



**UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI**

Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor

Departamentul de Știința și Ingineria Materialelor Oxidice și Nanomaterialelor

**TEZĂ DE DOCTORAT**

*Rezumat*

***VALORIFICAREA UNOR DEȘEURI ÎN PRODUCEREA DE  
MATERIALE DE CONSTRUCȚII CU VALOARE ADĂUGATĂ***

*Valorisation of end-of-life materials in the production of value-added construction materials*

**Autor**

**Ing. Cristina Lucreția VĂDUVA (DIMA)**

**Conducător de doctorat**

**Prof. dr. ing. Alina BĂDĂNOIU**

București, 2022

# CUPRINSUL TEZEI DE DOCTORAT

## CUPRINS

<b>REZUMAT</b> .....	6
<b>PARTEA I - STUDIU DOCUMENTAR</b>	
<b>Capitolul 1 MANGEMENTUL DEȘEURILOR</b> .....	7
1.1 <i>Economia circulară</i> .....	7
1.2 <i>Principii generale de reciclare a deșeurilor</i> .....	8
<b>Capitolul 2 MATERIALE UTILIZATE LA REALIZAREA IZOLAȚIILOR TERMICE ȘI FONICE</b> .....	10
2.1 <i>Tipuri de materiale standardizate în Uniunea Europeană și în România folosite pentru izolarea termică și fonică a clădirilor</i> .....	10
2.2 <i>Clasificare și cerințe impuse pentru materialele de izolație termică și acustică</i> .....	14
2.2.1 <i>Clasificare</i> .....	14
2.2.2 <i>Caracteristici ale materialelor termoizolante și metode de determinare</i> .....	15
2.3 <i>Condiții impuse pentru comercializarea produselor pentru construcții pe piața națională și europeană</i> .....	25
<b>Capitolul 3 UTILIZAREA UNOR MATERII PRIME ALTERNATIVE (DEȘEURI) ÎN OBTINEREA DE MATERIALE CU PROPRIETĂȚI DE IZOLARE TERMICĂ ȘI / SAU FONICĂ</b> .....	27
3.1 <i>Tipuri de deșeuri utilizate la obținerea materialelor compozite pe bază de ciment portland</i> .....	27
3.2 <i>Tipuri de deșeuri utilizate la obținerea materialelor de izolație termică/fonică pe bază de sulfat de calciu</i> .....	28
3.3 <i>Tipuri de deșeuri utilizate la obținerea materialelor activate alcalin cu bune proprietăți termice și acustice</i> .....	30
<b>Bibliografie</b> .....	32
 <b>Partea a II-a CONTRIBUȚII PROPRII</b>	
<b>Capitolul 4 OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT</b> .....	37
<b>Capitolul 5. MATERIALE ȘI METODE</b> .....	38
5.1 <i>Materiale folosite la obținerea compozitelor cu proprietăți de izolare termică și / sau fonică</i> .....	38
5.1.1 <i>Ciment Portland</i> .....	38
5.1.2 <i>Ipsos</i> .....	38
5.1.3 <i>Ghips sintetic (FGD)</i> .....	39

5.1.4	Deșeu rezultat la arderea reziduurilor petroliere.....	40
5.1.5	Deșeu de cauciuc .....	41
5.1.6	Deșeu de cabluri electrice.....	42
5.1.7	Deșeu de spumă poliuretanică.....	43
5.1.8	Deșeu de sticlă silico-calco-sodică.....	44
5.1.9	Zgură metalurgică.....	44
5.2	Metode de caracterizare a materiilor prime și a materialelor cu proprietăți termice și fonice.....	45
5.2.1	Granulometria.....	45
5.2.2	Timpul de priză.....	45
5.2.3	Microscopia electronică de baleiaj (SEM) și analiza cu microsondă (EDS).....	45
5.2.4	Analiza de difracție de raze X (XRD).....	46
5.2.5	Densitatea aparentă.....	46
5.2.6	Absorbția apei de scurtă durată.....	46
5.2.7	Absorbția apei prin capilaritate.....	46
5.2.8	Coeficientul de dilatare termică liniară.....	47
5.2.9	Conductivitatea termică.....	47
5.2.10	Rezistența la compresiune cu deformare de 10%.....	47
5.2.11	Rezistența la compresiune și încovoiere .....	47
5.2.12	Coeficientul de absorbție acustică .....	47
5.2.13	Comportarea la foc .....	47
<b>Capitolul 6</b>	<b>OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA MATERIALELOR DE IZOLAȚIE TERMICĂ PE BAZĂ DE CIMENT PORTLAND.....</b>	<b>48</b>
6.1	Condiții experimentale .....	48
6.2	Rezultate și discuții.....	49
6.3	Concluzii .....	54
<b>Capitolul 7</b>	<b>VALORIFICAREA UNOR DEȘEURI INDUSTRIALE ÎN OBȚINEREA DE LIANȚI ȘI MATERIALE COMPOZITE PE BAZĂ DE SULFAT DE CALCIU.....</b>	<b>55</b>
7.1	Valorificarea unor deșeuri industriale în obținerea de materiale de izolație termică/fonică pe bază de ipsos.....	55
7.1.1	Condiții experimentale .....	55
7.1.2	Rezultate și discuții.....	56
7.1.3	Concluzii.....	63
7.2	Obținerea și caracterizarea unor materiale compozite pe bază de ipsos și ghips sintetic (FGD) cu adaos de cauciuc.....	64
7.2.1	Condiții experimentale.....	65
7.2.2	Rezultate și discuții.....	66
7.2.3	Concluzii.....	70

7.3	<i>Obținerea și caracterizarea unor materiale de izolație termică pe bază de ipsos cu porozitate ridicată.....</i>	70
7.3.1	<i>Condiții experimentale.....</i>	71
7.3.2	<i>Rezultate și discuții.....</i>	72
7.3.3	<i>Concluzii.....</i>	81
7.4	<i>Valorificarea unui deșeu rezultat la arderea reziduurilor petroliere la obținerea de lanți anorganici cu conținut de sulfat de calciu.....</i>	82
7.4.1	<i>Condiții experimentale.....</i>	82
7.4.2	<i>Rezultate și discuții.....</i>	82
7.4.3	<i>Concluzii.....</i>	91
<b>Capitolul 8</b>	<b><i>OBȚINEREA ȘI CARATERIZAREA MATERIALELOR DE IZOLAȚIE TERMICĂ/FONICĂ REZISTENTE LA FOC PE BAZĂ DE DEȘEURI DE STICLĂ.....</i></b>	<b>93</b>
8.1	<i>Materiale activate alcalin cu porozitate ridicată pe bază de deșeuri de sticlă și zgură metalurgică.....</i>	92
8.1.1	<i>Condiții experimentale.....</i>	92
8.1.2	<i>Rezultate și discuții.....</i>	93
8.1.3	<i>Concluzii.....</i>	100
8.2	<i>Materiale activate alcalin pe bază de deșeuri de sticlă și zgură cu adaos de deșeuri de cauciuc și poliuretan.....</i>	101
8.2.1	<i>Condiții experimentale.....</i>	101
8.2.2	<i>Rezultate și discuții.....</i>	102
8.2.3	<i>Concluzii.....</i>	112
<b>Capitolul 9</b>	<b><i>CONCLUZII GENERALE.....</i></b>	<b>113</b>
<b>Capitolul 10</b>	<b><i>PRINCIPALELE CONTRIBUȚII ORIGINALE ALE TEZEI.....</i></b>	<b>119</b>
<b>Capitolul 11</b>	<b><i>PERSPECTIVE DE DEZVOLTARE ULTERIOARA.....</i></b>	<b>120</b>
<b>Capitolul 12</b>	<b><i>DISEMINAREA REZULTATELOR OBȚINUTE.....</i></b>	<b>121</b>
<b>Bibliografie</b>	<b><i>.....</i></b>	<b>122</b>

**Cuvinte cheie:** deșeuri, izolare termică, izolare fonică, valorificare, economie circulară

## 1. INTRODUCERE

Astăzi ne confruntăm cu probleme legate de dorința de dezvoltare socială și economică, pe de o parte, și menținerea calității vieții, pe de altă parte. Un consum mare al pieței de bunuri și servicii determină o creștere a cantității de deșuri industriale și menajere și implicit o scădere rapidă a resurselor naturale neregenerabile.

Creșterea industrializării și a cerințelor societății au condus la acumularea unui mare număr de deșuri industriale și municipale, ceea ce a generat numeroase probleme de mediu și costuri mari pentru neutralizarea lor. În aceste condiții, trebuie identificate și implementate o serie de măsuri care să direcționeze, în principal sectorul industrial către o *economie circulară*.

Comisia Uniunii Europene a descris economia circulară ca pe o economie în care valoarea produselor și resurselor se păstrează cât mai mult timp, în paralel cu reducerea la minim a cantității de deșuri. Această politică este inițiată chiar de la conceperea unui produs prin proiectarea acestuia, utilizarea unor tehnologii și procese de producție eficiente și prin evitarea unei gestionări necorespunzătoare a eventualelor deșuri rezultate [1].

Deoarece protejarea factorilor naturali se impune ca o cerință fundamentală a continuității vieții economice și sociale, la nivel internațional și național a fost elaborată o întregă legislație care promovează reciclarea/valorificarea diferitelor tipuri de deșuri și care reglementează modalitățile de depozitare, transport și utilizare a acestora.

Numeroasele studii și strategii de reciclare a diferitelor tipuri de deșuri au dat rezultate pentru unele dintre acestea, stabilindu-se standarde și regulamente cu privire la caracteristicile deșurilor, în funcție de domeniul de utilizare al acestora.

Pornind de la aceste considerente și de la datele existente în literatura de specialitate, ***aceasta teză de doctorat și-a propus obținerea și caracterizarea unor materiale de construcții, pentru izolație termică și/sau fonică***, având în compoziție diferite tipuri de deșuri municipale sau/și industriale, după cum urmează:

- materiale pe bază de ciment portland cu adaos de deșuri de poliuretan și cabluri electrice tocate [2];
- materiale pe bază de sulfat de calciu cu adaos de deșuri de cauciuc, poliuretan, ghips sintetic (ghips FGD), cabluri electrice tocate și un deșeu provenit de la arderea deșeurilor petroliere [3-6];
- materiale pe bază de deșuri de sticlă activată alcalin cu conținut de diferite deșuri (zgură, cauciuc și poliuretan) [7,8].

## 2. OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA MATERIALELOR DE IZOLAȚIE TERMICĂ PE BAZĂ DE CIMENT PORTLAND

La nivel național și internațional, există o serie de cercetări privind performanțele unor materiale pe bază de ciment portland și adaosuri de deșeuri precum cauciuc, plută, polistiren, poliuretan, etc. Pornind de la aceste informații, în acest capitol al tezei de doctorat se prezintă rezultate referitoare la obținerea unor materiale compozite de izolație termică pe bază de ciment portland cu deșeuri de poliuretan (P) și/sau cabluri electrice tocate (E).

Pentru evaluarea influenței pe care le au adaosurile de deșeu asupra principalelor proprietăți ale compozitelor pe bază de ciment (CEM I 42,5R), au fost preparate și studiate compoziții care au un procent de 5% deșeu de poliuretan și/sau 25 - 30% cabluri electrice tocate.

Înlocuirea parțială a cimentului portland cu deșeuri de poliuretan și/sau cabluri electrice tocate determină o scădere importantă a densității aparente a materialului, corelată cu creșterea porozității materialelor comparativ cu proba de referință (figura 1).

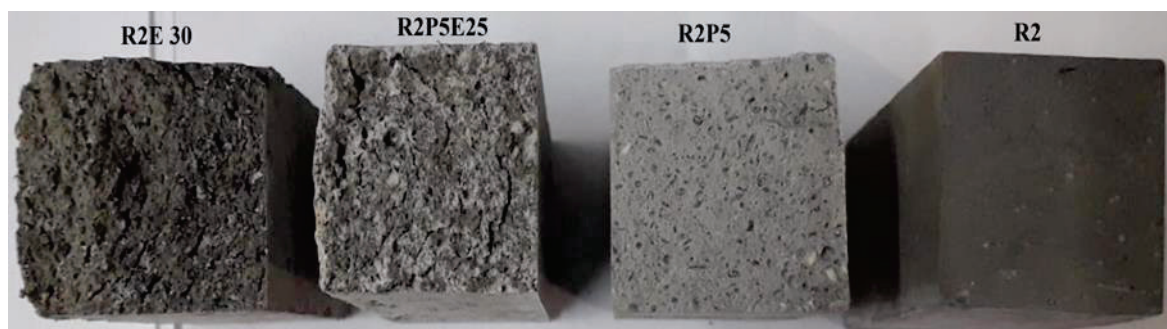


Figura 1. Secțiune transversală (în spărtură) a probelor de ciment cu / fără conținut de deșeuri

Creșterea porozității, în cazul materialelor cu conținut de deșeuri P și E, se datorează mai multor factori:

- în cazul înlocuirii cimentului portland cu deșeuri cu densitate redusă și porozitate intrinsecă ridicată (poliuretan reciclat - P), precum și datorită creșterii raportului apă/liant folosit la prepararea materialelor liante;
- generarea de gaz (hidrogen) în compozitele pe bază de ciment cu adaos de cabluri electrice tocate (E), datorită interacțiunii aluminiului din deșeul E cu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  generat în timpul hidratării cimentului portland. Acest gaz este formează în matricea de ciment pori în interiorul probelor sau / și fisuri la suprafața lor.

Microstructura caracterizată de porii interconectați cu dimensiuni mari, specifică materialelor cu conținut de deșeuri P și E, determină, așa cum era de așteptat, o creștere a *absorbției apei* și o scădere importantă a rezistențelor mecanice;

*Rezistențele mecanice* ale compozitelor pe bază de ciment cu conținut de deșeu au scăzut față de cele determinate pentru proba de referință (R2), astfel:

- rezistența la încovoiere a scăzut cu 60% pentru proba cu deșeu de poliuretan (R2P5), respectiv cu 84% pentru proba cu deșeu de cabluri electrice (R2E30);
- rezistența la compresiune a scăzut cu 81% pentru proba cu deșeu de poliuretan (R2P5), respectiv cu 95,4% pentru proba cu cabluri electrice (R2E30);

Rezultatele înregistrate pentru coeficientul de absorbție a apei datorate acțiunii capilare evidențiază o creștere a acestuia, la înlocuirea a parțială cimentului cu deșeurile studiate, ca urmare a creșterii dimensiunii porilor și a interconectivității lor. Pentru materialele compozite pe bază de ciment cu deșeurile de poliuretan (R2P5), coeficientul de absorbție a apei crește cu 48% comparativ cu cimentul de referință (R2). Compozițiile cu conținut de deșeu de cabluri electrice tocate (R2E30 și R2P5E25) s-au comportat similar, creșterea fiind de 57%, respectiv 47%.

Performanța termică (sub aspectul capacității de izolație termică) a compozitelor pe bază de ciment crește la înlocuirea cimentului cu deșeurile de tip E sau/și P; valorile conductivității termice determinate pentru aceste materiale ( $0,12 \pm 0,18 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) sunt apropiate sau mai bune, comparativ cu o compoziție de beton cu adaos de perlit, care are o densitate aparentă de  $0,80 \text{ g/cm}^3$  și o conductivitate termică cuprinsă între  $0,20 \pm 0,26 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  [9].

### **3. VALORIFICAREA UNOR DEȘEURI INDUSTRIALE ÎN OBȚINEREA DE LIANȚI ȘI MATERIALE COMPOZITE PE BAZĂ DE SULFAT DE CALCIU**

#### *3.1. Valorificarea unor deșeurile industriale în obținerea de materiale de izolație termică/fonică pe bază de ipsos*

Studiul prezentat în acest capitol, a avut ca principal obiectiv evaluarea influenței pe care deșeurile de cauciuc, cabluri electrice tocate și poliuretan o au asupra proprietăților termice și acustice ale materialelor compozite pe bază de ipsos.

La prepararea materialelor pe bază de ipsos cu diferite tipuri de deșeurile s-a folosit un dozaj de apă corespunzător unui raport gravimetric apă/liant de 0,6 cu excepția materialului compozit cu deșeu de spumă poliuretanică care a necesitat adăugarea unei cantități mai mari de apă pentru obținerea unei lucrabilități adecvate a pastei liante (raport apă/ciment de 0,8). Aspectul materialelor obținute este prezentat în figura 2. Pentru materialele compozite cu deșeurile de cauciuc (IC) se poate observa aderența redusă a matricei de ipsos la particulele de cauciuc; se poate observa prezența unor goluri în matrice, ca urmare a smulgerii particulelor de cauciuc, în momentul solicitării la încovoiere a epruvetelor.

Substituirea parțială a ipsosului cu diferite tipuri de deșeurile (cauciuc, spumă poliuretanică și cabluri electrice tocate) determină o scădere importantă a rezistenței la compresiune a materialului compozit; tratarea preliminară a deșeurilor de cauciuc (prin imersarea într-o soluție de NaOH 5M) nu are un efect pozitiv notabil asupra rezistenței la compresiune a materialului compozit pe bază de ipsos (ICt). Acest lucru se datorează microstructurii specifice zonei de tranziție între particulele de cauciuc și matricea liantă - particulele de cauciuc sunt înglobate de o matrice formată prin concreșterea cristalelor aciculare de ghips, spre deosebire de matricea liantă dezvoltată prin hidratarea cimentului portland, cu o microstructură diferită, care aderă la suprafața particulei de cauciuc.



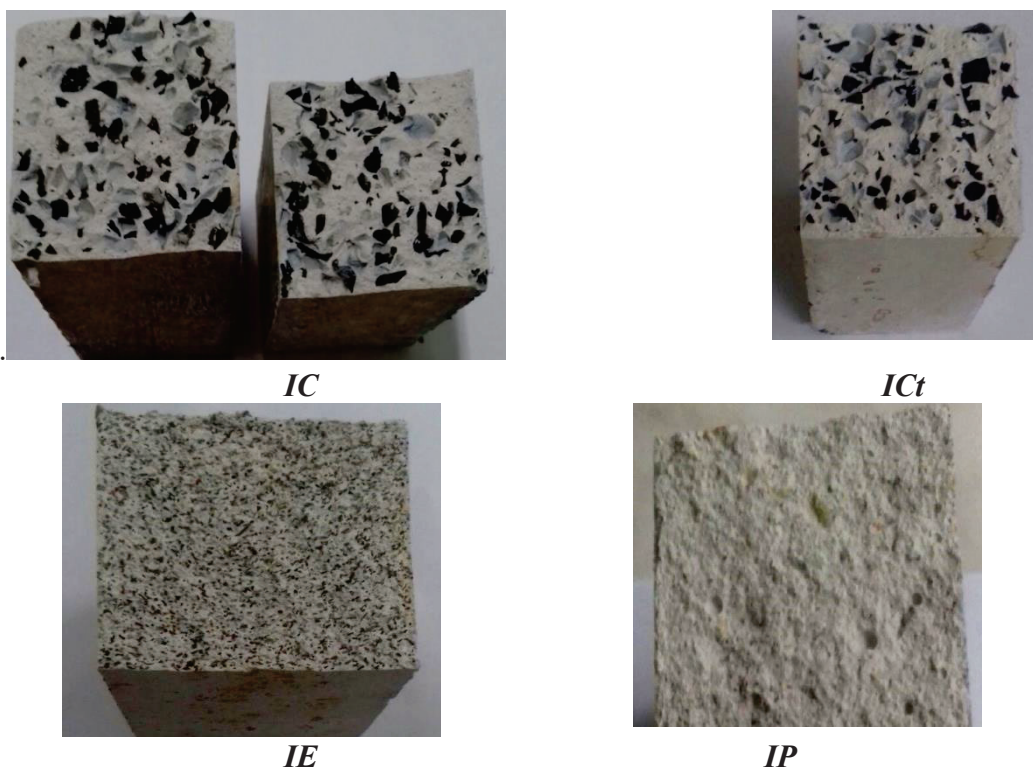


Figura 2. Aspectul materialelor compozite pe bază de ipsos cu diferite tipuri de deșeuri, întărite timp de 7 zile

Densitatea materialelor compozite pe bază de ipsos cu conținut de deșeuri de cauciuc, poliuretan sau cabluri electrice scade datorită substituirii parțiale a ipsosului (și ulterior a ghipsului care rezultă prin hidratarea acestuia) cu materiale ce au o densitate mai mică și porozitate ridicată.

Creșterea porozității materialelor compozite pe bază de ipsos, la înglobarea celor trei tipuri de deșeuri studiate, determină o scădere a conductivității termice, și implicit o îmbunătățire a capacității de izolare termică. Cea mai mică valoare a conductivității termice s-a obținut pentru materialul compozit cu deșeu din cabluri electrice IE ( $0,0951 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), înregistrându-se o îmbunătățire a proprietăților termice cu 55%, comparativ cu ipsosul. Valoarea obținută se apropie de cea specifică pentru betonul ușor BCA ( $0,12\div 0,14 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) și este mai bună decât a unei tencuieli izolante din ipsos cu densitate de  $1000 \text{ kg/m}^3$ , care are o conductivitate termică de  $0,40 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  [10].

Absorbția de apă a acestui tip de materiale depinde de porozitatea deșeurilor și a materialului compozit obținut, precum și de conectivitatea porilor, care influențează capacitatea de a absorbi apa a materialului compozit; cea mai mare valoare a coeficientului de absorbție a apei a fost obținută pentru materialul cu deșeu de poliuretan - IP; se constată o creștere de 9% față de proba de referință (I), în bună corelare cu porozitatea ridicată (densitatea mică) specifică pentru acest material.

Cele mai mici valori ale rezistenței la compresiune s-au înregistrat pentru materialele compozite cu deșeu de cauciuc (IC și ICt); o posibilă explicație o poate constitui dimensiunea mare a granulelor de cauciuc ( $1\div 6 \text{ mm}$ ) comparativ cu cele ale deșeurilor de cabluri electrice tocate ( $0,2\div 1 \text{ mm}$ ) și ale celui de poliuretan ( $0,1\div 2 \text{ mm}$ ) – în aceste condiții înglobarea particulelor de dimensiuni mai mici (E și P) în matricea liantă formată prin concreșterea



cristalelor de ghips este mai ușoară și coerența materialului este mai mare. În toate cazurile rezistența mecanică a materialelor compozite cu adaos de deșeu este cu 69 ÷ 88% mai mică decât cea obținută pentru pasta de ipsos întărită (I).

Materialele compozite cu adaos de deșeu de cauciuc au avut și o capacitate fonoabsorbantă mai bună, comparativ cu proba de ipsos.

Rezultatele obținute în acest studiu evidențiază posibilitatea valorificării a trei tipuri de deșeuri (particule de cauciuc, cabluri electrice tocate și spumă poliuretanică) la fabricarea unor materiale prietenoase cu mediul, care pot fi utilizate pentru realizarea de izolații termice; cea mai mică valoare a conductivității termice și o rezistență la compresiune adecvată, au fost obținute pentru compozitele pe bază de ipsos și adaos de cabluri electrice tocate.

### *3.2 Obținerea și caracterizarea unor materiale compozite pe bază de ipsos și ghips sintetic (FGD) cu adaos de cauciuc*

O altă problemă actuală de mediu este cea ridicată de generarea în cantități mari, în termocentrale, a unor deșeuri cum ar fi cenușa de termocentrală sau ghipsul sintetic (FGD), deșeu generat în procesul de desulfurare a gazelor de ardere provenite din termocentrale [11].

În acest studiu, s-a urmărit valorificarea ghipsului FGD (prin substituirea ipsosului) și a deșeurilor de cauciuc, la obținerea de materiale cu bune proprietăți de izolare termică.

Pentru a putea substitui ipsosul fără a afecta în mod important rezistența mecanică după întărirea materialului, ghipsul artificial (FGD) s-a supus unui tratament termic preliminar la 120°C, care a condus la transformarea parțială a sulfatului de calciu dihidrat în sulfat de calciu semihidrat.

Pentru a stabili o compoziție având la bază cele trei materialele menționate anterior, care să conducă la obținerea unui material compozit cu rezistență mecanică adecvată, precum și o densitate aparentă cât mai mică (care să asigure materialului proprietăți de izolare termică/fonică) s-a utilizat softul de proiectare a experimentelor - DesignExpert TM [12].

Rezultatele experimentale obținute în acest studiu, au demonstrat faptul că ipsosul poate fi parțial înlocuit cu ipsos sintetic obținut prin tratamentul termic al ghipsului artificial FGD (FGD<sub>gp\_t</sub>), fără a avea un impact negativ important asupra rezistenței la compresiune a materialelor compozite; înlocuirea ipsosului cu FGD<sub>gp\_t</sub>, permite obținerea unui liant care îndeplinește cerințele impuse de standardul european pentru tencuială de ipsos - EN 13279-1 [13].

Adăugarea unei cantități mici de deșeuri de cauciuc (5% grav.) are un efect pozitiv asupra capacității de izolare termică a materialelor compozite pe bază de ipsos cu / fără adaos de deșeu FGD<sub>gp\_t</sub>. Materialul compozit pe bază de ipsos (I) cu 5% cauciuc (C) are o conductivitate termică de 0,157 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>, mai mică comparativ cu conductivitatea termică menționată în literatura de specialitate pentru panourile din ipsos, de 0,276-0,4 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> [8, 9].

### *3.3 Obținerea și caracterizarea unor materiale de izolație termică pe bază de ipsos cu porozitate ridicată*

În studiul prezentat în acest subcapitol capitol s-a evaluat influența utilizării unei substanțe generatoare de gaz (bicarbonat de sodiu) și a unei substanțe care antrenează aer la amestecarea componentelor (hidroxietilmetil celuloza- HEMC) asupra principalelor proprietăți

(timpul de priză, densitate geometrică, porozitate deschisă, rezistență la compresiune și conductivitate termică) ale unor materiale pe bază de ipsos cu adaos de deșeu de ghips sintetic (FGD).

Materialele folosite pentru prepararea acestor compoziții au fost ipsosul, ghipsul artificial FGD, adăugat pentru a optimiza timpul de priză al lianților, bicarbonatul de sodiu ( $\text{NaHCO}_3$ ) și hidroxietilmetil celuloză (HEMC).

În cazul pastelor de ipsos cu adaos de HEMC, porozitatea crește datorită capacității pe care o are această substanță de a stabiliza aerul antrenat în timpul amestecării componentelor solide cu apa (afinitate mare pentru zona de interfață apă - aer); dimensiunile medii ale porilor formați în acest material, după întărire, sunt cuprinse între  $0,25 \div 0,75$  mm.

Densitatea aparentă a materialelor cu adaos de bicarbonat de sodiu scade odată cu creșterea dozajului de  $\text{NaHCO}_3$ . În matricea liantă se formează numeroși pori (evidențiați prin microscopie electronică - SEM) datorită dioxidului de carbon ( $\text{CO}_2$ ) generat în reacția cu apa a  $\text{NaHCO}_3$ . Pentru probele cu 0,5% și 1% bicarbonat de sodiu, dimensiunea porilor este cuprinsă între 10 micrometri și 1 mm. Pentru compozițiile cu 2%  $\text{NaHCO}_3$ , în materialul obținut s-a pus în evidență prezența unor pori mari (dimensiuni peste 1 mm) cu forme neregulate, datorate și unirii mai multor pori cu dimensiuni mai mici.

Așa cum era de așteptat, scăderea densității și creșterea porozității probelor, determină scăderea valorilor rezistențelor la încovoiere și compresiune, cu 37% pentru compoziția cu HEMC, respectiv cu  $12 \div 60\%$  pentru rezistența la încovoiere și  $33 \div 75\%$  pentru rezistența la compresiune în cazul materialelor cu bicarbonat de sodiu și adaosuri de ghips FGD. Trebuie însă subliniat faptul că în cazul unei dozări adecvate a acestor adaosuri, s-au obținut rezistențe la încovoiere mai mari de  $2 \text{ N/mm}^2$  și rezistențe la compresiune mai mari de  $5 \text{ N/mm}^2$ , valori minime prevăzute în standardul SR EN 13279-1 [13].

Valorile înregistrate pentru coeficientul de conductivitate termică pentru materialele studiate sunt mai mici cu  $9 \div 18\%$  comparativ cu cea determinată pentru proba de referință (I).

Pe baza proprietăților evaluate pentru materialele pe bază de sulfat de calciu studiate, o potențială aplicație practică ar putea fi pentru fabricarea de blocuri / plăci ușoare de ghips pentru pereți neporanți, cu proprietăți de izolație termică îmbunătățite și comportament bun la foc.

### *3.4 Valorificarea unui deșeu rezultat la arderea reziduurilor petroliere la obținerea de lianți anorganici cu conținut de sulfat de calciu*

Un alt tip de deșeu cu conținut de sulfat de calciu, studiat în aceasta teză de doctorat, este un deșeu rezultat la arderea unor reziduuri petroliere cu conținut ridicat de sulf în prezența varului.

Scopul studiului a fost de a evalua posibilitatea utilizării acestui tip de deșeu (notat în continuare cu A) pentru obținerea de lianți pe bază de ipsos. Pentru compozițiile studiate în care ipsosul a fost substituit cu 5%, 20%, 30% și 100% grav. deșeu A, au fost determinate principalele proprietăți fizico-mecanice.

Substituirea parțială a ipsosului cu un 5% grav. și 20% grav. deșeu A determină o creștere a valorilor rezistenței la compresiune, atât pentru perioade de întărire scurte (2 ore), cât și pe perioade mai lungi (7 zile) de întărire; cu toate acestea, timpul de priză al acestor compoziții

este mult mai scurt comparativ cu valoarea impusă de standardul european specific tencuielilor pe bază de ipsos. Creșterea suplimentară a procentului de deșeu A (30% grav.) determină o scădere a rezistenței la compresiune (comparativ cu 5% și 20% grav.), dar valorile sunt comparabile cu cele dezvoltate de pasta de ipsos.

Timpii de priză ai pastelor cu 5% grav. și 20% grav. de deșeu A sunt mult mai scurți în comparație cu valoarea impusă de norma specifică pentru lianții pe bază de ipsos, prin urmare aceste compoziții nu pot fi utilizate în practică; înlocuirea ipsosului cu 30% grav. deșeu A întârzie priza, iar valorile timpilor de priză sunt comparabile cu cele specifice ipsosului întărit. Compoziția cu 30% deșeu A îndeplinește cerințele normelor specifice pentru ipsos și tencuieli pe bază de ipsos [13].

Viteza foarte mică a proceselor de hidratare și întărire a pastei obținută prin amestecarea deșeurii A cu apa, se datorează compoziției specifice a deșeurii: anhidrit, o cantitate redusă de CaO și urme de substanțe organice. Pentru a accelera aceste procese s-au folosit adaosuri acceleratoare ( $\text{FeSO}_4$  sau  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) în amestec cu deșeu A, care micșorează timpul de priză și determină o creștere a rezistențelor la compresiune ale compozițiilor studiate; timpii de priză pentru pastele care conțin și acceleratorii de priză menționați anterior sunt mai apropiați de valorile specifice pentru cimentul portland, mai precis timpul inițial de priză este de 2-3 ore și timpul final de priză de 5-6 ore.

Valorile rezistenței la compresiune pentru pastele pe bază de deșeu A și adaosuri acceleratoare cresc cu mai mult de 130% (comparativ cu rezistența obținută la același termen de întărire pe pasta de deșeu A) și sunt comparabile cu cele specifice pentru lianții pe bază de ipsos (I).

#### ***4 OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA MATERIALELOR DE IZOLAȚIE TERMICĂ/FONICĂ REZISTENTE LA FOC PE BAZĂ DE DEȘEURI DE STICLĂ***

Pornind de la datele existente în literatura de specialitate privind transformarea prin activare alcalină a materialelor alumino-silicatică în materiale liante, în acest capitol se prezintă rezultatele experimentale obținute referitoare la realizarea de materiale liante activate alcalin pe bază de deșeuri de sticlă, zgură de furnal, cauciuc provenit de la reciclarea anvelopelor și spumă poliuretanică.

##### ***4.1 Materiale activate alcalin cu porozitate ridicată pe bază de deșeuri de sticlă și zgură metalurgică***

Principalul obiectiv a fost obținerea de materiale de izolare termică și fonică prin activarea alcalină a sticlei cu/fără adaos de zgura și aplicarea unui tratamentului termic adecvat (diferite temperaturi și paliere) pentru a obține un material cu porozitate ridicată, microrstructură adecvată unui material cu proprietăți bune de izolare termică. Pe lângă aspectul ecologic (valorificarea deșeurilor), un alt avantaj al acestor materiale este rezistența lor la foc (necombustibile) datorită absenței din compoziția lor a substanțelor organice.

Toate compozițiile conțin pulbere de sticlă silico-calco-sodică obținută prin măcinarea cioburilor de sticlă de diferite culori provenite de la diverse ambalaje, zgură care substituie parțial

pulberea de sticlă, în cantități corespunzătoare unor rapoarte gravimetrice de 5%, 10% și 20% și 6,7% grav. și soluție de hidroxid de sodiu.

Pastele rezultate au fost turnate în matrițe și ținute la 60°C în primele 24 de ore, după care au fost decofrate și s-au păstrat în aer la temperatură ambiantă ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ) timp de 7 zile. După acest termen, probele au fost tratate termic la temperaturi cuprinse între 900°C și 1000°C, timp de 60 sau 30 minute; viteza de încălzire în cuptor până la temperatura maximă a fost de 10°C/minut.

Aspectul acestor materiale înainte și după aplicarea tratamentului termic este prezentat în figura 3.



înainte de tratament termic

după tratament termic la 900°C/60 min.

Figura 3. Aspectul materialelor activate alcalin înainte și după tratamentul termic la 900°C/60 min.

Înainte de aplicarea tratamentului termic, pentru toate materialele activate alcalin studiate valorile rezistenței la compresiune, sunt mai mari de 25 MPa. Creșterea cantității de zgură care substituie pulberea de sticlă, determină o creștere a rezistenței la compresiune pentru compozițiile preparate cu o cantitate mai mică de apă (raport apă /liant de 0,27).

Aplicarea tratamentului termic determină o importantă creștere de volum a epruvetelor (ca urmare a unui efect de intumescență - specific compozițiilor de pulbere de sticlă activate alcalin), ceea ce conduce la o creștere a porozității materialului și implicit o scădere a rezistenței la compresiune; cu toate acestea, pentru unele compoziții valorile rezistenței la compresiune au la valori ridicate (pentru materiale poroase) de aproximativ 10 MPa.

Conductivitatea termică a materialelor activate alcalin, cărora li s-au aplicat un tratament termic la 900°C timp de 60 de minute, este comparabilă cu valoarea conductivității termice specifice pentru sticla celulară (produs industrial). De asemenea, valorile coeficienților de dilatare termică sunt comparabili cu cei specifici sticlei celulare, ceea ce demonstrează o bună stabilitate termică.

Cele mai bune performanțe acustice ale acestor materiale s-au obținut la frecvențe cuprinse între 1200-1600Hz; coeficientul maxim de absorbție a sunetului înregistrat pentru a fost cuprins între 0,98 și 1.

Datorită lipsei compușilor organici din compoziția materialelor activate alcalin studiate, acestea pot fi încadrate în clasa de reacție la foc A1.

Performanțele determinate demonstrează că materiale studiate se pot utiliza pentru izolarea termică și fonică în domeniul construcțiilor.

#### *4.2 Materiale activate alcalin pe bază de deșeuri de sticlă și zgură cu adaos de deșeuri de cauciuc și poliuretan*

Cercetările prezentate în acest capitol au avut ca obiectiv obținerea de materiale anorganice activate alcalin (AAM), cu proprietăți termoizolante și o comportare bună la foc, având în compoziție diverse tipuri de deșeuri: deșeuri de sticlă, zgură metalurgică, deșeuri de cauciuc din anvelope reciclate și deșeuri de poliuretan.

Având în vedere rezultatele prezentate în capitolul anterior, în acest studiu s-au realizat materiale liante de tip AAM pornind de la un component solid pe bază de pulbere de sticlă (G) care poate fi parțial substituit cu 20% zgură metalurgică (Z). Deșeul de cauciuc substituie 25% și 30% din G sau amestecul G+Z, iar deșeul de poliuretan, substituie 5% din G sau amestecul G+Z. Raportul apa/solid a fost de 0,45 în cazul compozițiilor cu deșeu de poliuretan și 0,3 pentru celelalte compoziții.

Pastele obținute s-au turnat în matrițe și s-au păstrat acoperite, timp de 24 ore, la temperatura de 60°C. Ulterior probele s-au decofrat și s-au păstrat timp de 28 zile în aer la temperatura de 23 ±2°C și umiditate relativă de 50±5 %.

În cazul în care pulberea de sticlă sau amestecul de pulbere de sticlă și zgură au fost substituite cu 5% deșeuri de poliuretan, valorile rezistențelor la compresiune au înregistrat o scădere cu 62-63%. Atunci când sunt utilizate deșeuri de cauciuc pentru a substitui amestecul G sau G + Z, se înregistrează o scădere foarte mare a rezistențelor la compresiune (86-90%); acest lucru se explică prin procentul mare de deșeu de cauciuc folosit (25% și 30% grav. comparativ cu 5% grav. de poliuretan). De asemenea, se adaugă și o creștere dimensiunii zonelor de tranziție între matricea liantă de tip AAM și particulele mult mai mari de cauciuc (4-6 mm) în comparație cu cele de poliuretan care au dimensiuni mult mai mici (0,1-2 mm).

Conductivitatea termică a materialelor activate alcalin cu conținut de deșeu de cauciuc este ceva mai mare comparativ cu cea a betonului celular autoclavizat (BCA); pe de altă parte, cea mai mică valoare a conductivității termice s-a obținut pentru materialul compozit pe baza de sticlă activată alcalin cu conținut de poliuretan.

Materialele compozite obținute în acest studiu au o comportare bună la foc – pentru toate compozițiile, cu excepția celei cu adaos de poliuretan, nu s-a observat o ardere cu flacără sau emisii importante de fum pe perioada expunerii directe, în contact cu flacără (90 minute).

### **5 CONCLUZII GENERALE**

Având în vedere faptul că în prezent societatea noastră se confruntă cu o serie de probleme legate de dorința de dezvoltare socială și economică, în condițiile menținerii unui mediu înconjurător curat, prezenta teză de doctorat a urmărit valorificarea unor deșeuri industriale greu degradabile la realizarea unor materiale compozite cu proprietăți de izolare termică și fonică.

Au fost obținute și caracterizate din punct de vedere compozițional, structural și fizico - mecanic șapte tipuri de materiale compozite care conțin diferite tipuri de deșeuri. O parte dintre aceste materiale cu adaos de deșeu au prezentat proprietăți de izolare termică și acustică apropiate de cele ale unor materiale clasice (BCA, sticlă celulară, etc.).

## **6 PRINCIPALELE CONTRIBUȚII ALE TEZEI**

În ultimii ani, numeroase studii s-au îndreptat către reutilizarea deșeurilor ca sursă de materii prime neconvenționale.

Caracterul de noutate și originalitate al cercetărilor teoretice și experimentale realizate în cadrul prezentei tezei de doctorat se referă, în principal la:

✚ caracterizarea deșeurilor utilizate sub aspectul compoziției (oxidice și mineralogice), a distribuției granulometrice, microstructurii și a densității. Evaluarea influenței aplicării, pentru unele deșeuri, a unor tratamente chimice sau termice, asupra principalelor proprietăți ale materialelor compozite la obținerea cărora sunt folosite;

✚ stabilirea unor compoziții care conțin diferite tipuri și dozaje de deșeuri, care au stat la baza obținerii la nivel de laborator a produsului prototip de material compozit, având ca utilizare preconizată izolarea termică și fonică a diferitelor elemente de construcții;

✚ obținerea și caracterizarea materialelor compozite cu adaos de deșeuri, precum și efectuarea de studii comparative cu privire la impactul pe care îl au natura și dozajul fiecărui tip de deșeu asupra microstructurii materialelor nou obținute și a funcțiilor de utilizare preconizate (materiale de izolare termică și fonică).

## **7 PERSPECTIVE DE DEZVOLTARE ULTERIOARĂ**

Informațiile obținute ca urmare a studiilor și cercetărilor realizate în prezenta teză de doctorat pot fi considerate o bază pentru obținerea unor noi materiale compozite, pentru izolații termice și fonice, prietenoase cu mediul și cu o bună rezistența la foc. Datele referitoare la compoziția materiilor prime alternative, precum și cele referitoare la parametrii de obținere a acestor noi materiale compozite, în această fază de laborator, pot constitui baza dezvoltării unor tehnologii de obținere a unor astfel de materiale la nivel de stație pilot și ulterior la nivel industrial.

Obținerea unor astfel de materiale permite valorificarea unor deșeuri industriale și menajere în industria materialelor de construcții și contribuie astfel la dezvoltarea unei economii circulare în jurul acestor tipuri de deșeuri, cu impact favorabil asupra mediului înconjurător.

Astfel, prin implementarea tehnologiilor de obținere a acestor noi materiale:

- vor fi protejate resursele naturale de materii prime, prin introducerea în circuitul economic a diferitelor tipuri de deșeuri studiate în cadrul tezei,
- vor fi reduse cheltuielile cu depozitarea unor deșeuri care nu sunt biodegradabile,
- va fi protejat mediul înconjurător prin reducerea poluării datorită eliminării prin ardere a unora dintre deșeurile studiate (cauciuc, poliuretan), evitarea împrăștierei în atmosferă a deșeurilor pulverulente depozitate în halde sau reducerea poluării apelor.



## ***Bibliografie selectivă***

- [1] EUROSTAT – Circular economy - Overview , <https://ec.europa.eu/eurostat/web/circular-economy>, accesat în 1 august 2021
- [2] **C. Dima (Văduva)**, A. Bădănoiu, A. Nicoară, *Properties of cement - based composites with chopped electrical cables and polyurethane wastes* U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 82, Iss. 4, 2020.
- [3] **C. Dima (Văduva)**, A. Bădănoiu, Ș. Stoleriu, C. Daneș, *Composite materials based on gypsum plaster and industrial wastes*, Revista Română de Materiale/ Romanian Journal of Materials, 48(2), 147-153, 2018
- [4] **C. Dima.**, A. Bădănoiu, Ș. Stoleriu, D. Luca, *Influence of Various Types of Waste on the Main Properties of Gypsum Based Composites for Thermal Insulations*, Revista de Chimie, 70, No. 5, p.1750-1753, 2019
- [5] **C. Dima**, A. Bădănoiu, S. Cirstea, A. Nicoara, Ș. Stoleriu, *Lightweight Gypsum Materials with Potential Use for Thermal Insulations"*, Materials, Volume 13, Issue 23, 5454, 2020
- [6] **C. Dima (Văduva)**, A. Bădănoiu, Ș. Stoleriu, D. Luca, *Valorization of ash resulted from the combustion of hydrocarbon-containing residues in the petroleum industry in the manufacture of inorganic binders with calcium sulfate content*, Revista Română de Materiale/ Romanian Journal of Materials 48 (4), 39-44, 2018
- [7] Ș. Stoleriu, I. Vlasceanu, **C. Dima**, A. Badanoiu, G. Voicu, *Alkali activated materials based on glass waste and slag for thermal and acoustic insulation*, Materiales De Construcción, 69 (335), e194. , 2019
- [8] I. Vlasceanu, **C. Dima**, A. Badanoiu, S. Stoleriu, *Eco friendly alkali activated inorganic polymer composites for thermal insulation*, 15<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, Prague, Czech Republic, September 16–20, 2019, ID 58, publicată în volumul de lucrari a congresului (Congress Proceedings).
- [9] *Normativ privind calculul termotehnic al elementelor de construcție ale clădirilor*, Indicativ C107-2005, Buletinul Construcțiilor, vol. 2-3, editura INCERC, 2007.
- [10] SR EN ISO 10456:2008 *Materiale și produse pentru construcții. Proprietăți higrotermice. Valori tabelare de proiectare și proceduri pentru determinarea valorilor termice declarate și de proiectare*, Asociația de Standardizare din România (ASRO)
- [11] P. Córdoba, *Status of Flue Gas Desulphurisation (FGD) systems from coal-fired power plants: Overview of the physic-chemical control processes of wet limestone FGDs*. Fuel, 144: 274-286 , 2015
- [12] DesignExpert® Software -<http://www.statease.com/dx10.html>., accesat in October 2017.
- [13] SR EN 13279-1:2011 – *Ipsos și tencuieli pe bază de ipsos. Partea I: Definiții și condiții*
- [14] G. Camarini, M.C. Cavalini Pinto, A. Goulart de Moura, N. Reggiani Manzo *Effect of citric acid on properties of recycled gypsum plaster to building components*, Construction and Building Materials, 124:383–390, 2016.
- [15] P. Tesarek, J. Drchalova, J. Kolisko, P. Rovnanikova, R. Cerny *Flue gas desulfurization gypsum: Study of basic mechanical, hydric and thermal properties*. Construction and Building Materials, 21:1500–1509, 2007.