benzii localizate la 620 cm^{-1} . În această etapă ionii de plumb vor afecta unitățile structurale $[\text{TeO}_4]$ iar excesul de ioni de oxigen se va acomoda în rețea prin creșterea de unități structurale boroxol.

ii) Prin creșterea conținutului de PbO până la 20 % moli, apare o creștere în intensitate a benzilor situate la 460, 680, 850, 1020, 1100 și 1340 cm^{-1} corespunzătoare unor vibrații ale legăturilor Pb-O din unitățile structurale $[\text{PbO}_n]$, unde $n = 3$ și 4.

iii) Pentru proba cu $x = 30\%$ moli PbO, benzile din domeniul 600 și 1100 cm^{-1} au o tendință de deplasare înspre numere de undă mai mici sugerând faptul că oxidul de plumb formează o rețea continuă borato-telurată intercalată cu entități structurale $[\text{PbO}_3]$ și $[\text{PbO}_4]$.

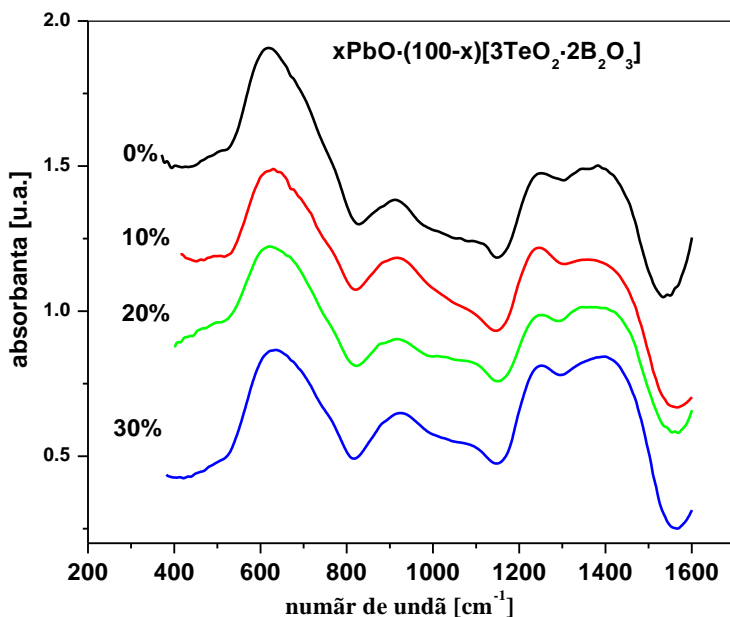


Fig. 3 Spectrele FTIR ale sistemului vitros cu compoziția $x\text{PbO} \cdot (100-x)[3\text{TeO}_2 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3]$ cu $x=0-30\%$ moli PbO

Aceste evoluții compoziționale sunt însoțite de conversii ale unităților structurale $[\text{TeO}_4]$ în poliedre $[\text{TeO}_3]$. Apariția de oxigeni nelegați în număr mai mare produce formarea de unități structurale

[PbO_n]. Oxigenii adiționali necesari pentru coordinarea ionilor de plumb și comportarea lor ca formatori de rețea este datorată excesului de oxid de plumb. Oxidul de plumb se poate comporta deci ca formator de rețea prin intercalarea de entități [PbO_n] cu n = 3 și 4 în rețeaua lanțului [TeO₄].

4. Concluzii

■ S-au obținut și s-au caracterizat din punct de vedere structural două tipuri de sisteme vitroase telurate dopate cu oxid de plumb prin investigații de difracție de raze X și spectroscopie IR, în vederea alegerii unei matrici gazdă potrivite pentru înglobarea deșeurilor pe bază de plumb. Sticle pe bază de oxid de plumb cu următoarea compoziție $x\text{PbO}\cdot(100-x)[3\text{TeO}_2\cdot 2\text{V}_2\text{O}_5]$ și $x\text{PbO}\cdot(100-x)[3\text{TeO}_2\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3]$ cu x = 0-30 % moli PbO s-au obținut la temperatură joasă, și anume 900 °C.

■ Analiza spectrelor de absorbție IR relatează faptul că matricea sticlei borato-telurate se acomodează mult mai ușor cu excesul de oxid de plumb iar acesta joacă rol de formator de rețea. Ionii de plumb afectează vibrațiile unghiurilor Te-O-Te și O-Te-O din unitățile structurale [TeO₄], iar excesul de ioni de oxigen va permite intercalarea de entități [PbO_n]. În cazul rețelei vanado-telurate, excesul de ioni de oxigen produce depolimerizarea unităților structurale [VO₄] în unități structurale mai scurte de tip pirovanadat.

■ Ca urmare, recomandăm sticlele telurate pe bază de B₂O₃ ca bune gazde pentru imobilizarea deșeurilor pe bază de plumb. Obținerea unor astfel de noi sticle pe bază de plumb este importantă pentru viitoare aplicații la înglobarea deșeurilor nucleare deoarece este cunoscut că plumbul este rezistent la radiații.

ACKNOWLEDGMENT Această lucrare a fost realizată beneficiind de sprijinul Școlii Doctorale a Universității Tehnice din Cluj-Napoca.

BIBLIOGRAFIE

- [1] Jantzen, C.M., *J. Non-Cryst. Solids*, 84, 1986, 215.
- [2] Kamitsos, E.I., Patsis, A.P., Karakassides, M.A., Cryssikos, G.D., *J. Non-Cryst. Solids*, 126, 1990, 52.
- [3] Rada Simona, Neumann, M., Culea, E., *Solid State Ionics*, 181, 2010, 1164.
- [4] Rada, M., Chelcea, R., Rada Simona, Rus Loredana, Dura, N, Ristoiu, T., Rusu, T., Culea, E., *Spectrochimica Acta A*, 102, 2013, 414-418.

- [5] Rada Simona, Culea, E., Culea, Monica, *Borate-Tellurate Glasses: An Alternative of Immobilization of the Hazardous Wastes*, Nova Science Publishers INC., New York, 2010.
- [6] Mioara Zagrai, Loredana Rus, Simona Rada, Stan, S., Rada, M., Bolundut, L., Maria Elena Pica, Culea, E., *Journal of Non-Crystalline Solids* 405, 2014, 129.
- [7] Simona Rada, Loredana Rus, Rada, M., Mioara Zagrai, Culea, E., Rusu, T., *Ceramics International* 40, 2014, 15711.
- [8] Simona Rada, Neumann, M., Culea, E., *Solid State Ionics*, 181, 2010, 1164.
- [9] Rada, M., Maties, V., Simona Rada, Culea, E., *J. Non-Cryst. Solids*, 356, 2010, 1267.

Drd. Mioara ZAGRAI
Departamentul de Ingineria Mediului
Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca

Drd. Nicolae DURA
Departamentul de Ingineria Mediului
Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca

Conf. Dr. Vasile POP
Departamentul de Fizică și Chimie
Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca

Conf. Dr. Simona RADA
Departamentul de Fizică și Chimie
Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca
simona.rada@phys.utcluj.ro

Prof. Dr. Elena Maria PICĂ
Departamentul de Fizică și Chimie
Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca

CSIII. Dr. Marius RADA
Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare
pentru Tehnologii Izotopice și Moleculare, INCDTIM Cluj-Napoca

Prof. Dr. Eugen CULEA
Departamentul de Fizică și Chimie
Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca
eugen.culea@phys.utcluj.ro